

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

Adrieli Teresinha Odorcik Dal'Toé

**APLICAÇÃO DA TEORIA DE MAXWELL-STEFAN E
ANÁLISE DE CORRELAÇÕES EM MISTURA
MULTICOMPONENTE COM TRANSFERÊNCIA DE
MASSA E CALOR UTILIZANDO A ABORDAGEM
EULER-LAGRANGE**

Florianópolis – SC

2014

Adrieli Teresinha Odorcik Dal'Toé

**APLICAÇÃO DA TEORIA DE MAXWELL-STEFAN E
ANÁLISE DE CORRELAÇÕES EM MISTURA
MULTICOMPONENTE COM TRANSFERÊNCIA DE
MASSA E CALOR UTILIZANDO A ABORDAGEM
EULER-LAGRANGE**

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 Soares

Coorientadora: Dr.^a Karolline Ropelato

Florianópolis – SC

2014

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

Dal'Toé, Adrieli Teresinha Odorcik

Aplicação da teoria de Maxwell-Stefan e análise de correlações em mistura multicomponente com transferência de massa e calor utilizando a abordagem Euler-Lagrange /Adrieli Teresinha Odorcik Dal'Toé ; orientadora, Cíntia Soares ; coorientadora, Karolline Ropelato. - Florianópolis, SC, 2014. 178 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Transferência de massa multicomponente. 3. Difusão cruzada. 4. escoamento bifásico. 5. Fluidodinâmica computacional. I. Soares, Cíntia . II. Ropelato, Karolline. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Adrieli Teresinha Odorcik Dal'Toé

**APLICAÇÃO DA TEORIA DE MAXWELL-STEFAN E
ANÁLISE DE CORRELAÇÕES EM MISTURA
MULTICOMPONENTE COM TRANSFERÊNCIA DE
MASSA E CALOR UTILIZANDO A ABORDAGEM
EULER-LAGRANGE**

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, 24 de fevereiro 2014.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador do PosENQ

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Orientadora

Dr.^a Karolline Ropelato
Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Claudia Sayer

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi

Prof. Dr. Emilio Ernesto Paladino

Este trabalho é dedicado aos meus pais Moacir e Dirlei, ao meu querido irmão Marcos e ao meu melhor amigo e namorado Herbert.

AGRADECIMENTOS

Aos meus amados pais, Moacir Dal'Toé e Dirlei Teresinha Odorcik Dal'Toé, por todo amor, dedicação, confiança, apoio e ensinamentos que fizeram de mim a pessoa que sou. Ao meu irmão Marcos Adriano Odorcik Dal'Toé, por seu carinho e amizade.

Ao meu namorado, Herbert Silva, pelo companheirismo, pela dedicação, pelo carinho e apoio incondicional.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares, pelos valiosos ensinamentos, pela confiança, pela paciência e pelo incentivo demonstrados ao longo deste período de estudo.

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

A todos os meus amigos por estarem ao meu lado nas horas mais difíceis e por tornarem os momentos de alegrias ainda mais agradáveis.

Aos meus colegas de laboratório, André Kunitz, Juliana Pavei Pizzolo, Natan Padoin e Priscilla Corrêa Bisognin, pela amizade e pelas valiosas discussões.

Aos membros da banca avaliadora, por aceitarem a incumbência de avaliar este trabalho.

À empresa ESSS (Engineering Simulation and Scientific Software), em particular ao Dr. Leonardo Paes Rangel, pela oportunidade de desenvolver este trabalho colaborativo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade e pelo crescimento intelectual e profissional.

À CAPES, pela bolsa de estudos.

Uma vida sem desafios não vale a pena ser vivida.

Sócrates

RESUMO

A modelagem matemática realística da transferência de massa em mistura multicomponente é de notória complexidade devido à presença de fenômenos difusivos (difusão cruzada) que não são descritos pela lei de Fick. As equações de Maxwell-Stefan e a lei de Fick generalizada são capazes de representar todas as interações possíveis em misturas multicomponentes e, com isso, os efeitos da difusão cruzada são considerados. Neste estudo, um modelo para a transferência de massa e calor em gotas multicomponentes empregando as equações de Maxwell-Stefan e lei de Fick generalizada foi desenvolvido. A abordagem Euler-Lagrange foi adotada para a modelagem bifásica. O modelo foi empregado para o estudo da transferência de massa e calor em mistura binária ar-água e em mistura multicomponente composta por metano, n-pentano, n-hexano e n-octano. O equilíbrio atingido nas simulações numéricas em CFD foi verificado com dados de carta psicrométrica, para a mistura binária, e dados obtidos do simulador de processos PRO/II[®], para a mistura multicomponente. A influência da difusão cruzada na transferência de massa multicomponente foi analisada comparando-se as previsões do modelo completo com previsões obtidas de modelos baseados na lei de Fick, considerando coeficiente de difusão constante e coeficiente de difusão efetivo. Além disso, o efeito da correção para altas taxas foi analisado e um estudo acerca de correlações para o cálculo dos coeficientes de difusão em concentrações finitas e dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor foi conduzido. Os resultados mostraram que abordagens mais simples, como o modelo de difusividade efetiva, podem ser empregadas para descrever a transferência de massa em misturas multicomponentes ideais. As correlações para o cálculo dos coeficientes de difusão em concentrações finitas apresentaram previsões similares entre si e o emprego da correção para altas taxas não influenciou nos resultados. No estudo de correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor verificou-se que a correlação LRH apresentou os maiores desvios em relação à predição de Ranz-Marshall e com a diminuição da vazão a influência do *blowing effect* foi observada.

Palavras-chave: Transferência de massa multicomponente. Difusão cruzada. escoamento bifásico. Fluidodinâmica Computacional. Vaporização de gotas multicomponentes.

ABSTRACT

Realistic mathematical modeling of multicomponent mixtures is of paramount complexity due to diffusive phenomena (cross diffusion effects) that are not described by Fick's law. The Maxwell-Stefan's equations and generalized Fick's law are capable of representing all possible interactions in multicomponent mixtures and, thus, the effects of cross diffusion are considered. In this study, a model for mass and heat transfer in multicomponent droplets using the Stefan-Maxwell's equations and generalized Fick's law has been developed. The two-phase flow was modeled according to an eulerian-lagrangian approach. The model was applied in the study of mass and heat transfer in a binary mixture of water and air and in a multicomponent mixture composed by methane, n-pentane, n-hexane and n-octane. The equilibrium achieved in the CFD studies was verified with the data obtained from psychrometric chart for the binary mixture, and the values obtained by the process simulator PRO/II[®], for the multicomponent mixture. The influence of cross diffusion in multicomponent mass transfer was analyzed by comparing the predictions of the full model with predictions obtained from models based on Fick's law, considering constant and effective diffusion coefficients. Moreover, the effect of high flux corrections was evaluated and a study with correlations for diffusion coefficients in finite concentrations and for mass and heat transfer coefficients was conducted. Results showed that simpler approaches, as the effective diffusivity model, can be used to describe the mass transfer in ideal multicomponent mixtures. The correlations for the calculation of diffusion coefficients in finite concentrations showed similar predictions with each other and the high rates correction did not influence the results. In the study of correlations for the convective mass and heat transfer coefficients was verified that LRH correlation presented the highest deviations from the prediction of Ranz-Marshall and the influence of blowing effect was observed as the initial flow rate was decreased.

Keywords: Multicomponent mass transfer. Cross diffusion. Two-phase flow. Computational fluid dynamics. Multicomponent droplets vaporization.

LISTA DE FIGURAS

3.1	Padrões de escoamento em um duto horizontal. a) escoamento de bolha; b) escoamento pistonado; c) escoamento estratificado; d) escoamento tipo onda; e) escoamento intermitente ; f) escoamento anular; g) escoamento tipo spray.	48
3.2	Padrões de escoamento em um duto vertical. a) escoamento de bolha; b) escoamento pistonado ou <i>slug</i> ; c) escoamento de Churn; d) escoamento anular delgado; e) escoamento anular; f) escoamento tipo <i>spray</i> ou tipo gota.	48
3.3	Transferência de massa, calor e quantidade de movimento entre a fase contínua e dispersa para o acoplamento por duas vias.	52
3.4	Representação das interações existentes entre fase contínua e dispersa para o acoplamento por uma via, duas vias e quatro vias.	52
3.5	Representação esquemática do sistema modelado tendo em vista um escoamento na configuração de <i>spray</i>	53
3.6	Interações difusivas para (a) um caso binário e (b) um caso ternário. O fluxo é apresentado como função do gradiente de composição.	66
3.7	Valor ótimo para o parâmetro a em função do desvio padrão do fator de transferência de massa para o modelo do filme e para a teoria da penetração.	71
4.1	Representação dos elementos de malha para um caso 2D.	93
4.2	Representação esquemática da estrutura de dados em sistemas multifásicos.	94
5.1	Representação esquemática das condições de contorno do domínio e suas dimensões. Somente as extremidades do domínio são representadas.	95
5.2	Representação esquemática do domínio computacional e das malhas A com aresta de 50 mm, B com aresta de 25 mm, C com aresta de 12,5 mm e D com aresta de 5 mm.	96
5.3	Esquema de solução iterativa das equações de conservação juntamente com o acoplamento dinâmico da UDF desenvolvida com o <i>software</i> ANSYS® CFD (FLUENT®).	99
5.4	Esquema do estudo da transferência de massa e calor na mistura binária ar-água. D refere-se ao coeficiente de difusão.	102

5.5	Esquema do procedimento adotado nos estudos de caso 1, 2 e 3 envolvendo a mistura multicomponente.	106
6.1	Perfil de temperatura da fase vapor para a mistura binária de acordo com as malhas A, B, C e D.	110
6.2	Perfil de composição da água na fase vapor para a mistura binária de acordo com as malhas A, B, C e D.	110
6.3	Perfil de temperatura das fases líquida e vapor para a mistura multicomponente em relação às malhas C e D.	112
6.4	Perfil de composição da fase vapor para a mistura multicomponente em relação às malhas C e D.	112
6.5	Carta psicrométrica padrão para a mistura ar-água, sendo (1) o ponto das condições iniciais consideradas e (2) ponto de equilíbrio referente ao ponto (1).	113
6.6	Perfil de temperatura das fases líquida e vapor para a mistura multicomponente considerando as rotinas A, B e C.	116
6.7	Perfil de temperatura das fases líquida e vapor para a mistura multicomponente obtidos através das rotinas A, B e C no intervalo de comprimento de 20,0 a 50,0 m.	116
6.8	Perfil de composição da fase vapor para a mistura multicomponente considerando as rotinas A, B e C.	118
6.9	Perfil de composição da fase líquida para a mistura multicomponente considerando as rotinas A, B e C.	118
6.10	Variação do diâmetro de gota na mistura multicomponente considerando as rotinas A, B e C. O círculo vermelho indica o ponto do domínio onde ocorre o desvio nos perfis de temperatura, de composição e de redução do diâmetro de gota para a mistura multicomponente.	121
6.11	Perfil do número adimensional de Reynolds em função da extensão do domínio para a vazão mássica de 1 kg/s.	122
6.12	Perfil de temperatura das fases líquida e vapor para a mistura multicomponente de acordo com as correlações para o parâmetro D° testadas.	126
6.13	Perfil de composição da fase vapor para a mistura multicomponente de acordo com as correlações para o parâmetro D° testadas.	127
6.14	Perfil de composição da fase líquida para a mistura multicomponente de acordo com as correlações para o parâmetro D° testadas.	127
6.15	Perfil de temperatura das fases líquida e vapor para a mistura multicomponente na ausência e presença da matriz de correção para altas taxas $[\Xi]$	130

6.16 Perfil de composição da fase vapor para a mistura multicomponente na ausência e presença da matriz de correção para altas taxas [Ξ].	130
6.17 Perfil do número adimensional de Reynolds em função da extensão do domínio para os diâmetros de gota de 500 μm e 800 μm	131
6.18 Variação no perfil do número de Reynolds de acordo com as vazões de 1 kg/s, 0,75 kg/s e 0,5 kg/s.	132
6.19 Perfil de temperatura das fases líquida e vapor segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão de 1 kg/s.	133
6.20 Perfil de composição da fase vapor segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão de 1 kg/s.	135
6.21 Perfil de composição da fase líquida segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão de 1 kg/s.	136
6.22 Redução do diâmetro de gota segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão de 1 kg/s.	137
6.23 Perfil de temperatura das fases líquida e vapor segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão mássica de 0,75 kg/s.	138
6.24 Perfil de composição da fase vapor segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão mássica de 0,75 kg/s.	140
6.25 Perfil de composição da fase líquida segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão mássica de 0,75 kg/s.	140
6.26 Perfil de redução do diâmetro de gota segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão mássica de 0,75 kg/s.	141
6.27 Perfil de temperatura das fases líquida e vapor segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS e LRH para a vazão mássica de 0,5 kg/s.	142
6.28 Perfil de composição da fase vapor segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS e LRH para a vazão mássica de 0,5 kg/s.	143
6.29 Perfil de composição da fase líquida segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS e LRH para a vazão mássica de 0,5 kg/s.	144

LISTA DE TABELAS

3.1	Constantes da equação de Morsi e Alexander de acordo com o número de Reynolds.	57
5.1	Valores especificados como condição de contorno de entrada para a mistura binária ar-água.	101
5.2	Critérios de convergência utilizados para o estudo de transferência de massa e calor na mistura ar-água.	101
5.3	Dados de vazão mássica e temperatura empregados na simulação em <i>flash</i> adiabático conduzida no simulador PRO/II [®] e os valores do equilíbrio atingido.	102
5.4	Dados especificados como condição de contorno de entrada para o caso multicomponente.	103
5.5	Critérios de convergência aplicados no estudo de caso multicomponente.	104
6.1	Resultados de equilíbrio para a mistura binária ar-água obtidos com as rotinas A, B e C e seus desvios em relação aos valores da carta psicrométrica padrão.	114
6.2	Desvios máximos e mínimos na temperatura obtidos com as rotinas A, B e C.	117
6.3	Desvios máximos obtidos com as rotinas A, B e C para cada componente presente na mistura multicomponente. x_A representa a distância onde ocorreu o máximo desvio para A-B e A-C, e x_B é a distância onde ocorreu o máximo desvio para B-C.	119
6.4	Desvios máximos médios para a composição das fases vapor e líquida existentes entre as predições das rotinas A, B e C.	120
6.5	Comparação entre os resultados de composição e temperatura de equilíbrio para a mistura multicomponente obtidos via simulação em CFD com os dados fornecidos pelo simulador PRO/II [®]	123
6.6	Desvios médios para a composição de equilíbrio das fases vapor e líquida para as rotinas A, B e C em relação aos dados de equilíbrio do software PRO/II [®]	124
6.7	Comparação entre os tempos computacionais para as simulações empregando-se as rotinas A, B e C.	125
6.8	Desvios máximos para os componentes n-hexano e n-octano ocorridos nas correlações de Gilliland e HEA em relação às correlações de Chapman-Enskog, Fuller e Slattery-Bird.	128

6.9	Variações na velocidade inicial da fase vapor e nos valores do número de Reynolds de acordo com a vazão mássica das fases.	132
6.10	Valores do parâmetro b presente nas correlações para o cálculo do número de Nusselt.	134
6.11	Desvios máximos para os componentes n-hexano e n-octano ocorridos nas correlações de Frössling, RNLY e LRH em relação às correlações de Ranz-Marshall para a vazão mássica de 1 kg/s.	136
6.12	Valores do parâmetro b presente nas correlações para o número de Sherwood.	136
6.13	Desvios máximos na temperatura para as fases líquida e vapor das correlações de Frössling, RMCS, RNLY e LRH em relação às correlações de Ranz-Marshall para a vazão de 0,75 kg/s.	139
6.14	Desvios máximos percentuais para os componentes n-hexano e n-octano ocorridos nas correlações de Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão mássica de 0,75 kg/s.	141
6.15	Desvios máximos na temperatura para as fases líquida e vapor das correlações de Frössling, RMCS e LRH em relação às correlações de Ranz-Marshall para a vazão mássica de 0,5 kg/s.	143
6.16	Desvios máximos percentuais para os componentes n-hexano e n-octano ocorridos nas correlações de Frössling, RMCS, e LRH em relação às correlações de Ranz-Marshall para a vazão mássica de 0,5 kg/s.	144
6.17	Desvios médios máximos para a temperatura (D_T) e composição (D_Y), considerando os componentes n-hexano e n-octano, para as correlações de Frössling, RMCS, RNLY e LRH em relação às correlações de Ranz-Marshall.	146
A.1	Volumes de difusão atômica para a correlação de Fuller-Schetteler-Giddings.	177
A.2	Valores das propriedades de volume molar, volume de difusão, parâmetros de Lennard-Jones, fator acêntrico e temperatura e pressão críticas utilizados neste trabalho.	178

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFD	Fluidodinâmica Computacional	32
MVF	Método dos Volumes Finitos	91
UDF	User Defined Function	92
2D	Bidimensional.....	92
FSG	Correlação de Fuller-Schetteler-Giddings (1966)	126
HEA	Correlação de Huang et al. (1972).....	126
RMCS	Correlações de Ranz-Marshall corrigidas segundo Abram- zon e Sirignano (1989).....	129
RNLY	Correlações de Renksizbulut-Nafziger-Li e Renksizbulut- Yuen	129
LRH	Correlações de Lage-Rangel-Hackenberg	129

LISTA DE SÍMBOLOS

c	Índice referente à fase contínua	54
p	Índice referente à fase dispersa	54
ρ	Massa específica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	54
\vec{v}	Vetor velocidade ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	54
S_m	Termo fonte de massa ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$)	54
$m_{p,0}$	Massa inicial da gota (kg)	54
$\dot{m}_{p,0}$	Vazão mássica inicial de injeção ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)	54
m_p	Massa da gota (kg)	54
P	Pressão (Pa)	54
t	Tempo (s)	54
$\bar{\tau}$	Tensor tensão (Pa)	54
\vec{g}	Vetor gravidade ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$)	54
\vec{F}	Termo fonte de quantidade de movimento ($\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$)	54
μ	Viscosidade dinâmica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	54
\dot{m}_p	Vazão mássica da fase dispersa ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)	55
C_D	Coeficiente de arraste (adimensional)	55
d_p	Diâmetro de gota (m)	55
\vec{v}_p	Velocidade da gota ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	55
v_c	Velocidade da fase contínua ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	55
h_c	Entalpia específica da fase contínua ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)	55
T_c	Temperatura (K)	55
λ_c	Condutividade térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	55
S_h	Termo fonte de energia ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$)	55
m_{p_i}	Massa inicial da gota (kg)	55
m_{p_f}	Massa final da gota (kg)	55
C_p	Calor específico ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	55
L_{ref}	Calor latente nas condições de referência ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)	55
L_b	Calor latente ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)	56
T_b	Temperatura de ebulição (K)	56
Y_i	Fração mássica da espécie i	56
\vec{F}_{ad}	Acelerações adicionais ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$)	56
Re	Número de Reynolds (adimensional)	57

a_n	Constantes (adimensionais).....	57
M_i	Massa molar da espécie i ($\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$)	58
A_p	Área superficial da gota (m^2).....	58
k_m	Coefficiente convectivo de transferência de massa ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) ..	58
$C_{i,s}$	Concentração da espécie i na superfície da gota ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	58
$C_{i,\infty}$	Concentração da espécie i no seio da fase contínua ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$).....	58
x_i	Fração molar da espécie i	58
$P_{i,sat}$	Pressão de saturação da espécie i (Pa).....	58
R	Constante dos gases ideais ($\text{m}^3\cdot\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kmol}^{-1}$)	58
T_∞	Temperatura do seio da fase contínua (K)	58
\bar{M}	Massa molar da mistura ($\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$)	58
h	Coefficiente convectivo de transferência de calor ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)	58
L_i	Calor latente de vaporização da espécie i ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)	58
i, j, k	Índices	59
\vec{J}	Fluxo difusivo em base molar ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	59
\vec{j}	Fluxo difusivo em base mássica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).....	59
c_t	Concentração molar total ($\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$)	59
D	Coefficiente de difusão de Fick ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).....	59
p_i	Pressão parcial (Pa).....	61
f_{ij}	Fator de fricção ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$).....	61
\vec{d}_1	Força motriz de difusão de Maxwell-Stefan para um sistema ideal (m^{-1}).....	61
\mathcal{D}_{ij}	Coefficientes de difusão binários de Maxwell-Stefan ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	61
$[B]$	Matriz B presente na equação de Maxwell-Stefan ($\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$)..	62
$[\Gamma]$	Matriz de fatores termodinâmicos (adimensional).....	63
δ_{ij}	Delta de Kronecker (adimensional)	63
D^0	Coefficiente de difusão binário de Fick em base mássica ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).....	64
$[B^{ou}]$	Matriz de conversão para o coeficiente de difusão (adimensi- onal)	64
$[B^{uo}]$	Matriz de conversão para o coeficiente de difusão (adimensi- onal)	64
ρ_t	Massa específica da mistura ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	64

D_i^{ef}	Coeficiente de difusão efetivo ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	65
N	Fluxo molar ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	66
N_t	Fluxo molar total ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	66
n	Fluxo mássico ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	67
n_t	Fluxo mássico total ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	67
Y_I	Fração mássica na interface	68
Y_b	Fração mássica no seio da fase vapor	68
k_m	Coeficiente convectivo de transferência de massa para baixas taxas ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	68
ℓ	Espessura do filme (m)	68
k_m^\bullet	Coeficiente convectivo de transferência de massa para altas taxas, em base mássica ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	69
Ξ_I	Fator de correção para altas taxas (adimensional)	69
ψ	Fatores de transferência de massa (adimensional)	69
$[I]$	Matriz identidade (adimensional)	69
$[\psi]$	Matriz dos fatores de transferência de massa linearizada (adimensional)	69
\bar{k}_m	Coeficiente convectivo de transferência de massa médio ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	69
a	Parâmetro de linearização (adimensional)	70
D^∞	Coeficientes de difusão a diluição infinita ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	71
D^o	Coeficiente de difusão em concentrações finitas ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	72
μ^0	Viscosidade diluída ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	72
T_r	Temperatura reduzida (K)	72
P_r	Pressão reduzida (Pa)	72
ω	Fator acêntrico (adimensional)	72
ξ	Termo genérico ($\text{K}^{0,17} \cdot \text{kmol}^{0,5} \cdot \text{kg}^{-0,5} \cdot \text{Pa}^{-0,67}$)	73
T_c	Temperatura crítica (K)	73
P_c	Pressão crítica (Pa)	73
Ω_D	Integral de colisão (adimensional)	75
σ	Comprimento característico da força intermolecular (Å)	75
ϵ	Energia característica de Lennard-Jones ($\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$)	75
k_b	Constante de Boltzmann ($\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)	75
T^*	Temperatura adimensional	75
T_b	Temperatura de ebulição (K)	75

V_b	Volume molar ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	75
V_c	Volume crítico ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	75
Sh	Número de Sherwood (adimensional)	79
Sc	Número de Schmidt (adimensional)	79
ν	Viscosidade cinemática ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	79
[A]	Matriz genérica (adimensional)	80
[C]	Matriz genérica (adimensional)	80
b_1, b_2	Constantes genéricas (adimensional)	80
Nu	Número de Nusselt (adimensional)	80
Pr	Número de Prandtl (adimensional)	80
F	Fator de correção (adimensional)	83
L_m	Calor latente da mistura ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)	84
Sh^0	Sherwood sem mudança de fase (adimensional)	86
Nu^0	Nusselt sem mudança de fase (adimensional)	86
l, v	Subscritos que representam as fases líquida e vapor	87
μ^0	Potencial químico de referência	87
μ_i	Potencial químico da espécie i	87
f^0	Fugacidade de referência (Pa)	87
f_i	Fugacidade da espécie i (Pa)	87
ϕ	Coefficiente de fugacidade (adimensional)	88
Φ	Variável genérica	91

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
1.1 OBJETIVOS	33
1.1.1 Objetivo Geral	33
1.1.2 Objetivos Específicos	34
1.1.3 Organização da dissertação	35
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
2.1 MODELOS PARA VAPORIZAÇÃO E CONDENSAÇÃO EM GOTAS	37
2.2 APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE MAXWELL-STEFAN PARA A MODELAGEM DA DIFUSÃO EM MISTURAS MULTICOMPONENTES	41
2.3 COEFICIENTES DE DIFUSÃO E COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CALOR	43
2.4 MODELAGEM DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS: ABOR- DAGEM EULER-LAGRANGE	44
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	47
3.1 SISTEMAS MULTIFÁSICOS	47
3.2 MODELAGEM MULTIFÁSICA	48
3.2.1 Abordagem Euler-Lagrange	49
3.2.1.1 Modelagem da Fase Contínua	54
3.2.1.2 Modelagem da Fase Dispersa	56
3.3 MODELAGEM DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM MISTURA MULTICOMPONENTE	59
3.3.1 Lei de Fick Generalizada	59
3.3.2 Teoria de Maxwell-Stefan	61
3.3.3 Modelo de Difusividade Efetiva	65
3.3.4 Transferência de Massa Interfacial	67
3.3.5 Cálculo dos Coeficientes de Difusão de Maxwell- Stefan	71
3.4 CORRELAÇÕES PARA O CÁLCULO DOS COEFICIEN- TES DE DIFUSÃO EM CONCENTRAÇÕES FINITAS E COEFICIENTES CONVECTIVOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CALOR	74
3.4.1 Correlações para o cálculo dos coeficientes de difusão	74
3.4.1.1 Equação Teórica de Chapman-Enskog	75
3.4.1.2 Correlação de Gilliland	76
3.4.1.3 Correlação de Fuller-Schetteler-Giddings	77

3.4.1.4	Correlação de Huang et al. (1972)	77
3.4.1.5	Correlação de Slattery-Bird	78
3.4.2	Correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor	78
3.4.2.1	Correlações de Frössling	82
3.4.2.2	Correlações de Ranz-Marshall	82
3.4.2.3	Correlações de Ranz-Marshall modificadas	83
3.4.2.4	Correlações de Renksizbulut-Nafziger-Li e Renksizbulut-Yuen	85
3.4.2.5	Correlações de Lage-Rangel-Hackenberg	86
3.4.3	Equilíbrio Líquido-Vapor	87
3.4.3.1	Lei de Raoult	88
4	MÉTODO NUMÉRICO	91
4.1	MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS	91
4.2	<i>USER DEFINED FUNCTION (UDF)</i>	92
5	METODOLOGIA	95
5.1	GEOMETRIA E MALHA NUMÉRICA	95
5.2	<i>SETUP</i> DO PROBLEMA NO CÓDIGO CFD	96
5.3	MODELAGEM DA TRANSFERÊNCIA INTERFACIAL ...	97
5.4	ESTUDOS DE CASO	100
5.4.1	Estudo da transferência de massa e calor em uma mistura binária	100
5.4.2	Estudo de transferência de massa e calor em um sistema multicomponente	101
5.4.2.1	Estudos de caso envolvendo a mistura multicomponente .	104
5.4.2.1.1	<i>Estudo de caso 1</i>	104
5.4.2.1.2	<i>Estudo de caso 2</i>	104
5.4.2.1.3	<i>Estudo de caso 3</i>	105
5.4.3	Cálculo das propriedades físicas	105
5.4.4	Cálculo da Pressão de Saturação	108
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	109
6.1	AVALIAÇÃO DA MALHA NUMÉRICA	109
6.2	ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CALOR EM UMA MISTURA BINÁRIA	113
6.3	ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CALOR EM MISTURA MULTICOMPONENTE	114
6.3.1	Estudo de caso 1: Avaliação da difusão cruzada na transferência de massa multicomponente	115
6.3.2	Estudo de caso 2: Teste de correlações para o cálculo do coeficiente de difusão em concentrações finitas	126

6.3.3 Estudo de caso 3: Influência de altas taxas e teste de correlações para os coeficientes convectivos de transferência de massa e calor	129
6.3.3.1 Avaliação da influência da correção para altas taxas	129
6.3.3.2 Teste de correlações para os coeficientes convectivos de transferência de massa e calor	130
6.3.3.2.1 <i>Resultados do estudo de correlações para os coeficientes k_m e h para a vazão de 1 kg/s</i>	133
6.3.3.2.2 <i>Resultados do estudo de correlações para os coeficientes k_m e h na vazão de 0,75 kg/s</i>	138
6.3.3.2.3 <i>Resultados do estudo de correlações para os coeficientes k_m e h para a vazão de 0,5 kg/s</i>	142
7 CONCLUSÃO	147
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	149
REFERÊNCIAS	151
APÊNDICE A – Rotina Computacional	161
ANEXO A – Propriedades Físicas	177

1 INTRODUÇÃO

Escoamentos multifásicos são encontrados em vários processos industriais. Dentre eles destacam-se os escoamentos de fase dispersa que envolvem uma fase líquida no formato de gotas em uma fase contínua gasosa. Tem-se como exemplo para estes sistemas as operações com *spray*, umidificação, absorção por *spray* e os processos de combustão. O conhecimento dos fatores que afetam a transferência de massa e calor em escoamentos desta natureza são de extrema importância. Uma estratégia, há muito já usada, para prever o comportamento desses sistemas, permitindo melhor controle do processo e posterior otimização, é descrevê-los por meio de modelos matemáticos. Essa não é uma tarefa trivial, visto que esses sistemas, em âmbito industrial, geralmente são constituídos de misturas de vários componentes, tornando a modelagem matemática realística um procedimento deveras complexo.

As complexidades em se modelar misturas multicomponentes surgem, principalmente, das interações existentes entre cada componente da mistura que acabam, por consequência, afetando os fluxos difusivos individuais. Em misturas binárias, o fluxo difusivo para a espécie i é obtido por meio da lei de Fick, a qual resume-se no simples produto entre um coeficiente de difusão e o gradiente de concentração da espécie i . Entretanto, em misturas multicomponentes o fluxo da espécie i depende, além do seu próprio gradiente de concentração, do gradiente de concentração das outras espécies presentes na mistura, surgindo equações de fluxo não lineares representadas no formato matricial, onde a lei de Fick é generalizada. Neste caso, não se tem um único coeficiente de difusão representando a mistura como no caso binário, mas $(n-1)^2$ coeficientes dispostos no formato de matriz, sendo n o número de componentes da mistura.

Os efeitos difusivos característicos de misturas multicomponentes, conhecidos como difusão cruzada, são responsáveis pela existência dos coeficientes de difusão não diagonais. Esses efeitos são denominados de: difusão osmótica (existência de fluxo difusivo mesmo na ausência de gradientes de concentração), barreira de difusão (o fluxo difusivo é nulo mesmo existindo um gradiente de concentração) e difusão reversa (o fluxo difusivo é contrário ao seu gradiente de concentração). Para contabilizar estes efeitos deve-se abrir mão de modelos simplistas, como a lei de Fick, para o cálculo dos fluxos difusivos.

A estimativa dos coeficientes de difusão multicomponentes é rea-

lizada por meio da teoria de Maxwell-Stefan, a qual permite a obtenção de coeficientes de difusão que refletem a interação aos pares das espécies em uma mistura. O cálculo desses coeficientes é complexo e envolve a determinação de uma série de parâmetros desconhecidos, sendo isso realizado através do uso de correlações, as quais precisam ser devidamente escolhidas com base na natureza das espécies químicas e nas condições físicas do sistema. Assim, o fluxo difusivo em uma mistura multicomponente é obtido empregando-se a teoria de Maxwell-Stefan juntamente com a lei de Fick generalizada.

Algumas controvérsias surgem da utilização de teorias mais complexas para estimar a difusão em misturas multicomponentes. Uns defendem que o formalismo da teoria de Maxwell-Stefan é de valor limitado, visto que os efeitos multicomponentes são pouco expressivos em soluções diluídas, as quais ocorrem em grande parte dos casos. Isso torna a complexa resolução dessas equações desnecessária para se obter uma descrição apurada da difusão (CUSSLER, 2007). Outros já defendem que os efeitos multicomponentes só serão representados se modelados de maneira apropriada (TAYLOR; KRISHNA, 1993). Nisso se encontra a necessidade de estudos envolvendo essa teoria avançada, cuja aplicação na modelagem da transferência de massa em gotas multicomponentes não é observada na literatura.

No cálculo dos fluxos interfaciais outros parâmetros, além dos coeficientes de difusão, são introduzidos, como os coeficientes convectivos de transferência de massa e calor. Estes parâmetros são obtidos por meio de correlações que dependem das condições do escoamento, como a velocidade, e de propriedades físicas da mistura. A escolha das correlações apropriadas para o cálculo destes parâmetros é de fundamental importância, visto que os fluxos interfaciais estão diretamente a eles relacionados. Assim, o desenvolvimento de um modelo robusto para a transferência de massa e calor em misturas multicomponentes e multifásicas é de notável desafio e complexidade, uma vez que envolve diversas operações matriciais e a obtenção de vários parâmetros.

A resolução de um modelo desta natureza é realizado por meio da utilização de ferramentas da fluidodinâmica computacional (CFD), as quais apoiam-se em métodos numéricos para a solução de problemas envolvendo escoamentos. No entanto, essas ferramentas geralmente não dispõem de modelos completos para descrição de situações reais, havendo a necessidade de implementar rotinas externas de modo que físicas desejadas pelo usuário sejam adicionadas ao modelo final de interesse. Dentre as ferramentas de CFD que permitem tal integração, destaca-se o código comercial ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]). Cabe res-

saltar que neste código comercial a transferência de massa interfacial em sistemas dispersos, onde a modelagem multifásica é realizada por meio da abordagem Euleriana-Lagrangeana, é realizada a partir da lei de Fick. Além disso, o processo de condensação nestes sistemas não é abordado.

Neste contexto, esta dissertação de mestrado propõe o desenvolvimento de um modelo para a transferência de massa e calor em mistura multicomponente e bifásica, considerando uma abordagem Euleriana-Lagrangeana, e o estudo de correlações para o cálculo dos ntes de difusão em concentrações finitas e de correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor. Para o desenvolvimento do modelo, as equações de Maxwell-Stefan e a lei de Fick generalizada foram implementadas em uma rotina escrita na linguagem de programação C e o código gerado foi dinamicamente acoplado ao código comercial ANSYS® CFD (FLUENT®), na versão 14.0. Além desta rotina, duas rotinas adicionais foram implementadas: uma considerando o coeficiente de difusão constante e igual para todos os componentes na mistura e outra contendo o modelo de difusividade efetiva, os quais foram igualmente acoplados ao *software* ANSYS® CFD (FLUENT®). Com estas rotinas adicionais buscou-se avaliar as diferenças existentes entre a abordagem de uma mistura multicomponente por meio de um modelo contendo a teoria completa da difusão com modelos mais simplistas, baseados na lei de Fick. A capacidade preditiva dos três modelos foi avaliada por meio da verificação dos resultados de simulação em CFD com dados obtidos de carta psicrométrica padrão para uma mistura binária ar-água e dados de equilíbrio oriundos do simulador de processos PRO/II®, versão 8.2, para uma mistura multicomponente composta por quatro hidrocarbonetos puros: metano, n-pentano, n-hexano e n-octano. Posteriormente, utilizando-se o modelo contendo a teoria completa da difusão em misturas multicomponentes, avaliou-se correlações para o cálculo dos coeficientes de difusão e correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento de um modelo para a transferência de massa e calor considerando os processos simultâneos de vaporização e condensação, em mistura multicomponente e bifásica, e estudo de cor-

relações para o cálculo dos coeficientes de difusão em concentrações finitas e correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor.

Este trabalho apoia-se na modelagem de sistemas em que a fase líquida encontra-se dispersa na forma de gotas em uma fase contínua gasosa. Desta forma, o modelo aqui desenvolvido pode também ser referido como um modelo para a vaporização e condensação de gotas multicomponentes.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta dissertação são:

- desenvolvimento de uma rotina (A) para prever a condensação com base naquela já existente no módulo DPM do código comercial ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) para vaporização e que considera constante o coeficiente de difusão;
- implementação do modelo de difusividade efetiva (rotina B), tendo como base a rotina A desenvolvida anteriormente;
- implementação das equações de Maxwell-Stefan e lei de Fick generalizada (rotina C), bem como de correlações coadjuvantes, tendo como base a rotina A;
- acoplamento dinâmico das rotinas desenvolvidas e o código comercial ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) e condução de estudo em escoamento bifásico (líquido-vapor) de mistura binária ar-água e validação dos resultados com dados obtidos de carta psicrométrica padrão;
- estudo da influência da difusão cruzada na mistura multicomponente por meio da comparação entre os resultados estimados pelas rotinas A (modelo de difusividade constante), B (modelo de difusividade efetiva) e C (modelo empregando a teoria de Maxwell-Stefan com a lei de Fick generalizada), e verificação dos resultados de equilíbrio obtidos via simulação em CFD com os dados de equilíbrio obtidos do simulador de processos PRO/II[®];
- estudo de correlações para o cálculo do coeficiente de difusão em concentrações finitas, fazendo-se uso da rotina C;

- avaliação da influência da correção para altas taxas sobre os resultados obtidos por meio das simulações em CFD, empregando a rotina C;
- estudo de correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor no modelo empregando a teoria de Maxwell-Stefan com a lei de Fick generalizada (rotina C).

1.1.3 Organização da dissertação

A dissertação encontra-se organizada da seguinte maneira:

- Capítulo 2 – apresenta-se uma revisão sobre o estado da arte acerca de modelos para vaporização e condensação de gotas multicomponentes, destacando o uso de correlações para o cálculo dos coeficientes de difusão e dos coeficientes de transferência de massa e calor, bem como os modelos empregados na simulação numérica de sistemas multifásicos.
- Capítulo 3 – são expostos os fundamentos teóricos adotados no desenvolvimento dessa pesquisa científica.
- Capítulo 4 – são apresentados, de forma sucinta, os conceitos do método dos volumes finitos e considerações acerca do uso de UDFs para a implementação de rotinas externas.
- Capítulo 5 – é discutida a metodologia utilizada neste estudo, considerando as malhas numéricas empregadas, as condições de contorno e o detalhamento dos estudos realizados.
- Capítulo 6 – são mostrados os resultados obtidos com as propostas acima descritas e a discussão sobre os mesmos.
- Capítulo 7 e 8 – são apresentadas as conclusões deste estudo e elencadas as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado um panorama geral sobre os últimos avanços no que diz respeito à modelos de vaporização e condensação de gotas, os quais podem ser aplicados para modelagem de sistemas dispersos, destacando as limitações acerca da previsão dos fenômenos existentes em misturas multicomponentes e a sua aplicabilidade na solução de problemas de transferência de massa e calor em sistemas macroscópicos, bem como o estado da arte das correlações para estimativa de coeficientes de difusão e cálculo dos coeficientes de transferência de massa e calor. Será abordado também sobre a modelagem de sistemas multifásicos.

2.1 MODELOS PARA VAPORIZAÇÃO E CONDENSAÇÃO EM GOTAS

Dentre os sistemas de grande interesse industrial estão os sistemas dispersos em que gotas líquidas encontram-se dispersas em um gás. Nesses sistemas, procura-se descrever o comportamento da transferência de massa e calor entre as fases. Contudo, essa descrição torna-se bastante complexa, principalmente, quando as fases são compostas por vários componentes, por esses influenciarem de maneira distinta o comportamento global da transferência. Uma maneira encontrada para contornar esse problema foi representar a mistura multicomponente através de um pseudocomponente, determinado pelas propriedades médias do sistema original. Porém, essa prática, como mostrado por Torres e O'Rourke (2003), resulta em diferenças acentuadas em relação ao caso multicomponente. Neste fato se encontra a importância de modelos que não sejam custosos computacionalmente e que descrevam o transporte de todos os componentes (BRERETON, 2013).

A vaporização de gotas tem sido muito investigada nos últimos anos. Sazhin (2006) reuniu os modelos para aquecimento e vaporização de gotas líquidas puras desenvolvidos até então e destacou limitações desses. Ressaltou a importância de modelos que descrevam os efeitos de sistemas multicomponentes visando a modelagem realística do fenômeno de transferência de massa e calor, aliada ao custo computacional para aplicações práticas em códigos de CFD. O trabalho reporta os modelos mais utilizados em códigos comerciais de CFD ou, se não usados, com promissora possibilidade de implementação, a saber: a)

modelo com ausência de gradientes de temperatura internos na gota, conhecido como modelo clássico (FUCHS, 1959), b) o modelo com condutividade térmica finita e sem recirculação interna na gota e c) o modelo com recirculação interna (ABRAMZON; SIRIGNANO, 1989).

Nessa direção, o modelo de Abramzon e Sirignano (1989), originalmente desenvolvido com base em experimentos de gotas puras, foi utilizado por Brenn et al. (2007) em casos multicomponentes, a fim de verificar a validade do modelo nesses sistemas. Os autores coletaram dados experimentais de vaporização por levitação acústica de gotas contendo de 3 a 5 hidrocarbonetos e compararam a regressão do diâmetro de gota experimental com o perfil de regressão obtido numericamente pelo modelo, observando boa concordância entre os dados.

Em muitos processos industriais é comum ter-se substâncias compostas por dezenas de espécies, como a gasolina e o diesel, por exemplo, e considerar cada um desses componentes na modelagem torna-se inviável. Para tanto, duas abordagens distintas são utilizadas nesse tipo de sistema: o modelo de componente discreto, que trata o combustível como sendo formado por um número finito de componentes com diferentes propriedades entre si e o modelo termodinâmico contínuo, o qual emprega uma função contínua para representar a distribuição das propriedades da gota. Ra e Reitz (2009) apresentaram um modelo para vaporização de gotas multicomponentes em estado transiente aplicando o modelo de componente discreto. O modelo foi aplicado utilizando-se diferentes temperaturas e pressões para avaliar a vaporização de gotas de gasolina e diesel e gotas puras de n-octano e tetra-decano. Os autores relataram que a vaporização difere significativamente entre as gotas puras e multicomponentes e que o modelo pode ser aplicado para prever o fenômeno em gotas multicomponentes. Já, Zhang e Kong (2009) aplicaram o modelo termodinâmico contínuo para modelar o mesmo sistema e obtiveram resultados semelhantes.

Mais recentemente, a dinâmica de vaporização de gotas multicomponentes foi abordada em diversos trabalhos (SAZHIN et al., 2010; EBRAHIMIAN; HABCHI, 2011; SAZHIN et al., 2011a, 2011b; ABIANEH; CHEN, 2012; SAHA; ABU-RAMADAN; LI, 2012; BRERETON, 2013; KELLER; BADER; HASSE, 2013).

Sazhin et al. (2010) desenvolveram um modelo para vaporização de gotas em mistura binária em que a condução de calor e a difusão de espécies no interior da fase líquida é considerada empregando acoplamento por uma via (vide item 3.2.1). Os resultados numéricos foram validados com dados experimentais indicando boa concordância. Sazhin et al. (2011a) otimizaram o código apresentado por Sazhin et al. (2010)

e generalizaram as equações para casos multicomponentes, empregando o acoplamento por duas vias (vide item 3.2.1), contabilizando apenas a vaporização. Simplificaram a abordagem multicomponente considerando a fase gás composta por um pseudocomponente diluído em ar. O modelo foi testado em gotas de mistura binária e validado com dados experimentais. Os autores concluíram que o acoplamento em duas vias melhorou significativamente os resultados e que o modelo pode ser aplicado para predição de sistemas de combustão. Nesta mesma direção, Sazhin et al. (2011b) buscaram modelar gotas de diesel por meio do modelo de componente discreto, levando em consideração a difusão mássica e térmica da fase líquida. Para tanto, os modelos de condutividade térmica efetiva e difusividade efetiva foram empregados. Os resultados mostraram que apenas 5 componentes são suficientes para descrever precisamente a vaporização de gotas de diesel. Para verificar a importância dos modelos de difusão, os resultados foram comparados com resultados prévios, quando os modelos de condutividade térmica infinita e difusividade infinita foram utilizados, e constataram que os erros oriundos da utilização de modelos mais simples para a difusão mássica e térmica na gota não podem ser desprezados.

Ebrahimian e Habchi (2011) desenvolveram um modelo de vaporização para gotas multicomponentes de hidrocarbonetos que incorpora o efeito de fluxo de calor causado pela difusão das espécies químicas no interior da gota e adiciona um termo de correção para a velocidade na equação da espécie química com a finalidade de se utilizar um coeficiente de difusão efetivo diferente para cada espécie, garantindo a conservação da massa na fase gás. Devido à escassez de dados experimentais em vaporização de gotas multicomponentes, o modelo foi aplicado em uma gota pura e comparado com os dados experimentais precisos e com o modelo clássico de Abramzon and Sirignano (1989). Os resultados mostraram que o novo modelo representou com melhor concordância o comportamento de evaporação de gota pura quando comparado ao modelo clássico. O calor transferido pela difusão de entalpia influenciou significativamente na quantidade de calor transferida para a gota, consistindo em um parâmetro importante na modelagem de vaporização. Os autores citam que a dificuldade em se validar modelos multicomponentes ainda se encontra na escassez de dados experimentais, além da complexidade teórica em representar de forma realística esses sistemas.

Abianeh e Chen (2012) desenvolveram um modelo para vaporização em sistemas de *spray* multicomponente que incorpora o efeito da turbulência durante a troca mássica e térmica. O sistema foi consi-

derado pseudoestacionário e uma expressão para o fluxo de massa e de calor do gás para a interface, assim como os perfis de concentração dentro da gota, foram modelados. Para a validação do modelo empregaram dados experimentais de um sistema binário de decano/hexadecano e uma mistura de gasolina/etanol, para o caso multicomponente, sendo a gasolina representada de acordo com o modelo de componente discreto. Os autores concluíram que o modelo é capaz de prever a evaporação de gotas multicomponentes, incorporando a variação das propriedades termodinâmicas, os efeitos de turbulência e o transporte transiente de massa e calor.

Saha, Abu-Ramadan e Li (2012) desenvolveram um modelo para descrever o comportamento da vaporização, em ambiente convectivo, de gotas de biodiesel puro e suas misturas com diesel, estudando a difusividade das espécies no interior da gota. Os coeficientes de difusão foram estimados por meio da correlação de Fuller-Schettler-Giddings. Os autores observaram que o valor do coeficiente influencia tanto no tempo de vaporização quanto na temperatura final da superfície da gota, sendo a difusão em fase líquida a etapa controladora do processo. A comparação com dados experimentais mostrou que o modelo prevê com precisão a vaporização em gotas multicomponentes.

Brereton (2013) aplicou equações diferenciais ordinárias, ao invés de equações parciais, para descrever a transferência de massa e calor no interior da gota. As propriedades foram calculadas como sendo dependentes da temperatura. O modelo se ajustou bem em sistemas que, após a injeção, sofrem mudanças de temperatura e pressão pequenas, descrevendo de maneira satisfatória a vaporização de gotas puras e misturas binárias.

Keller, Bader e Hasse (2013) estudaram a influência da transferência de massa e calor no interior da gota na vaporização. Os modelos de mistura instantânea, em que a fase líquida é perfeitamente misturada, e de difusão limitada, onde a difusão influencia o transporte dos componentes no seio da fase, foram empregados. Os resultados mostraram que, para sistemas em temperatura ambiente, a vaporização é descrita de maneira similar em ambos os modelos, porém, em temperaturas mais elevadas, diferenças significativas são observadas, sendo a influência da difusão na vaporização notória.

Em modelos para vaporização de gotas, principalmente em modelos para aplicações em combustão, a condensação é vista como um fenômeno secundário e, geralmente, não é abordada. Porém, esse fenômeno é importante e pode ocorrer, mesmo em sistemas de combustão, quando a temperatura e as frações mássicas encontram-se dis-

tribuídas de maneira heterogênea (LAURENT; LAVERGNE; VILLEDIEU, 2009). Laurent, Lavergne e Villedieu (2009) estudaram a condensação em sistemas de combustão para propulsão de espaçonaves aplicando o método de quadratura de momentos para modelar a vaporização e condensação de gotas de querosene em uma mistura gasosa de ar e iso-C₆H₁₄. Este método elimina as falhas na predição da condensação oriundas da utilização do modelo termodinâmico contínuo. Os resultados obtidos através do modelo foram comparados como dados de referência oriundos do modelo de componente discreto e boa concordância foi observada.

De maneira geral, os avanços no que se refere a modelos para vaporização de gotas focam na descrição dos fenômenos de transferência internos à gota e reportam as dificuldades em se prever com precisão a vaporização, visto que muitas propriedades e parâmetros são indispensáveis para os cálculos quantitativos e precisam ser estimados de maneira precisa para que o modelo possa ser confiável.

2.2 APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE MAXWELL-STEFAN PARA A MODELAGEM DA DIFUSÃO EM MISTURAS MULTICOMPONENTES

No que se refere à difusão molecular, os trabalhos citados no item anterior empregaram o conceito de difusão efetiva, em que a difusão é descrita pela interação de uma espécie particular com a mistura e não a interação aos pares. Entretanto, o emprego dessa abordagem não descreve os efeitos oriundos da interação multicomponente. Nesta direção, Hoteit (2013) apresenta uma sucinta revisão dos modelos de difusão de Fick e de Maxwell-Stefan aplicados para casos multicomponentes, citando as limitações do modelo clássico de Fick e ressaltando a importância de se utilizar modelos que levem em consideração o efeito da interação entre os componentes na difusão. O autor aplicou as equações de Maxwell-Stefan em conjunto com a Lei de Fick generalizada para modelar a contribuição difusiva em poços de petróleo.

Korchinsky, Grassia e Harrison (2009) aplicaram as equações de Maxwell-Stefan para o cálculo dos coeficientes de difusão em sistemas de extração líquido-líquido, considerando a fase dispersa formada por gotas rígidas, assim definidas por não apresentarem recirculação líquida. Os autores comparam os resultados obtidos através da teoria linearizada, em que a matriz dos coeficientes é constante ao longo do caminho de difusão, com os resultados quando a matriz é variável

com a composição. Concluíram que a aproximação mais simples, considerando a matriz constante, é satisfatória para a maioria dos casos. Sabendo-se que para fase gasosa os coeficientes de difusão apresentam fraca dependência com a composição, a teoria linearizada é uma ótima simplificação para aplicação em códigos de CFD.

Em contrapartida, Chasanis, Brass e Kenig (2010) reportam que a difusão cruzada, característica de interações multicomponentes, exerce forte influência na difusão a nível microscópico e afirmam, baseados no trabalho de Górak (1994), que para análises macroscópicas as contribuições da difusão multicomponente são menos expressivas e significativas devido aos efeitos convectivos presentes. Entretanto, não se pode descartar a necessidade de investigações mais avançadas envolvendo a difusão multicomponente por meio da teoria de Maxwell-Stefan.

Neste momento deve-se destacar o trabalho de Padoin (2013), que desenvolveu um modelo para a transferência de massa em misturas multicomponentes bifásicas empregando as equações de Maxwell-Stefan juntamente com a lei de Fick generalizada. O modelo foi aplicado para a predição da transferência de massa e calor em uma mistura composta por quatro hidrocarbonetos puros: metano, n-pentano, n-hexano e n-octano. O modelo euleriano de dois fluidos foi aplicado para a descrição do sistema líquido-vapor. As predições obtidas nas simulações em CFD foram verificadas com predições obtidas do simulador de processos PRO/II[®] e excelente concordância foi observada.

Apesar do rigoroso formalismo que envolve as equações de Maxwell-Stefan aplicadas juntamente com a lei de Fick generalizada, a teoria apresenta algumas inconsistências apontadas por Gandhi (2012). Um componente deve ser excluído para se aplicar essa teoria, assim a lei de Fick generalizada pode ser definida de várias maneiras, dependendo do componente que é escolhido como de restrição. Uma das dificuldades em se aplicar essa teoria é a combinação do balanço de massa com as equações de difusão (GANDHI, 2012). Price e Romdhane (2003) citam situações em que valores negativos para as frações mássicas são obtidos quando balanço de massa é combinado com a lei de Fick generalizada e resolvidos numericamente. Nauman e Savoca (2001) citam que a negligência da dependência dos coeficientes de difusão com a concentração pode ser uma fonte significativa de erros, levando a resultados não realísticos para o componente de restrição.

2.3 COEFICIENTES DE DIFUSÃO E COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CALOR

Um dos parâmetros de fundamental necessidade na aplicação das equações de Maxwell-Stefan são os coeficientes de difusão em concentrações finitas, os quais são estimados por meio de correlações empíricas. Existem várias correlações que podem ser aplicadas para esse fim (GILLILAND, 1934; WILKE; LEE, 1955; SLATTERY; BIRD, 1958; FULLER; SCHETTTLER; GIDDINGS, 1966; HUANG et al., 1972). Recentemente, Eslamloueyan e Khademi (2010) desenvolveram uma rede neural para estimar coeficientes de difusão binários em sistemas gasosos. Os parâmetros necessários para previsão dos coeficientes são a temperatura crítica, volume crítico e peso molecular das espécies e temperatura do sistema. Os resultados obtidos pela rede neural foram comparados com várias correlações existentes na literatura e apresentaram desvios minimamente menores (4,47 %) em relação a correlações como Fuller-Schettler-Giddings (4,53 %) e Huang et al. (1972) (4,79 %), implicando que as correlações existentes prevêm de maneira satisfatória os valores de difusividade.

O desenvolvimento de correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor é mais recente que as correlações para obtenção da difusividade. Segundo Haelssig (2010) a eficiência da transferência de massa e calor em sistemas multifásicos está diretamente relacionada com os padrões de escoamento através da interface e dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor. Nisso, encontra-se a importância de empregar correlações para cálculo desses parâmetros que se ajustem bem ao sistema de interesse. Essa não é uma tarefa trivial, visto que muitas correlações existem na literatura, cada qual formulada para condições particulares, e a seleção correta dessas correlações é fundamental. Neste contexto, as correlações mais recentes que incorporam em sua formulação a influência de características como convecção, altas temperaturas, espessamento da camada limite devido a vaporização foram desenvolvidas por Renksizbulut e Yuen (1983), Renksizbulut, Nafziger e Li (1991) e Lage, Rangel e Hackenberg (1993).

Renksizbulut e Bussmann (1993) empregaram as correlações de Renksizbulut, Nafziger e Li (1991), para o número de Sherwood, e Renksizbulut e Yuen (1983), para o número de Nusselt, no estudo da vaporização convectiva de gotas bicomponentes. Os autores relataram que as correlações de transferência de massa e calor aplicadas para

condições pseudotransientes fornecem boas predições para os números de Nusselt e Sherwood.

As correlações citadas, bem como outras correlações amplamente utilizadas na literatura, foram testadas por Schwarz e Smolík (1994). Os autores coletaram dados experimentais para vaporização de gota de água e compararam os resultados com a predição de correlações para baixas e altas taxas. Os resultados mostraram que, para as condições em que os dados experimentais foram obtidos, as correlações para altas taxas não melhoram as predições de Sherwood em relação aos dados experimentais. Este resultado enfatiza a importância em selecionar as correlações para transferência de massa e calor de acordo com a sua faixa de aplicação e as condições físicas do sistema.

2.4 MODELAGEM DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS: ABORDAGEM EULER-LAGRANGE

A solução de modelos mais robustos, que incorporam diversos submodelos, onde as equações de momento estão acopladas com as equações de conservação da massa e da energia, torna-se possível por meio da aplicação de técnicas de CFD. De acordo com Haelssig et al. (2010), as técnicas de CFD surgem como uma ferramenta indispensável na resolução desses modelos, permitindo a predição do comportamento hidrodinâmico e facilitando análises de fenômenos, como a transferência de massa e calor, no espaço e no tempo.

Em termos de esquemas numéricos, citam-se duas abordagens empregadas na modelagem de sistemas multifásicos: a euleriana e a lagrangeana. A descrição da abordagem euleriana encontra-se fora do escopo deste trabalho e seus fundamentos estão amplamente disponíveis na literatura (WACHEM; ALMSTEDT, 2003; ZHANG; CHEN, 2007; HAELSSIG et al., 2010; PADOIN, 2013). A abordagem lagrangeana considera as fases de maneira distinta, onde a fase contínua é descrita pelo modelo euleriano e a fase dispersa de acordo com o modelo lagrangeano. A abordagem Euler-Lagrange tem sido utilizada em diversos trabalhos (ZHANG; CHEN, 2007; TONINI; GAVAISES; THEODORAKAKOS, 2008; ZHANG; KONG, 2009; ROPELATO et al., 2010; SAZHIN et al., 2011a) e seus conceitos serão apresentados no Capítulo 3, seção 3.2.

Zhang e Chen (2007) compararam os modelos Euler-Euler e Euler-Lagrange na simulação de sistemas particulados. As condições de simulação foram as mesmas para ambas as abordagens e a investigação se deu sob regime estacionário para prever a tendência de distribuição

de partículas, e transiente na previsão da dispersão turbulenta. Os resultados mostraram que, em regime estacionário, os modelos predizem, com boa concordância, a distribuição de partículas em relação à dados experimentais, embora, o modelo lagrangeano tenha sido mais custoso computacionalmente para esse caso. Em regime transiente, a dispersão das partículas foi melhor descrita pelo modelo lagrangeano, o qual atinge, nesta situação, melhor performance computacional.

Tonini, Gavaises e Theodorakakos (2008) implementaram uma metodologia modificada do modelo Euler-Lagrange para sistemas de *spray* com elevada densidade volumétrica de gota. O modelo consistiu em três passos: a) distribuir a fração volumétrica de gota em células vizinhas, em casos em que essa parcela seja maior que o volume da célula; b) introduzir propriedades virtuais para evitar valores não realísticos nos termos fontes da fase contínua; e, c) utilizar um refinamento adaptativo de malha em torno da área de injeção. Os resultados foram avaliados por meio de dados experimentais para sistemas densos de gotas puras de $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ e $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$ em variados fluxos de injeção, temperaturas e pressões. Os efeitos do refinamento de malha foram avaliados e malhas mais refinadas permitiram maior nível de penetração no domínio. Para casos sem vaporização, malhas mais grosseiras resultaram em previsões razoavelmente próximas aos dados experimentais. Todavia, para casos com evaporação, a malha teve forte influência nos resultados. As conclusões foram que o refinamento adaptativo de malha é eficaz na predição do comportamento fluidodinâmico de sistemas densos, evitando a necessidade de recorrer ao modelo Euler-Euler para modelar as regiões próximas à injeção, onde a densidade volumétrica de gota é alta.

Finalmente, Ropelato et al. (2010) propuseram uma metodologia para o estudo fluidodinâmico de torres a vácuo. Os autores desenvolveram um código em que a lei de Fick foi empregada para computar os fluxos das espécies em uma mistura multicomponente, utilizando a abordagem $\gamma - \varphi$ para o cálculo do equilíbrio termodinâmico. O modelo Euler-Lagrange foi aplicado para a modelagem multifásica. De maneira geral, os resultados foram satisfatórios em relação aos dados experimentais.

Dentro deste contexto, no próximo capítulo serão apresentados, de maneira concisa, os fundamentos aplicados no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, buscando fornecer os subsídios necessários para a compreensão do mesmo, discursando sobre sistemas multifásicos, a abordagem Euler-Lagrange e o equacionamento da transferência de massa e calor em mistura multicomponente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 SISTEMAS MULTIFÁSICOS

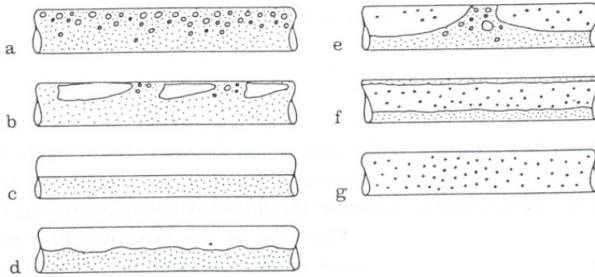
Escoamentos multifásicos são sistemas em que predomina a existência de mais de uma fase. Esse tipo de sistema é muito comum nos processos industriais, como destilação, extração e atomização. Uma fase é a definição termodinâmica do estado da matéria e pode ser classificada de acordo com o estado físico como sólida, líquida ou gasosa, e como contínua ou dispersa, de acordo com a forma em que essa fase se encontra em um volume de análise. Assim, se a fase ocupar regiões conectadas no espaço é denominada fase contínua, se estiver distribuída em outra fase de maior volume é chamada de fase dispersa (WÖRNER, 2003).

Os escoamentos dispersos consistem em uma fase de elementos discretos, representada por partículas disseminadas em um meio contínuo, podendo este ser gasoso ou líquido. É importante compreender que partículas podem ser corpos rígidos de formato esférico ou de outras geometrias, partículas fluidas chamadas de gotas ou, ainda, bolhas formadas por uma fase gasosa envolta de uma fina película líquida (CROWE, 2006).

Os modelos fenomenológicos empregados para descrever a física de escoamentos bifásicos (ou multifásicos) baseiam-se em observações experimentais da morfologia dos escoamentos e dependem do tipo de interface existente entre as fases. Assim, torna-se indispensável conhecer a natureza da fluidodinâmica do escoamento sob estudo. Os regimes de escoamento bifásico gás-líquido são afetados por diversos fatores; um, bastante expressivo, é a geometria do duto e sua inclinação (WROBEL, 2006). As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam os tipos de regimes de escoamento em dutos horizontais e verticais, respectivamente. Convém observar que a formação de um padrão de escoamento característico depende da velocidade superficial em que as fases se encontram e da geometria do duto.

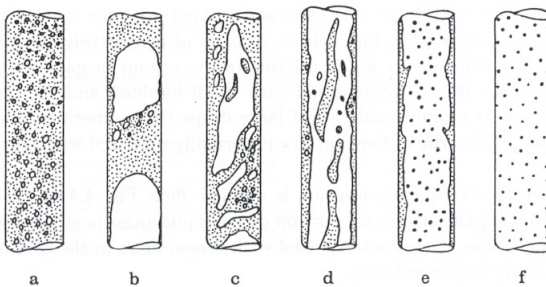
Este trabalho tem como foco o estudo de um sistema bifásico líquido-vapor, em que a fase líquida encontra-se dispersa, no formato de gotas esféricas, na fase contínua vapor. O escoamento ocorre em um duto vertical na configuração de *spray*.

Figura 3.1 – Padrões de escoamento em um duto horizontal. a) escoamento de bolha; b) escoamento pistonado; c) escoamento estratificado; d) escoamento tipo onda; e) escoamento intermitente ; f) escoamento anular; g) escoamento tipo spray.



Fonte: Wörner (2003).

Figura 3.2 – Padrões de escoamento em um duto vertical. a) escoamento de bolha; b) escoamento pistonado ou *slug*; c) escoamento de Churn; d) escoamento anular delgado; e) escoamento anular; f) escoamento tipo *spray* ou tipo gota.



Fonte: Wörner (2003).

3.2 MODELAGEM MULTIFÁSICA

Existem duas abordagens para se descrever e quantificar os fenômenos envolvidos em sistemas multifásicos: a abordagem euleriana e a abordagem lagrangeana. A abordagem euleriana trata a fase dispersa como uma fase contínua, sendo essa abordagem dividida em duas

categorias principais: modelo de um fluido, onde um único conjunto de equações de conservação é resolvido para as duas fases (dispersa e contínua); e o modelo de dois fluidos, no qual, cada fase assume um conjunto de equações de conservação próprias. Distintamente, a abordagem lagrangeana considera a fase dispersa como sendo formada por partículas (ou gotas), as quais, são rastreadas ao longo do domínio.

A escolha da abordagem para modelagem multifásica depende do nível de detalhamento desejado, das características do sistema de interesse (ZHANG; CHEN, 2007) e dos recursos computacionais disponíveis (MUNKEJORD, 2006). Nos fundamentos apresentados a seguir a fase dispersa será também referida como gota. Porém, convém ressaltar que, os conceitos aplicados neste item à gotas são igualmente aplicáveis para sistemas envolvendo partículas (sólidas) e bolhas.

3.2.1 Abordagem Euler-Lagrange

Com o aumento da capacidade de processamento computacional, os modelos para sistemas dispersos tornaram-se uma ferramenta versátil para o estudo hidrodinâmico de escoamentos particulados (WACHEM; ALMSTEDT, 2003). Dentre eles, se destaca o modelo Euler-Lagrange. Neste modelo, a fase contínua é tratada como euleriana, ou seja, as variáveis de escoamento são função do espaço e do tempo, sendo, devido a isso, variáveis de campo resolvidas por meio das equações de conservação. A fase dispersa é resolvida através do balanço de forças atuantes sobre a gota presente no sistema e sua velocidade e posição são dependentes apenas do tempo. Essa forma de solução requer a interpolação entre a velocidade da fase contínua e a posição da gota no domínio (WÖRNER, 2003). Logo, a evolução do momento da gota é influenciada diretamente pela fase contínua, assim como a troca de massa e calor entre as fases.

As principais considerações da metodologia Euler-Lagrange são que a fração volumétrica da fase dispersa é relativamente menor que a fração da fase contínua e que as dimensões da parcela permanecem significativamente menores que o tamanho típico de célula da discretização da fase euleriana (TONINI; GAVAISES; THEODORAKAKOS, 2008). De acordo com Tonini, Gavaises e Theodorakakos (2008), a eficácia das simulações em CFD são determinadas não somente pelos modelos físicos empregados, mas também pela independência dos resultados em relação à malha. Lippert et al. (2005) demonstraram a forte dependência da abordagem lagrangeana com a malha e Sazhin et al. (2011a) verifica-

ram que essa dependência ocorre quando malhas muito refinadas são utilizadas. Com isso, a aplicação dessa abordagem requer estratégias planejadas para refinamento de malha a fim de garantir a independência dos resultados (STEINER, 2004).

Uma característica importante dessa abordagem é a diferença entre a definição de gota e parcela. Para sistemas em que o número de gotas é bastante pequeno ou que a massa da fase dispersa seja suficientemente pequena a ponto de ser representada por um número pequeno de gotas, torna-se possível a solução das equações para cada gota. Porém, se a massa da fase dispersa for muito grande quando comparada à massa de uma única gota, torna-se inviável computacionalmente a solução do conjunto de equações para cada gota. Neste caso, a massa total será dividida igualmente em parcelas. A massa da parcela é representada por gotas que possuem as mesmas propriedades físicas e químicas, podendo, entretanto, diferir de uma parcela para outra dependendo das condições do sistema. Esse procedimento diminui o custo computacional, pois a solução será na parcela como um todo e não nas gotas individuais. O número de parcelas não é arbitrário e deve ser grande o suficiente para representar adequadamente as propriedades da massa que possui. Contudo, esse valor não deve ser tão grande a ponto de comprometer a solução. Um dos problemas que pode ocorrer na utilização da abordagem lagrangeana advém justamente da má escolha do número de parcelas quando, por exemplo, a população de gotas representada em uma parcela é muito maior do que a parcela pode carregar. Neste caso, deve-se dividir a massa em um número maior de parcelas para melhor representar as propriedades e facilitar a solução (WÖRNER, 2003).

A classificação do escoamento multifásico é realizada de acordo com o tipo de interação existente entre a fase dispersa e a fase contínua e refere-se ao mecanismo de acoplamento que determina o movimento das gotas (CROWE, 2006). As duas principais formas de interação entre fases em sistemas dispersos diluídos são os acoplamentos por uma e duas vias. O acoplamento por uma via ou *one-way coupling* assume que a fase dispersa possui massa e volume pequenos o suficiente para não causar nenhuma perturbação na fase contínua, seja de deslocamento ou troca de massa e calor. Entretanto, a fase dispersa é diretamente influenciada pelo campo de velocidades da fase contínua. Esse acoplamento é ideal quando se quer somente obter a trajetória das gotas no sistema. Nesta forma de acoplamento, a solução da fase contínua não será afetada pela presença da fase dispersa e pode ser convergida antes da injeção de gotas. No acoplamento por duas vias ou *two-way*

coupling a presença da fase dispersa no sistema não pode ser negligenciada, pois a mesma interage com a fase contínua por meio de termos fontes (WÖRNER, 2003). O acoplamento por duas vias envolve a interação da fase contínua com a fase dispersa, bem como a interação da fase dispersa com a fase contínua. A interação entre fase contínua e fase dispersa compreende o processo de interpolação onde a quantidade de fase contínua é estimada no local da parcela e a interação da fase dispersa com a fase contínua refere-se à soma dos termos fontes nas equações de conservação desta fase (LIPPERT et al., 2005).

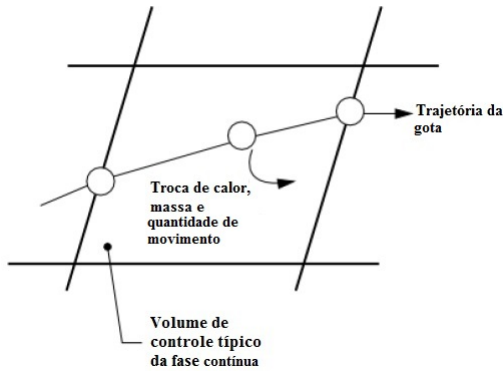
Tonini, Gavaises e Theodorakakos (2008) introduziram o conceito de região de influência da gota como sendo aquela onde são realizadas as trocas de massa, calor e quantidade de movimento com a fase contínua. Por meio dessa região, define-se o tipo de acoplamento entre fases comparando o raio da região de influência, que seria um raio em fase gasosa r_g , e o raio da gota, r_p . Se $r_g \gg r_p$ o acoplamento será de uma via; caso contrário, o acoplamento de duas vias será utilizado.

Os acoplamentos por uma e duas vias também podem ser observados em sistemas envolvendo o escoamento de um fluido sobre estruturas sólidas (BENRA et al., 2011). No código comercial ANSYS® CFD (FLUENT®), o acoplamento por duas vias é atingido pela solução alternada entre a fase contínua e dispersa, até que as mudanças na solução cessem para ambas as fases (FLUENT, 2011a). A Figura 3.3 apresenta o processo de interação por duas vias durante o deslocamento de uma gota através de um volume de controle.

No acoplamento por duas vias, a fração volumétrica da fase dispersa é maior em relação ao acoplamento por uma via e novas classificações surgem com o aumento desse parâmetro, como o acoplamento por três e quatro vias. O acoplamento por três vias resulta do distúrbio no movimento de uma gota provocado por outra, que se move nas proximidades da primeira. No acoplamento por três vias surge, apesar de fraca, a interação gota-gota sem a ocorrência de colisões. Com o aumento da fração volumétrica da fase dispersa podem ocorrer colisões entre as gotas, tendo-se, assim, o acoplamento por quatro vias (*four-way coupling*) (CROWE, 2006). A Figura 3.4 mostra as interações existentes entre as duas fases em função do tipo de acoplamento.

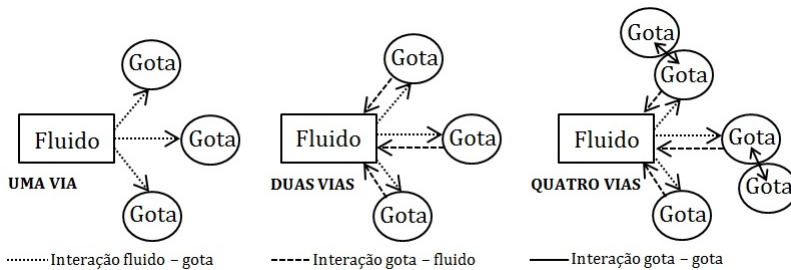
Nos acoplamentos citados, específicos de escoamentos dispersos, a interação gota-fluido domina o transporte global das gotas. Existem casos, entretanto, que a interação gota-gota torna-se dominante, caracterizando escoamentos densos, e a proximidade entre as gotas modifica a interação fluidodinâmica das gotas (CROWE, 2006). Conceitos mais

Figura 3.3 – Transferência de massa, calor e quantidade de movimento entre a fase contínua e dispersa para o acoplamento por duas vias.



Fonte: Adaptado de Fluent (2011a).

Figura 3.4 – Representação das interações existentes entre fase contínua e dispersa para o acoplamento por uma via, duas vias e quatro vias.



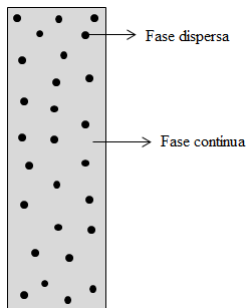
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

avançados a respeito da abordagem Euler-Lagrange são tratados em Subramaniam (2013).

O código comercial ANSYS® CFD (FLUENT®) traz como restrição à fração volumétrica máxima de 10 % para sistemas com fase dispersa diluída, ou seja, onde a interação gota-gota não ocorre. Neste contexto, a Figura 3.5 mostra uma representação esquemática do sistema de interesse, o qual é constituído por uma fase líquida dispersa no formato de gotas em uma fase contínua gasosa. O escoamento é

caracterizado como sendo do tipo *spray* e a fase dispersa encontra-se suficientemente diluída de modo que não hajam interações entre as gotas.

Figura 3.5 – Representação esquemática do sistema modelado tendo em vista um escoamento na configuração de *spray*.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A modelagem matemática parte das seguintes hipóteses:

- o modelo é unidimensional;
- estado estacionário;
- o regime de escoamento é laminar;
- as gotas possuem o mesmo diâmetro inicial;
- a variação na geometria da gota é desprezada, sendo a mesma considerada idealmente esférica;
- o fluxo de transferência de massa interfacial é somente difusivo;
- as fases são consideradas ideais;
- a concentração total e a massa específica são constantes;
- não ocorrem reações químicas.

A seguir, serão descritas as equações para conservação de quantidade de movimento, de massa e de energia, de acordo com a abordagem Euler-Lagrange, para as fases contínua e dispersa implementadas no código ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) (FLUENT, 2011a).

3.2.1.1 Modelagem da Fase Contínua

- Conservação da Massa

A equação de conservação da massa é representada, de forma generalizada, pela Equação (3.1), sendo válida tanto para escoamentos incompressíveis como compressíveis.

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_c \vec{v}_c) = S_m, \quad (3.1)$$

em que ρ_c é a massa específica, t representa o tempo e \vec{v}_c é o vetor velocidade da fase contínua. A massa adicionada ou removida da fase contínua devido aos fenômenos de vaporização ou condensação é representada pelo termo fonte S_m , calculado a partir da mudança de massa na gota em um volume de controle:

$$S_m = \frac{\Delta m_p}{m_{p,0}} \dot{m}_{p,0}, \quad (3.2)$$

em que $m_{p,i}$ é massa inicial da gota ao entrar no domínio, $\dot{m}_{p,0}$ é a vazão mássica inicial e Δm_p é a variação de massa na gota ao deslocar-se por um volume de controle.

- Conservação de Quantidade de Movimento

A conservação de quantidade de movimento é dada pela Equação (3.3):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_c \vec{v}_c) + \nabla \cdot (\rho_c \vec{v}_c \vec{v}_c) = -\nabla P + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho_c \vec{g} + \vec{F}, \quad (3.3)$$

em que P é a pressão, $\bar{\tau}$ é o tensor tensão, $\rho_c \vec{g}$ é a força gravitacional e \vec{F} representa as forças volumétricas externas atuantes sobre a fase contínua, as quais correspondem ao termo fonte de quantidade de movimento. O tensor tensão é oriundo da tensão de cisalhamento na fase contínua, sendo descrito por:

$$\bar{\tau} = \mu_c [(\nabla \vec{v}_c + \nabla \vec{v}_c^T)], \quad (3.4)$$

onde μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua. Considera-se que o termo fonte de quantidade de movimento \vec{F} é oriundo da força de

arraste entre as fases sendo contabilizado segundo a Equação(3.5):

$$\vec{F} = \sum \left(\frac{3\mu_c C_D Re}{4\rho_p d_p^2} (\vec{v}_p - \vec{v}_c) \right) \dot{m}_p \Delta t, \quad (3.5)$$

em que \dot{m}_p é a vazão mássica da fase dispersa, C_D é o coeficiente de arraste, ρ_p é a massa específica da gota, d_p é o diâmetro de gota, v_p e \vec{v}_c representam as velocidades da gota e da fase contínua, respectivamente.

- Conservação de Energia

A conservação de energia é dada pela Equação (3.6):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_c h_c) + \nabla \cdot (\rho_c h_c \vec{v}_c) = \nabla \cdot \left(\lambda_c \nabla T_c - \sum_j h_j \vec{j}_j \right) + S_h, \quad (3.6)$$

onde h_c representa a entalpia específica da fase contínua, λ_c é a condutividade térmica da fase contínua, T_c é a temperatura da fase contínua, h_j é a entalpia específica da espécie j , j_j refere-se ao fluxo difusivo mássico da espécie j e S_h é o termo fonte de energia. Os dois primeiros termos à direita da Equação (3.6) representam a energia transferida devido à condução de calor e à difusão de espécies químicas, respectivamente. A transferência de calor da fase contínua para a fase dispersa é realizada considerando-se a mudança na energia da gota durante seu deslocamento em um volume de controle. Na ausência de reações químicas, o termo fonte de energia volumétrico é computado de acordo com a Equação (3.7):

$$S_h = \frac{\dot{m}_{p,0}}{m_{p,0}} \left[-L_{ref} \Delta m_p - m_{p_f} \int_{T_{ref}}^{T_{p_f}} C_{p_p} dT \right] + \frac{\dot{m}_{p,0}}{m_{p,0}} \left[m_{p_i} \int_{T_{ref}}^{T_{p_i}} C_{p_p} dT \right], \quad (3.7)$$

sendo $\dot{m}_{p,0}$ a vazão mássica inicial da fase dispersa, $m_{p,0}$ a massa inicial da gota, m_{p_i} a massa da gota ao entrar no volume de controle, m_{p_f} a massa da gota ao sair do volume de controle, C_{p_p} o calor específico da gota, T_{p_i} e T_{p_f} as temperaturas em que a gota entra e deixa o volume de controle, respectivamente, e L_{ref} o calor latente específico nas condições de referência. Na Equação (3.7) o termo relacionado ao calor latente representa a energia utilizada para a mudança de fase da fase contínua e os termos relacionados ao calor específico representam

a energia sensível associada à variação de temperatura desta fase. L_{ref} é calculado pela diferença entre a entalpia de formação da fase dispersa e da fase contínua e está relacionado com o calor latente específico avaliado na temperatura de ebulição, L_b , como:

$$L_{ref} = L_b - \int_{T_{ref}}^{T_{bp}} C_{pc} dT + \int_{T_{ref}}^{T_{bp}} C_{pp} dT, \quad (3.8)$$

em que C_{pc} é o calor específico do vapor e T_{bp} é a temperatura de ebulição da gota.

- Equação de Transporte da Espécie Química

A equação de conservação da espécie química prediz a fração mássica de cada espécie do sistema através da solução das equações de difusão e convecção. A Equação (3.9) representa o transporte das espécies para um sistema na ausência de reação química:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_c Y_i) + \nabla \cdot (\rho_c \vec{v}_c Y_i) = -\nabla \cdot \vec{j}_i + S_i, \quad (3.9)$$

em que Y_i é a fração mássica da espécie i na fase contínua, \vec{j}_i é o fluxo difusivo de massa da espécie i e S_i é o termo fonte de massa advindo da fase dispersa obtido de maneira similar à Equação (3.2).

3.2.1.2 Modelagem da Fase Dispersa

- Conservação de Quantidade de Movimento

A trajetória da fase dispersa é calculada através de um balanço de forças, que relaciona a inércia às forças atuantes sobre as gotas, e pode ser escrita, do ponto de vista lagrangeano, como:

$$\frac{d\vec{v}_p}{dt} = F_D (\vec{v}_c - \vec{v}_p) + \frac{\vec{g}(\rho_p - \rho_c)}{\rho_p} + \vec{F}_{ad}, \quad (3.10)$$

onde o termo $F_D (\vec{v}_c - \vec{v}_p)$ representa a força de arraste por unidade de massa atuante sobre a gota, ρ_c a massa específica da fase contínua, ρ_p a massa específica da gota e \vec{g} a aceleração gravitacional. O termo \vec{F}_{ad} representa acelerações adicionais que podem agir sobre a gota, como a força por unidade de massa de aceleração oriunda de gradientes de pressão, movimento *browniano*, presente quando as gotas possuem dimensões submicrométricas, entre outras. Essas acelerações adicionais

não são de grande influência no sistema em estudo e serão desconsideradas. Com isso, a Equação (3.10) toma a seguinte forma:

$$\frac{dv_p}{dt} = F_D (\vec{v}_c - \vec{v}_p) + \frac{\vec{g}(\rho_p - \rho_c)}{\rho_p}, \quad (3.11)$$

sendo F_D calculado por meio da Equação (3.12):

$$F_D = \frac{3\mu_c C_D Re}{4\rho_p d_p^2}, \quad (3.12)$$

em que C_D é o coeficiente de arraste, d_p é o diâmetro de gota, μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua e Re é o número de Reynolds. O coeficiente de arraste é um parâmetro que depende da geometria da gota. Para situações em que a gota é considerada idealmente esférica, o coeficiente de arraste pode ser calculado pela equação empírica de Morsi e Alexander (FLUENT, 2011a):

$$C_D = a_1 + \frac{a_2}{Re} + \frac{a_3}{Re^2}, \quad (3.13)$$

onde as constantes a_1 , a_2 e a_3 são ajustadas experimentalmente e variam de acordo com o número de Reynolds. O trabalho de Morsi e Alexander (1972) traz essas constantes para uma variada faixa de número de Reynolds apresentadas na Tabela 3.1. Em situações onde ocorrem interações entre gotas, quebra ou coalescência, outras equações especificamente desenvolvidas para essas físicas devem ser aplicadas.

Tabela 3.1 – Constantes da equação de Morsi e Alexander de acordo com o número de Reynolds.

a_1	a_2	a_3	Faixa de Reynolds
0	24	0	$0 < Re < 0,1$
3,690	22,730	0,090	$0,1 < Re < 1$
1,222	29,167	-3,8889	$1 < Re < 10$
0,617	46,500	-116,670	$10 < Re < 100$
0,364	98,330	-2778	$100 < Re < 1000$
0,357	148,620	-47500	$1000 < Re < 5000$
0,460	-490,546	578700	$5000 < Re < 10000$
0,519	-1662,5	5416700	$Re \geq 10000$

Fonte: Adaptado de Kondora e Asendrych (2011).

O número de Reynolds considera a velocidade relativa entre as

fases, sendo escrito pela Equação (3.14):

$$Re = \frac{\rho_c d_p |\vec{v}_p - \vec{v}_c|}{\mu_c}, \quad (3.14)$$

sendo ρ_c e μ_c a massa específica e a viscosidade dinâmica da fase contínua e d_p o diâmetro de gota.

- Conservação da Massa

A equação para a transferência de massa de cada componente da gota, em base mássica, é dada por:

$$\frac{dm_{p,i}}{dt} = M_i A_p k_m (C_{i,s} - C_{i,\infty}), \quad (3.15)$$

em que A_p é a área superficial da gota, M_i é a massa molar do componente i , k_m é o coeficiente convectivo de transferência de massa, $C_{i,s}$ e $C_{i,\infty}$ são as concentrações molares na superfície da gota e no seio da fase contínua para o componente i considerando ambas as fases ideais e são calculadas por meio das Equações (3.16) e (3.17), respectivamente:

$$C_{i,s} = \frac{x_i P_{i,sat}}{RT_p}, \quad (3.16)$$

onde x_i é a fração molar do componente i no interior da gota, $P_{i,sat}$ é a pressão de vapor de saturação da espécie i , R a constante dos gases ideais e T_p é a temperatura da gota.

$$C_{i,\infty} = \frac{PY_i \overline{M}}{RT_\infty}, \quad (3.17)$$

sendo P a pressão total, T_∞ a temperatura do seio da fase contínua, Y_i a fração mássica do componente i no seio da fase contínua e \overline{M} é a massa molar da mistura da fase contínua.

- Conservação de Energia

A equação de conservação da energia para a gota é definida por:

$$m_p C_{pp} \frac{dT_p}{dt} = h A_p (T_\infty - T_p) + \sum \frac{dm_{p,i}}{dt} L_i, \quad (3.18)$$

em que h é o coeficiente convectivo de transferência de calor calculado por meio de correlações empíricas (vide item 3.4.2), C_{pp} é o calor específico da fase dispersa, $\sum \frac{dm_{p,i}}{dt} L_i$ é o termo fonte para a equação de

energia da gota e representa a perda ou o ganho de entalpia devido à vaporização/condensação, sendo $dm_{p,i}$ a variação infinitesimal da massa do componente i na gota e L_i o calor latente específico de vaporização do componente i .

3.3 MODELAGEM DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM MISTURA MULTICOMPONENTE

As seções a seguir apresentarão a formulação para a transferência de massa em mistura multicomponente, na sua maneira mais rigorosa, baseada na obra de Taylor e Krishna (1993).

3.3.1 Lei de Fick Generalizada

Antes de introduzir as equações de difusão para mistura multicomponente, é importante conhecer as equações empregadas em sistemas binários e os conceitos físicos presentes nessas equações. Difusão é o fenômeno em que a matéria é transportada de um lugar para o outro devido ao movimento randômico das moléculas (CRANK, 1975; TAYLOR; KRISHNA, 1993; CUSSLER, 2007). Apesar de randômico, esse movimento segue um gradiente de concentração, ou seja, o movimento de uma região de alta concentração para baixa concentração é observado. Em um sistema binário, a difusão é descrita pela primeira lei de Fick, a qual relaciona o fluxo difusivo, \vec{J}_i , ao gradiente da fração molar do componente i . A Equação (3.19) representa o fluxo difusivo para o componente 1 de uma mistura binária, tendo como referência a velocidade molar média:

$$\vec{J}_1 = -c_t D_{12} \nabla x_1, \quad (3.19)$$

em que c_t é a concentração molar total, D_{12} é o coeficiente de difusão de Fick e ∇x_1 é o gradiente de composição molar do componente 1. Analogamente, o fluxo difusivo para a espécie 2 é dado por:

$$\vec{J}_2 = -c_t D_{21} \nabla x_2. \quad (3.20)$$

Sabendo-se que para um caso binário o somatório dos fluxos é igual à zero, $\vec{J}_1 + \vec{J}_2 = 0$, e a soma das frações molares é igual à 1, $x_1 + x_2 = 1$, torna-se evidente que os coeficientes de difusão binários devem ser iguais, $D_{12} = D_{21} = D$. Assim, existe somente um coefi-

ciente descrevendo o processo de difusão molecular, uma força motriz e um fluxo difusivo independente. Contudo, as equações para o fluxo difusivo de um sistema ternário não dependem somente de seu gradiente de composição, mas, também, do gradiente de um segundo componente. Desta maneira, os fluxos difusivos tornam-se não lineares, sendo descritos por:

$$\begin{aligned}\vec{J}_1 &= -c_t D_{11} \nabla x_1 - c_t D_{12} \nabla x_2 \\ \vec{J}_2 &= -c_t D_{21} \nabla x_1 - c_t D_{22} \nabla x_2. \\ \vec{J}_3 &= -(\vec{J}_1 + \vec{J}_2)\end{aligned}\tag{3.21}$$

Nos casos em que $n \geq 3$, D_{ij} são os coeficientes de difusão multicomponente e não possuem o mesmo significado físico que os coeficientes binários, não refletindo, com isso, as interações entre os pares i - j . Outra característica dos coeficientes D_{ij} é ausência de simetria ($D_{12} \neq D_{21}$), admitindo sinais positivos ou negativos (TAYLOR; KRISHNA, 1993). As equações do fluxo difusivo generalizadas para sistemas com n componentes, são escritas como:

$$\begin{aligned}\vec{J}_1 &= -cD_{11} \nabla x_1 - \cdots - cD_{1,n-1} \nabla x_{n-1} \\ \vec{J}_2 &= -cD_{21} \nabla x_1 - \cdots - cD_{2,n-1} \nabla x_{n-1} \\ &\vdots \\ \vec{J}_i &= -cD_{i1} \nabla x_1 - \cdots - cD_{i,n-1} \nabla x_{n-1} \\ \vec{J}_{n-1} &= -cD_{n-1,1} \nabla x_1 - \cdots - cD_{n-1,n-1} \nabla x_{n-1}\end{aligned},\tag{3.22}$$

sendo o fluxo do n -ésimo componente dado por:

$$\vec{J}_n = - \sum_{i=1}^{n-1} \vec{J}_i.\tag{3.23}$$

Devido ao grande número de equações utilizadas para descrever a transferência de massa em mistura multicomponente, é conveniente representar esse sistema de equações de forma matricial de dimensão $n - 1$:

$$\begin{pmatrix} \vec{J} \end{pmatrix} = -c_t [D] (\nabla x),\tag{3.24}$$

em que $\begin{pmatrix} \vec{J} \end{pmatrix}$ representa o vetor dos fluxos difusivos de ordem $n - 1$, (∇x) é o vetor dos gradientes de composição da mistura de ordem $n - 1$ e $[D]$ é

a matriz quadrada dos coeficientes de difusão multicomponentes de Fick de ordem $n-1$. A Equação (3.24) é chamada de lei de Fick generalizada e, por meio dela, o fluxo de cada componente possui contribuição de $n-1$ gradientes.

3.3.2 Teoria de Maxwell-Stefan

A teoria de Maxwell-Stefan, baseada nos conceitos da Teoria Cinética dos Gases, leva em sua formulação as contribuições da conservação de quantidade de movimento, oriundo da colisão entre moléculas, e das forças atuantes sobre as moléculas. Para um sistema de gases ideais, essas contribuições podem ser representadas da seguinte forma:

$$\nabla p_1 = -f_{12}x_1x_2(\vec{u}_1 - \vec{u}_2), \quad (3.25)$$

em que ∇p_1 é a pressão parcial exercida no sistema quando as moléculas da espécie 1 tentam se mover entre as moléculas da espécie 2 a uma velocidade relativa de $\vec{u}_1 - \vec{u}_2$, x_1 é a fração molar da espécie 1, e f_{12} pode ser definido como um coeficiente de arraste inverso, dado por $\mathcal{D}_{12} = P/f_{12}$. Alocando esse termo na equação (3.25), obtém-se a equação de Maxwell-Stefan para difusão em um sistema binário gasoso ideal, à temperatura e pressão constante.

$$\vec{d}_1 \equiv \left(\frac{1}{P}\right) \nabla p_1 = -\frac{x_1x_2(\vec{u}_1 - \vec{u}_2)}{\mathcal{D}_{12}}, \quad (3.26)$$

em que d_1 é a força motriz para a difusão e \mathcal{D}_{12} é chamado de coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan para 1-2. Considerando a pressão constante ao longo do caminho de difusão e a fase gasosa ideal, pode-se escrever a força motriz da equação (3.26) em termos da composição do sistema. Dessa maneira, tem-se uma forma simplificada da equação de Maxwell-Stefan.

$$\nabla x_i = -\frac{x_ix_j(\vec{u}_i - \vec{u}_j)}{\mathcal{D}_{ij}}. \quad (3.27)$$

Por meio dessa equação, nota-se que $\mathcal{D}_{12} = \mathcal{D}_{21}$, devido à restrição $\nabla x_1 + \nabla x_2 = 0$. A teoria de Maxwell-Stefan, quando aplicada à sistemas binários, resulta em equações bastante simples. Porém, sua complexidade aumenta à medida que se aumenta o número de componentes sob análise. Generalizando a Equação (3.27) para um sistema

com $n \geq 3$ componentes e escrevendo-a em função do fluxo difusivo, tem-se:

$$\vec{d}_i = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i \vec{J}_j - x_j \vec{J}_i)}{c_t \mathcal{D}_{ij}}. \quad (3.28)$$

Da mesma maneira que na lei de Fick generalizada, somente $n-1$ fluxos da Equação (3.28) são independentes. Reescrevendo a Equação (3.28) com essa restrição, obtém-se o seguinte rearranjo:

$$c_t \vec{d}_i = -B_{ii} \vec{J}_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} B_{ij} \vec{J}_j, \quad (3.29)$$

em que B_{ij} são coeficientes que dependem da composição do sistema e dos coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan, \mathcal{D}_{ij} . Isolando-se o termo \vec{J}_i e escrevendo a Equação (3.29) na forma matricial de dimensão $n-1$, tem-se:

$$\begin{pmatrix} \vec{J} \end{pmatrix} = -c_t [B]^{-1} (d). \quad (3.30)$$

Os elementos da matriz $[B]$ são dados por (TAYLOR; KRISHNA, 1993; WESSELINGH; KRISHNA, 1990):

$$B_{ii} = \frac{x_i}{\mathcal{D}_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^n \frac{x_k}{\mathcal{D}_{ik}}, \quad (3.31)$$

$$B_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{\mathcal{D}_{ij}} - \frac{1}{\mathcal{D}_{in}} \right), \quad (3.32)$$

onde x_i é a fração molar da espécie i , \mathcal{D}_{ij} são os coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan e n representa o último elemento.

Até o momento foram apresentadas as equações para sistemas ideais. A introdução da não idealidade modifica o termo d_i que, ao invés de ser causado pela pressão atuante sobre as moléculas, passa a ser escrito em função do potencial químico das espécies, a verdadeira força motriz para a difusão de massa. Uma vez que, em termos práticos, o potencial químico não é uma grandeza facilmente manipulável, é conveniente convertê-la para uma base mensurável; neste caso, a composição

do sistema. Dito isto, a Equação (3.30) assume a forma:

$$\left(\vec{J}\right) = -c_t [B]^{-1} [\Gamma] (\nabla x), \quad (3.33)$$

em que (∇x) representa o gradiente de composição das espécies químicas e $[\Gamma]$ é a matriz dos fatores termodinâmicos para sistemas multicomponentes, uma correção devido às não idealidades do sistema, definida conforme as Equações (3.34) e (3.35) para as fases líquida e vapor, respectivamente.

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j}, \quad (3.34)$$

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial x_j}, \quad (3.35)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker, γ_i é o coeficiente de atividade da espécie i e φ_i é o coeficiente de fugacidade da espécie i . Igualando o fluxo difusivo de Maxwell-Stefan (Equação (3.30)) com a lei de Fick generalizada, obtém-se a seguinte relação para a matriz dos coeficientes de difusão:

$$[D] = [B]^{-1} [\Gamma]. \quad (3.36)$$

A Equação (3.36) traz implícita a relação entre os coeficientes de difusão de Fick, $[D]$, e de Maxwell-Stefan, contidos na matriz $[B]$. Para um sistema considerado ideal, a matriz dos fatores termodinâmicos $[\Gamma]$ se reduz a uma matriz identidade, tornando, assim, válida a igualdade:

$$[D] = [B]^{-1}. \quad (3.37)$$

Neste trabalho, a mistura multicomponente é formada por espécies de mesma natureza química e, como mostrado por Padoin (2013), que aplicou a modelagem $\gamma - \varphi$ para esse mesmo sistema, os efeitos não ideais nesta mistura são desprezíveis. Por essa razão, a Equação (3.37) foi adotada para o cálculo dos coeficientes de difusão multicomponente.

O código ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) utiliza a base mássica como padrão para o cálculo dos fluxos. Dessa maneira, a matriz dos coeficientes de difusão deve ser convertida de base molar, $[D]$, até o momento considerada, para base mássica, $[D^0]$, seguindo a Equação

(3.38):

$$[D^0] = [B^{ou}] [Y] [x]^{-1} [D] [x] [Y]^{-1} [B^{uo}], \quad (3.38)$$

em que $[x]$ e $[Y]$ são as matrizes diagonais de fração molar e mássica, respectivamente, $[B^{ou}]$ e $[B^{uo}]$ são matrizes de conversão definidas pelas Equações (3.39) e (3.40), respectivamente:

$$[B_{ik}^{uo}] = \delta_{ik} - Y_i \left(\frac{x_k}{Y_k} - \frac{x_n}{Y_n} \right), \quad (3.39)$$

$$[B_{ik}^{ou}] = \delta_{ik} - Y_i \left(1 - \frac{Y_n x_k}{x_n Y_k} \right), \quad (3.40)$$

onde δ_{ik} é o delta de Kronecker e Y_i e x_i representam a fração mássica e molar da espécie química i , respectivamente. Dessa forma, a lei de Fick generalizada, em base mássica, assume a seguinte forma:

$$\left(\vec{j} \right) = -\rho_t [D^0] (\nabla Y), \quad (3.41)$$

sendo ρ_t a massa específica da mistura, $[D^0]$ representa a matriz dos coeficientes de difusão de Fick em base mássica e (∇Y) é o vetor de frações mássicas.

Convém salientar algumas características dos coeficientes de difusão de Fick e de Maxwell-Stefan. Para gases ideais e misturas líquidas diluídas, os coeficientes \mathcal{D}_{ij} assumem somente valores positivos ou iguais a zero, $\mathcal{D}_{ij} \geq 0$. Em misturas líquidas não ideais, os coeficientes \mathcal{D}_{ij} apresentam forte dependência com a composição. Ao contrário dos coeficientes de Fick, os coeficientes \mathcal{D}_{ij} são independentes da referência adotada, molar ou mássica. Outra característica importante dos coeficientes \mathcal{D}_{ij} , obtida da teoria cinética dos gases, é a simetria existente entre os pares $\mathcal{D}_{ij} = \mathcal{D}_{ji}$. Por fim, \mathcal{D}_{ii} não é definido e não possui significado físico. Porém, o coeficiente D_{ii} fickiano representa uma proporcionalidade entre a força motriz e o fluxo difusivo para o i -ésimo componente. Para uma mistura multicomponente, existem $n(n-2)/2$ coeficientes de Maxwell-Stefan e $(n-1)^2$ coeficientes de Fick (TAYLOR; KRISHNA, 1993).

Os coeficientes de difusão multicomponente de Fick não-diagonais D_{ij} ($i \neq j$) representam os efeitos de interação molecular característicos de sistemas multicomponentes, conhecidos como efeitos de difusão cruzada. São esses: *difusão osmótica*, *barreira de difusão* e *difusão reversa*. Como já apresentado, o fluxo de uma espécie, em

uma mistura multicomponente, depende do gradiente de composição de $n - 1$ espécies. Neste caso, se o gradiente de composição da espécie 1 for zero, o fluxo da espécie 1 somente será zero se os coeficientes D_{ij} para $j \neq i$ forem zero. Portanto, mesmo se o gradiente de uma espécie for desprezível, o fluxo da mesma pode existir. Esse fenômeno foi definido por Toor (1957) como *difusão osmótica*. Há, também, a possibilidade de uma espécie não difundir caso os gradientes sejam de mesma magnitude e de sinais opostos. Neste caso, existe força motriz, ∇x , porém o fluxo é nulo. Essa condição é chamada de *barreira de difusão*. Uma terceira situação ocorre quando uma espécie difunde no sentido contrário ao indicado pela força motriz. Isso pode ocorrer quando moléculas estão se difundindo na direção contrária à dessa espécie, promovendo o arraste da mesma. Esse comportamento é chamado de *difusão reversa* (TAYLOR; KRISHNA, 1993).

A Figura 3.6 ilustra os efeitos difusivos para um sistema binário e um sistema ternário hipotético, e mostra o fluxo J_1 em função do gradiente de difusão. Nota-se que para o caso binário a curva passa pela origem, evidenciando que, quando o gradiente ∇x_1 é zero, o fluxo também é nulo. Para o caso ternário, a curva é deslocada em relação à origem para cima ou para baixo, dependendo do sinal e da magnitude do termo $D_{12}\nabla x_2$. O diagrama ilustra claramente a região de *difusão reversa*, delimitada pelos pontos da *difusão osmótica* e da *barreira de difusão*. A região em que ocorre a chamada difusão normal, no caso ternário, também é influenciada pelos gradientes de composição dos outros componentes.

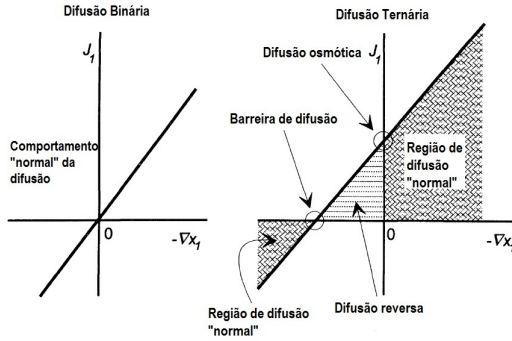
3.3.3 Modelo de Difusividade Efetiva

A grande complexidade no uso da teoria de Maxwell-Stefan e da lei de Fick generalizada levou à investigação de formas mais simplificadas para o cálculo dos fluxos em mistura multicomponente, como a utilização de difusividades efetivas. O fluxo, neste caso, semelhante à primeira lei de Fick, depende somente do gradiente de concentração da própria espécie, sendo escrito, para uma espécie i genérica, como:

$$\vec{J}_i = -c_t D_i^{ef} \nabla x_i \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (3.42)$$

sendo c_t a concentração molar da mistura, D_i^{ef} o coeficiente de difusão efetivo da espécie i e representa a difusão de i na mistura. O coeficiente de difusão efetivo reúne em um único coeficiente as interações entre a espécie i e todos os outros constituintes da mistura. Kubota, Yama-

Figura 3.6 – Interações difusivas para (a) um caso binário e (b) um caso ternário. O fluxo é apresentado como função do gradiente de composição.



Fonte: Adaptado de Taylor e Krishna (1993).

naka e Lana (1969) ajustaram uma equação para a difusividade efetiva empregando as equações de Maxwell-Stefan (TAYLOR; KRISHNA, 1993):

$$\frac{1}{D_i^{ef}} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \left(1 - \frac{x_i N_j}{x_j N_i} \right), \quad (3.43)$$

em que x_i é a fração molar da espécie i , D_{ij} representa o coeficiente de Maxwell-Stefan para o par i - j e N_i é o fluxo molar para a espécie i . A Equação (3.43) é útil para casos em que a razão entre os fluxos molares (N_j/N_i) é conhecida e constante ao longo do caminho de difusão. Uma simplificação para a Equação (3.43) é considerar que as espécies estão se difundindo através de um gás estagnado, de modo que o fluxo N_j seja nulo:

$$D_i^{ef} = \left[(1 - x_i) \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \right]. \quad (3.44)$$

Apesar de sua limitação, a Equação (3.44) é muito empregada para estimar D_i^{ef} em situações onde não há um componente com fluxo negligenciável (TAYLOR; KRISHNA, 1993) e, segundo Sazhin et al. (2011a), essa aproximação estima a magnitude correta do coeficiente

de difusão, mesmo para casos em que não há um componente estagnado. Além disso, o modelo de difusividade efetiva aqui descrito foi aplicado recentemente no estudo de extração líquido-líquido em micro-escala (CHASANIS; BRASS; KENIG, 2010). A difusividade efetiva, geralmente, não apresenta o significado físico de um coeficiente de difusão e muda com os gradientes de concentração, adquirindo valor zero quando atinge a barreira de difusão, valor negativo na região de difusão reversa e valor infinito no ponto onde ocorre a difusão osmótica. Deve-se tomar cuidado com analogias entre esses coeficientes e os coeficientes binários, as quais são válidas somente quando $D_i^{ef} > 0$ e não apresenta forte dependência com a composição (TAYLOR; KRISHNA, 1993).

Na utilização do modelo de difusividade efetiva deve-se atentar para a limitação de que, em casos multicomponentes onde a difusão exerce papel fundamental, os efeitos da difusão reversa, difusão osmótica e barreira de difusão não serão representados, visto que os coeficientes de difusão cruzada, que se encontram fora da diagonal principal, não serão representados. Apesar desta limitação, o modelo de difusividade efetiva, para prever a transferência de massa difusiva em mistura multicomponente, tem sido empregado na literatura recente (EBRAHIMIAN; HABCHI, 2011; SAZHIN et al., 2011a; ZHANG; ZHANG; ZHANG, 2012; HOTEIT, 2013).

3.3.4 Transferência de Massa Interfacial

O fluxo total mássico para um sistema multicomponente é calculado por meio da Equação (3.45), a qual considera duas contribuições: a do fluxo difusivo e do fluxo convectivo:

$$(n) = -\rho_t [D^0] \nabla Y + (Y) n_t, \quad (3.45)$$

em que (n) representa o fluxo mássico das espécies e a parcela $(Y) n_t$ é a contribuição convectiva do escoamento.

A fim de se calcular os fluxos entre fases, um modelo geométrico para o contorno das fases deve ser especificado. Existem dois modelos para esse fim: o modelo do filme, empregado para casos estacionários, e o modelo de penetração, para casos transientes. Neste caso em particular, o modelo do filme foi adotado devido à transferência ser estacionária. No modelo do filme, toda a resistência à transferência de massa ocorre em um filme adjacente à interface e a transferência neste filme é puramente difusiva. A transferência de massa ocorre essencialmente na direção normal à interface e, desta forma, os fluxos paralelos

à superfície são negligenciáveis quando comparados aos fluxos normais à interface. Porém, fora deste filme, no seio da fase, os efeitos turbulentos são expressivos de modo que os gradientes de composição tornam-se nulos (ALOPAEUS, 2001). Com isso, a Equação (3.45), desprezando-se o termo convectivo, é expressa da seguinte forma:

$$(n) = -\rho_t [D^0] \nabla Y. \quad (3.46)$$

Para um sistema composto por duas fases, os fluxos de cada espécie química, bem como, o fluxo total, devem ser iguais nos filmes adjacentes para ambas as fases, de modo que não haja acúmulo nessa região. Uma simplificação bastante conveniente permitida por esta teoria é considerar a transferência de massa normal à interface, desprezando-se qualquer fluxo em paralelo com o filme. Com isso, o fluxo através do filme é expresso em função de uma nova grandeza, o coeficiente de transferência de massa, k_m . Considerando que a resistência à transferência de massa encontra-se no lado do filme gasoso, pode-se escrever o fluxo mássico para uma mistura multicomponente de acordo com a Equação (3.47):

$$\left(\vec{j}\right) = -\rho_t [k_m] (Y_I - Y_b), \quad (3.47)$$

em que $[k_m]$ é a matriz dos coeficientes convectivos de transferência de massa e Y_I e Y_b são as frações mássicas na interface e no seio da fase vapor, respectivamente. A introdução do coeficiente convectivo de transferência de massa na Equação (3.47) é de grande vantagem, no sentido de simplificar os cálculos, por considerar apenas a diferença entre a composição das espécies e não o seu gradiente. A matriz $[k_m]$ é definida como:

$$[k_m] = \frac{[D^0]}{\ell}, \quad (3.48)$$

sendo $[D^0]$ a matriz dos coeficientes de difusão em base mássica e ℓ a espessura do filme. A espessura do filme geralmente não é conhecida necessitando o uso de correlações baseadas em números adimensionais para estimar os componentes da matriz $[k_m]$.

Da forma como foi apresentada na Equação (3.47), a matriz $[k_m]$ representa os coeficientes convectivos de transferência de massa para baixas taxas. Porém, durante o processo de transferência de massa interfacial, os perfis de composição são distorcidos pela influência de fluxos finitos (TAYLOR; KRISHNA, 1993). Assim, a grandeza k_m neces-

sita ser corrigida para contabilizar esse efeito, originando o coeficiente k_m^\bullet , definido da seguinte forma matricial:

$$[k_m^\bullet] = [k_m] [\Xi_I], \quad (3.49)$$

em que $[\Xi_I]$ é a matriz de fatores de correção para contabilizar, considerando como referência a interface, o efeito dos altos fluxos no coeficiente k_m . Escrevendo a Equação (3.47) com a presença dos coeficientes convectivos de transferência de massa corrigidos, tem-se:

$$\left(\vec{j}\right) = -\rho_t [k_m] [\Xi_I] (Y_I - Y_b). \quad (3.50)$$

A matriz de correção para altos fluxos, para a teoria do filme, é dada por (TAYLOR; KRISHNA, 1993; ALOPAEUS; AITTAMAA; NORDÉN, 1999; ALOPAEUS, 2001):

$$[\Xi_I] = [\psi] (\exp [\psi] - [I])^{-1}, \quad (3.51)$$

onde $[\psi]$ é a matriz dos fatores de transferência de massa e $[I]$ é a matriz identidade.

A fim de simplificar os cálculos matriciais, o modelo do filme é utilizado juntamente com a *Toeria Linearizada* desenvolvida por Toor (1964) e por Stewart e Prober (1964) (TAYLOR; KRISHNA, 1993). Este método considera que a matriz dos coeficientes de difusão é constante ao longo do caminho de difusão molecular, podendo-se utilizar uma matriz média de coeficientes de difusão, $[\overline{D^0}]$, avaliada em torno de uma composição média na região do filme. Se $[\overline{D^0}]$ é constante, então $[k_m]$ torna-se $[\overline{k_m}]$. Com isso, para o modelo do filme linearizado, a matriz dos fatores de transferência de massa é dada por (ALOPAEUS; AITTAMAA; NORDÉN, 1999; ALOPAEUS, 2001):

$$[\psi] = \frac{n_t}{\rho_t} [\overline{k_m}]^{-1}, \quad (3.52)$$

em que $[\psi]$ é a matriz dos fatores de transferência de massa linearizada, n_t é o fluxo total de massa, ρ_t é a massa específica da mistura e $[\overline{k_m}]$ é a matriz dos coeficientes convectivos de transferência de massa médios para baixos fluxos. A matriz de correção para altos fluxos (Equação (3.51)) pode ser simplificada usando-se uma expansão em série de potências, a fim de se evitar os cálculos de matrizes exponenciais (ALOPAEUS; AITTAMAA; NORDÉN, 1999; ALOPAEUS, 2001).

A expansão em série é aproximada por meio de uma linearização em torno da origem, resultando na seguinte equação final para o cálculo de $[\Xi]$:

$$[\Xi] = [I] - a [\psi], \quad (3.53)$$

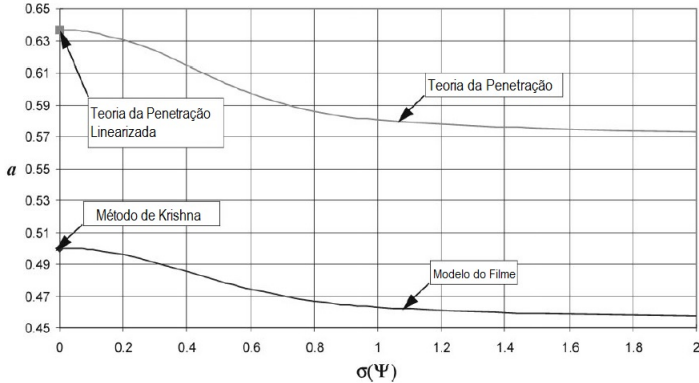
em que a é chamado de parâmetro de linearização, $[I]$ é a matriz identidade e $[\psi]$ a matriz dos fatores de transferência de massa linearizada. Finalmente, a matriz dos coeficientes convectivos de transferência de massa para altos fluxos corrigida é dada por (ALOPAEUS; AITTAMAA; NORDÉN, 1999):

$$[\overline{k_m}] [\Xi_I] = [\overline{k_m}] - a \frac{n_t}{\rho_t} [I] \quad (3.54)$$

A Equação (3.54) é válida tanto para a teoria do filme quanto para a teoria da penetração, de acordo com o valor empregado para o parâmetro a . O parâmetro de linearização pode ser estimado para sistemas em que o fluxo total n_t é conhecido e para sistemas em que não é conhecido. No presente trabalho, o fluxo total não é conhecido *a priori*. Neste caso, Alopaeus, Aittamaa e Nordén (1999) descrevem um método estatístico para estimar esse parâmetro. A Figura 3.7 mostra a otimização desse parâmetro em função dos desvios sofridos pelos fatores de transferência de massa ψ . Pode-se notar que, para a teoria do filme, os valores de a variam entre 0,5 e 0,46, para maiores desvios de ψ . Para a teoria da penetração, a fica entre 0,637, para desvio zero, e 0,58 para o maior desvio de ψ . Se $a = 0$, então a correção para altos fluxos é ignorada. Para casos em que não se tem nenhuma informação sobre o fluxo total, Alopaeus, Aittamaa e Nordén (1999) recomendam usar $a = 0,48$ e 0,61 para o modelo do filme e da penetração, respectivamente.

Neste momento, já se tem todas as ferramentas para o cálculo dos fluxos interfaciais em uma mistura multicomponente. Basta agora saber como obter os coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan, \mathcal{D}_{ij} , os quais serão utilizados para o cálculo da matriz $[B]$, e posteriormente, por meio dessa, será obtida a matriz $[D]$ através da Equação (3.37); e quais correlações empíricas serão utilizadas para o cálculo dos coeficientes de difusão diluídos e dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor. Esses dois tópicos serão apresentados a seguir.

Figura 3.7 – Valor ótimo para o parâmetro a em função do desvio padrão do fator de transferência de massa para o modelo do filme e para a teoria da penetração.



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

3.3.5 Cálculo dos Coeficientes de Difusão de Maxwell-Stefan

A fim de se calcular os fluxos difusivos em um modelo de transferência de massa multicomponente, os coeficientes de difusão multicomponente \mathcal{D}_{ij} devem ser calculados. Não há uma maneira de se estimar de forma direta estes coeficientes, como ocorre com os coeficientes de Fick, mas por meio de modelos preditivos, permitindo a separação entre os efeitos termodinâmicos e as interações moleculares binárias. Os métodos existentes calculam \mathcal{D}_{ij} em misturas concentradas a partir dos valores desses coeficientes em diluição infinita (LIU; VLUGT; BARDOW, 2011). A correlação mais comumente recomendada para se estimar os coeficientes \mathcal{D}_{ij} em misturas multicomponente não diluídas (BARDOW et al., 2009) é a correlação de Vignes generalizada proposta por Wesselingh e Krishna (1990) (LEAHY-DIOS; FIROOZABADI, 2007):

$$\mathcal{D}_{ij} = (D_{ij}^{\infty})^{x_i} (D_{ij}^{\infty})^{x_j} (D_{ij}^{\infty})^{x_k}, \quad (3.55)$$

em que os termos $(D_{ij}^{\infty})^{x_i}$ e $(D_{ij}^{\infty})^{x_j}$ descrevem a interação entre os componentes i e j quando infinitamente diluídos em i e em j , respectivamente. Esses termos são facilmente estimados, seja por simulação ou por equações empíricas. O termo $(D_{ij}^{\infty})^{x_k}$ descreve a interação entre os componentes i e j infinitamente diluídos em um terceiro componente

k. Esse termo é difícil de ser estimado experimentalmente e alguns modelos preditivos estão disponíveis na literatura, como o modelo de Wesselingh e Krishna (WK) (WESSELINGH; KRISHNA, 1990), Kooijman e Taylor (KT) (KOOIJMAN; TAYLOR, 1991), Krishna e van Baten (VKB) (KRISHNA; BATEN, 2005) e Rehfeldt e Stichlmair (REHFELDT; STICHLMAIR, 2007).

Liu, Vlug e Bardow (2011) testaram a precisão desses modelos em uma mistura composta por hidrocarbonetos contendo n-hexano, ciclo-hexano e tolueno e verificaram que o modelo de Kooijman e Taylor (KT) se ajustou melhor à mistura testada. O modelo WK foi o que pior se ajustou aos dados e o modelo VKB apresentou inconsistência quando x_i e x_j se aproximam de zero simultaneamente. O modelo de Kooijman e Taylor é apresentado na Equação (3.56):

$$(D_{ij}^{\infty})^{x_k} = (D_{ik}^{\infty} D_{jk}^{\infty})^{1/2}, \quad (3.56)$$

em que D_{ik}^{∞} e D_{jk}^{∞} são os coeficientes a diluição infinita. Substituindo o termo $(D_{ij}^{\infty})^{x_k}$ pelo modelo KT na Equação (3.55), obtém-se a correlação de Vignes generalizada:

$$\mathcal{D}_{ij} = (D_{ij}^{\infty})^{x_j} (D_{ji}^{\infty})^{x_i} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i, j}}^n (D_{ik}^{\infty} D_{jk}^{\infty})^{x_k/2}. \quad (3.57)$$

Uma correlação para o cálculo dos coeficientes de difusão a diluição infinita foi proposta por Leahy-Dios e Firrozabadi (2007), aplicável para misturas gasosas e líquidas, apolares e fracamente polares. A correlação tem precisão em torno de 11,5 % em sistemas gasosos, sendo a que fornece o melhor ajuste quando comparada com outras correlações existentes. A Equação (3.58) representa a correlação para estimar os coeficientes de difusão a diluição infinita (LEAHY-DIOS; FIROOZABADI, 2007). Neste caso, o subscrito 1 indica o componente que se encontra concentrado e o subscrito 2 indica o componente a diluição infinita.

$$\frac{c_t D_{21}^{\infty}}{(c_t D)^o} = A_0 \left(\frac{T_{r,1} P_{r,2}}{T_{r,2} P_{r,1}} \right)^{A_1} \left(\frac{\mu}{\mu^0} \right)^{[A_2(\omega_1, \omega_2) + A_3(P_r, T_r)]}, \quad (3.58)$$

em que c_t é a concentração molar total, D_{21}^{∞} é o coeficiente de difusão a diluição infinita, D^o refere-se ao coeficiente de difusão em concentrações finitas, μ é a viscosidade dinâmica, μ^0 é a viscosidade dinâmica diluída,

T_r e P_r são a temperatura e pressão reduzidas, respectivamente, e ω é o fator acêntrico.

As expressões para os parâmetros A_n são dadas por:

$$A_0 = e^{a_1}, \quad (3.59)$$

$$A_1 = 10a_2, \quad (3.60)$$

$$A_2 = a_3 (1 + 10w_1 - w_2 + 10w_1w_2), \quad (3.61)$$

$$A_3 = a_4 (P_{r,1}^{3a_5} - P_{r,2}^{a_5} + 6T_{r,2}^{10a_6}) + a_7 T_{r,2}^{-a_6} + a_2 \left(\frac{T_{r,1} P_{r,2}}{T_{r,2} P_{r,1}} \right), \quad (3.62)$$

em que $a_1 = -0,0472$, $a_2 = 0,0103$, $a_3 = -0,0147$, $a_4 = -0,0053$, $a_5 = -0,3370$, $a_6 = -0,1852$, $a_7 = -0,1914$, ω é o fator acêntrico, T_r e P_r são a temperatura e pressão reduzidas, respectivamente. O coeficiente de difusão em concentrações finitas D^o foi estimado por meio de correlações empíricas, apresentadas no item 3.5.1.

A viscosidade diluída μ^0 , presente na Equação (3.58), é calculada através da correlação de Stiel e Thodos (STIEL; THODOS, 1961), a qual melhor se ajusta a misturas apolares (LEAHY-DIOS; FIROOZABADI, 2007).

$$\mu_i^0 \xi_i = 34.10^{-8} (T_{r,i})^{0,94} \quad T_{r,i} < 1,5, \quad (3.63)$$

$$\mu_i^0 \xi_i = 17,78.10^{-8} (4,58T_{r,i} - 1,67)^{5/8} \quad T_{r,i} > 1,5, \quad (3.64)$$

em que $T_{r,i}$ é a temperatura reduzida da espécie i e o termo ξ_i é dado por:

$$\xi_i = \frac{T_{c,i}^{1/6}}{M_i^{1/2} (0,987.10^{-5} P_{c,i})^{2/3}}, \quad (3.65)$$

sendo T_c a temperatura crítica, P_c a pressão crítica e M representa a massa molar. Com isso, considera-se que a viscosidade gasosa diluída da mistura é uma média ponderada das viscosidades diluídas individuais, resultando na Equação (3.66):

$$\mu^0 = \frac{\mu_i^0 M_i^{1/2} + \mu_j^0 M_j^{1/2}}{M_i^{1/2} + M_j^{1/2}}. \quad (3.66)$$

O uso de uma metodologia apropriada para o cálculo dos coe-

ficientes de difusão é extremamente importante, pois os mesmos serão utilizados para a obtenção do número de Schmidt e dos coeficientes convectivos de transferência de massa.

3.4 CORRELAÇÕES PARA O CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO EM CONCENTRAÇÕES FINITAS E COEFICIENTES CONVECTIVOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CALOR

3.4.1 Correlações para o cálculo dos coeficientes de difusão

A obtenção dos coeficientes de difusão em concentrações finitas, D^o , presentes na correlação proposta por Leahy-Dios e Firoozabadi (2007), é realizada por meio de dados experimentais ou por correlações empíricas. Existem várias correlações na literatura para este fim e a escolha destas deve ser feita de acordo com a sua faixa de aplicabilidade, com as condições do sistema sob análise, como temperatura e pressão, e com a disponibilidade de parâmetros. De maneira geral, misturas binárias à baixas pressões apresentam o coeficiente de difusão inversamente proporcional à pressão, com fraca dependência em relação a composição, sendo diretamente proporcionais à temperatura (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002). Marrero e Mason (1972) indicaram que a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura é da forma T^a , sendo $1,5 \leq a \leq 2,0$ (ESLAMLOUEYAN; KHADEMI, 2010).

Neste trabalho serão estudadas a equação teórica de Chapman-Enskog¹ e as correlações de Gilliland (1934), Fuller, Schettler e Giddings (1966), Huang et al. (1972) e Slattery e Bird (1958), todas válidas para difusão binária em sistemas gasosos e a baixas pressões. A escolha dessas correlações baseou-se na disponibilidade e tipos de parâmetros à elas relacionados, a fim de se estabelecer uma comparação entre as correlações de maior e menor complexidade, em relação à precisão e a facilidade de implementação. Da forma como estão apresentadas as correlações, o coeficiente de difusão resultante possui unidade em $m^2 \cdot s^{-1}$, a pressão é dada em Pa, a temperatura em K, a massa molar em $kg \cdot kmol^{-1}$, o termo σ está em Å e o volume molar em $cm^3 \cdot mol^{-1}$.

¹Detalhes acerca desta equação podem ser encontrados em Bird, Stewart e Lightfoot (2002).

3.4.1.1 Equação Teórica de Chapman-Enskog

A equação de Chapman-Enskog é baseada na teoria cinética dos gases, tendo, portanto, sua aplicabilidade restrita a sistemas gasosos. Relaciona a difusão com as forças intermoleculares atuantes na mistura, sendo escrita da seguinte forma:

$$D_{ij} = 0,0186 \frac{T^{3/2}}{P\sigma_{ij}^2\Omega_D} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}, \quad (3.67)$$

onde P é a pressão, T é a temperatura, M é a massa molar e σ_{ij} é o comprimento característico da força intermolecular. A integral de colisão, Ω_D , é função da temperatura adimensional k_bT/ϵ_{ij} , sendo ϵ a energia característica de Lennard-Jones e k_b a constante de Boltzmann, e pode ser estimada pela relação de Neufield et al. (1972) (apud Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)):

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(T^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)}, \quad (3.68)$$

onde $T^* = k_bT/\epsilon_{ij}$ e as constantes são $A = 1,06036$, $B = 0,15610$, $C = 0,19300$, $D = 0,47635$, $E = 1,03587$, $F = 1,52996$, $G = 1,76474$, $H = 3,89411$. Os parâmetros de Lennard-Jones (σ_{ij} e ϵ_{ij}) podem ser determinados de maneira bastante precisa diretamente de dados experimentais de D_{ij} . Porém, os dados disponíveis por meio desse método são bastante restritos e escassos. Neste caso, σ_{ij} e ϵ_{ij} são estimados a partir dos valores individuais de σ_i e ϵ_i :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad (3.69)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i\epsilon_j)^{1/2}. \quad (3.70)$$

Valores de σ_i e ϵ_i estão disponíveis na literatura (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002), porém para um número limitado de compostos. Na ausência de valores experimentais, σ_i e ϵ_i podem ser estimados a partir das propriedades do fluido no ponto crítico ou no ponto de ebulição em condições normais, como mostram as Equações (3.71) e (3.72):

$$\frac{\epsilon}{k_b} = 0,77T_c \quad \sigma = 0,841V_c^{1/3}, \quad (3.71)$$

$$\frac{\epsilon}{k_b} = 1,15T_b \quad \sigma = 1,166V_b^{1/3}, \quad (3.72)$$

em que T_c é a temperatura crítica, V_c é o volume crítico, T_b representa a temperatura de ebulição e V_b é o volume molar no ponto de ebulição.

A precisão da equação de Chapman-Enskog depende diretamente da acurácia dos parâmetros de Lennard-Jones. A necessidade de estimar esses parâmetros por meio de correlações resulta em maiores desvios na predição dos coeficientes de difusão. Essa é a maior desvantagem das correlações que utilizam parâmetros relacionados às forças intermoleculares. O uso das regras combinadas (Equações (3.69) e (3.70)) resultam em desvios de 6 % se σ e ϵ são obtidos de dados de viscosidade. A utilização das relações das Equações (3.71) e (3.72) para estimar σ e ϵ resulta em erros de até 10 % no valor de D_{ij} (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002). Os parâmetros de Lennard-Jones σ e ϵ para os componentes da mistura utilizada nesta investigação científica encontram-se disponíveis na literatura e são apresentados na Tabela A.2 do Anexo A.

3.4.1.2 Correlação de Gilliland

A correlação de Gilliland, desenvolvida em 1934, é simples e válida somente para sistemas gasosos, sendo representada pela Equação (3.73):

$$D_{ij} = 0,043 \frac{T^{3/2}}{P \left(V_i^{1/3} + V_j^{1/3} \right)^2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}, \quad (3.73)$$

onde T é a temperatura, P é a pressão, V_i é o volume molar da espécie i no ponto de ebulição em condições normais e M_i é a massa molar da espécie i . O volume molar no ponto de ebulição é obtido experimentalmente e encontra-se disponível na literatura para um vasto número de espécies (VERBRUGGEN; HERMENS; TOLLS, 2000). Os valores utilizados para este parâmetro são apresentados na Tabela A.2 do Anexo A. Esta correlação foi originalmente desenvolvida a partir de dados experimentais da difusão de compostos orgânicos no ar à pressão de 1 atm e temperaturas variando de 25,9 °C a 341 °C (GILLILAND, 1934).

3.4.1.3 Correlação de Fuller-Schetteler-Giddings

Fuller, Schetteler e Giddings (1966) desenvolveram uma correlação para estimar os coeficientes de difusão em fase gasosa. Constitui-se de uma equação simples e de ampla aplicabilidade por depender de parâmetros facilmente calculáveis, baseando-se no modelo de esfera rígida de Stefan-Maxwell e no princípio de adição de volumes atômicos (FULLER; SCHETTLER; GIDDINGS, 1966). Sua correlação elimina a dependência com a integral de colisão, limitação presente na equação de Chapman-Enskog que, apesar de não gerar erros, acaba restringindo sua aplicação devido a esses dados serem escassos na literatura. A correlação de Fuller-Schetteler-Giddings é dada por:

$$D_{ij} = 0,01 \frac{T^{1,75}}{P \left(\sum v_i^{1/3} + \sum v_j^{1/3} \right)^2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}, \quad (3.74)$$

em que T é a temperatura, P é a pressão, M representa a massa molar e $\sum v_i$ é o volume atômico de difusão, obtido pela soma do volume de cada átomo que compõe a molécula. Esses valores estão disponíveis na Tabela A.2 do Anexo A.

Fuller, Schetteler e Giddings (1966) atribuem como principal vantagem da sua correlação a simplicidade de seu uso. Os autores compararam os valores dos coeficientes binários calculados por meio de sua correlação com dados experimentais e verificaram um desvio médio de 4,3 %, sendo este desvio menor que o desvio gerado pelas correlações de Gilliland, Wilke-Lee, Slattery-Bird, Andrusow, Hirschfelder-Bird-Spotz, Ohen-Othmer e Arnold (FULLER; SCHETTLER; GIDDINGS, 1966). Resultado semelhante foi verificado por Es-lamloueyan e Khademi (2010) e Huang et al. (1972).

3.4.1.4 Correlação de Huang et al. (1972)

Huang et al. (1972) investigaram os efeitos da pressão e temperatura na difusão gasosa. A partir de dados experimentais obtidos por cromatografia, a seguinte correlação foi desenvolvida:

$$D_{ij} = 5,06 \frac{T^{1,75}}{P^{1,286} \left(V_i^{1/3} + V_j^{1/3} \right)^2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}, \quad (3.75)$$

em que T é a temperatura, P é a pressão, M é a massa molar e V é o volume molar na temperatura de ebulição em condições normais, o mesmo parâmetro utilizado por Gilliland (1934). Essa correlação apresenta maior dependência com a pressão que as demais, pois esse parâmetro possui potência maior que 1. Os autores compararam sua correlação com outras correlações empíricas e verificaram que Fuller-Schetter-Giddings é a correlação mais precisa dentre as testadas, apresentando desvio de 3,40 %, enquanto que sua correlação resultou em desvios de 3,51 %.

3.4.1.5 Correlação de Slattery-Bird

Slattery e Bird (1958) formularam uma correlação que combinou a teoria cinética dos gases e a lei dos estados correspondentes resultando na seguinte equação para pares apolares, exceto sistemas com hélio e hidrogênio:

$$D_{ij} = 2,745 \cdot 10^{-8} \frac{T^{1,823} (P_{ci} P_{cj})^{1/3} (T_{ci} T_{cj})^{5/12}}{P (\sqrt{T_{ci} T_{cj}})^{1,823} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{-1/2}}, \quad (3.76)$$

em que T é a temperatura, T_c é a temperatura crítica, P e P_c são a pressão do sistema e a pressão crítica, respectivamente, dados em *atm*, e M é a massa molar. A correlação de Slattery e Bird (1958) depende de um número menor de parâmetros, basicamente da pressão e da temperatura, sendo essa a sua principal vantagem em relação às outras correlações existentes (SLATTERY; BIRD, 1958). O desvio médio gerado pela Equação (3.76) em relação a dados experimentais é de 6 a 8 %. No entanto, se os componentes gasosos são apolares e se os parâmetros de Lennard-Jones são conhecidos, a equação teórica de Chapman-Enskog estima os coeficientes com melhor precisão (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002).

3.4.2 Correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor

As correlações para o cálculo do coeficiente convectivo de transferência de massa em sistemas binários assumem a forma genérica (ALO-

PAEUS; NORDÉN, 1999):

$$Sh = a \cdot Sc^d, \quad (3.77)$$

em que Sh é o número adimensional de Sherwood, a é um escalar que depende, principalmente, do número de Reynolds, d é um número real entre 0,25 - 0,66 e Sc é o número de Schmidt. O número de Schmidt é uma grandeza adimensional definida como a razão entre a difusividade de quantidade de movimento e a difusividade de massa. Fisicamente, o número de Schmidt relaciona a espessura da camada hidrodinâmica com a espessura do filme de transferência de massa (WELTY et al., 2007):

$$Sc = \frac{\nu}{D}, \quad (3.78)$$

em que ν é a viscosidade cinemática definida pela razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica μ/ρ e D representa o coeficiente de difusão mássico. Originalmente não existem correlações para o coeficiente convectivo de transferência de massa em misturas multicomponente (TAYLOR; KRISHNA, 1993). Devido a isso, as correlações da forma apresentada na Equação (3.77) são generalizadas substituindo os números adimensionais pela correspondente forma matricial (ALOPAEUS; NORDÉN, 1999):

$$[Sh] = a \cdot [Sc]^d, \quad (3.79)$$

onde a continua sendo um escalar e d um número real, porém, agora, os números adimensionais de Sherwood e Schmidt passam a ser matrizes. Dessa forma, a matriz $[Sc]$ será expressa em função da matriz dos coeficientes de difusão de Fick $[D^0]$ (obtidos pelo emprego da Equação (3.38) em base mássica, calculada a partir dos coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan (D_{ij}):

$$[Sc] = \nu [D^0]^{-1}, \quad (3.80)$$

sendo $[D^0]^{-1}$ a matriz inversa dos coeficientes de difusão de Fick. Convém ressaltar que para um caso binário a obtenção do número de Schmidt é realizada aplicando-se a Equação (3.78), onde não há distinção entre o coeficiente D em base mássica e molar.

A generalização dessas correlações eleva a complexidade em determinar os coeficientes convectivos de transferência de massa por envolver cálculos matriciais com potências fracionárias. Um procedimento simplificado para realizar essas operações foi proposto por Alopaeus

e Nordén (1999) e consiste em igualar uma matriz A elevada a uma potência fracionária, d , a uma matriz C , em que C é a matriz desejada, como mostrado na Equação (3.81). Os elementos da matriz C são aproximados de acordo com as Equações (3.82) e (3.83) (ALOPAEUS; NORDÉN, 1999):

$$[C] = [A]^d, \quad (3.81)$$

$$C_{ii} = A_{ii}^d, \quad (3.82)$$

$$C_{ij} = A_{ij} \frac{A_{ii}^d - A_{jj}^d}{A_{ii} - A_{jj}}. \quad (3.83)$$

Neste momento, torna-se interessante explorar a parcela a da Equação (3.77). Como já mencionado, essa parcela depende principalmente do número de Reynolds. Expandindo a Equação (3.79) de acordo com o formato da correlação de Sherwood para corpos esféricos, comumente encontrado na literatura, e incluindo a expressão para a parcela a , tem-se (RANZ; MARSHALL, 1952a):

$$[Sh] = 2 + b_1 Re^n [Sc]^d, \quad (3.84)$$

em que b_1 é um parâmetro ajustado experimentalmente e depende das condições do sistema, Re é o número adimensional de Reynolds, obtido por meio da Equação (3.14), e n é um número real.

Empregando a matriz do número de Sherwood na Equação (3.48), o cálculo do coeficiente convectivo de transferência de massa, em base mássica, é realizado de acordo com a Equação (3.85):

$$[k_m] = \frac{[Sh] [D^0]}{d_p}, \quad (3.85)$$

em que k_m é o coeficiente convectivo de transferência de massa, D^0 representa os coeficientes de difusão em base mássica e d_p é o diâmetro de gota. A Equação (3.85) foi empregada para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa na mistura multicomponente.

As correlações para o coeficiente convectivo de transferência de calor, h , são formuladas a partir do número adimensional de Nusselt para corpos esféricos, Nu (RANZ; MARSHALL, 1952a):

$$Nu = 2 + b_2 Re^n Pr^d, \quad (3.86)$$

em que b_2 , assim como na correlação de Sherwood, é um parâmetro

ajustado experimentalmente, n e p são números reais, geralmente iguais aos presentes na correlação de Sherwood, e Pr é o número adimensional de Prandtl. O número de Prandtl é definido como a razão entre a difusividade de quantidade de movimento e a difusividade térmica, sendo uma medida da eficiência destas transferências nas camadas limites hidrodinâmica e térmica (WELTY et al., 2007):

$$Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda}, \quad (3.87)$$

sendo C_p o calor específico, μ a viscosidade dinâmica e λ a condutividade térmica. O coeficiente convectivo de transferência de calor é expresso em função do número de Nusselt como mostra a Equação (3.88):

$$h = \frac{Nu \lambda}{d_p}, \quad (3.88)$$

em que h é o coeficiente convectivo de transferência de calor e d_p é o diâmetro de gota.

Como explicado anteriormente, as correlações para o cálculo do coeficiente convectivo de transferência de massa multicomponente envolvem diversos cálculos matriciais, como multiplicação e inversão de matrizes, e resolução de matrizes elevadas a potências fracionárias. Essas complexidades não são acrescentadas nas correlações para o coeficiente convectivo de transferência de calor, visto que os parâmetros empregados na Equação (3.88) permanecem escalares, mesmo em misturas multicomponentes.

De maneira geral, as correlação de Nusselt e Sherwood são análogas, ou seja, os parâmetros b_1 e b_2 e as potências n e d são iguais para ambas as correlações. Porém, como será apresentado a seguir, essa correspondência nem sempre é válida, principalmente em sistemas a altas temperaturas (um exemplo disso seria os sistemas de combustão, onde a temperatura da fase gasosa é elevada) (RENKSIZBULUT; NAFZIGER; LI, 1991). Outra peculiaridade dessas correlações é que, em condições limites, onde Reynolds assume valor muito próximo de zero, Sherwood e Nusselt apresentam o valor constante de 2. Assim, se forem analisadas as Equações (3.84) e (3.86) em situações onde Reynolds é igual a zero, obtém-se o valor de 2 para os números adimensionais. Essa acabou sendo uma condição fundamental a ser cumprida no desenvolvimento de novas correlações (RANZ; MARSHALL, 1952a).

Muitas correlações empíricas foram desenvolvidas ao longo dos

anos para variados sistemas e situações físicas. Vale ressaltar que essas correlações apresentam dependência, principalmente, com a forma geométrica e com os padrões do escoamento. A seguir, são apresentadas algumas correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor aplicadas em sistema com vaporização de gotas, as quais foram utilizadas nesta investigação científica.

3.4.2.1 Correlações de Frössling

A primeira correlação na forma das Equações (3.84) e (3.86) foi obtida por Frössling em 1938. Em seus estudos, Frössling (1938) mostrou que Sh , para a transferência de massa de uma gota em meio convectivo, era diretamente proporcional a $Re^{1/2}Sc^{1/3}$. Para determinar as constantes de proporcionalidade, estudou a evaporação de gotas de água, nitrobenzeno e anilina suspensas no ar à temperatura ambiente, utilizando uma faixa de Reynolds de 2 a 600. Experimentos adicionais foram realizados considerando a vaporização de esferas sólidas de nafaleno para Reynolds até 1300 (SCHWARZ; SMOLÍK, 1994). Frössling (1938) obteve uma correlação para Nusselt aplicando analogia com a correlação de Sherwood. As correlações de Frössling são apresentadas nas Equações (3.89) e (3.90):

$$Sh = 2 + 0,552Re^{1/2}Sc^{1/3}, \quad (3.89)$$

$$Nu = 2 + 0,552Re^{1/2}Pr^{1/3}. \quad (3.90)$$

Essas correlações foram originalmente obtidas para situações onde uma gota ou partícula em repouso encontrava-se submersa em uma fase gasosa em movimento.

3.4.2.2 Correlações de Ranz-Marshall

As correlações de Ranz-Marshall se encontram entre as mais aceitas para estimar os números de Sherwood e Nusselt (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002). Ranz e Marshall (1952a) e (1952b) estudaram a vaporização de gotas de anilina e benzeno em temperatura ambiente e a vaporização de gotas de água em temperaturas até 220 °C, para Reynolds variando de 2 a 200, chegando nas seguintes correlações (RANZ;

MARSHALL, 1952a, 1952b):

$$Sh = 2 + 0,6Re^{1/2}Sc^{1/3}, \quad (3.91)$$

$$Nu = 2 + 0,6Re^{1/2}Pr^{1/3}. \quad (3.92)$$

Pode-se observar que a única mudança em relação às correlações de Frössling (1938) foi no parâmetro b , o qual passou de 0,552 para 0,6. Assim como nos experimentos realizados por Frössling (1938), as gotas encontravam-se em repouso nos experimentos de Ranz e Marshall (1952a) e (1952b). A aplicabilidade dessas correlações extrapolam a faixa de Reynolds originalmente considerada e podem ser aplicadas em situações onde Reynolds apresenta valores maiores que 1000 (RANZ; MARSHALL, 1952a, 1952b). Essa correlação é empregada no código comercial ANSYS® CFD (FLUENT®) para estimar os coeficientes convectivos de transferência de massa e calor (FLUENT, 2011a) e foi utilizada recentemente por Zhang e Kong (2009).

3.4.2.3 Correlações de Ranz-Marshall modificadas

Abramzon e Sirignano (1989) propuseram uma modificação para as correlações dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor, obtidas em condições em que a gota encontrava-se em repouso (como as correlações de Frössling e Ranz-Marshall), a fim de considerar o efeito do transporte convectivo causado pelo movimento relativo entre a gota e a fase circundante. Para tanto, um fator de correção, que representa a mudança relativa na espessura do filme devido a vaporização, conhecido como *blowing effect*, foi definido de acordo com a Eq. (3.93) (ABRAMZON; SIRIGNANO, 1989; SAZHIN, 2006):

$$F_{M,H} = (1 + B_{M,H})^{0,7} \frac{\ln(1 + B_{M,H})}{B_{M,H}} \quad (3.93)$$

em que os subscritos M e H representam parâmetros relacionados à massa e ao calor, respectivamente, F representa o fator de correção e B representa o número de Spalding. Os números de Spalding para a transferência de massa B_M e para a transferência de calor B_H são definidos de acordo com as Equações (3.94) e (3.95) (ABRAMZON; SIRIGNANO, 1989; SAZHIN, 2006), respectivamente:

$$B_{M,i} = \left(\frac{Y_{i,s} - Y_\infty}{1 - Y_{i,s}} \right), \quad (3.94)$$

em que $B_{M,i}$ é o número de Spalding para a transferência de massa da espécie i , $Y_{i,s}$ é a fração mássica de i na superfície da gota, Y_∞ é a fração mássica de i no seio da fase contínua.

$$B_H = \frac{Cp_c (T_\infty - T_p)}{L_m}, \quad (3.95)$$

sendo B_H o número de Spalding para a transferência de calor, Cp_c o calor específico da fase contínua, T_p a temperatura da gota e L_m o calor latente da mistura, calculado de acordo com a Equação (3.96) (ABIANEH; CHEN, 2012):

$$L_m = \sum Y_{i,s} L_i, \quad (3.96)$$

sendo $Y_{i,s}$ a fração mássica na superfície da gota e L_i o calor latente da espécie i . A Equação (3.95) permite que seja incluído no número de Nusselt o efeito do calor consumido para o aquecimento da gota. Neste trabalho, porém, essa contribuição é negligenciada pois não há gradientes de temperatura no interior da gota (temperatura da superfície é igual à temperatura no interior da gota). O fator de correção modifica os números de Sherwood e Nusselt de acordo com as Equações (3.97) e (3.98) (ABRAMZON; SIRIGNANO, 1989; SAZHIN, 2006):

$$Sh^* = 2 + \frac{(Sh_0 - 2)}{F_M}, \quad (3.97)$$

$$Nu^* = 2 + \frac{(Nu_0 - 2)}{F_H}, \quad (3.98)$$

sendo que Sh^* e Nu^* são os número de Sherwood e Nusselt modificados e Sh_0 e Nu_0 representam as correlações obtidas em situações de movimento relativo nulo entre as fases, como as correlações de Frössling e Ranz-Marshall, por exemplo. Neste caso específico, as correlações de Ranz-Marshall serão empregadas nos parâmetros Sh_0 e Nu_0 . Visto que o fator de correção $F_{M,H}$ assume valores que variam de 1 até 1,285, a introdução deste fator nas Equações (3.97) e (3.98) reduz o valor de Sh^* e Nu^* .

As expressões finais para os números de Sherwood e Nusselt corrigidos são (ABRAMZON; SIRIGNANO, 1989):

$$Sh = Sh^* \frac{\ln(1 + B_M)}{B_M}, \quad (3.99)$$

$$Nu = Nu^* \frac{\ln(1 + B_H)}{B_H}. \quad (3.100)$$

Esse procedimento foi recentemente empregado por Brenn et al. (2007) para corrigir as correlações de Frössling.

3.4.2.4 Correlações de Renksizbulut-Nafziger-Li e Renksizbulut-Yuen

Renksizbulut, Nafziger e Li (1991) desenvolveram uma correlação para o número de Sherwood com base em dados numéricos e experimentais, a qual leva em consideração o efeito convectivo na vaporização da gota causado por altas temperaturas, juntamente com o *blowing effect* causado pela vaporização da gota. O efeito convectivo é contabilizado pela introdução do número de Spalding para a transferência de massa e calor, o qual atua como uma correção para altas taxas mássicas. A correlação não considera a mudança na geometria da gota, bem como a presença de forças de campo, radiação térmica e dissipação viscosa, sendo válida para $10 \leq Re \leq 2000$. O número de Sherwood é dado por (RENKSIZBULUT; NAFZIGER; LI, 1991):

$$Sh = \left(2 + 0,87Re^{1/2}Sc^{1/3}\right) (1 + B_M)^{-0,7}, \quad (3.101)$$

em que B_M é o número de Spalding para a transferência de massa obtido pela Equação (3.94).

Apesar de haver analogia entre a transferência de massa e de calor, essa prática não é exata. Renksizbulut e Yuen (1983) modificaram uma correlação de Nusselt, válida para partículas sólidas, a fim de contabilizar o efeito da transferência de massa em gotas, resultando em:

$$Nu = \left(2 + 0,57Re^{1/2}Pr^{1/3}\right) (1 + B_H)^{-0,7}, \quad (3.102)$$

onde B_H é o número de Spalding para transferência de calor dado pela Equação (3.95).

A faixa de aplicação dessa correlação de acordo o número de Reynolds é $20 \leq Re \leq 2000$, sendo que os valores de Nusselt são subestimados quando Reynolds está abaixo da faixa sugerida. As correlações de Renksizbulut-Nafziger-Li e Renksizbulut-Yuen são amplamente utilizadas (SAZHIN, 2006) e têm sido aplicadas em diversos trabalhos (CURTIS; ULUDOGAN; REITZ, 1995; ABIANEH; CHEN, 2012; BRERETON, 2013), principalmente em sistemas de *spray*.

3.4.2.5 Correlações de Lage-Rangel-Hackenberg

Lage, Rangel e Hackenberg (1993) adotaram a teoria do filme para determinar as correlações de Sherwood e Nusselt na presença ou ausência de mudança de fase. Os autores buscaram avaliar o efeito de velocidades tangenciais à superfície da gota nos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor, levando em consideração a influência da *blowing effect* causado pela vaporização.

Inicialmente, correlações para Sherwood e Nusselt foram determinadas na ausência de mudança de fase, tendo como variável a velocidade tangencial à superfície da gota. Neste trabalho, a velocidade tangencial, de acordo com os resultados das simulações em CFD, é nula e as correlações indicadas para este caso são (LAGE; RANGEL; HACKENBERG, 1993):

$$Sh^0 = 0,5314Re^{1/2}Sc^{0,3588}, \quad (3.103)$$

$$Nu^0 = 0,5314Re^{1/2}Pr^{0,3588}, \quad (3.104)$$

sendo Sh^0 e Nu^0 os números de Sherwood e Nusselt na ausência de vaporização, Sc o número de Schmidt e Pr o número de Prandtl. As correlações de Sherwood e Nusselt na presença de mudança de fase foram correlacionadas à dados experimentais para gotas puras e gotas constituídas de uma mistura binária, resultando nas seguintes expressões (LAGE; RANGEL; HACKENBERG, 1993):

$$Sh = Sh^0 (1 + B_M)^{-0,619} \exp [-0,0230 \ln^2 (1 + B_M)], \quad (3.105)$$

$$Nu = Nu^0 (1 + B_H)^{-0,651} \exp [-0,0126 \ln^2 (1 + B_H)]. \quad (3.106)$$

A correlação para o número de Nusselt de Lage-Rangel-Hackenberg, na sua forma original, possui um parâmetro que permite contabilizar o efeito da interdifusão molecular. Porém, a influência desse efeito é percebida em misturas onde o número de Spalding para a transferência de calor, B_H , é alto. Neste trabalho, segundo resultados de simulação em CFD, o valor máximo de B_H é baixo, sendo de 0,7930, justificando a negligência deste parâmetro. As correlações de Lage-Rangel-Hackenberg são válidas para $0 \leq Re \leq 1000$.

3.4.3 Equilíbrio Líquido-Vapor

Em sistemas multifásicos, as transferências entre as fases são descritas pelas chamadas relações de equilíbrio, as quais definem a existência de potenciais para as transferências de massa, de energia e de quantidade de movimento e quando estas cessam. Além disso, é por meio das relações de equilíbrio que são quantificados os gradientes de concentração, pressão e temperatura para o cálculo dos fluxos interfaciais.

O equilíbrio termodinâmico é definido quando há igualdade entre os potenciais de transferência em todas as fases presentes. Tais potenciais são os gradientes de temperatura, pressão e potencial químico. As relações de equilíbrio são matematicamente expressas, para um sistema bifásico líquido-vapor, pelas equações abaixo (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999):

$$T^l = T^v, \quad (3.107)$$

$$P^l = P^v, \quad (3.108)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^v, \quad (3.109)$$

em que l e v representam as fases líquida e vapor, respectivamente, T é a temperatura, P é a pressão e μ é o potencial químico. Sendo o potencial químico uma grandeza complexa de se manipular, é conveniente escrevê-lo em função da fugacidade dos componentes do sistema (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999):

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right), \quad (3.110)$$

onde i representa uma espécie genérica, μ^0 é o potencial químico de referência, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, f é a fugacidade e f^0 é a fugacidade de referência. Neste momento, um novo critério de equilíbrio, em termos da fugacidade das espécies, pode ser definido:

$$f_i^l = f_i^v. \quad (3.111)$$

3.4.3.1 Lei de Raoult

A Equação (3.111) mostra que o equilíbrio entre duas fases é garantido se a fugacidade de cada espécie é igual em ambas as fases. A fugacidade pode ser entendida como uma correção para a pressão, devido aos desvios sofridos por sistemas reais em relação aos ideais, e apresenta proporcionalidade com a composição e a pressão, como mostra a Equação (3.112) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999):

$$f_i^v = x_i^v \phi_i^v P = x_i^l \phi_i^l P = f_i^l, \quad (3.112)$$

onde f_i é a fugacidade da espécie i na mistura, x_i é a fração molar da espécie i , P representa a pressão, ϕ_i^l e ϕ_i^v são os coeficientes de fugacidade da espécie i para a fase líquida e vapor e considera as não idealidades da mistura. A fugacidade da fase líquida é escrita em função das pressões de saturação dos componentes puros (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999):

$$f_i^l = \gamma_i x_i^l \phi_{sat,i}^l P_{sat,i} \exp \left[\frac{V_i^l (P - P_{sat,i})}{RT} \right], \quad (3.113)$$

em que γ_i é o coeficiente de atividade para a espécie i na mistura e considera as não idealidades para a fase líquida, $\phi_{sat,i}$ é o coeficiente de fugacidade avaliado na pressão de saturação da espécie i , P_{sat} é a pressão de saturação e V_i^l é o volume molar de i na mistura líquida. O termo exponencial é chamado de fator de Poynting e corrige os efeitos de compressibilidade da fase líquida, podendo ser desprezado em sistemas a baixas pressões. Considerando-se ambas as fases como ideais os coeficientes de atividade e fugacidade tornam-se iguais a 1, $\phi_i^v \approx 1$, $\phi_{sat,i}^L \approx 1$ e $\gamma_i \approx 1$, e obtém-se a lei de Raoult para o equilíbrio:

$$x_i^v P = x_i^l P_{sat,i}. \quad (3.114)$$

A lei de Raoult será empregada, neste trabalho, para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor, pois a mistura multicomponente sob estudo é composta por espécies de mesma natureza química (apolares) e o sistema encontra-se a baixas pressões, podendo-se desprezar os desvios do comportamento ideal.

Conclui-se aqui a apresentação dos fundamentos teóricos empregados no desenvolvimento dessa pesquisa científica. Considerações acerca do método numérico empregado no código comercial ANSYS® CFD

(FLUENT[®]) serão feitas no próximo capítulo, onde serão apresentadas também características gerais sobre o emprego de *user defined functions* (UDFs).

4 MÉTODO NUMÉRICO

4.1 MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS

O método dos volume finitos (MVF) tem recebido especial atenção devido à sua propriedade conservativa e principalmente pela qualidade dos resultados alcançados (MALISKA, 2004) e é empregado pelo código comercial ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) para solução numérica das equações de conservação.

O MFV foi originalmente desenvolvido como uma formulação de diferenças finitas espaciais e consiste, basicamente, de três etapas sucessivas (VERSTEEG; MALALASEKERA, 1995):

- integração das equações governantes sobre todos os volumes de controle do domínio de solução;
- conversão das equações integrais em um sistema de equações algébricas;
- solução do sistema de equações por meio de método iterativo.

A primeira etapa é considerada como sendo um fator de distinção do MVF em relação a outros métodos de discretização e expressa a conservação das propriedades relevantes. A conservação de uma variável genérica Φ é descrita por meio de um balanço nas delimitações do volume de controle que originam as equações de conservação (VERSTEEG; MALALASEKERA, 1995). Essas equações são, então, integradas no volume da célula, resultando na seguinte expressão:

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

em que t é o tempo, V é o volume, ρ é a massa específica, Φ representa a variável genérica, \vec{v} indica o vetor velocidade, \vec{n} é um vetor unitário, A é a área, Γ é o termo difusivo e S^Φ representa o termo fonte. O primeiro termo à esquerda da igualdade representa o termo transiente, o segundo indica a contribuição convectiva e o terceiro é a contribuição difusiva. O termo ao lado direito da igualdade representa o termo fonte.

Como mostra a Equação (4.1), as expressões de conservação resultantes do processo de integração são complexas e não-lineares, ne-

cessitando de um método de solução iterativo (VERSTEEG; MALALASEKERA, 1995). Durante a solução iterativa, as equações de conservação são discretizadas formando um sistema de equações algébricas (PATANKAR, 1980).

Os processos de discretização são explanados em detalhes em Patankar (1980), e o detalhamento do MVF encontra-se em Versteeg e Malalasekera (1995) e Maliska (2004).

4.2 *USER DEFINED FUNCTION (UDF)*

Uma *USER DEFINED FUNCTION* ou UDF é uma função escrita em linguagem C e pode ser dinamicamente integrada ao *solver* do código ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) buscando-se aumentar os recursos disponíveis. Dentre as principais aplicações de uma UDF, destacam-se (FLUENT, 2011b):

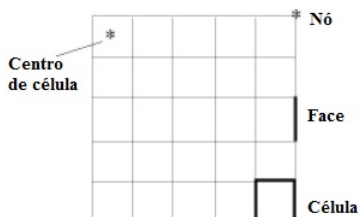
- customização de condições de contorno, implementação de propriedades de materiais, adição de termos fontes para as equações de conservação, funções de difusividade, entre outras;
- ajuste de valores calculados em cada iteração;
- inicialização de solução;
- customização do pós-processamento.

Para que o acoplamento entre UDF e *solver* ocorra de maneira efetiva, a programação da UDF deve seguir alguns padrões preestabelecidos. Assim, para que a UDF acesse ou forneça variáveis diversas ao *solver* macros específicas precisam ser utilizadas, bem como a declaração de variáveis deve estar de acordo com a linguagem empregada.

Além disso, as variáveis do *solver* estão definidas em termos de componentes de malha e algumas terminologias devem ser entendidas para correta construção de UDFs. O *software* ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) utiliza estrutura de dados interna para delimitar o domínio da malha, dimensionar células, faces e nós e estabelecer conectividade entre células vizinhas (FLUENT, 2011b). A Figura 4.1 representa a disposição desses elementos de malha para um caso de dimensão 2D.

A estrutura de dados que armazena o conjunto de informações referente a um grupo de células ou faces é denominado de *thread*. No código ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]), as células e faces são agrupadas

Figura 4.1 – Representação dos elementos de malha para um caso 2D.



Fonte: Adaptado de Fluent (2011b).

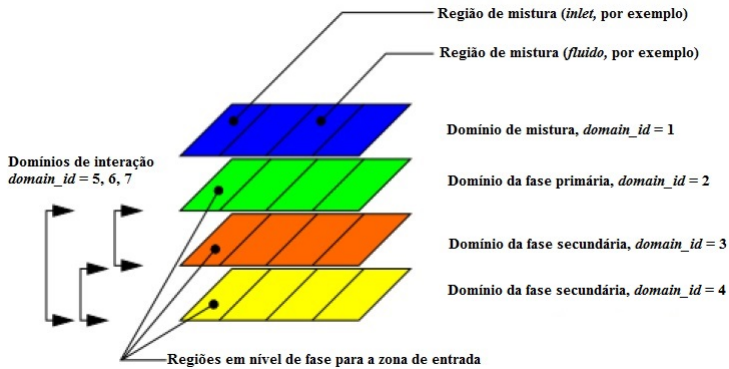
em zonas que definem os componentes de um modelo como os segmentos de entrada e saída, as paredes e a região fluida do domínio. Esses agrupamentos são denominados de *cell thread*, quando refere-se a agrupamento de células, e *face thread*, quando indicam conjuntos de faces, sendo esses agrupamentos distintos entre si. Nesse sentido, o domínio é compreendido como uma estrutura que possui as informações globais dos agrupamentos de nós, *cell thread* e *face thread*.

Em sistemas multifásicos as denominações de estruturas de dados citadas anteriormente são definidas para cada fase e, em adição a isso, outras estruturas são introduzidas. Nestas situações, cada fase ocupa uma região individual, chamada de *subdomain*, as quais são agrupadas em um domínio global denominado de *superdomain*, assim como todas as estruturas carregadas por elas. Dessa forma, as *threads* associadas ao *superdomain* são chamadas de *superthreads* e as associadas ao *subdomain* são referidas como *subthreads*. Um terceiro tipo de domínio, *interaction domain*, é introduzido para definir a região de interação entre as fases (FLUENT, 2011b). Essa organização permite que propriedades e variáveis compartilhadas por todas as fases sejam facilmente acessadas (PADOIN, 2013).

A Figura 4.2 esquematiza as estruturas de dados para um sistema multifásico. O domínio de mistura pode ser entendido como a região do *superdomain* onde duas fases são representadas. Os domínios de fase primária e secundária representam fases individuais (fase vapor e líquida, por exemplo).

No próximo capítulo será discutida a metodologia utilizada no desenvolvimento desta pesquisa, fazendo-se considerações acerca da geometria e malha numérica empregadas, *setup* do problema no código de CFD, as condições usadas nos testes de avaliação dos códigos desenvol-

Figura 4.2 – Representação esquemática da estrutura de dados em sistemas multifásicos.



Fonte: Adaptado de Fluent (2011b).

vidos, esquematizando como se dá a transferência de massa interfacial com o acoplamento dinâmico da rotina externa com o código ANSYS® CFD (FLUENT®).

5 METODOLOGIA

5.1 GEOMETRIA E MALHA NUMÉRICA

O domínio computacional foi representado por uma geometria planar com 50 m de comprimento e 0,05 m de espessura. Essa configuração, tendo o comprimento tão maior que a espessura, consiste em uma estratégia que permite considerar o domínio como pseudo-1D, apesar de o mesmo possuir duas dimensões definidas. Tal configuração foi adotada como uma tentativa de aproximar as condições de simulação utilizadas no simulador de processos PRO/II[®] com as condições do código ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]).

O domínio foi discretizado de modo a fornecer uma malha uniforme em toda a sua extensão e suas fronteiras foram delimitadas pelas condições de contorno de entrada e saída nas extremidades e condição de simetria para as outras faces, eliminando os efeitos de parede, conforme mostra a Figura 5.1.

Figura 5.1 – Representação esquemática das condições de contorno do domínio e suas dimensões. Somente as extremidades do domínio são representadas.



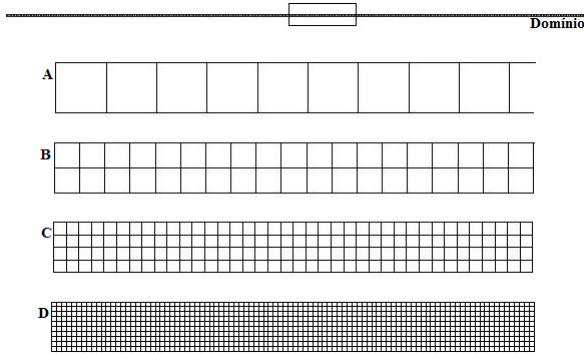
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A independência dos resultados em relação à malha computacional foi garantida a partir de um estudo empregando quatro malhas distintamente refinadas segundo os critérios a seguir:

- células distribuídas na direção longitudinal com espaçamento uniforme de aresta de 50 mm (malha A);
- células distribuídas na direção longitudinal e radial com aresta uniforme de 25 mm (malha B), 12,5 mm (malha C) e 5 mm (malha D).

A Figura 5.2 apresenta o domínio e as respectivas discretizações utilizadas.

Figura 5.2 – Representação esquemática do domínio computacional e das malhas A com aresta de 50 mm, B com aresta de 25 mm, C com aresta de 12,5 mm e D com aresta de 5 mm.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

5.2 SETUP DO PROBLEMA NO CÓDIGO CFD

As simulações foram conduzidas no código ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]), como mencionado anteriormente, e o solver *pressure-based* 2D foi empregado com dupla precisão de solução. Nesse sentido, o acoplamento pressão-velocidade foi resolvido de maneira segregada por meio do algoritmo SIMPLE. O algoritmo SIMPLE é o algoritmo *default* para resolução de problemas em estado estacionário do *software* ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) e é indicado para casos envolvendo modelos adicionais (escoamentos multifásicos, por exemplo) (FLUENT, 2011a). A discretização espacial foi conduzida pelo esquema numérico *second order upwind*, por este melhorar a precisão dos resultados (FLUENT, 2011a), e os gradientes foram ajustados pelo método de mínimos quadrados baseado em célula. Além disso, o *software* discretiza as equações de conservação através do método dos volumes finitos (MVF), explanado no Capítulo 4.

O escoamento bifásico, líquido-vapor, é modelado por meio da abordagem Euler-Lagrange. Nesta abordagem, mesmo as duas fases sendo consideradas estacionárias, a trajetória da gota é integrada no

tempo aplicando-se os esquemas numéricos implícito e trapezoidal em combinação com o esquema de rastreamento automático. O acoplamento entre as fases é por duas vias e as equações de conservação de massa e de energia da fase dispersa foram resolvidas de forma segregada utilizando o método implícito de integração de Euler.

Na utilização da abordagem Euler-Lagrange, as fases não entram juntas no domínio. A simulação é iniciada somente com a fase vapor até que um número estabelecido de iterações tenha sido atingido, quando, então, a fase líquida é injetada no domínio. O tipo de injeção em superfície foi adotado para a injeção desta fase a partir da entrada do domínio, considerando distribuição de diâmetro de gota uniforme. Esse tipo de injeção divide automaticamente a massa total desta fase em parcelas de igual valor de acordo com o número de células da superfície de entrada. Além disso, assume-se que a fase líquida encontra-se suficientemente diluída de modo que a interação entre as gotas é inexistente.

A ausência de paredes na geometria permite que seja descartada a necessidade do uso de modelos de turbulência, pois, nestas situações, não há condições físicas que mantenham esse fenômeno. Dessa forma, modelos de dissipação turbulenta não foram considerados.

As condições de contorno de entrada e saída para a fase vapor foram especificadas como sendo a vazão mássica e a pressão manométrica nula, respectivamente, para todos os casos estudados. Dados adicionais de temperatura e composição foram fornecidos. Para a fase líquida, formada por gotas, foram fornecidos valores iniciais de diâmetro de gota, vazão mássica, velocidade, temperatura e composição.

O domínio está orientado na direção vertical e, com isso, a força gravitacional é considerada no balanço de quantidade de movimento na gota.

As simulações foram conduzidas em regime estacionário e os termos dependentes do tempo nas Equações (3.1), (3.3), (3.6) e (3.9) foram desprezados.

5.3 MODELAGEM DA TRANSFERÊNCIA INTERFACIAL

Para a modelagem da transferência de massa e calor interfacial, três rotinas foram desenvolvidas:

- rotina A: calcula as taxas interfaciais considerando difusividade constante;

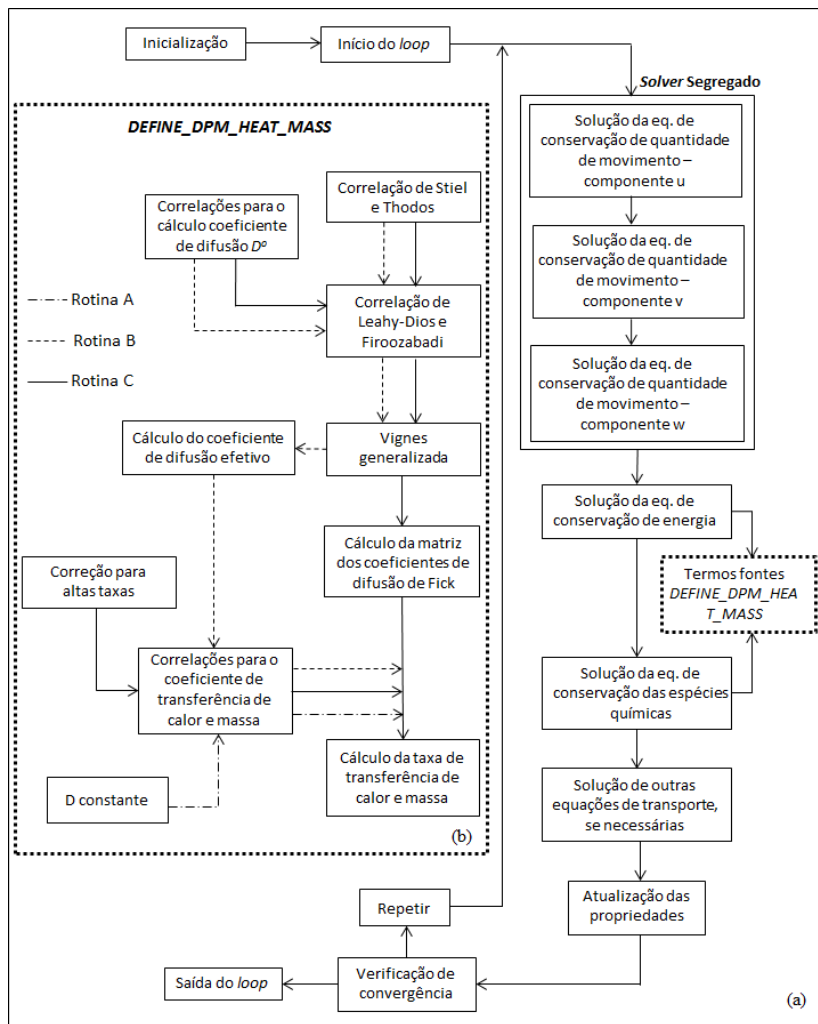
- rotina B: calcula as taxas interfaciais considerando difusividade efetiva;
- rotina C: calcula as taxas interfaciais aplicando a teoria de Maxwell-Stefan juntamente com a lei de Fick generalizada.

Convém salientar que a rotina A encontram-se originalmente implementada no código ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]), porém não contabiliza o processo de condensação, o qual é possível ocorrer na rotina A desenvolvida. O valor do coeficiente de difusão constante utilizado foi de $1,0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, magnitude comumente encontrada na literatura para coeficientes de difusão em meio gasoso (TAYLOR; KRISHNA, 1993).

Em particular, o modelo do filme foi empregado para a representação dos fenômenos de transferência interfaciais, assumido-se que toda a resistência à transferência de massa concentrou-se no filme localizado na fase vapor. A matriz dos coeficientes de difusão ao longo do filme foi considerada constante a partir dos conceitos da teoria linearizada, apresentada no item 3.3.4. Além disso, como o sistema encontra-se à baixas pressões (pressão atmosférica) e a natureza das espécies químicas presentes na mistura multicomponente é similar, as fases foram consideradas ideais e a lei de Raoult foi aplicada para o cálculo do equilíbrio termodinâmico.

Os modelos para o cálculo das taxas foram implementados através de uma UDF (*User Defined Function*), baseada na macro DEFINE_DPM_HEAT_MASS. A rotina foi dinamicamente acoplada ao código ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]), como mostrado na Figura 5.3, de tal maneira que, no momento da injeção, a UDF era acessada e os termos fonte para as Equações (3.1), (3.3), (3.6) e (3.9), que representam a conservação de massa, de quantidade de movimento, de energia e da espécie química, respectivamente, eram atualizados. A cada injeção os valores dos parâmetros e variáveis da UDF eram redefinidos. Esse procedimento iterativo foi realizado até que a convergência, de acordo com as tolerâncias estabelecidas, fosse atingida.

Figura 5.3 – Esquema de solução iterativa das equações de conservação juntamente com o acoplamento dinâmico da UDF desenvolvida com o *software* ANSYS® CFD (FLUENT®).



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

5.4 ESTUDOS DE CASO

Nesta seção serão apresentadas as condições empregadas para os estudos de caso realizados nesta dissertação. Em particular, dois estudos de caso foram definidos, a saber:

- estudo da transferência de massa e calor em uma mistura binária constituída de ar e água;
- estudo da transferência de massa e calor em uma mistura multicomponente composta por metano, n-pentano, n-hexano e n-octano.

As três rotinas desenvolvidas foram empregadas em ambos os estudos de caso introduzidos acima e o desvio entre os valores de referência e as predições numéricas foi calculado através da Equação (5.1):

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

em que ϕ_{CFD} é o valor predito pelo código CFD e $\phi_{referência}$ é o valor de referência.

As simulações foram realizadas em uma máquina contendo 72 GB de memória RAM e processador Intel Xeon X5650 2.67 GHz.

5.4.1 Estudo da transferência de massa e calor em uma mistura binária

Este estudo foi conduzido em uma mistura constituída de água e ar em condições de regime estacionário e escoamento laminar. As fases foram consideradas ideais e a lei de Raoult foi empregada para o cálculo do equilíbrio termodinâmico. A Tabela 5.1 apresenta os valores especificados como condição de contorno de entrada do sistema.

O diâmetro de gota foi determinado por meio de testes envolvendo os casos com a mistura binária e a mistura multicomponente. O diâmetro de 500 μm foi adotado, pois possibilitou a simulação de ambos os casos sem a ocorrência de divergências.

Os resultados preditos por meio das rotinas A, B e C, foram comparados com dados de equilíbrio obtidos de carta psicrométrica padrão, para as mesmas condições de temperatura e composição utilizadas, e os desvios foram calculados com base na Equação (5.1).

Tabela 5.1 – Valores especificados como condição de contorno de entrada para a mistura binária ar-água.

Fase	Espécie	\dot{m} (kg·s ⁻¹)	T (K)	Fração mássica
Líquido	Água	1	295,15	1,00000
	Ar			0,00000
Vapor	Água	1	303,15	0,01325
	Ar			0,98675

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Por fim, os critérios de convergência adotados neste estudo estão expostos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Critérios de convergência utilizados para o estudo de transferência de massa e calor na mistura ar-água.

Equação	Fase	Critério de Convergência
Continuidade	Líquido	$1,0 \times 10^{-9}$
	Vapor	
Quantidade de movimento	Líquido	$1,0 \times 10^{-5}$
	Vapor	$1,0 \times 10^{-9}$
Energia	Líquido	$1,0 \times 10^{-5}$
	Vapor	$1,0 \times 10^{-7}$
Espécie química	Líquido	$1,0 \times 10^{-5}$
	Vapor	$1,0 \times 10^{-9}$

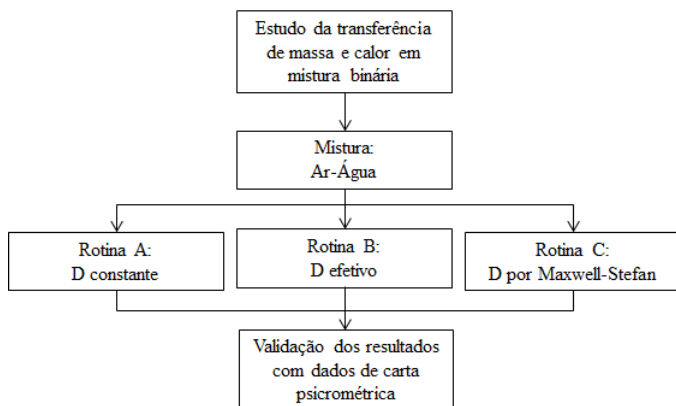
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Figura 5.4 esquematiza o procedimento do estudo da transferência de massa e calor empregando a mistura binária ar-água.

5.4.2 Estudo de transferência de massa e calor em um sistema multicomponente

Para o estudo de transferência de massa e calor em uma mistura multicomponente considerou-se a mistura formada por quatro hidrocarbonetos: metano, *n*-pentano, *n*-hexano e *n*-octano. Neste caso em particular, procurou-se avaliar os resultados preditos pelo código de CFD com valores de equilíbrio, para a mesma mistura, obtidos via simulação de um *flash* adiabático conduzida no simulador de processos

Figura 5.4 – Esquema do estudo da transferência de massa e calor na mistura binária ar-água. D refere-se ao coeficiente de difusão.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

PRO/II[®], versão 8.2. Assim como no caso envolvendo uma mistura binária, o escoamento é considerado laminar em regime estacionário.

As condições nas quais foram conduzidas as simulações no simulador PRO/II[®], bem como o equilíbrio atingido, são apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Dados de vazão mássica e temperatura empregados na simulação em *flash* adiabático conduzida no simulador PRO/II[®] e os valores do equilíbrio atingido.

Corrente	Espécie	\dot{m} (kg·h ⁻¹)		T (K)	
		Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
Alimentação	Metano	0,0000	900,0027	313,1500	423,1500
	n-Pentano	0,0000	900,0028		
	n-Hexano	1.800,0004	900,0002		
	n-Octano	1.800,0004	900,0024		
Equilíbrio	Metano	0,7989	899,2038	337,5000	337,5000
	n-Pentano	74,9137	825,0892		
	n-Hexano	516,6323	2.183,3683		
	n-Octano	1.681,3646	1.018,6312		

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os dados de vazão, apresentados na Tabela 5.3, não são adequados para serem utilizadas em uma simulação onde as dimensões do domínio pseudo-1D são pequenas. Devido à isso, baseado na relação entre a vazão mássica total das fases líquida e vapor, determinou-se a vazão mássica de alimentação para as simulações em CFD de $1 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$, para ambas as fases. Com base nesta vazão, a velocidade inicial da fase líquida foi determinada de acordo com a Equação (5.2):

$$v_{liq} = \frac{\dot{m}_{liq}}{A\rho_{liq}}, \quad (5.2)$$

em que \dot{m}_{liq} é vazão mássica da fase líquida, A é a área de entrada do domínio e ρ_{liq} é a massa específica da mistura líquida. A aplicação da Equação (5.2) forneceu valor de velocidade de $0,03071 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. O diâmetro de gota foi determinado como sendo $500 \mu\text{m}$.

Em resumo, a Tabela 5.4 mostra os valores de vazão, composição e temperatura, para ambas as fases, utilizados como condição de contorno de entrada das simulações de CFD a partir do caso simulado no PRO/II[®].

Tabela 5.4 – Dados especificados como condição de contorno de entrada para o caso multicomponente.

Fase	Espécie	Y_i	T (K)	\dot{m} ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)
Vapor	Metano	0,25	423,15	1,00
	n-Pentano	0,25		
	n-Hexano	0,25		
	n-Octano	0,25		
Líquido	Metano	0,00	313,15	1,00
	n-Pentano	0,00		
	n-Hexano	0,50		
	n-Octano	0,50		

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os critérios de convergência adotados para a resolução das equações governantes encontram-se expostos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Critérios de convergência aplicados no estudo de caso multicomponente.

Equação	Fase	Critério de Convergência
Continuidade	Líquido	$1,0 \times 10^{-4}$
	Vapor	
Quantidade de movimento	Líquido	$1,0 \times 10^{-5}$
	Vapor	$1,0 \times 10^{-4}$
Energia	Líquido	$1,0 \times 10^{-5}$
	Vapor	$1,0 \times 10^{-6}$
Espécie química	Líquido	$1,0 \times 10^{-5}$
	Vapor	$1,0 \times 10^{-3}$

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

5.4.2.1 Estudos de caso envolvendo a mistura multicomponente

O estudo da transferência de massa e calor na mistura multicomponente compreendeu três estudos de caso:

5.4.2.1.1 Estudo de caso 1

Este estudo de caso teve por objetivo avaliar a influência da difusão cruzada (vide item 3.3.2) na mistura multicomponente adotada. Para este fim, as rotinas A, B e C foram empregadas para o cálculo das taxas interfaciais na mistura multicomponente. Os resultados obtidos foram comparados entre si, tendo como referência os dados de equilíbrio obtidos do simulador de processos PRO/II[®]. O coeficiente de difusão em concentrações finitas (D^o) foi calculado por meio da correlação de Fuller-Schetteler-Giddings e as correlações de Ranz-Marshall foram utilizadas para estimar os coeficientes convectivos de transferência de massa (k_m) e calor (h).

5.4.2.1.2 Estudo de caso 2

Neste estudo de caso, as correlações para o cálculo do coeficiente de difusão em concentrações finitas (D^o), apresentadas no item 3.4.1, foram analisadas. Tendo em vista que o principal objetivo desta análise era avaliar o comportamento da mistura multicomponente em relação às

correlações empregadas, optou-se por utilizar somente a rotina C para o cálculo das taxas interfaciais, por esta conter a teoria fundamental da difusão em misturas multicomponente.

5.4.2.1.3 Estudo de caso 3

O estudo de caso 3 abordou duas análises: a influência da correção para altas taxas na transfêrencia de massa da mistura multicomponente e o estudo de correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor. As análises foram realizadas seguindo o procedimento descrito a seguir.

- A influência de altas taxas foi avaliada comparando-se os resultados das simulações em CFD quando a matriz de correção para altas taxas [Ξ], cujos fundamentos foram apresentados no item 3.3.4, era utilizada com os resultados para situações sem o emprego dessa correção. A correlação de Fuller-Schetteler-Giddings foi empregada para o cálculo dos coeficientes de difusão em concentrações finitas (D^o) e os coeficientes convectivos de transferência de massa (k_m) e calor (h) foram estimados por Ranz-Marshall.
- No estudo das correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa (k_m) e calor (h), apresentadas no item 3.4.2, variou-se a vazão mássica de ambas as fases a fim de se avaliar o comportamento de cada correlação com a mudança no número de Reynolds do sistema. Três vazões mássicas foram utilizadas: $1 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$, $0,75 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ e $0,5 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$. Os resultados obtidos em cada vazão foram comparados entre si.

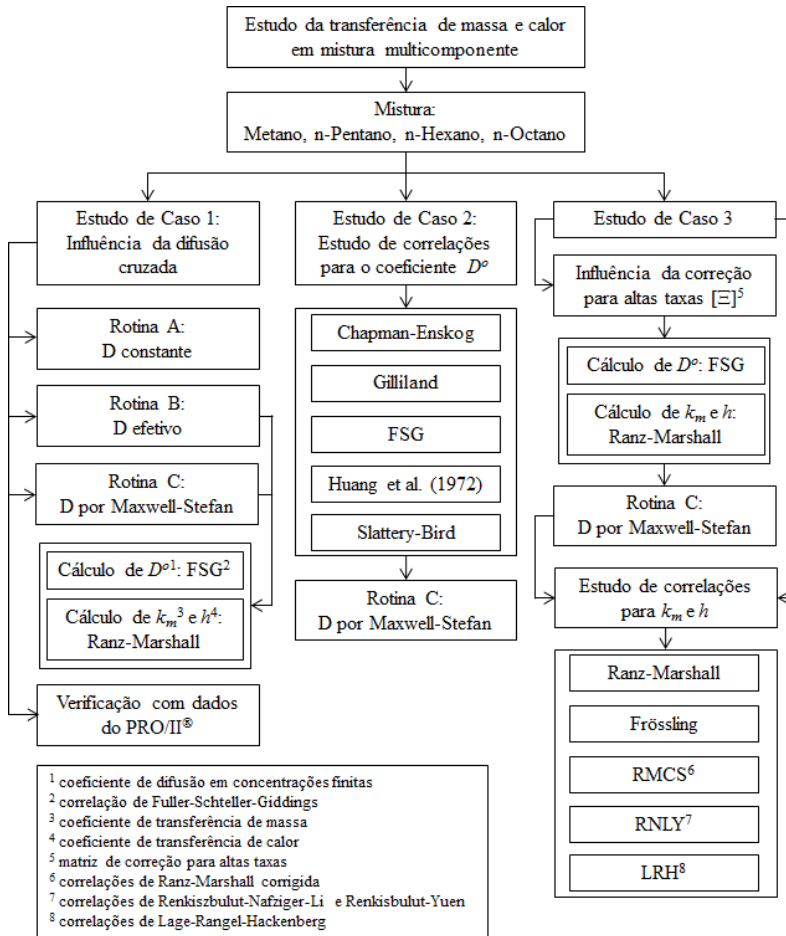
A rotina C foi empregada para o cálculo das taxas interfaciais neste estudo de caso, por esta conter a teoria completa da difusão em mistura multicomponente.

O procedimento realizado em cada estudo de caso encontra-se esquematizado na Figura 5.5.

5.4.3 Cálculo das propriedades físicas

As propriedades da mistura, tanto para a fase líquida quanto para a fase vapor, foram calculadas a partir das propriedades físicas para os componentes puros. A massa específica da mistura para a

Figura 5.5 – Esquema do procedimento adotado nos estudos de caso 1, 2 e 3 envolvendo a mistura multicomponente.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

fase vapor, considerando-a ideal, é obtida por meio da Equação (5.3) (FLUENT, 2011c):

$$\rho = \frac{P_{op} + P}{RT \sum_i \frac{Y_i}{M_i}}, \quad (5.3)$$

em que P é a pressão do sistema em Pa, P_{op} refere-se à pressão de referência em Pa, neste caso a pressão atmosférica, R é a constante universal dos gases em $\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kmol}^{-1}$, T é a temperatura em K, Y_i representa a fração mássica da espécie i e M_i é a massa molecular da mesma espécie em $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$.

A massa específica da mistura para a fase líquida é expressa por meio de regra de mistura com base no volume, sendo dada por (FLUENT, 2011c):

$$\rho = \frac{1}{\sum_i \frac{Y_i}{\rho_i}}, \quad (5.4)$$

em que ρ é a massa específica da mistura em $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, Y_i é a fração mássica para o componente i e ρ_i é a massa específica para o componente i .

O calor específico das fases líquida e vapor é calculado como uma média, baseada nas frações mássicas, do calor específico dos constituintes puros segundo a Equação (5.5) (FLUENT, 2011c):

$$C_p = \sum_i Y_i C_{p,i}, \quad (5.5)$$

sendo C_p o calor específico da mistura em $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, Y_i a fração mássica referente à espécie química i , e $C_{p,i}$ o calor específico do constituinte i .

A viscosidade da mistura para a fase vapor foi obtida por meio da Equação (5.6) (FLUENT, 2011c):

$$\mu = \sum_i Y_i \mu_i, \quad (5.6)$$

onde μ e μ_i são as viscosidades da mistura e da espécie i em $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente.

A condutividade térmica da mistura é determinada segundo a Equação (5.7) (FLUENT, 2011c):

$$\lambda = \sum_i Y_i \lambda_i, \quad (5.7)$$

onde λ e λ_i são as condutividades térmicas da mistura e da espécie i em $\text{W} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$, respectivamente. A viscosidade e a condutividade térmica para a fase líquida não são definidas, visto que as equações de con-

servação da fase líquida não dependem dessas propriedades (vide item 3.2.1.2).

5.4.4 Cálculo da Pressão de Saturação

A pressão de saturação é definida como uma função dependente da temperatura. O ajuste é feito por meio de uma função de segmento linear, a partir da qual um perfil da pressão de saturação em função da temperatura é traçado de acordo com os pares $[T, P_{sat}]$. A função com a temperatura se estabelece segundo a Equação (5.8) (FLUENT, 2011c):

$$P_{sat}(T) = P_{sat}^n + \frac{P_{sat}^{n+1} - P_{sat}^n}{T_{n+1} - T_n} (T - T_n), \quad (5.8)$$

em que $1 \leq n \leq N$, sendo N o número de segmentos fornecidos. Esta função é a função *default* do código ANSYS[®] CFD (FLUENT[®]) de ajuste da pressão de saturação em função da temperatura.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados numéricos obtidos no estudo de transferência de massa e calor em mistura binária e multicomponente. Os resultados encontram-se dispostos da seguinte maneira:

- verificação da independência dos resultados com as malhas numéricas apresentadas na Figura 5.2;
- estudo da transferência de massa e calor em mistura binária empregando-se as rotinas A (difusividade constante), B (difusividade efetiva) e C (difusividade por Maxwell-Stefan) para cálculo das taxas interfaciais;
- estudo da transferência de massa e calor em mistura multicomponente, considerando-se o estudo de caso 1: avaliação do efeito da difusão cruzada utilizando-se as rotinas A, B e C; estudo de caso 2: estudo de correlações para o cálculo do coeficiente de difusão em concentrações finitas (D^o), fazendo-se uso da rotina C (difusividade por Maxwell-Stefan); e estudo de caso 3: influência da correção para altas taxas e estudo de correlação para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor, empregando-se a rotina C.

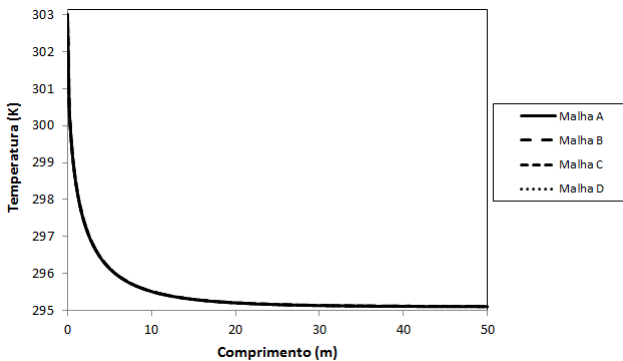
6.1 AVALIAÇÃO DA MALHA NUMÉRICA

Um fator de extrema importância no uso de ferramentas numéricas para representar sistemas físicos é a independência dos resultados em relação à malha empregada. O uso de uma malha inadequada, com número insuficiente de volumes de controle, pode invalidar os resultados de uma simulação e o refinamento pode ser da mesma forma prejudicial por exigir maior aporte computacional para a solução. Assim, o estudo de malha tem por objetivo garantir a independência dos resultados em relação à malha numérica, buscando maior eficiência computacional. Conforme apresentado no item 5.1, foram testadas quatro malhas: malha A (50 mm de aresta), malha B (25 mm de aresta), malha C (12,5 mm de aresta) e malha D (5 mm), com nível de refinamento crescente de A para D.

O primeiro teste envolveu o sistema binário ar-água, na configuração bifásica de líquido-vapor, e utilizou-se as variáveis fração

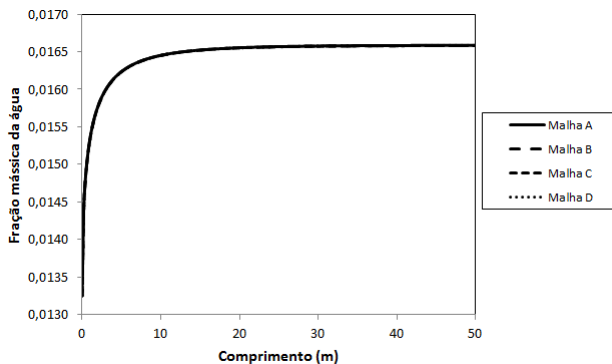
mássica da água e temperatura na fase vapor para avaliar os resultados. As Figuras 6.1 e 6.2 mostram o perfil de temperatura da fase vapor e a fração mássica da água para essa mesma fase, respectivamente, em relação às malhas utilizadas.

Figura 6.1 – Perfil de temperatura da fase vapor para a mistura binária de acordo com as malhas A, B, C e D.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 6.2 – Perfil de composição da água na fase vapor para a mistura binária de acordo com as malhas A, B, C e D.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Observa-se que, ao se comparar as quatro malhas propostas, não

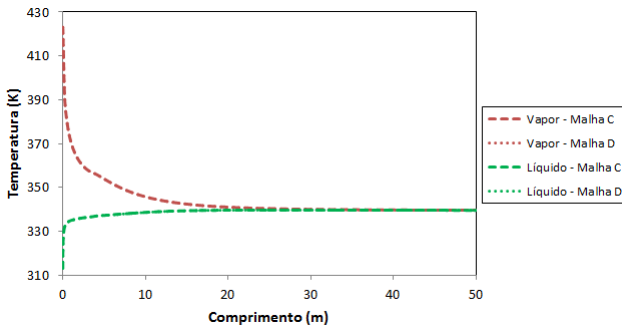
houve diferenças entre os resultados para as variáveis analisadas na mistura binária. Convém salientar que a análise dessas mesmas variáveis para a fase líquida (lagrangeana) apresentou comportamento similar de independência com as malhas utilizadas, mostrando que a malha A estaria suficientemente refinada para representar de maneira adequada os fenômenos ocorrentes neste estudo de caso.

As análises foram estendidas para a mistura multicomponente, com o intuito de verificar se esse resultado era igualmente válido, e diferenças significativas surgiram em relação à malha. Para a mistura multicomponente, as malhas A e B não possuíram discretização suficiente para contabilizar as trocas entre as fases e a solução divergiu. Essa divergência pode ser atribuída ao número insuficiente de parcelas em que a massa total de líquido que entrou no sistema foi dividida. Como mencionado no item 5.2, o tipo de injeção de superfície foi adotado para a inserção desta fase no domínio. Na injeção de superfície, a massa total da fase líquida é dividida em parcelas de acordo com o número de células existentes na região da injeção, neste caso a região de entrada no domínio. Assim, nas malhas A e B a massa total foi dividida em uma e duas parcelas, respectivamente. Para a mistura binária, onde somente um componente estava evaporando (água), esse número de parcelas foi suficiente para representar os fenômenos de transferência. Porém, com o aumento do número de componentes na mistura e a ocorrência simultânea dos processos de vaporização e condensação, esse número de parcelas se mostrou insuficiente para simular a mistura multicomponente. Convém salientar que o uso de outro tipo de injeção (injeção de grupo, por exemplo) na qual o número de parcelas é independente do número de células do local de entrada da fase líquida no domínio, esse tipo de divergência poderia não seria observada, caso o número de parcelas definidas fosse grande o suficiente. Com isso, pode-se dizer que a divergência ocorrida está relacionada somente com a discretização lagrangeana e não se espera, portanto, influência da malha sobre os resultados da fase euleriana.

O uso das malhas C e D, onde a massa de líquido foi igualmente dividida em 4 e 10 parcelas, respectivamente, possibilitou a convergência da solução para a mistura multicomponente. Os perfis de temperatura das fases líquida e vapor e a composição da fase vapor obtidos são apresentados nas Figuras 6.3 e 6.4. Percebe-se que os resultados obtidos com a malha C são idênticos aos resultados obtidos com a malha D, sugerindo que o número de parcelas além de quatro não promoveu diferença entre as variáveis analisadas. Cabe ressaltar que outras variáveis, como a fração mássica da fase líquida, foram igual-

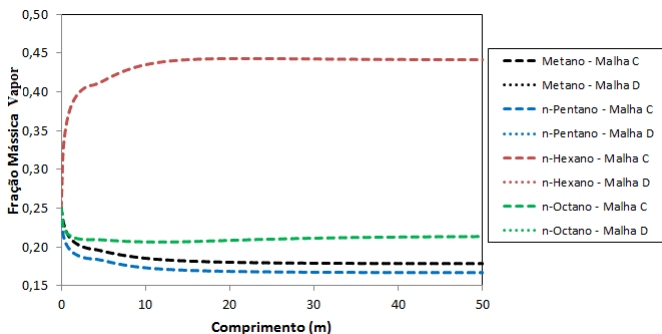
mente analisadas e as mesmas não apresentaram variações de comportamento com as malhas C e D.

Figura 6.3 – Perfil de temperatura das fases líquida e vapor para a mistura multicomponente em relação às malhas C e D.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 6.4 – Perfil de composição da fase vapor para a mistura multicomponente em relação às malhas C e D.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

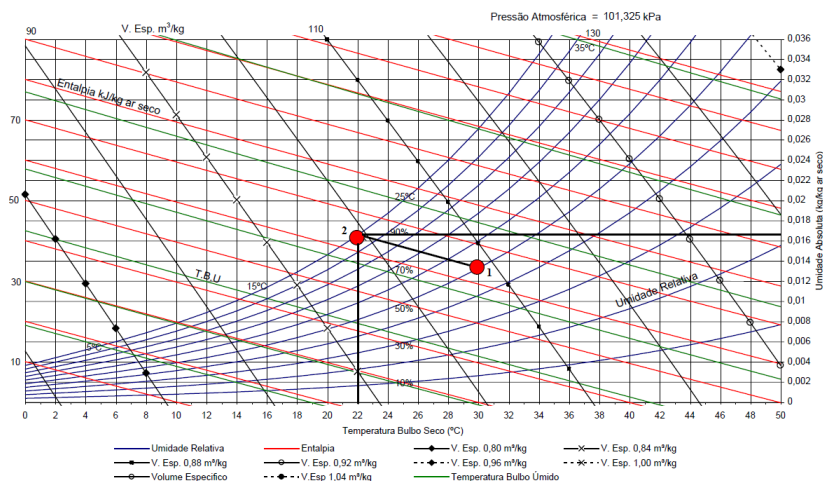
Além disso, o tempo computacional para simular a mistura multicomponente utilizando as malhas C e D foi avaliado. Com a malha C a convergência da solução foi obtida após 5 min 17 s de simulação. Contudo, a convergência utilizando-se a malha D foi obtida somente após 1 h 10 min de simulação. Com isso, a malha C se mostra como

a mais adequada para representar os fenômenos de interesse, aliando independência dos resultados com a discretização do domínio ao custo computacional requerido para as simulações.

6.2 ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CALOR EM UMA MISTURA BINÁRIA

O estudo de transferência de massa e calor em uma mistura binária, constituída de ar e água, objetivou verificar a coerência física e avaliar a capacidade preditiva dos modelos desenvolvidos. A Figura 6.5 mostra a carta psicrométrica padrão para a mistura ar-água. O ponto 1 indica os valores empregados como condição de contorno de entrada para a simulação da mistura binária, e o ponto 2 representa o equilíbrio referente às condições do ponto 1.

Figura 6.5 – Carta psicrométrica padrão para a mistura ar-água, sendo (1) o ponto das condições iniciais consideradas e (2) ponto de equilíbrio referente ao ponto (1).



Fonte: Adaptado de Dias, Machado e Koury².

A Tabela 6.1 apresenta os resultados de equilíbrio obtidos da

²Carta psicrométrica gerada a partir do *software* desenvolvido pelo grupo de refrigeração, vinculado ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

simulação numérica da mistura ar-água empregando-se as rotinas A, B e C. Na tabela também são apresentados os desvios da previsão numérica em relação aos valores de referência obtidos da carta psicrométrica.

Tabela 6.1 – Resultados de equilíbrio para a mistura binária ar-água obtidos com as rotinas A, B e C e seus desvios em relação aos valores da carta psicrométrica padrão.

Caso	Variável	Equilíbrio	Referência	Desvio (%)
Rotina A		295,2632		0,0383
Rotina B	T (K)	295,2403	295,1500	0,0306
Rotina C		295,2692		0,0404
Rotina A		0,01656		2,1738
Rotina B	Y_{H_2O}	0,01658	0,0162	2,2919
Rotina C		0,01655		2,1148

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Pode-se notar, com base na Tabela 6.1, que os modelos desenvolvidos, considerando as rotinas A, B e C, previram com exatidão a transferência de massa e calor para a mistura ar-água. Analisando os desvios apresentados para cada rotina em particular, observa-se que a temperatura de equilíbrio apresentou desvios máximo (0,0404 % com a rotina C) e mínimo (0,0306 % com a rotina B) pequenos e muito próximos entre si. Os desvios para a fração mássica do vapor d'água foram de aproximadamente 2 % em todas as rotinas consideradas. Isto sugere que os modelos desenvolvidos encontram-se devidamente verificados para esta mistura binária. Porém, como os valores presentes na carta psicrométrica não são experimentais, os modelos não são validados por meio deste método de comparação.

6.3 ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CALOR EM MISTURA MULTICOMPONENTE

Na seção anterior os modelos desenvolvidos para o cálculo das taxas interfaciais considerando difusividade constante (rotina A), difusividade efetiva (rotina B) e difusividade por Maxwell-Stefan (rotina C) foram verificados para uma mistura binária composta de ar e água por meio da comparação direta com dados obtidos da carta psicrométrica padrão. Concluída esta etapa, pôde-se seguir para a avaliação preditiva dos modelos implementados para a transferência de massa e calor em

uma mistura multicomponente de acordo com os estudos de caso 1, 2 e 3, especificados no item 5.4.2.1 e no diagrama esquemático da Figura 5.5.

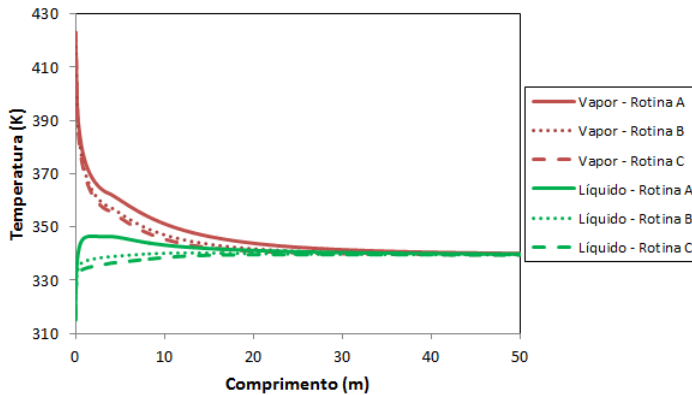
6.3.1 Estudo de caso 1: Avaliação da difusão cruzada na transferência de massa multicomponente

A difusão cruzada refere-se aos efeitos representados pelos coeficientes de difusão localizados fora da diagonal principal da matriz dos coeficientes de difusão de Fick. São eles: difusão osmótica, barreira de difusão e difusão reversa (vide item 3.3.2). Esses efeitos são oriundos da dependência não linear do fluxo difusivo com os gradientes de concentração em misturas multicomponente. Contudo, a difusão cruzada somente é pronunciada quando os coeficientes de difusão não diagonais são comparáveis em magnitude com os coeficientes da diagonal (TAYLOR; KRISHNA, 1993). A fim de se verificar a influência da difusão cruzada sobre a transferência de massa na mistura multicomponente composta por metano, n-pentano, n-hexano e n-octano, os resultados obtidos por meio da rotina C foram comparados com os resultados estimados pelas rotinas A e B, lembrando que a rotina A considera constante o coeficiente de difusão e igual para todos os componentes e a rotina B fornece um coeficiente de difusão efetivo para cada componente da mistura.

A Figura 6.6 mostra o perfil de temperatura das fases líquida e vapor em função da rotina utilizada para o cálculo das taxas mássicas. Quando se compara o perfil de temperatura obtido pela rotina A com os perfis gerados pelas rotinas B e C, tanto para a fase líquida quanto para a fase vapor, observa-se que o perfil de temperatura estimado pela rotina A difere de maneira notável em uma faixa do domínio compreendida entre o comprimento de 0,0 até 30,0 m. Além disso, se uma aproximação for feita na Figura 6.6, considerando-se o intervalo de comprimento de 20,0 a 50,0 m, percebe-se que a temperatura estimada pela rotina A permaneceu maior em relação às outras rotinas em toda a extensão do domínio, para ambas as fases, como mostra a Figura 6.7.

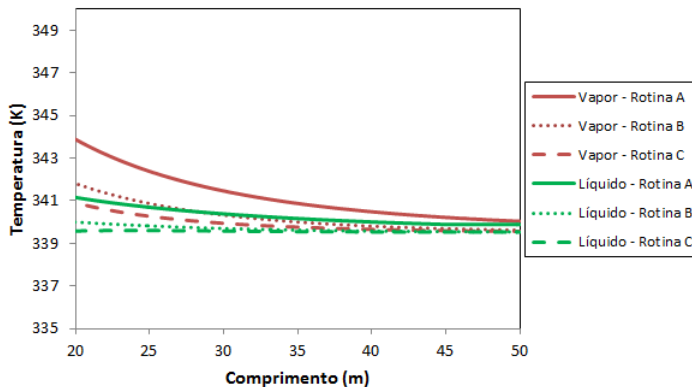
O desvio máximo da temperatura estimada pela rotina A ocorre no comprimento de 5,0 m, quando apresenta valor 1,387 % maior que a temperatura estimada pela rotina B e 1,843 % maior que a estimada pela rotina C, o que equivale a 4,995 K e 6,636 K, respectivamente. Após este máximo, as diferenças decaem e tornam-se mínimas no momento em que a condição de equilíbrio é atingida no comprimento de

Figura 6.6 – Perfil de temperatura das fases líquida e vapor para a mistura multicomponente considerando as rotinas A, B e C.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 6.7 – Perfil de temperatura das fases líquida e vapor para a mistura multicomponente obtidos através das rotinas A, B e C no intervalo de comprimento de 20,0 a 50,0 m.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

49,0 m, quando os desvios tornam-se 0,122 % em relação à rotina B (0,414 K) e 0,140 % em relação à rotina C (0,475 K). Para a fase líquida,

a diferença máxima na temperatura estimada pela rotina A ocorreu em 1,25 m, sendo 2,573 % maior em relação à rotina B e 3,379 % maior em relação à rotina C, o que equivale a 8,909 K e 11,701 K.

Em relação aos perfis obtidos por meio das rotinas B e C observa-se que o comportamento do aquecimento da fase líquida e resfriamento da fase vapor são similares entre si, apresentando desvios relativamente pequenos. O desvio máximo na temperatura para a fase vapor ocorreu no comprimento de 7,23 m, quando a temperatura estimada pela rotina B foi 0,478 % (1,677 K) maior que a temperatura estimada pela rotina C. Para a fase líquida, o desvio máximo ocorreu no comprimento de 1,35 m, sendo a temperatura da rotina B 0,828 % (2,794 K) maior que a temperatura da rotina C neste ponto. O desvio mínimo na temperatura para as rotinas B e C ocorreu após 45,0 m quando as fases atingiram o equilíbrio, sendo este de 0,018 % (0,06 K). A Tabela 6.2 apresenta de forma resumida os valores percentuais dos desvios máximos e mínimos apresentados pela temperatura considerando as rotinas A, B e C.

Tabela 6.2 – Desvios máximos e mínimos na temperatura obtidos com as rotinas A, B e C.

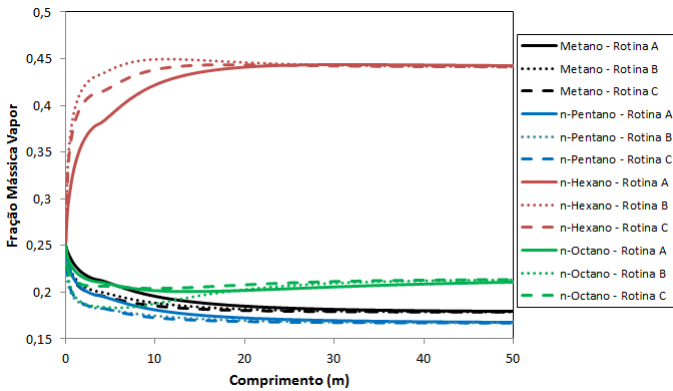
Rotinas Comparadas	Desvio Máximo (%)		Desvio Mínimo (%)
	Vapor	Líquido	
A-B	1,387	2,573	0,122
A-C	1,843	3,379	0,140
B-C	0,478	0,828	0,018

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

As Figuras 6.8 e 6.9 mostram os perfis de composição para as fases vapor e líquida, respectivamente, ao longo da extensão do domínio e nota-se que os mesmos foram influenciados de acordo com a rotina utilizada. Os perfis de concentração são diferentes quando o sistema encontra-se fora do equilíbrio, condição também notada nos perfis de temperatura, e praticamente se igualam quando a condição de equilíbrio é atingida como esperado. Tanto para a fase vapor quanto para a fase líquida, a predição da rotina A difere consideravelmente em relação às rotinas B e C, as quais ficaram mais próximas. Desvios mais acentuados nos perfis estimados pelas rotinas B e C são observados para as espécies n-hexano e n-octano na fase vapor e metano e n-pentano na fase líquida.

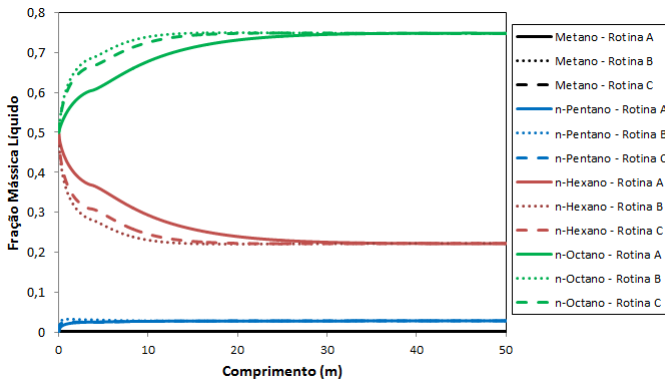
Na Figura 6.8 pode-se observar que ocorre um aumento na fração de n-hexano e diminuição na fração de n-octano estimadas pela rotina B e posteriormente ocorre diminuição da fração de n-hexano e aumento da

Figura 6.8 – Perfil de composição da fase vapor para a mistura multi-componente considerando as rotinas A, B e C.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 6.9 – Perfil de composição da fase líquida para a mistura multi-componente considerando as rotinas A, B e C.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

fração de n-octano. Como se trata de um problema multicomponente, este comportamento é fisicamente possível, visto que cada componente possui um coeficiente de difusão, os quais mudam com o avanço no processo de transferência de massa. Porém, o mesmo comportamento

não é admitido para misturas binárias, visto que somente um coeficiente de difusão caracteriza o processo difusivo nestas misturas.

Os desvios máximos existentes entre as predições das rotinas A, B e C em relação a cada componente da mistura são apresentados na Tabela 6.3 em valores percentuais (%). Os desvios foram calculados empregando uma expressão semelhante à Equação 5.1, em que ϕ_{CFD} assumiu os valores da rotina A para os casos de comparação entre A-B e A-C e $\phi_{referência}$ assumiu os valores de B e C. Para a comparação B-C, ϕ_{CFD} assumiu o valor da rotina B e $\phi_{referência}$ assumiu os valores de C. Os desvios são apresentados em valores absolutos.

Tabela 6.3 – Desvios máximos obtidos com as rotinas A, B e C para cada componente presente na mistura multicomponente. x_A representa a distância onde ocorreu o máximo desvio para A-B e A-C, e x_B é a distância onde ocorreu o máximo desvio para B-C.

Fase	Espécie	x_A (m)	Desvio (%)			
			A-B	A-C	x_B (m)	B-C
Vapor	Metano	1,205	6,494	8,576	1,606	1,962
	n-Pentano	0,602	10,850	9,184	0,402	1,632
	n-Hexano	1,004	15,357	10,265	4,418	4,408
	n-Octano	1,606	14,571	4,275	4,819	12,331
Líquido	Metano	1,650	7,521	15,988	3,650	10,666
	n-Pentano	0,300	48,959	33,449	0,675	32,240
	n-Hexano	4,0375	31,211	19,299	4,500	9,306
	n-Octano	4,562	11,760	8,898	5,112	3,238

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Nota-se, por meio da Tabela 6.3, que os desvios máximos ocorreram em distâncias diferentes para cada componente e também mudaram em relação à fase considerada. De maneira geral, os desvios apresentados pela rotina A em relação às rotinas B e C foram maiores que os desvios apresentados entre as rotinas B e C. O desvio máximo médio apresentado por A-B e A-C para a fase vapor foi de 11,818 % e 8,075 %, respectivamente. Para a fase líquida, o desvio máximo médio foi elevado para 24,863 % entre A-B e 19,409 % entre A-C, pois o erro nas menores frações existentes nesta fase, metano e n-pentano, foi maior. Desvios menores são observados entre as rotinas B e C, onde os desvios máximos médios foram de 5,083 % para a fase vapor e 13,863 % para a fase líquida. Novamente, o desvio médio da fase líquida é maior devido

ao erro dos componentes de menor fração ser elevado. A Tabela 6.4 apresenta os desvios médios máximos percentuais para a composição das fases líquida e vapor existentes entre as predições das rotinas A, B e C.

Tabela 6.4 – Desvios máximos médios para a composição das fases vapor e líquida existentes entre as predições das rotinas A, B e C.

Fase	Desvio Médio Máximo (%)		
	A-B	A-C	B-C
Vapor	11,818	8,075	5,083
Líquido	24,863	19,409	13,863

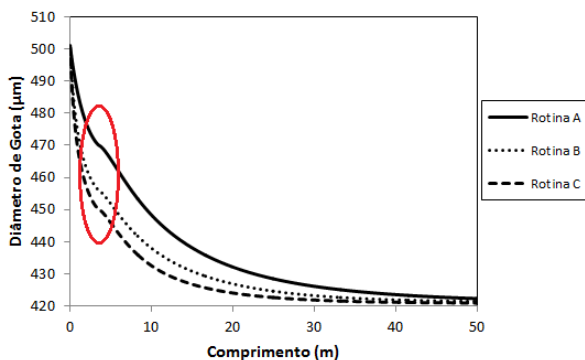
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

As análises realizadas demonstraram que o procedimento adotado para calcular as taxas em relação ao coeficiente de difusão influenciou nos perfis de temperatura e composição em ambas as fases. Os maiores desvios obtidos com a utilização da rotina A sugerem que um modelo com coeficiente de difusão constante mostra-se insuficiente para representar as taxas de transferência de massa e calor em uma mistura multicomponente. Contudo, o modelo de difusividade efetiva foi capaz de prever a transferência de massa e calor próxima à predição do modelo no qual os coeficientes de difusão foram obtidos por meio da teoria de Maxwell-Stefan. Com isso, considera-se que os efeitos da difusão cruzada são pouco pronunciados nesta mistura particular. Entretanto, é importante ressaltar que a mistura adotada nesta pesquisa científica é considerada ideal, os componentes que a constituem são de natureza química similar e, por isso, as interações existentes podem não ser fortes o suficiente para caracterizar os efeitos de difusão cruzada, os quais podem se tornar evidentes em misturas não ideais, resultando em diferenças acentuadas entre os modelos de difusividade efetiva e difusividade por Maxwell-Stefan.

As Figuras 6.6 a 6.9 mostraram que as diferenças entre as três rotinas são observadas em uma faixa do domínio compreendida entre 0,0 a 30,0 m para a variável composição e se estenderam além dos 40,0 m para a temperatura. Este comportamento também é observado nos perfis de variação do diâmetro de gota, apresentado na Figura 6.10, os quais apresentaram redução distinta entre as três rotinas até aproximadamente 40,0 m.

Na análise conjunta das Figuras 6.6 à 6.10 é observado um desvio nos perfis de temperatura, composição e redução do diâmetro de gota

Figura 6.10 – Variação do diâmetro de gota na mistura multicomponente considerando as rotinas A, B e C. O círculo vermelho indica o ponto do domínio onde ocorre o desvio nos perfis de temperatura, de composição e de redução do diâmetro de gota para a mistura multicomponente.

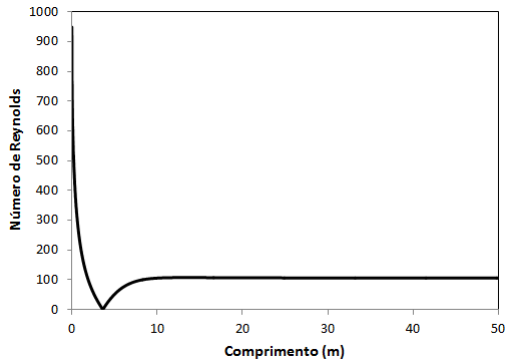


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

ocorrendo em um ponto comum do domínio, indicado pelo círculo em vermelho na Figura 6.10. Este desvio ocorre no ponto do domínio onde o número de Reynolds se aproxima de 0. Como apresentado na Equação 3.14 do item 3.2.1.2, o número de Reynolds é calculado considerando a velocidade relativa entre as fases. Devido às fases adentarem o domínio com velocidades iniciais distintas (velocidade inicial da fase líquida é 0,03 m/s e da fase vapor é 16 m/s), a troca de quantidade de movimento acelera a fase líquida até o momento onde as fases possuem a mesma velocidade, ponto onde o número de Reynolds torna-se 0. A Figura 6.11 ilustra o perfil do número de Reynolds para a mistura multicomponente com diâmetro de gota da fase líquida de 500 μm . O número de Reynolds torna-se 0 no comprimento de 3,625 m e os desvios observados nos perfis também ocorrem neste ponto. Convém ressaltar que o deslocamento do ponto onde o número de Reynolds é nulo desloca igualmente os desvios nos perfis de temperatura, composição e redução do diâmetro de gota para o mesmo ponto.

Os valores de equilíbrio preditos pelos modelos contidos nas rotinas A, B e C foram comparados com dados de equilíbrio obtidos pelas simulações em CFD com dados de equilíbrio obtidos do simulador PRO/II[®]. Convém salientar que este procedimento foi adotado devido

Figura 6.11 – Perfil do número adimensional de Reynolds em função da extensão do domínio para a vazão mássica de 1 kg/s.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

à inexistência de dados experimentais das taxas de transferência de massa e calor para esta mistura na literatura. Entretanto, este método de comparação não valida os modelos para o cálculo das taxas, somente verifica o equilíbrio. Para a validação dos modelos implementados, os resultados numéricos devem ser comparados com dados experimentais das taxas de transferência de massa e calor para a mistura sob estudo. A Tabela 6.5 apresenta a comparação entre as previsões numéricas de equilíbrio para cada espécie e temperatura, considerando as rotinas A, B e C, com os valores de equilíbrio obtidos do *software* de simulação macroscópica PRO/II[®].

Tabela 6.5 – Comparação entre os resultados de composição e temperatura de equilíbrio para a mistura multicomponente obtidos via simulação em CFD com os dados fornecidos pelo simulador PRO/II®.

Fase	Espécie	PRO/II®	Caso					
			Rotina A	Desvio (%)	Rotina B	Desvio (%)	Rotina C	Desvio (%)
Vapor	Metano	0,1828	0,1793	-1,9218	0,1786	-2,2910	0,1785	-2,3403
	n-Pentano	0,1669	0,1676	0,3895	0,1669	0,0198	0,1669	-0,0210
	n-Hexano	0,4411	0,4426	0,3324	0,4414	0,0735	0,4413	0,0501
	n-Octano	0,2092	0,2106	0,6678	0,2130	1,8313	0,2133	1,9555
Líquido	Metano	0,0001	0,0018	1739,8500	0,0018	1737,9700	0,0018	1737,5900
	n-Pentano	0,0344	0,0285	-17,2788	0,02867	-16,6663	0,02866	-16,6738
	n-Hexano	0,2319	0,2217	-4,3941	0,2224	-4,0949	0,2224	-4,0949
	n-Octano	0,7336	0,7480	1,9607	0,7471	1,8390	0,7471	1,8409
T_{eq} (K)		337,5000	340,0340	0,7508	339,6200	0,6281	339,5590	0,6101

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A análise da Tabela 6.5 mostra que a fase vapor apresentou desvio médio para a composição de 0,8278 % para a rotina A, 1,0539 % para a rotina B e 1,0812 % para a rotina C, sendo esta uma predição de boa concordância para os valores de equilíbrio da fase vapor. Em relação à temperatura de equilíbrio, ótima concordância foi observada entre os valores simulados e o valor obtido com o *software* PRO/II[®], onde os desvios foram de 0,7508 % para a rotina A, 0,6281 % para a rotina B e 0,6101 % para a rotina C. Os desvios médios para a composição da fase líquida foram de aproximadamente 440 % para todas as rotinas. A maior fonte de erro foi oriunda da fração condensada de metano, superestimada em 1738 %, e do n-pentano, subestimada em aproximadamente -16,8630 %. Pode-se observar que os maiores desvios para a fase líquida estão relacionados aos componentes presentes em concentrações muito baixas, cujas frações estimadas pelo *software* PRO/II[®] foram de 0,0001 para o metano e 0,0344 para o n-pentano, isso faz com que pequenas variações nestes valores resultem em grandes desvios. Apesar disso, investigar a capacidade preditiva dos modelos em situações onde a condensação esteja presente de maneira mais significativa torna-se necessário a fim de se elucidar essa questão. A Tabela 6.6 apresenta os desvios médios para a composição das fases em relação aos dados de referência.

Tabela 6.6 – Desvios médios para a composição de equilíbrio das fases vapor e líquida para as rotinas A, B e C em relação aos dados de equilíbrio do software PRO/II[®].

Rotina	Desvio Médio (%)	
	Vapor	Líquido
A	0,8278	440,8634
B	1,0539	440,1425
C	1,0812	440,0499

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Um segundo fator que pode ter contribuído para estes desvios encontra-se no modelo simplificado da fase líquida, o qual não considera a difusão mássica e térmica, processos que, como relatado na literatura recente (SAZHIN et al., 2011a; EBRAHIMIAN; HABCHI, 2011; KELLER; BADER; HASSE, 2013), influenciam nas taxas mássicas. Entretanto, a adição desses modelos não é possível quando a fase líquida é tratada de acordo com a abordagem lagrangeana, pois as gotas são modeladas a partir da trajetória na fase contínua.

No que diz respeito ao comportamento dos perfis de temperatura e composição das fases líquida e vapor, nada se pode aferir sobre qual rotina forneceu o comportamento mais próximo do real devido à falta de dados experimentais das taxas de transferência de massa e calor para esta mistura. Assim, o levantamento desses dados é de suma importância para a validação efetiva do modelo.

Uma investigação acerca do tempo despendido nas simulações envolvendo as rotinas A, B e C, empregando-se a malha C, foi realizada. A convergência da solução foi atingida aos 92 segundos com o emprego da rotina A, enquanto que a simulação empregando a rotina B levou 198 % a mais de tempo para atingir convergência e a simulação empregando a rotina C, a rotina mais robusta, necessitou de um tempo 266 % maior que a rotina A para que a solução fosse convergida. O tempo para simular a rotina C foi 22 % maior em relação à rotina B. Diante disso, para casos em que somente o equilíbrio é importante, o custo computacional requerido para a utilização da teoria de Maxwell-Stefan é desnecessário, visto que a simples abordagem por meio do coeficiente de difusão constante já prevê o equilíbrio do sistema com precisão próxima de teorias mais avançadas e robustas. A Tabela 6.7 mostra os tempos computacionais para as simulações empregando cada uma das rotinas desenvolvidas e a comparação percentual dos mesmos.

Tabela 6.7 – Comparação entre os tempos computacionais para as simulações empregando-se as rotinas A, B e C.

Rotina	Tempo Computacional
A	92 (s)
A-B	+198 % (274 s)
A-C	+266 % (337 s)
B-C	+22 %

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

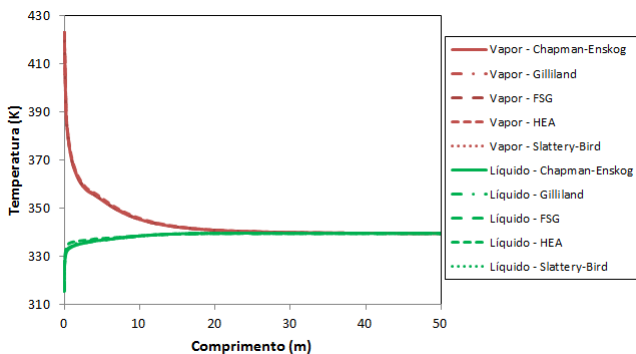
Uma vez o modelo contendo a teoria de Maxwell-Stefan e a lei de Fick generalizada verificado, seguiu-se para o estudo de correlações para o cálculo do coeficiente de difusão em concentrações finitas (D^o) e estudo de correlações para o cálculo do coeficiente convectivo de transferência de massa (k_m) e calor (h), parâmetros de suma importância para os cálculos das taxas de transferência de massa e calor entre fases.

6.3.2 Estudo de caso 2: Teste de correlações para o cálculo do coeficiente de difusão em concentrações finitas

Nesta seção serão apresentados os resultados do teste de correlações para o cálculo do coeficiente de difusão em concentrações finitas (D°). Por questões práticas, as correlações de Fuller-Schettler-Giddings (FULLER; SCHETTLER; GIDDINGS, 1966) e de Huang et al. (1972) (HUANG et al., 1972) serão representadas de forma abreviada como FSG e HEA, respectivamente.

A Figura 6.12 mostra o perfil de temperatura para as fases líquida e vapor de acordo com a correlação para o cálculo de D° empregada. Pode-se observar que não houve diferenças nos perfis de temperatura com o uso das diferentes correlações para D° .

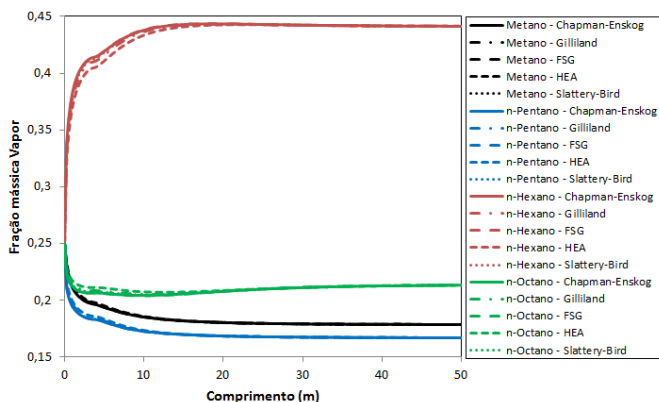
Figura 6.12 – Perfil de temperatura das fases líquida e vapor para a mistura multicomponente de acordo com as correlações para o parâmetro D° testadas.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

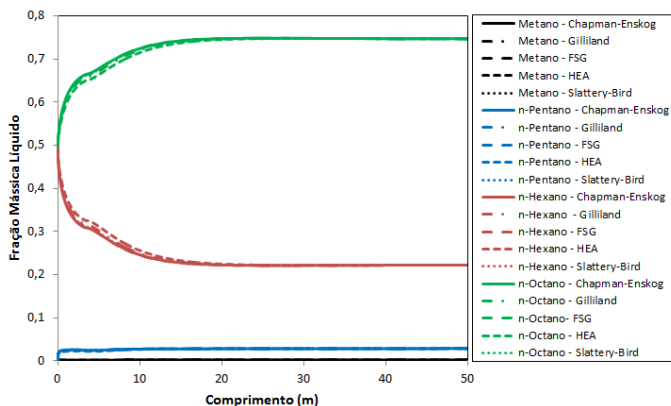
As Figuras 6.13 e 6.14 apresentam os perfis de composição para as fases vapor e líquida, respectivamente. Os perfis de composição obtidos para as correlações de Chapman-Enskog, FSG e Slattery-Bird são os mesmos para todos os componentes, tanto na fase vapor quanto na fase líquida. Para os componentes metano e n-pentano na fase vapor, desvios máximos de 1,114 % para o metano e de 2,077 % para o n-pentano são observados entre 0,0 a 10,0 m para as previsões da correlação HEA em relação às outras correlações. Desvios também são observados, em ambas as fases, nos componentes n-hexano e n-octano

Figura 6.13 – Perfil de composição da fase vapor para a mistura multi-componente de acordo com as correlações para o parâmetro D^o testadas.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 6.14 – Perfil de composição da fase líquida para a mistura multi-componente de acordo com as correlações para o parâmetro D^o testadas.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

para as correlações de Gilliland e HEA em um intervalo do domínio compreendido entre 2,0 a 20,0 m, apresentados na Tabela 6.8.

Tabela 6.8 – Desvios máximos para os componentes n-hexano e n-octano ocorridos nas correlações de Gilliland e HEA em relação às correlações de Chapman-Enskog, Fuller e Slattery-Bird.

Correlação	Desvio Fase Vapor (%)		Desvio Fase Líquida (%)	
	n-Hexano	n-Octano	n-Hexano	n-Octano
Gilliland	1,317	0,978	2,040	0,882
HEA	3,000	2,370	5,142	2,086

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Pode-se notar que os maiores desvios são para o componente n-hexano em fase líquida, porém são relativamente pequenos, sendo o desvio máximo de 5,142 % para a correlação HEA.

De acordo com o que foi exposto, as correlações empregadas estimaram de maneira similar os coeficientes de difusão em concentrações finitas, podendo-se dizer que, para esta mistura em particular, a utilização de qualquer uma dessas correlações seria satisfatória. Convém salientar que as correlações testadas são válidas para sistemas gasosos apolares e a baixas pressões. A mudança destas condições implicaria no uso de outras correlações.

Em situações como esta, onde não são notadas diferenças significativas em relação às correlações, apoia-se na literatura para definir qual a melhor correlação a ser empregada, considerando variáveis como facilidade de uso e a disponibilidade de dados em função dos parâmetros utilizados pela correlação. Neste sentido, a correlação de Fuller-Schettler-Giddings (1966), citada na literatura como a mais precisa dentre as existentes para previsão da difusividade em meio gasoso (FULLER; SCHETTLER; GIDDINGS, 1966; HUANG et al., 1972; ESLAMLOUEYAN; KHADEMI, 2010), torna-se uma correlação atrativa devido a sua simplicidade de uso e independência de parâmetros complexos. Porém, em casos envolvendo pseudocomponentes, onde não se tem uma estrutura molecular definida, o uso dessa correlação seria limitado, podendo-se empregar as correlações de Huang et al. (1972) e Gilliland (1934) para estas condições.

6.3.3 Estudo de caso 3: Influência de altas taxas e teste de correlações para os coeficientes convectivos de transferência de massa e calor

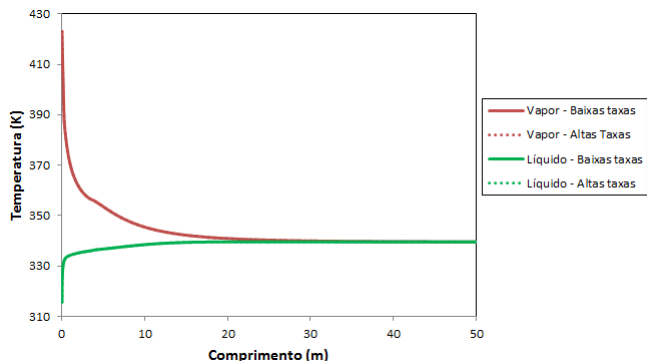
O estudo de caso 3 teve por objetivo avaliar a influência da matriz de correção para altas taxas $[\Xi]$ nas taxas mássicas da mistura multicomponente e verificar a influência do emprego de diferentes correlações para os coeficientes convectivos de transferência de massa (k_m) e calor (h). As correlações empregadas foram as de Ranz-Marshall (RANZ; MARSHALL, 1952a), Frössling (FRÖSSLING, 1938), Ranz-Marshall corrigido (correção segundo Abramzon e Sirignano (1989)), Renksizbulut-Nafziger-Li (RENKSIZBULUT; NAFZIGER; LI, 1991) e Renksizbulut-Yuen (RENKSIZBULUT; YUEN, 1983) e Lage-Rangel-Hackenberg (LAGE; RANGEL; HACKENBERG, 1993). Por questões práticas, as correlações de Ranz-Marshall corrigidas segundo Abramzon e Sirignano (1989) serão referidas como RMCS, as correlações de Renksizbulut-Nafziger-Li e Renksizbulut-Yuen serão referidas como RNLY e Lage-Rangel-Hackenberg como LRH.

6.3.3.1 Avaliação da influência da correção para altas taxas

A avaliação da influência da correção para altas taxas nas taxas de transferência de massa da mistura multicomponente foi realizada comparando-se os resultados obtidos considerando-se baixas taxas, onde a matriz $[k_m]$ é utilizada, com os resultados obtidos quando aplicada a correção para altas taxas segundo a matriz $[\Xi]$, quando se tem a matriz $[k_m^\bullet]$ (vide Equação (3.49)).

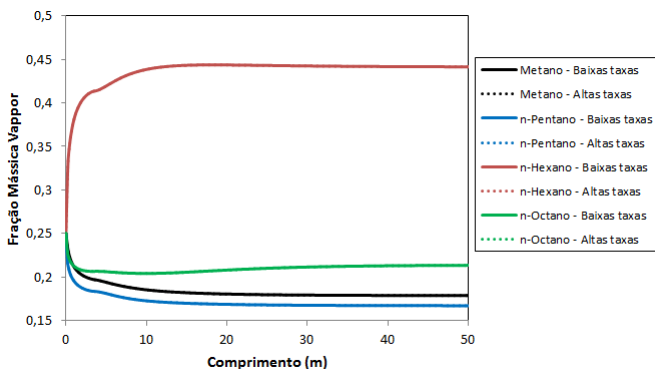
As Figuras 6.15 e 6.16 apresentam o perfil de temperatura para ambas as fases e os perfis de composição da fase vapor em situações de baixas e altas taxas. Observa-se que a correção para altas taxas, segundo a matriz $[\Xi]$, não influenciou nas taxas de transferência de massa da mistura multicomponente. Além disso, o mesmo comportamento foi observado nos perfis de composição da fase líquida, inferindo que sob as condições em que foram realizadas as simulações, as taxas de transferência de massa são baixas.

Figura 6.15 – Perfil de temperatura das fases líquida e vapor para a mistura multicomponente na ausência e presença da matriz de correção para altas taxas Ξ .



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 6.16 – Perfil de composição da fase vapor para a mistura multicomponente na ausência e presença da matriz de correção para altas taxas Ξ .



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

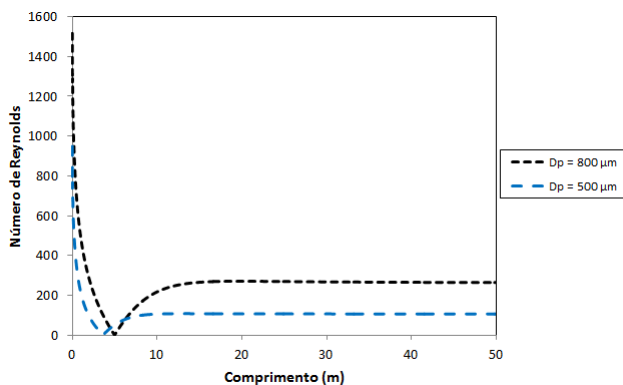
6.3.3.2 Teste de correlações para os coeficientes convectivos de transferência de massa e calor

A escolha das correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor, apresentadas no item 3.4.2,

foi baseada no número de Reynolds do sistema, cujo perfil de variação foi apresentado na Figura 6.11, onde o valor máximo do número de Reynolds foi de 950 na entrada do domínio e o valor final de Reynolds foi de 106,2. Entretanto, as correlações selecionadas apresentaram dependência com o diâmetro, o qual necessitou ser aumentado para serem realizadas as simulações. O diâmetro ótimo encontrado para que todas as correlações fossem empregadas foi de $800 \mu\text{m}$. Nesta situação, o domínio foi estendido para 100 m de modo a garantir que o equilíbrio termodinâmico fosse atingido.

A Figura 6.17 mostra o perfil do número de Reynolds para o diâmetro de gota de $800 \mu\text{m}$ comparado com o perfil para o diâmetro de gota de $500 \mu\text{m}$. O número de Reynolds máximo passou a ser de 1500 e estabilizou-se em 263. Para este máximo, as correlações de Frössling e LRH não seriam aplicáveis, porém percebe-se que o valor máximo de Reynolds decresce rapidamente logo no início do domínio e antes do comprimento 0,2 m já atinge valores menores que 1000, faixa em que estas correlações são válidas.

Figura 6.17 – Perfil do número adimensional de Reynolds em função da extensão do domínio para os diâmetros de gota de $500 \mu\text{m}$ e $800 \mu\text{m}$.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

O estudo das correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de calor e massa envolveu três situações, nas quais a vazão mássica de entrada de ambas as fases foi alterada. Com esse procedimento procurou-se avaliar a sensibilidade das correlações em função da mudança no número de Reynolds. Assim, as vazões foram variadas de 1 kg/s para 0,75 kg/s e 0,5 kg/s. A Tabela 6.9 mostra a variação

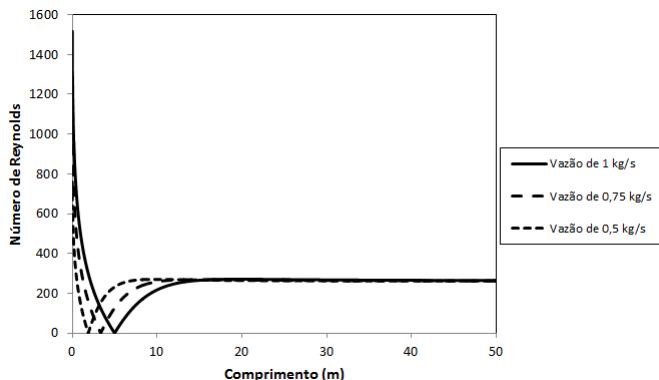
da velocidade inicial da fase vapor (v_g) e os valores inicial (Re_i) e final (Re_f) para o número de Reynolds com a mudança na vazão mássica de entrada das fases. O número de Reynolds final praticamente não variou com a mudança da vazão mássica, visto que a vazão foi igualmente diminuída em ambas as fases, porém o local onde o número de Reynolds se aproxima do valor 0 é deslocado para a esquerda com a diminuição da vazão mássica, como mostra a Figura 6.18.

Tabela 6.9 – Variações na velocidade inicial da fase vapor e nos valores do número de Reynolds de acordo com a vazão mássica das fases.

\dot{m} (kg/s)	v_g (m/s)	Re_i	Re_f
1,00	16,77	1516,75	263,05
0,75	12,63	1142,20	262,42
0,50	8,43	760,17	262,27

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 6.18 – Variação no perfil do número de Reynolds de acordo com as vazões de 1 kg/s, 0,75 kg/s e 0,5 kg/s.



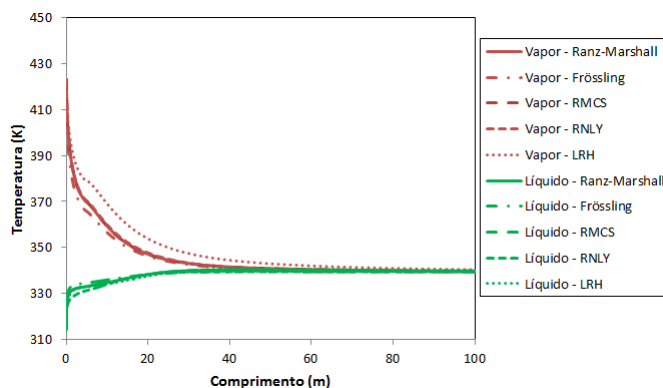
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Os resultados do estudo das correlações para os coeficientes convectivos de transferência de massa e calor serão apresentados sequencialmente de acordo com a diminuição da vazão. Os desvios obtidos entre as correlações sob estudo foram calculados tendo-se como referência os resultados estimados pelas correlações de Ranz-Marshall.

6.3.3.2.1 Resultados do estudo de correlações para os coeficientes k_m e h para a vazão de 1 kg/s

A Figura 6.19 apresenta os perfis de temperatura obtidos em função das correlações testadas para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor na vazão de 1 kg/s. Observa-se que os perfis de temperatura das correlações RMCS e RNLY permaneceram muito próximos ao perfil de temperatura estimado por Ranz-Marshall. Desta maneira, o chamado *blowing effect*, que seria uma resistência

Figura 6.19 – Perfil de temperatura das fases líquida e vapor segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão de 1 kg/s.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

à transferência de massa devido a vaporização da gota prevista pelas correlações RMCS, RNLY e LRH, não é evidente. Contudo, o perfil de temperatura estimado pela correlação LRH apresentou decréscimo mais lento na fase vapor e o desvio máximo em relação às correlações previamente citadas foi de 2,761 %, o que equivale a 10,053 K. Pode-se observar também um pequeno desvio (1,455 %) do perfil estimado pela correlação de Frössling na fase vapor em relação às correlações de Ranz-Marshall, RMCS e RNLY. Para a fase líquida um discreto desvio ocorreu entre o perfil estimado por RNLY e as outras correlações, porém o valor máximo desse desvio não foi maior que 1,000 %.

Na ausência do chamado *blowing effect*, as correções em função do número de Spalding para a transferência de massa e calor existentes

em RMCS, RNLY e LRH se aproximam de 1 e as diferenças nos perfis de temperatura podem ser atribuídas ao parâmetro b que multiplica a parcela $Re^a Pr^c$ das correlações para o número de Nusselt. A Tabela 6.10 mostra o valor deste parâmetro para as correlações sob estudo.

Tabela 6.10 – Valores do parâmetro b presente nas correlações para o cálculo do número de Nusselt.

	Ranz-Marshall	Frössling	RMCS	RNLY	LRH
b	0,600	0,552	0,600	0,570	0,5314

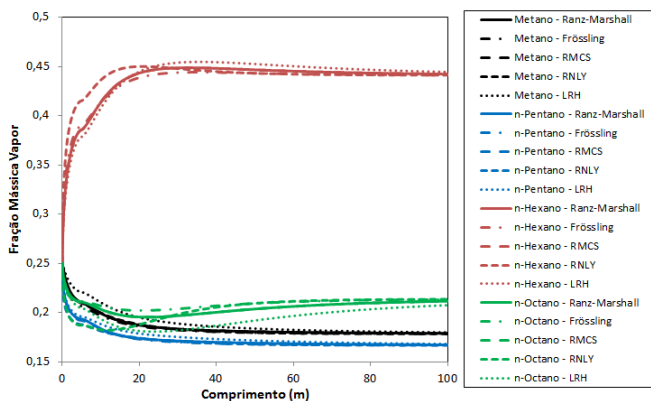
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Percebe-se, por meio dos valores apresentados na Tabela 6.10, que as correlações de Ranz-Marshall e RMCS não apresentaram diferenças devido ao parâmetro b possuir o mesmo valor em ambas as correlações. Além de o parâmetro b ser menor, o desvio pronunciado na temperatura existente entre a predição de LRH com a predição de Ranz-Marshall pode ser atribuído também ao expoente do número de Prandtl ser maior para esta correlação do que nas outras correlações (Prandtl é elevado ao expoente 0,3588 em LRH enquanto que nas outras esse expoente é 0,3333) e à ausência do número 2 somado à parcela $bRe^{1/2}Pr^{0,3588}$ (vide Equação 3.104). A diferença entre a predição de Frössling em relação à Ranz-Marshall não é explicada por meio do parâmetro b , pois este possui valor menor na correlação de Frössling (0,552) do que na correlação de Ranz-Marshall (0,600). Com este valor de b , esperava-se que a predição de Frössling apresentasse perfil de temperatura mais lento do que o perfil de Ranz-Marshall. Entretanto, na faixa de 0 a 20 m, Frössling apresentou decaimento mais rápido no perfil de temperatura.

Nos perfis de composição da fase vapor, apresentados na Figura 6.20, um comportamento distinto ao apresentado pela temperatura pode ser descrito. Para os componentes mais leves, metano e n-pentano, a correlação LRH foi a única que diferiu em relação ao perfil de composição, das outras correlações testadas, apresentando decaimento mais lento. Os desvios máximos foram de 5,542 % para o metano e de 3,000 % para o n-pentano. Para o componente n-hexano a correlação RNLY apresentou comportamento distinto das demais entre o comprimento de 0 a 20 m, onde as taxas foram maiores para este componente, sendo o desvio máximo de 9,374 %. Para este mesmo componente, as correlações de Frössling e LRH também apresentaram desvio em relação às correlações de Ranz-Marshall e RMCS, porém este não foi maior que

1,500 %. Para o componente n-octano, os perfis estimados pelas correlações de Frössling, RNLY e LRH apresentaram desvios máximos de 3,591 %, 11,263 % e 7,632 %, respectivamente, em relação às correlações de Ranz-Marshall e RMCS.

Figura 6.20 – Perfil de composição da fase vapor segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão de 1 kg/s.



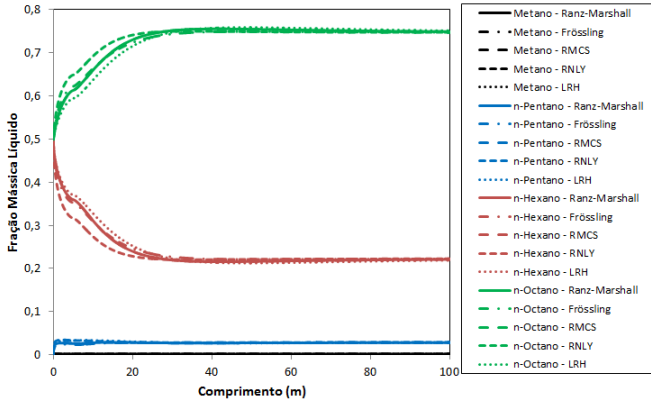
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Figura 6.21 mostra o perfil de composição para a fase líquida, na qual se observa que as correlações RNLY e LRH foram as que apresentaram desvio em relação às outras correlações, principalmente para os componentes n-hexano e n-octano. As correlações LRH apresentaram taxas menores para estes componentes e as correlações RNLY, ao contrário, apresentaram taxas maiores em uma faixa de 0 a 30 m. Os desvios máximos em relação ao n-hexano foram de 2,600 % para LRH e 11,084 % para RNLY. Os desvios máximos em relação ao n-octano foram de 3,401 % pra LRH e 5,934 % para RNLY. Apesar dos desvios apresentados, de maneira geral, as predições de todas as correlações tornaram-se muito próximas à medida que as condições de equilíbrio foram atingidas.

Em resumo, os desvios máximos ocorridos para os componentes n-hexano e n-octano encontram-se na Tabela 6.11.

Análise similar à realizada para a temperatura pode ser feita em relação aos desvios ocorridos nos perfis de composição. A Tabela 6.12

Figura 6.21 – Perfil de composição da fase líquida segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLy e LRH para a vazão de 1 kg/s.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Tabela 6.11 – Desvios máximos para os componentes n-hexano e n-octano ocorridos nas correlações de Frössling, RNLy e LRH em relação às correlações de Ranz-Marshall para a vazão mássica de 1 kg/s.

Correlação	Desvio Fase Vapor (%)		Desvio Fase Líquida (%)	
	n-Hexano	n-Octano	n-Hexano	n-Octano
Frössling	1,002	3,591	2,356	2,263
RNLy	9,374	11,263	11,084	5,934
LRH	1,493	7,632	2,600	3,401

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

compara os valores para o parâmetro b das correlações para o cálculo do número de Sherwood.

Tabela 6.12 – Valores do parâmetro b presente nas correlações para o número de Sherwood.

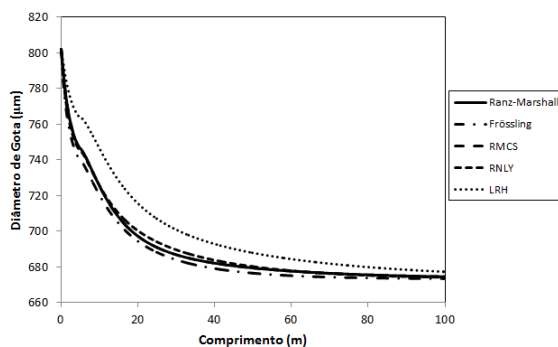
	Ranz-Marshall	Frössling	RMCS	RNLy	LRH
b	0,600	0,552	0,600	0,870	0,5314

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 6.12, pode-se assumir que os desvios ocorridos nos perfis de composição de RNLY em relação à Ranz-Marshall advêm da diferença de $+0,27$ no parâmetro b para a correlação de Sherwood de RNLY, o que tornou os coeficientes convectivos de transferência de massa preditos por esta correlação maiores. Os desvios ocorridos entre as previsões de Frössling e Ranz-Marshall, neste caso, pode ser explicado por meio do parâmetro b , visto que os desvios máximos ocorreram em situações onde as taxas estimadas pelo uso da correlação de Frössling foram menores que as taxas estimadas por meio do uso de Ranz-Marshall. Os desvios ocorridos nas previsões da correlação LRH são atribuídos aos mesmos fatores citados no caso da temperatura. Cabe ressaltar que as diferenças são acentuadas no início do domínio (até 40 m), onde as taxas de transferência são altas. A partir do momento em que os gradientes diminuem, as diferenças entre as previsões das correlações também tendem a diminuir.

Uma noção de como as correlações influenciaram na transferência de massa e calor global do sistema pode ser visualizada através do perfil de redução do diâmetro de gota, apresentado na Figura 6.22 em função da correlação utilizada. Observa-se que a mudança no diâmetro ocorre de forma mais lenta com a correlação de LRH e não chega a estabilizar, mesmo no domínio de 100 m, implicando que as taxas de transferência de massa foram reduzidas com o emprego desta correlação. As outras correlações apresentaram perfis semelhantes de redução do diâmetro de gota.

Figura 6.22 – Redução do diâmetro de gota segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão de 1 kg/s.

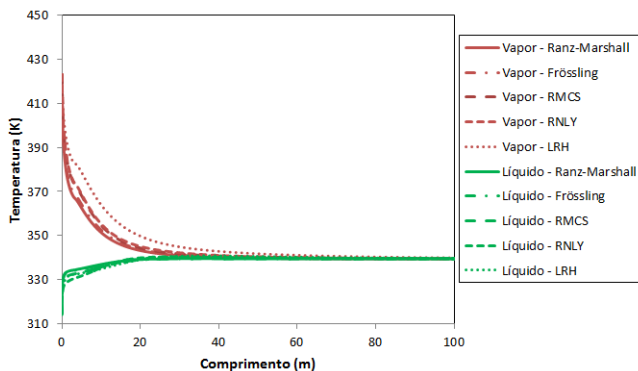


Fonte: Desenvolvido pelo autor.

6.3.3.2.2 Resultados do estudo de correlações para os coeficientes k_m e h na vazão de 0,75 kg/s

A Figura 6.23 apresenta os perfis de temperatura para ambas as fases obtidos para a vazão mássica de 0,75 kg/s.

Figura 6.23 – Perfil de temperatura das fases líquida e vapor segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão mássica de 0,75 kg/s.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A diminuição da vazão de entrada em 25 % promoveu o aumento das taxas de transferência e uma variação nos perfis de temperatura, principalmente para a fase vapor, entre o comprimento de 0 a 30 m, onde os perfis estimados por RMCS e RNLY neste momento também se diferenciam do perfil estimado por Ranz-Marshall, o que não aconteceu para o caso com a vazão de 1 kg/s, quando esses perfis eram praticamente idênticos. Isso indica que houve redução nas taxas de transferência com o uso das correlações de RMCS e RNLY em relação às taxas com o uso de Ranz-Marshall, evidenciando que para as novas condições do sistema o *blowing effect* passa a ser pronunciado. Com isso, os valores das correções em função do número de Spalding presentes nas correlações RMCS, RNLY e LRH são diminuídos, reduzindo também os números de Sherwood e Nusselt estimados por estas correlações. Observa-se também que o perfil de temperatura estimado por Frössling foi deslocado para cima da curva predita por Ranz-Marshall.

Na Tabela 6.13 são apresentados os desvios máximos percentu-

ais para a temperatura e a equivalência desse desvio em K para as predições de Frössling, RMCS, RNLY e LRH em relação à correlação de Ranz-Marshall. Percebe-se que o desvio da correlação LRH na fase vapor cresceu para 4,457 %, quando anteriormente era de 2,761 %, o que era esperado devido à influência do *blowing effect*. Os desvios na temperatura da fase líquida, embora existentes, não são maiores que 1,500 %.

Tabela 6.13 – Desvios máximos na temperatura para as fases líquida e vapor das correlações de Frössling, RMCS, RNLY e LRH em relação às correlações de Ranz-Marshall para a vazão de 0,75 kg/s.

Correlação	Vapor		Líquido	
	ΔT (K)	Desvio (%)	ΔT (K)	Desvio (%)
Frössling	1,919	0,500	0,565	0,172
RMCS	7,630	1,987	2,568	0,780
RNLY	7,987	2,079	4,800	1,442
LRH	16,256	4,457	4,207	1,282

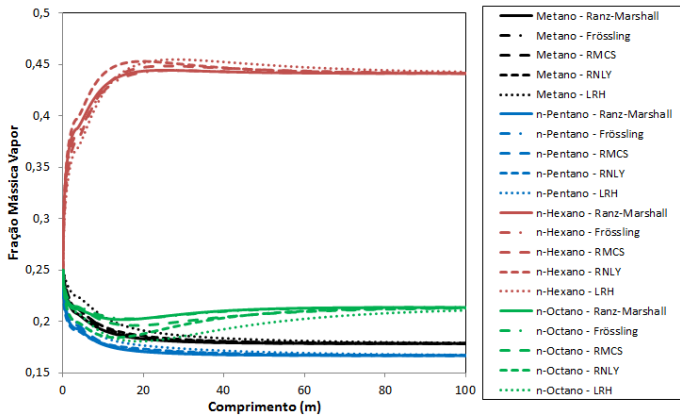
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

As Figuras 6.24 e 6.25 mostram os perfis de composição das fases vapor e líquida, respectivamente, para a vazão de 0,75 kg/s considerando as correlações estudadas. A diminuição nas taxas com o uso de RMCS e RNLY em relação à Ranz-Marshall foi refletida nos perfis de composição. Os desvios máximos para os componentes n-hexano e n-octano estimados pela correlação RNLY foram reduzidos em média 50 % para ambas as fases. Isso é explicado pelo fato de que o número de Sherwood estimado por esta correlação sofre redução com a influência do *blowing effect*.

Os desvios entre as predições de LRH em relação à Ranz-Marshall aumentaram em 348,290 % para o n-hexano e 44,195 % para o n-octano na fase vapor e aumentaram em 259,200 % para o n-hexano e 79,350 % para o n-octano na fase líquida. Para os componentes metano e n-pentano os maiores desvios continuaram sendo da correlação LRH, os quais aumentaram em 51 % para o metano e 36,7 % para o n-pentano. Desvios da correlação RMCS em relação à Ranz-Marshall surgiram de maneira mais evidente para os componentes de maior concentração, n-hexano e n-octano. A Tabela 6.14 mostra os desvios máximos apresentados pelas correlações para os componentes n-hexano e n-octano na fase líquida e vapor em relação à Ranz-Marshall.

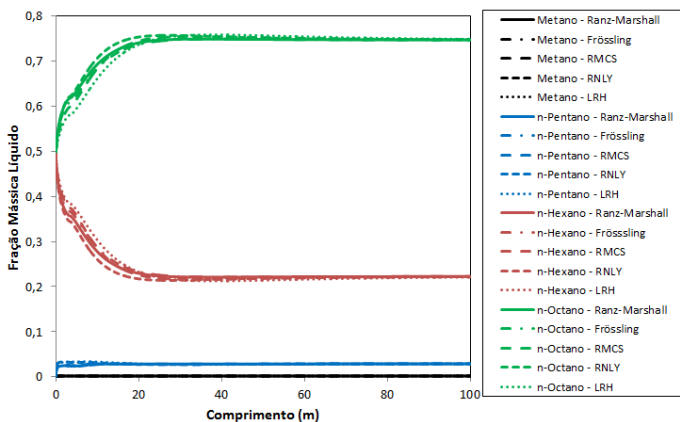
No perfil de redução do diâmetro de gota para cada correlação

Figura 6.24 – Perfil de composição da fase vapor segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão mássica de 0,75 kg/s.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 6.25 – Perfil de composição da fase líquida segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão mássica de 0,75 kg/s.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

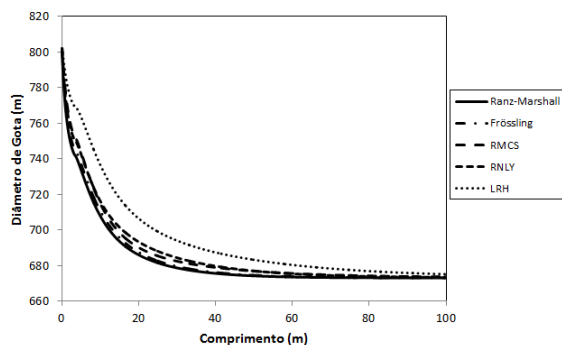
Tabela 6.14 – Desvios máximos percentuais para os componentes n-hexano e n-octano ocorridos nas correlações de Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão mássica de 0,75 kg/s.

Correlação	Desvio Fase Vapor (%)		Desvio Fase Líquida (%)	
	n-Hexano	n-Octano	n-Hexano	n-Octano
Frössling	1,771	0,500	3,255	1,440
RMCS	1,500	3,462	4,871	3,368
RNLY	3,047	8,773	6,039	2,071
LRH	6,693	11,005	9,347	6,098

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

as mesmas observações destacadas acima são observadas. O perfil de redução do diâmetro apresentado por Ranz-Marshall é o mais rápido, evidenciando ainda mais a diminuição nas taxas sofridas pelas correlações RMCS, RNLY e LRH devido à redução na vazão de entrada, como mostra a Figura 6.26.

Figura 6.26 – Perfil de redução do diâmetro de gota segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS, RNLY e LRH para a vazão mássica de 0,75 kg/s.



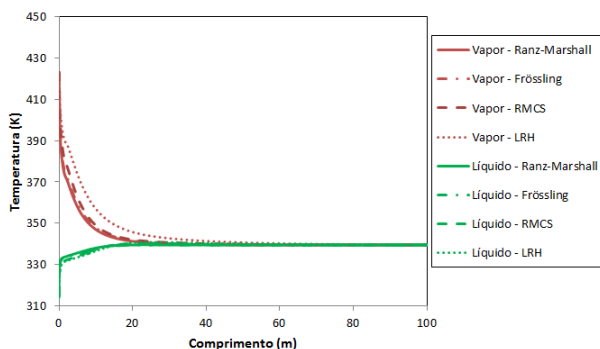
Fonte: Desenvolvido pelo autor.

6.3.3.2.3 Resultados do estudo de correlações para os coeficientes k_m e h para a vazão de 0,5 kg/s

A redução da vazão de entrada em 50 % não promoveu grandes variações nos perfis de temperatura e composição em relação aos desvios apresentados com a redução em 25 %, relatados no item anterior. Contudo, houve aumento das taxas de transferência para as novas condições de vazão e velocidade. Para esta vazão, o comportamento da correlação RNLY não pôde ser avaliado, visto que a sua solução numérica divergiu.

A Figura 6.27 apresenta o perfil de temperatura para as fases líquida e vapor da mistura multicomponente para as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS e LRH obtidos para a vazão de 0,5 kg/s. Nota-se que as taxas de aquecimento da fase líquida e resfriamento da fase vapor permaneceram maiores para as correlações de Ranz-Marshall, como ocorreu nas simulações com a vazão de 0,75 kg/s.

Figura 6.27 – Perfil de temperatura das fases líquida e vapor segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS e LRH para a vazão mássica de 0,5 kg/s.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A Tabela 6.15 apresenta os desvios máximos na temperatura das correlações de Frössling, RMCS e LRH em relação à correlação de Ranz-Marshall. A comparação destes valores com os valores apresentados na Tabela 6.13 (desvios máximos para a temperatura na vazão de 0,75 kg/s) mostra que os desvios aumentaram em média 3,429 %

para a temperatura da fase vapor e 4,407 % para a temperatura da fase líquida.

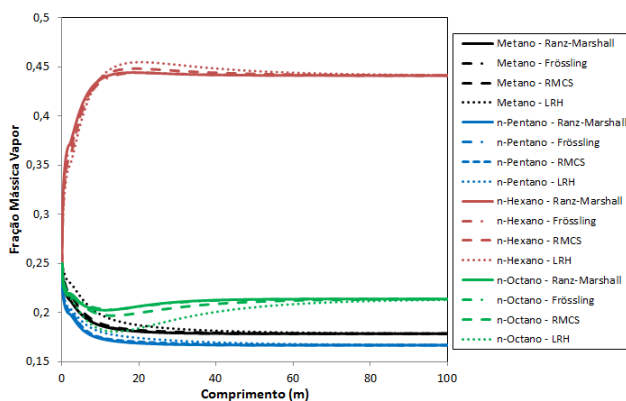
Tabela 6.15 – Desvios máximos na temperatura para as fases líquida e vapor das correlações de Frössling, RMCS e LRH em relação às correlações de Ranz-Marshall para a vazão mássica de 0,5 kg/s.

Correlação	Vapor		Líquido	
	ΔT (K)	Desvio (%)	ΔT (K)	Desvio (%)
Frössling	1,812	0,475	0,495	0,151
RMCS	7,547	1,953	2,494	0,758
LRH	17,551	4,769	4,313	1,315

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

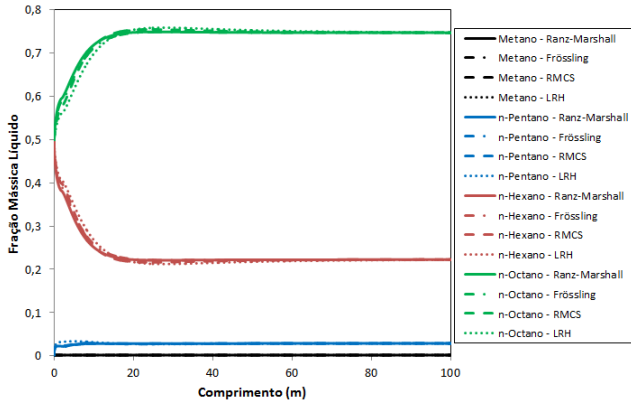
As Figuras 6.28 e 6.29 apresentam os perfis de composição para as fases vapor e líquida, respectivamente. Para os componentes metano e n-pentano, os desvios da correlação LRH em relação à Ranz-Marshall aumentaram em aproximadamente 6,000 %. A Tabela 6.16 mostra os desvios máximos ocorridos entre as correlações de Frössling, RMCS e LRH em relação à Ranz-Marshall para os componentes n-hexano e n-octano nas fases líquida e vapor.

Figura 6.28 – Perfil de composição da fase vapor segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS e LRH para a vazão mássica de 0,5 kg/s.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 6.29 – Perfil de composição da fase líquida segundo as correlações de Ranz-Marshall, Frössling, RMCS e LRH para a vazão mássica de 0,5 kg/s.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Tabela 6.16 – Desvios máximos percentuais para os componentes n-hexano e n-octano ocorridos nas correlações de Frössling, RMCS, e LRH em relação às correlações de Ranz-Marshall para a vazão mássica de 0,5 kg/s.

Correlação	Desvio Fase Vapor (%)		Desvio Fase Líquida (%)	
	n-Hexano	n-Octano	n-Hexano	n-Octano
Frössling	1,735	0,543	3,234	1,459
RMCS	4,356	3,291	4,824	3,263
LRH	6,611	11,173	9,42	6,196

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

A comparação entre os valores da Tabela 6.16 com a Tabela 6.14, que apresenta os desvios máximos para estes mesmos componentes ocorridos na situação onde a vazão mássica era de 0,75 kg/s, mostra que a diminuição da vazão para 0,5 kg/s praticamente não alterou os desvios máximos ocorridos para estes componentes com a correlação de Frössling. Para a correlação RMCS, o desvio máximo aumentou somente para o componente n-hexano em fase vapor, que passou de 1,500 % (no caso para a vazão de 0,75 kg/s) para 4,356 %. Os desvios máximos ocorridos entre a correlação LRH e a correlação de Ranz-

Marshall aumentaram em 1,225 % para o componente n-hexano na fase vapor e diminuíram em média 1,500 % para este componente em fase líquida. O desvio máximo para o componente n-octano também apresentou redução de 1,500 % em ambas as fases.

Perante o que foi apresentado, pôde-se notar, por meio da comparação entre as predições das correlações estudadas, que com a redução na vazão mássica de entrada o *blowing effect* passou a ser pronunciado, pois as taxas para as correlações que empregam a correção para este efeito diminuíram em relação às taxas empregando-se a correlação de Ranz-Marshall. Apesar disso, as taxas de transferência de massa e calor aumentaram.

De maneira geral, as correlações de Frössling apresentaram comportamento muito similar ao de Ranz-Marshall, haja visto que essas correlações são muito parecidas entre si (vide Equações (3.89), (3.90), (3.91) e (3.92)). Como as correlações de Frössling não apresentam fatores de correção em sua formulação, as pequenas diferenças observadas com a variação na velocidade de entrada podem ser atribuídas, nos casos de menor vazão, à diferença existente no parâmetro b entre estas correlações. As correlações LRH, no geral, foram as que mais se distanciaram do comportamento estimado por Ranz-Marshall e apresentaram decaimento mais lento nos perfis de temperatura. As correlações RMCS apresentaram desvio em relação às correlações de Ranz-Marshall somente nos casos onde a vazão de entrada foi reduzida em 25 % e 50 %. As correlações RNLY apresentaram maiores taxas de transferência de massa para os componentes n-hexano e n-octano e com a redução na vazão de entrada, os desvios apresentados por estas correlações em relação à Ranz-Marshall foram reduzidos.

A Tabela 6.17 mostra de forma resumida os desvios máximos médios apresentados pelas correlações de Frössling, RMCS, RNLY e LRH em relação às correlações de Ranz-Marshall com a variação na vazão mássica de entrada. Na tabela são apresentados os desvios máximos médios para a temperatura e para os componentes n-hexano e n-octano, para os quais os desvios máximos foram mais acentuados. Os desvios máximos médios foram calculados considerando uma média dos desvios ocorridos entre as fases líquida e vapor.

Pode-se notar que os desvios apresentados pelas correlações de Frössling em relação às correlações de Ranz-Marshall foram pequenos e diminuíram com a redução na vazão de entrada. A redução na vazão de 0,75 kg/s para 0,5 kg/s promoveu poucas variações nos desvios existentes entre as correlações RMCS e LRH. Assim, em situações em que a convecção é forte o suficiente, a fim de se impedir a influência do *blowing*

Tabela 6.17 – Desvios médios máximos para a temperatura (D_T) e composição (D_Y), considerando os componentes n-hexano e n-octano, para as correlações de Frössling, RMCS, RNLY e LRH em relação às correlações de Ranz-Marshall.

Correlação	\dot{m} de 1 kg/s		\dot{m} de 0,75 kg/s		\dot{m} de 0,5 kg/s	
	D_T (%)	D_Y (%)	D_T (%)	D_Y (%)	D_T (%)	D_Y (%)
Frössling	1,455	2,303	0,336	1,741	0,313	1,345
RMCS	0,000	0,000	1,383	3,300	1,355	3,933
RNLY	1,000	9,414	1,761	4,983	–	–
LRH	1,380	3,781	2,869	8,286	3,042	8,350

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

effect, como ocorreu no caso com a vazão mássica de 1 kg/s, pode-se assumir que a utilização de correlações que envolvam as correções para esse efeito não se faz necessária.

A ausência de dados experimentais das taxas de transferência de massa e calor para a mistura multicomponente em questão impossibilita a indicação das correlações que melhor representaram os coeficientes convectivos de transferência de massa e calor para essa mistura. Devido à variação dos resultados com a mudança na vazão de entrada, pode-se afirmar que a escolha de correlações para a estimativa destes coeficientes deve ser realizada de acordo com as condições do escoamento e a faixa de aplicação de cada correlação.

7 CONCLUSÃO

Três modelos para o cálculo do fluxo difusivo foram implementados e empregados no estudo da transferência de massa e calor em uma mistura binária e em uma mistura multicomponente. Uma investigação envolvendo quatro malhas numéricas distintamente refinadas garantiu a independência dos resultados simulados com a discretização do domínio. O equilíbrio atingido pela mistura binária ar-água foi verificado com dados obtidos da carta psicrométrica padrão, nas mesmas condições utilizadas nas simulações numéricas, e exatidão foi observada entre as predições numéricas e os dados de referência.

O estudo da influência da difusão cruzada na mistura multicomponente indicou que esta influência foi pouco expressiva na mistura sob estudo. O modelo com coeficiente de difusão constante (rotina A) não foi suficiente para prever o comportamento das taxas de transferência de massa e calor na mistura multicomponente em relação ao modelo completo (rotina C). O modelo considerando o coeficiente de difusão efetivo apresentou as predições de transferência de massa e calor mais próximas das predições do modelo completo, considera-se, assim, que o modelo de difusividade efetiva pode representar os fenômenos de transferência de massa e calor para uma mistura multicomponente ideal, dentro de uma certa tolerância. Observou-se boa concordância entre os dados numéricos de equilíbrio para a mistura multicomponente e os dados de referência.

Com o estudo de diferentes correlações para o cálculo dos coeficientes de difusão em concentrações finitas, em meio gasoso, notou-se grande similaridade entre as predições das correlações empregadas, mostrando que para a mistura ideal sob estudo qualquer uma das correlações poderia ser utilizada.

A aplicação da correção para altas taxas não promoveu diferenças sobre os resultados obtidos sem a consideração desta contribuição.

No estudo das correlações para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência de massa e calor observou-se que as correlações LRH foram as que apresentaram maiores desvios em relação às predições de Ranz-Marshall. Estes desvios aumentaram com a diminuição na vazão mássica de entrada, visto que o *blowing effect* passou a ser pronunciado. As correlações RNLY apresentaram desvios maiores em relação aos componentes de maior concentração em ambas as fases, n-hexano e n-octano, e com a redução na vazão esses desvios diminuíram, visto que foram causados pelas altas taxas estimadas por

estas correlações nas condições de alta vazão. No geral, as correlações de Frössling apresentaram comportamento similar às correlações de Ranz-Marshall. A ausência de dados das taxas de transferência de massa e calor para esta mistura impossibilitou a indicação da correlação que promoveu melhor ajuste para as transferências ocorridas na mistura multicomponente. Convém salientar que não existe na literatura uma correlação para o cálculo dos coeficientes convectivos de transferência massa e calor exclusivamente formulada para misturas multicomponentes. Assim, o estudo dessas correlações aplicadas em misturas multicomponentes mostra-se de notória importância.

Embora vários modelos para a vaporização de gotas multicomponentes tenham sido desenvolvidos recentemente, não é observado um modelo que envolva os cálculos dos coeficientes de difusão empregando-se a teoria de Maxwell-Stefan. Além disso, a condensação é um fenômeno pouco abordado nestes modelos. Desta maneira, esta pesquisa científica vem a contribuir nesta direção, de forma a apresentar um modelo para a transferência de massa em gotas multicomponentes, levando em consideração os fenômenos difusivos inerentes a estas misturas, contando ainda com a correção para altas taxas. Este modelo pode ser empregado em processos de atomização para combustão e operações com *spray* para a predição da transferência de massa interfacial envolvendo gotas multicomponentes.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho representa um esforço inicial no desenvolvimento de algoritmos para a solução de problemas de transferência de massa e calor envolvendo misturas multicomponentes e multifásicas. Assim, as seguintes sugestões para a melhoria do algoritmo desenvolvido são apontadas:

- adição da contribuição convectiva no cálculo das taxas mássicas, visto que somente a contribuição difusiva foi considerada;
- avaliação da capacidade preditiva do modelo em relação à condensação, em casos onde este processo seja predominante;
- levantamento de dados experimentais das taxas de transferência de massa e calor para a mistura estudada, buscando-se validar o modelo implementado;
- implementação de modelos termodinâmicos para a predição do equilíbrio líquido-vapor em sistemas reais, levando-se em consideração o cálculo dos coeficientes de atividade em fase líquida e os coeficientes de fugacidade em fase vapor;
- implementação da matriz dos fatores termodinâmicos para a correção da composição das espécies devido aos desvios da idealidade, fazendo do potencial químico a força motriz para a transferência de massa;
- aplicação do modelo em estudos envolvendo misturas polares e outras misturas apolares (com hidrocarbonetos pesados, pseudo-componentes), afim de se verificar o comportamento do modelo nestes casos onde as interações multicomponentes possam ser visualizadas;
- utilização de modelos para o coeficiente de arraste que levam em consideração a deformação do formato geométrico da gota no seu deslocamento ao longo do domínio;
- estudo de casos envolvendo geometrias tridimensionais.

REFERÊNCIAS

- ABIANEH, O. S.; CHEN, C. P. A discrete multicomponent fuel evaporation model with liquid turbulence effects. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 55, p. 6897–6907, 2012.
- ABRAMZON, B.; SIRIGNANO, W. A. Droplet vaporization model for spray combustion calculations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 32, n. 9, p. 1605–1618, 1989.
- ALOPAEUS, V. *Calculation of multicomponent mass transfer between dispersed and continuous phases*. Tese (Doutorado) — Helsinki University of Technology, Finland, 2001.
- 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, p. 4267–4271, 1999.
- ALOPAEUS, V.; NORDÉN, H. V. A calculation method for multicomponent mass transfer coefficient correlations. *Computers and Chemical Engineering*, v. 53, p. 1177–1182, 1999.
- BARDOW, A. et al. Prediction of multicomponent mutual diffusion in liquids: Model discrimination using NMR data. *Fluid Phase Equilibria*, v. 278, p. 27–35, 2009.
- BENRA, F. K. et al. A comparison of one-way and two-way coupling methods for numerical analysis of fluid-structure interactions. *Journal of Applied Mathematics*, v. 2011, p. 16, 2011.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Transport phenomena*. New York, United States: Wiley, 2002. 914 p.
- BRENN, G. et al. Evaporation of acoustically levitated multi-component liquid droplets. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 50, p. 5073–5086, 2007.
- BRERETON, G. J. A discrete multicomponent temperature-dependent model for the evaporation of spherical droplets. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 60, p. 512–522, 2013.

CHASANIS, P.; BRASS, M.; KENIG, E. Y. Investigation of multicomponent mass transfer in liquid-liquid extraction systems at microscale. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 53, p. 3758–3763, 2010.

CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. London, UK: Oxford University Press, 1975. 414 p.

CROWE, C. T. *Multiphase flow handbook*. United States of America: Taylor & Francis Group, 2006. 1128 p.

CURTIS, E.; ULUDOGAN, A.; REITZ, R. A new high pressure droplet vaporization model for diesel engine modeling. *SAE Technical Paper*, 1995.

CUSSLER, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid*. University of Minnesota: Cambridge University Press, 2007. 626 p.

EBRAHIMIAN, V.; HABCHI, C. Towards a predictive evaporation model for multi-component hydrocarbon droplets at all pressure conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 54, p. 3552–3565, 2011.

ESLAMLOUEYAN, R.; KHADEMI, M. H. A neural network-based method for estimation of binary gas diffusivity. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 104, p. 195–204, 2010.

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

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

FLUENT. *version 14.0 User's Guide*. [S.l.], 2011c.

FRÖSSLING, N. über die verdunstung fallender tropfen. *Gerlands Beitr. z. Geophysik*, v. 52, p. 170–216, 1938.

FUCHS, N. A. *Evaporation and droplet growth in gaseous media*. London: Pergamon Press, 1959.

FULLER, E. N.; SCHETTLER, P. D.; GIDDINGS, J. C. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 58, n. 5, p. 19–28, 1966.

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.

- GILLILAND, E. R. Diffusion coefficients in gaseous systems. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 26, n. 6, p. 681–685, 1934.
- GÓRAK, A. *Simulation thermischer Trennverfahren flüidier Vielkomponentengemische*. Weinheim, Germany: H. Schuler, 1994.
- 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, p. 3947–3960, 2010.
- HOTEIT, H. Modeling diffusion and gas-oil mass transfer in fractured reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 105, p. 1–17, 2013.
- HUANG, T. C. et al. Measurements of diffusion coefficients by the method of gas chromatography. *Journal of Chromatography*, v. 70, p. 13–24, 1972.
- KELLER, P.; BADER, A.; HASSE, C. The influence of intra-droplet heat and mass transfer limitations in evaporation of binary hydrocarbon mixtures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 67, p. 1191–1207, 2013.
- KONDORA, G.; ASENDRYCH, C. Determination of the drag coefficient of finite cylinder at moderate reynolds number and its implementation for simulation of fibre behaviour. In: *Proceedings of the Euromech Colloquium 513 Conference*. Udine, Italy: [s.n.], 2011.
- KOOIJMAN, H. A.; TAYLOR, R. Estimation of diffusion coefficients in multicomponent liquid systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, n. 6, p. 1217–1222, 1991.
- KORCHINSKY, W. J.; GRASSIA, P.; HARRISON, C. H. Multicomponent mass transfer in films and rigid drops: The influence of concentration-variable diffusivity. *Chemical Engineering Science*, v. 64, p. 433–442, 2009.
- KRISHNA, R.; BATEN, J. M. van. 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.
- KUBOTA, H.; YAMANAKA, Y.; LANA, I. G. D. Effective diffusivity of multicomponent gaseous reaction system. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 2, p. 71–75, 1969.

- LAGE, P. L. C.; RANGEL, R. H.; HACKENBERG, C. M. Multicomponent heat and mass transfer for flow over a droplet. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 36, n. 14, p. 3573–3581, 1993.
- LAURENT, C.; LAVERGNE, G.; VILLEDIEU, P. Continuous thermodynamics for droplet vaporization: Comparison between gamma-PDF model and QMoM. *Comptes Rendus Mécanique*, v. 337, n. 6-7, p. 449–457, 2009.
- LEAHY-DIOS, A.; FIROOZABADI, A. Unified model for nonideal multicomponent molecular diffusion coefficients. *American Institute of Chemical Engineers*, v. 53, n. 11, p. 2932–2939, 2007.
- LIPPERT, A. et al. Mesh independence and adaptive mesh refinement for advanced engine spray simulations. In: *SAE 2005-01-0207*. [S.l.: s.n.], 2005.
- LIU, X.; VLUGT, T. J. H.; BARDOW, A. Maxwell-stefan diffusivities in liquid mixtures: using molecular dynamics for testing model predictions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 301, p. 110–117, 2011.
- MALISKA, C. R. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- MARRERO, T. R.; MASON, E. A. Gaseous diffusion coefficients. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 3, 1972.
- MORSI, S. A.; ALEXANDER, A. J. 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.
- NAUMAN, E. B.; SAVOCA, J. An engineering approach to an unsolved problem in multicomponent diffusion. *AIChE Journal*, v. 47, p. 1016–1021, 2001.
- PADOIN, N. *Simulação Numérica da Transferência de Calor e Massa em Sistema Bifásico Multicomponente: uma abordagem baseada nas equações de Maxwell-Stefan*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

PATANKAR, S. V. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1980.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The properties of gases and liquids*. USA: McGraw-Hill, 2001. 803 p.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. de. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. [S.l.]: Prentice Hall, 1999. 860 p.

PRICE, P. E.; ROMDHANE, I. H. Multicomponent diffusion theory and its application to polymer-solvent systems. *AIChE Journal*, v. 49, p. 309–322, 2003.

RA, Y.; REITZ, R. D. A vaporization model for discrete multi-component fuel sprays. *International Journal of Multiphase Flow*, v. 35, p. 101–117, 2009.

RANZ, W. E.; MARSHALL, W. R. Evaporation from drops - part I. *Chemical Engineering Progress*, v. 48, n. 3, p. 141–146, 1952a.

RANZ, W. E.; MARSHALL, W. R. Evaporation from drops - part II. *Chemical Engineering Progress*, v. 48, n. 4, p. 173–180, 1952b.

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

RENKSIZBULUT, M.; NAFZIGER, R.; LI, X. A mass transfer correlation for droplet evaporation in high-temperature flows. *Chemical Engineering Science*, v. 46, n. 9, p. 2351–2358, 1991.

RENKSIZBULUT, M.; YUEN, M. C. Experimental study of droplet evaporation in a high-temperature air stream. *Journal of Heat Transfer*, v. 105, p. 384–388, 1983.

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, p. Art. 18, 2010.

SAHA, K.; ABU-RAMADAN, E.; LI, X. Multicomponent evaporation model for pure and blended biodiesel droplets in high temperature convective environment. *Applied Energy*, v. 93, p. 71–79, 2012.

- SAZHIN, S. S. Advanced models of fuel droplet heating and evaporation. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 32, p. 162–214, 2006.
- SAZHIN, S. S. et al. A simplified model for bi-component droplet heating and evaporation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 53, n. 21-22, p. 4495–4505, 2010.
- SAZHIN, S. S. et al. Multi-component droplet heating and evaporation: Numerical simulation versus experimental data. *International Journal of Thermal Sciences*, v. 50, n. 7, p. 1164–1180, 2011a.
- SAZHIN, S. S. et al. A quasi-discrete model for heating and evaporation of complex multicomponent hydrocarbon fuel droplets. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 54, n. 19-20, p. 4325–4332, 2011b.
- SCHWARZ, J.; SMOLÍK, J. Mass transfer from a drop - I. experimental study and comparison with existing correlations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 37, n. 14, p. 2139–2143, 1994.
- SLATTERY, J. C.; BIRD, R. B. Calculation of the diffusion coefficient of dilute gases and of the self-diffusion coefficient of dense gases. *Aiche Journal*, v. 4, n. 2, p. 137–142, 1958.
- STEINER, R. 3d-combustion simulation: potentials, modelling and application issues. In: *Proceedings of the 10th Diesel Engine Emissions Reduction Conference*. Coronado, California: [s.n.], 2004.
- STEWART, E. W.; PROBER, R. Matrix calculation of multicomponent mass transfer in isothermal systems. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 3, p. 224–235, 1964.
- STIEL, L. I.; THODOS, G. The viscosity of nonpolar gases at normal pressures. *American Institute of Chemical Engineers*, v. 7, n. 4, p. 611–615, 1961.
- SUBRAMANIAM, S. Lagrangian-eulerian methods for multiphase flows. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 39, n. 2-3, p. 215–245, 2013.
- TAYLOR, R.; KRISHNA, R. *Multicomponent mass transfer*. New York, United States: Wiley, 1993. 578 p.

- TONINI, S.; GAVAISES, M.; THEODORAKAKOS, A. Modelling of high-pressure dense diesel sprays with adaptive local grid refinement. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 29, p. 427–448, 2008.
- TOOR, H. L. Diffusion in three component gas mixtures. *AiChE Journal*, v. 3, p. 198–207, 1957.
- TOOR, H. L. Solution of the linearized equations of multicomponent mass transfer: I. *AiChE Journal*, v. 10, n. 4, p. 448–455, 1964.
- TORRES, D. J.; O’ROURKE, P. J. A discrete multicomponent fuel model. *Atomization Sprays*, v. 13, p. 131–172, 2003.
- VERBRUGGEN, E. M. J.; HERMENS, J. L. M.; TOLLS, J. Physicochemical properties of higher nonaromatic hydrocarbons: a literature study. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 29, n. 6, p. 1435–1446, 2000.
- VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*. New York: Longman Scientific & Technical, 1995.
- WACHEM, B. G. M. van; ALMSTEDT, A. E. Methods for multiphase computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Journal*, v. 96, p. 81–89, 2003.
- WELTY, J. R. et al. *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. [S.l.]: Wiley, 2007. 711 p.
- WESSELINGH, J. A.; KRISHNA, R. *Elements of Mass Transfer*. Chichester: Ellis Horwood, 1990.
- WILKE, C. R.; LEE, C. Y. Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 47, n. 6, p. 1253–1257, 1955.
- WÖRNER. A compact introduction to the numerical modeling of multiphase flows. *Wissenschaftliche Berichte FZKA*, v. 6932, p. 44, 2003.
- WROBEL, K. M. *Modelling and Numerical Simulation of Flows with Evaporation and Condensation*. Tese (Doutorado) — University of Twente, Enschede, 2006.

ZHANG, L.; KONG, S. C. Modeling of multi-component fuel vaporization and combustion for gasoline and diesel spray. *Chemical Engineering Science*, v. 64, p. 3688–3696, 2009.

ZHANG, X.; ZHANG, W.; ZHANG, X. Modeling droplet vaporization and combustion with the volume of fluid method at a small reynolds number. *Journal of Zhejiang University - SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, v. 13, n. 5, p. 361–374, 2012.

ZHANG, Z.; CHEN, Q. Comparison of the eulerian and lagrangian methods for predicting particle transport in enclosed spaces. *Atmospheric Environment*, v. 41, n. 25, p. 5236–5248, 2007.

APÊNDICE A - Rotina Computacional

Rotina A

```

#include "udf.h"
#define Pref 1.01325e+5
DEFINE_DPM_HEAT_MASS(adrieli,p,Cp,hgas,hvap,cvap_surf,Z,dydt,dzdt){
int i, gas_index;
int nc = TP_N_COMPONENTS(p); /* droplet components */
Thread *t0 = P_CELL_THREAD(p); /* thread where the particle is in*/
Material *sp, *cond_c; /* species pointer*/
Material *cond_mix = P_MATERIAL(p); /* particle mixture material*/
Material *gas_mix = THREAD_MATERIAL(DPM_THREAD(t0, p)); /* gas
mixture material */
cphase_state_t *c = &(p->cphase); /* cell information of particle
location */
double molwt_bulk = 0.0; /* average molecular weight in bulk gas */
double molwt_cond = 0.0; /* average molecular weight in bulk liquid
*/
double molwt[MAX_SPE_EQNS]; /* molecular weight of gas species */
double molwt_liq[MAX_SPE_EQNS]; /* molecular weight of droplet
species */
double Tp = P_T(p); /* particle temperature */
double mp = P_MASS(p); /* particle mass */
double Dp = DPM_DIAM_FROM_VOL(mp / P_RHO(p)); /* particle diameter
*/
double Ap = DPM_AREA(Dp); /* particle surface */
double Pr, Nu, h, dh_dt, h_boil, boil_rate;
double xi_cond[MAX_SPE_EQNS]; /* particle molar fraction */
double y_gas[MAX_SPE_EQNS]; /* gas molar fraction */
double P_abs;
double Sc, Sh, k;
double vap_rate[MAX_SPE_EQNS];
double D = 1e-6;
double cvap_bulk[MAX_SPE_EQNS];
mixture_species_loop(gas_mix,sp,i){
molwt[i] = MATERIAL_PROP(sp,PROP_mwi); /* molecular weight of gas
species */
molwt_bulk += c->y[i] / molwt[i]; /* average molecular weight */
molwt_bulk = MAX(molwt_bulk,DPM_SMALL);
Sc = c->mu / (c->rho * D);
Sh = 2 + 0.6 * sqrt(p->Re) * pow(Sc, 1./3.);
k = Sh * D / Dp;
Pr = c->sHeat * c->mu / c->tCond; /* Prandtl number */
Nu = 2.0 + 0.6 * sqrt(p->Re) * pow(Pr, 1./3.); /* Nusselt number */
h = Nu * c->tCond / Dp; /* Heat transfer coefficient*/
dh_dt = h * (c->temp - Tp) * Ap; /* heat source term*/
dydt[0] += dh_dt / (mp * Cp); /* source term of particle
temperature*/
dzdt->energy -= dh_dt; /* source term of gas enthalpy */
for (i = 0; i < nc; i++){
gas_index = TP_COMPONENT_INDEX_I(p,i);
if (gas_index >= 0)
cvap_bulk[i] = (c->pressure / UNIVERSAL_GAS_CONSTANT / c->temp /
molwt_bulk ) * c->y[gas_index] / molwt[gas_index];
vap_rate[i] = k * molwt[gas_index] * Ap * (cvap_surf[i] - cvap_bulk
[i]);
dydt[1+i] -= vap_rate[i];
dzdt->species[gas_index] += vap_rate[i]; /* dT/dt = dh/dt / (m Cp)
*/
dydt[0] -= hvap[gas_index] * vap_rate[i] / ( mp * Cp ); /* gas
enthalpy source term */
dzdt->energy += hgas[gas_index] * vap_rate[i]; } }

```

Rotina B

```

#include "udf.h"
#define Pref 1.01325e+5
DEFINE_DPM_HEAT_MASS(multivap,p,Cp,hgas,hvap,cvap_surf,Z,dydt,dzdt)
{
int i, j, k, gas_index;
int nc = TP_N_COMPONENTS(p); /* droplet components */
Thread *t0 = P_CELL_THREAD(p); /* thread where the particle is in*/
Material *sp; /* species pointer*/
Material *cond_mix = P_MATERIAL(p); /* particle mixture material*/
Material *gas_mix = THREAD_MATERIAL(DPM_THREAD(t0, p)); /* gas
mixture material */
cphase_state_t *c = &(p->cphase); /* cell information of particle
location */
double molwt_bulk = 0.0; /* average molecular weight in bulk gas */
double molwt_cond = 0.0; /* average molecular weight in bulk liquid
*/
double molwt[MAX_SPE_EQNS]; /* molecular weight of gas species */
double molwt_liq[MAX_SPE_EQNS]; /* molecular weight of droplet
species */
double Tp = P_T(p); /* particle temperature */
double mp = P_MASS(p); /* particle mass */
double Dp = DPM_DIAM_FROM_VOL(mp / P_RHO(p)); /* particle diameter
*/
double Ap = DPM_AREA(Dp); /* particle surface */
double Pr, Nu, h, dh_dt;
double xi_cond[MAX_SPE_EQNS]; /* particle molar fraction */
double y_gas[MAX_SPE_EQNS]; /* gas molar fraction */
double P_abs;
double vap_rate[MAX_SPE_EQNS];
double Psat[MAX_SPE_EQNS];
double cvap_bulk[MAX_SPE_EQNS];
double Vm[MAX_SPE_EQNS] = {167.34, 197.98, 259.26, 44.78}; /*
Fuller */
double e[MAX_SPE_EQNS];
double Tc[MAX_SPE_EQNS] = {469.81, 507.68, 568.84, 190.67}; /*
[K] */
double Pc[MAX_SPE_EQNS] = {3375135.75, 3012311.19, 2488035.38,
4640685}; /* [Pa] */
double mu0_i[MAX_SPE_EQNS];
double Tr_g[MAX_SPE_EQNS];
double Tr_p[MAX_SPE_EQNS];
double P_red[MAX_SPE_EQNS];
double sumterm1 = 0.0;
double sumterm2 = 0.0;
double mu_0;
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 A0;
double A1;
double A2[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double omg[MAX_SPE_EQNS] = {0.252, 0.3, 0.399, 0.011}; /* acentric
factor */
double A3[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];

```

```

double Dinf[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS]; /* Firoozabadi D diluido
MS */
double product;
double Dij[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS]; /* D MS de Vignes*/
double sum_cvap;
double yi_interface[MAX_SPE_EQNS];
double yi_average[MAX_SPE_EQNS];
double sum_eff;
double Deff[MAX_SPE_EQNS];
double Sc_eff[MAX_SPE_EQNS];
double Sh_eff[MAX_SPE_EQNS];
double k_eff[MAX_SPE_EQNS];
double Bou[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Buo[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double mass_mole[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double mole_mass[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Corr1[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Corr2[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Dcorr1[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Dcorr2[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Dm[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
mixture_species_loop(gas_mix, sp, i){
molwt[i] = MATERIAL_PROP(sp, PROP_mwi); /* molecular weight of gas
species */
molwt_bulk += c->yi[i] / molwt[i]; /* average molecular weight */
molwt_bulk = MAX(molwt_bulk, DPM_SMALL); /* prevent division by zero
*/
for (i = 0; i < nc; i++){
gas_index = TP_COMPONENT_INDEX_I(p, i);
if (gas_index >= 0)
molwt_liq[gas_index] = MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(gas_mix,
gas_index), PROP_mwi); /* the molecular weight of particle
material */
molwt_cond += TP_COMPONENT_I(p, i) / molwt_liq[gas_index]; /*
average molecular weight */
molwt_cond = MAX(molwt_cond, DPM_SMALL);
for (i = 0; i < nc; i++){
gas_index = TP_COMPONENT_INDEX_I(p, i);
if (gas_index >= 0)
xi_cond[i] = TP_COMPONENT_I(p, i) / molwt_liq[gas_index] /
molwt_cond;
y_gas[i] = c->yi[i] / molwt[i] / molwt_bulk; }
P_abs = (c->pressure + Pref);
for (i = 0; i < nc; i++){
Tr_g[i] = c->temp / Tc[i];
Tr_p[i] = P_T(p) / Tc[i];
P_red[i] = P_abs / Pc[i];}
sum_cvap = 0.0;
for (i = 0; i < nc; i++){
sum_cvap += cvap_surf[i];}
for (i = 0; i < nc; i++){
yi_interface[i] = cvap_surf[i] / sum_cvap;
yi_average[i] = 0.5 * (y_gas[i] + yi_interface[i]);}
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
Dab[i][j] = (1.0e-2*pow(c->temp, 1.75)*pow((1/molwt[i])+(1/molwt[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 < nc; i++){
e[i] = pow(Tc[i], 1.0/6.0) / (pow(molwt[i], 0.5) * pow(0.987e-5 *
Pc[i], 2.0/3.0));}

```

```

for (i = 0; i < nc; 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];}
for (i = 0; i < nc; i++){
sumterm1 += mu0_i[i] * pow(molwt[i], 0.5);
sumterm2 += pow(molwt[i], 0.5);
mu_0 = sumterm1 / sumterm2;}
A0 = exp(a1);
A1 = 10 * a2;
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
if(j != i)
A2[i][j] = a3 * (1 + (10 * omg[i]) - omg[j] + (10 * omg[i] * omg[j]
));} }
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
if (i != j)
A3[i][j] = a4 * ( pow(P_red[i], (3 * a5)) - 6 * pow(P_red[j], a5) +
6 * pow(Tr_g[i], 10 * a6)) + a7 * pow(Tr_g[j], -a6) + a2 * ((
Tr_g[i] * P_red[j]) / (Tr_g[j] * P_red[i]));}
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
if (i != j){
Dinf[i][j] = Dm[i][j] * (A0 * pow(((Tr_g[i] * P_red[j]) / (Tr_g[j]
* P_red[i])), A1) * pow((c->mu / mu_0),(A2[i][j] + A3[i][j])))
;}}}
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
if (j != i)
product = 1.0;
for (k = 0; k < nc; k++){
if (k != i && k != j)
product *= pow(Dinf[i][k] * Dinf[j][k], yi_average[k]/2);}
Dij[i][j] = pow(Dinf[i][j], yi_average[j]) * pow(Dinf[j][i],
yi_average[i]) * product;}}
for (i = 0; i < nc; i++){
sum_eff = 0.0;
for (j = 0; j < nc; j++){
if (j!=i)
sum_eff += c->yi[j]/Dij[i][j];}
Deff[i] = (1-c->yi[j])/sum_eff;}
for (i = 0; i < nc; i++){
Sc_eff[i] = c->mu/c->rho/Deff[i];}
/* Ranz and Marshall */
for (i = 0; i < nc; i++){
k_eff[i] = (2.0+(0.6*sqrt(p->Re))*pow(Sc_eff[i], 1.0/3.0))*Deff[i]/
Dp;}
Pr = c->sHeat * c->mu / c->tCond; /* Prandtl number */
Nu = 2.0 + 0.6 * sqrt(p->Re) * pow(Pr, 1./3.); /* Nusselt number */
h = Nu * c->tCond / Dp; /* Heat transfer coefficient*/
dh_dt = h * (c->temp - Tp) * Ap; /* heat source term*/
dydt[0] += dh_dt / (mp * Cp); /* source term of particle
temperature*/
dzdt->energy -= dh_dt; /* source term of gas enthalpy */
for (i = 0; i < nc; i++){
gas_index = TP_COMPONENT_INDEX_I(p,i);
if (gas_index >= 0)

```

```

cvap_bulk[i] = (c->pressure / UNIVERSAL_GAS_CONSTANT / c->temp /
molwt_bulk ) * c->y1[gas_index] / molwt[gas_index]; /* bulk gas
concentration (ideal gas) */
vap_rate[i] = k_eff[i] * molwt[gas_index] * Ap * (cvap_surf[i] -
cvap_bulk[i]);
dydt[1+i] -= vap_rate[i];
dzdt->species[i] += vap_rate[i]; /* dT/dt = dh/dt / (m Cp)*/
dydt[0] -= hvap[gas_index] * vap_rate[i] / ( mp * Cp ); /* gas
enthalpy source term */
dzdt->energy += hgas[gas_index] * vap_rate[i]; }

```

Rotina C

```

#include "udf.h"
#define Pref 1.01325e+5
DEFINE_DPM_HEAT_MASS(multivap, p, Cp, hgas, hvap, cvap_surf, Z, dydt, dzdt)
{
int i, j, k, q, l, gas_index;
int nc = TP_N_COMPONENTS(p); /* droplet components */
Thread *t0 = P_CELL_THREAD(p); /* thread where the particle is in*/
Material *sp; /* species pointer*/
Material *cond_mix = P_MATERIAL(p); /* particle mixture material*/
Material *gas_mix = THREAD_MATERIAL(DPM_THREAD(t0, p)); /* gas
mixture material */
cphase_state_t *c = &(p->cphase); /* cell information of particle
location */
double molwt_bulk = 0.0; /* average molecular weight in bulk gas */
double molwt_cond = 0.0; /* average molecular weight in bulk liquid
*/
double molwt[MAX_SPE_EQNS]; /* molecular weight of gas species */
double molwt_liq[MAX_SPE_EQNS]; /* molecular weight of droplet
species */
double Tp = P_T(p); /* particle temperature */
double mp = P_MASS(p); /* particle mass */
double Dp = DPM_DIAM_FROM_VOL(mp / P_RHO(p)); /* particle diameter
*/
double Ap = DPM_AREA(Dp); /* particle surface */
double Pr, Nu, h, dh_dt;
double xi_cond[MAX_SPE_EQNS]; /* particle molar fraction */
double y_gas[MAX_SPE_EQNS]; /* gas molar fraction */
double P_abs;
double vap_rate[MAX_SPE_EQNS];
double Psat[MAX_SPE_EQNS];
double cvap_bulk[MAX_SPE_EQNS];
double sum_vap=0.0;
double sumj;
double Ys[MAX_SPE_EQNS];
double B_M[MAX_SPE_EQNS];
double B_h;
double hmix;
double T_ref;
double Dab[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Vm[MAX_SPE_EQNS] = {119, 141, 184, 38, 22.4}; /* [cm3/mol]
Gilliland */
double Vmf[MAX_SPE_EQNS] = {107.22, 127.74, 168.78, 25.14, 19.7};
/* [cm3/mol] FULLER*/
double sig[MAX_SPE_EQNS] = {5.850, 6.264, 7.035, 3.780, 3.617};
double eat[MAX_SPE_EQNS] = {326, 342, 361, 154, 97};
double sigma[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double eab[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];

```

```

double omega_c[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Mab[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double e[MAX_SPE_EQNS];
double Tc[MAX_SPE_EQNS] = {469.81, 507.68, 568.84, 190.67, 132.45};
/* [K] */
double Pc[MAX_SPE_EQNS] = {3375135.75, 3012311.19, 2488035.38,
4640685, 3774000}; /* [Pa] */
double P_sb[MAX_SPE_EQNS] = {33.31, 29.7292, 24.555, 45.8,
37.2464}; /* [atm] used in Slattery and Bird correlation */
double mu0_i[MAX_SPE_EQNS];
double Tr_g[MAX_SPE_EQNS];
double Tr_p[MAX_SPE_EQNS];
double P_red[MAX_SPE_EQNS];
double sumterm1;
double sumterm2;
double mu_0;
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 A0;
double A1;
double A2[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double omg[MAX_SPE_EQNS] = {0.252, 0.3, 0.399, 0.011, 0.033}; /*
acentric factor 0.011*/
double A3[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Dinf[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS]; /* Firoozabadi D diluido
MS */
double product;
double Dij[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS]; /* D MS de Vignes*/
double sum_cvap;
double yi_interface[MAX_SPE_EQNS];
double yi_average[MAX_SPE_EQNS];
double sum_eff;
double Deff[MAX_SPE_EQNS];
double Sc_eff[MAX_SPE_EQNS];
double Sh_eff[MAX_SPE_EQNS];
double k_eff[MAX_SPE_EQNS];
double B[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double sumterm;
double a[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double inv[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double valor_1, tem, temp1, temp2, temp4, valor_5;
double D[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Buo[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Bou[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double mass_mole[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double mole_mass[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Corr1[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Corr2[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Dcorr1[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Dcorr2[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double DO[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double b[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double inverse[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double pivo0, pivo1, pivo2, pivo3, pivo4, pivo5;
double DO_inv[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Sh[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];

```



```

double Sher[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double sc_pot;
double m;
double Sc[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Sh_corr[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double T[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double k_ave[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double k_corr[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Id[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double Mult[MAX_SPE_EQNS][MAX_SPE_EQNS];
double factor = 0.48;
double sumdiff;
mixture_species_loop(gas_mix, sp, i){
molwt[i] = MATERIAL_PROP(sp, PROP_mwi); /* molecular weight of gas
species */
molwt_bulk += c->yi[i] / molwt[i]; /* inverse of average molecular
weight */}
molwt_bulk = MAX(molwt_bulk, DPM_SMALL); /* prevent division by zero
*/
for (i = 0; i < nc; i++){
gas_index = TP_COMPONENT_INDEX_I(p, i);
if (gas_index >= 0)
molwt_liq[gas_index] = MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(gas_mix,
gas_index), PROP_mwi); /* the molecular weight of particle
material */
molwt_cond += TP_COMPONENT_I(p, i) / molwt_liq[gas_index]; /*
inverse of average molecular weight */}
molwt_cond = MAX(molwt_cond, DPM_SMALL);
for (i = 0; i < nc; i++){
gas_index = TP_COMPONENT_INDEX_I(p, i);
if (gas_index >= 0)
xi_cond[i] = TP_COMPONENT_I(p, i) / molwt_liq[gas_index] /
molwt_cond; /*fração mássica gota --> fração molar*/
y_gas[i] = c->yi[i] / molwt[i] / molwt_bulk; /*fração mássica -->
fração molar*/
/*fp = fopen ("xi_cond.txt", "a+");
fprintf(fp, "%.10f\n", xi_cond[i]);
fclose(fp);*/}
P_abs = (c->pressure + Pref);
T_ref = Tp + (c->temp - Tp)/3;
for (i = 0; i < nc; i++){
Tr_g[i] = c->temp / Tc[i];
Tr_p[i] = P_T(p) / Tc[i];
P_red[i] = P_abs / Pc[i];}
sum_cvap = 0.0;
for (i = 0; i < nc; i++){
sum_cvap += cvap_surf[i];}
for (i = 0; i < nc; i++){
yi_interface[i] = cvap_surf[i] / sum_cvap;
yi_average[i] = 0.5*(y_gas[i]+yi_interface[i]);}
for (i = 0; i < nc; i++){
gas_index = TP_COMPONENT_INDEX_I(p, i);
if (gas_index >= 0)
Ys[i] = yi_interface[i]*molwt_liq[gas_index]*molwt_cond;}
/* Gilliland */
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
//Dab[i][j] = (0.043*pow(T_ref, 3.0/2.0)*pow((1/molwt[i])+(1/molwt[
j]), 1.0/2.0))/((P_abs)*pow(pow(Vm[i], 1.0/3.0)+pow(Vm[j
], 1.0/3.0), 2));}}
/* Fuller-Shettler-Giddings */

```

```

for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
Dab[i][j] = (0.01*pow(T_ref, 1.75)*pow((1/molwt[i])+(1/molwt[j]),
1.0/2.0))/(P_abs * pow(pow(Vmf[i], 1.0/3.0)+pow(Vmf[j],
1.0/3.0), 2));}}
/* Huang et al */
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
//Dab[i][j]=(5.06e-4*pow(T_ref,1.75)*pow((1/molwt[i])+(1/molwt[j]),
1.0/2.0))/(pow(P_abs*0.0075,1.286)*pow(pow(Vm[i], 1.0/3.0)+pow
(Vm[j], 1.0/3.0), 2));}}
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
sigma[i][j]=(sig[i]+sig[j])/2;
eab[i][j] = pow(eat[i]*eat[j],0.5);
Mab[i][j] = 2/((1/molwt[i])+(1/molwt[j]));} }
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
omega_c[i][j] = 1.06036/pow((T_ref/eab[i][j]), 0.15610) + 0.19300/(
exp(0.47635*c->temp/eab[i][j])) + 1.03587/(exp(1.52996*c->temp/
eab[i][j])) + 1.76474/(exp(3.89411*c->temp/eab[i][j]));}
/* Chapman-Enskog */
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
//Dab[i][j]=0.0188*pow(c->temp,1.5)*pow((1/molwt[i])+(1/molwt[j])
,1.0/2.0)/(P_abs*pow(sigma[i][j],2)*omega_c[i][j]);} }
/* Slattery-Bird */
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
//Dab[i][j]=2.745e-3*pow(T_ref,1.823)*pow(P_sb[i]*P_sb[j],1.0/3.0)*
pow(Tc[i]*Tc[j],5.0/12.0)*pow((1/molwt[i])+(1/molwt[j]),
1.0/2.0)/(P_abs*pow(Tc[i]*Tc[j], 0.9115));}
for (i = 0; i < nc; i++){
e[i] = pow(Tc[i], 0.1666667) / (pow(molwt[i], 0.5) * pow(0.987e-5 *
Pc[i], 0.6666667));}
for (i = 0; i < nc; 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 < nc; i++){
sumterm1 += mu0_i[i] * pow(molwt[i], 0.5);
sumterm2 += pow(molwt[i], 0.5);
mu_0 = sumterm1 / sumterm2; }
A0 = exp(a1);
A1 = 10 * a2;
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
if(j != i)
A2[i][j] = a3 * (1 + (10 * omg[i]) - omg[j] + (10 * omg[i] * omg[j]
1));}}
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
if (i != j)
A3[i][j] = a4 * ( pow(P_red[i], (3 * a5)) - 6 * pow(P_red[j], a5) +
6 * pow(Tr_g[i], 10 * a6)) + a7 * pow(Tr_g[j], -a6) + a2 * ((
Tr_g[i] * P_red[j]) / (Tr_g[j] * P_red[i]));}
for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){

```

```

if (i != j){
Dinf[i][j] = Dab[i][j] * (A0 * pow(((Tr_g[i] * P_red[j]) / (Tr_g[j]
* P_red[i])), A1) * pow((c->mu / mu_0),(A2[i][j] + A3[i][j])))
;}}for (i = 0; i < nc; i++){
for (j = 0; j < nc; j++){
if (j != i)
product = 1.0;
for (k = 0; k < nc; k++){
if (k != i && k != j)
product *= pow(Dinf[i][k] * Dinf[j][k], yi_average[k]/2);}
Dij[i][j] = pow(Dinf[i][j], yi_average[j]) * pow(Dinf[j][i],
yi_average[i]) * product;}}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
B[i][j] = 0.0;}}
/* Off-diagonal terms*/
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
if (j != i){
B[i][j] = -yi_average[i] * ( 1 / Dij[i][j] - 1 / Dij[i][nc-1] );}}}}
/* Diagonal terms */
for (i = 0; i < nc-1; i++){
sumterm = 0.0;
for (j = 0; j < nc; j++){
if (j != i)
sumterm += yi_average[j] / Dij[i][j];}
B[i][i] = sumterm + yi_average[i] / Dij[i][nc-1];}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
a[i][j] = B[i][j];}}
for(i = 0; i < nc-1; i++) /* identidade */{
for(j = 0; j < nc-1; j++){
if(i == j)
inv[i][j] = 1.0;
else
inv[i][j] = 0.0;}}
for(i = 0; i < nc-1; i++){
valor_1 = a[i][i];
if(valor_1 < 0)
valor_1 = valor_1 * (-1);
l = i;
for(j = i + 1; j < nc-1; j++){
if(a[j][i] < 0)
tem = a[j][i] * (-1);
else
tem = a[j][i];
if(valor_1 < 0)
valor_1 = valor_1 * (-1);
if(tem > valor_1){
l = j;
valor_1 = a[j][i];}}
for(j = 0; j < nc-1; j++){
temp1 = a[i][j];
a[i][j] = a[l][j];
a[l][j] = temp1;
temp2 = inv[i][j];
inv[i][j] = inv[l][j];
inv[l][j] = temp2;}
temp4 = a[i][i];
for(j = 0; j < nc-1; j++){
a[i][j] = (float)a[i][j] / temp4;

```

```

inv[i][j] = (float)inv[i][j] / temp4;}
for(q = 0; q < nc-1; q++){
if(q == i) continue;
valor_5 = a[q][i];
for(j = 0; j < nc-1; j++){
a[q][j] = a[q][j] - (valor_5 * a[i][j]);
inv[q][j] = inv[q][j] - (valor_5 * inv[i][j]);}}
for(i = 0; i < nc-1; i++){
for(j = 0; j < nc-1; j++){
D[i][j] = inv[i][j]; }}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (k = 0; k < nc-1; k++){
if (i == k)
Buo[i][k] = 1 - c->yi[i] * ((yi_average[k] / c->yi[k]) - (
        yi_average[nc-2] / c->yi[nc-2]));
else
Buo[i][k] = - c->yi[i] * ((yi_average[k] / c->yi[k]) - (yi_average[
        nc-2] / c->yi[nc-2]));}}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (k = 0; k < nc-1; k++){
if (i == k)
Bou[i][k] = 1 - c->yi[i] * (1 - ((c->yi[nc-2] * yi_average[k]) / (
        yi_average[nc-2] * c->yi[k])));
else
Bou[i][k] = - c->yi[i] * (1 - (c->yi[nc-2] * yi_average[k]) / (
        yi_average[nc-2] * c->yi[k]));}}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
if (i == j)
mass_mole[i][j] = c->yi[i] / yi_average[i];
else
mass_mole[i][j] = 0.0;}}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
if (i == j)
mole_mass[i][j] = yi_average[i] / c->yi[i];
else
mole_mass[i][j] = 0.0;}}
/* Multiplicando Bou * mass_mole */
for(i = 0; i < nc-1; i++){
for(j = 0; j < nc-1; j++){
Corr1[i][j] = 0.0;
for(k = 0; k < nc-1; k++){
Corr1[i][j] += Bou[i][k] * mass_mole[k][j];}}
/* Multiplicando mole_mass * Buo */
for(i = 0; i < nc-1; i++){
for(j = 0; j < nc-1; j++){
Corr2[i][j] = 0.0;
for(k = 0; k < nc-1; k++){
Corr2[i][j] += mole_mass[i][k] * Buo[k][j];    }}}
/* Multiplicando Corr1 * D */
for(i = 0; i < nc-1; i++){
for(j = 0; j < nc-1; j++){
Dcorr1[i][j] = 0.0;
for(k = 0; k < nc-1; k++){
Dcorr1[i][j] += Corr1[i][k] * D[k][j];}}
/* Multiplicando Dcorr1 * Corr2 */
for(i = 0; i < nc-1; i++){
for(j = 0; j < nc-1; j++){
Dcorr2[i][j] = 0.0;
for(k = 0; k < nc-1; k++){

```

```

Dcorr2[i][j] += Dcorr1[i][k] * Corr2[k][j];}}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
D0[i][j] = 0.0;}}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
D0[i][j] = Dcorr2[i][j];}}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
b[i][j] = D0[i][j];}}
for(i = 0; i < nc-1; i++) /* identidade */ {
for(j = 0; j < nc-1; j++){
if(i == j)
inverse[i][j] = 1.0;
else
inverse[i][j] = 0.0;}}
for(i = 0; i < nc-1; i++){
pivo1 = b[i][i];
if(pivo1 < 0)
pivo1 = pivo1 * (-1);
l = i;
for(j = i + 1; j < nc-1; j++){
if(b[j][i] < 0)
pivo0 = b[j][i] * (-1);
else
pivo0 = b[j][i];
if(pivo1 < 0)
pivo1 = pivo1 * (-1);
if(pivo0 > pivo1){
l = j;
pivo1 = b[j][i];}
for(j = 0; j < nc-1; j++){
pivo2 = b[i][j];
b[i][j] = b[l][j];
b[l][j] = pivo2;
pivo3 = inverse[i][j];
inverse[i][j] = inverse[l][j];
inverse[l][j] = pivo3;}
pivo4 = b[i][i];
for(j = 0; j < nc-1; j++){
b[i][j] = (float)b[i][j] / pivo4;
inverse[i][j] = (float)inverse[i][j] / pivo4;}
for(q = 0; q < nc-1; q++){
if(q == i)
continue;
pivo5 = b[q][i];
for(j = 0; j < nc-1; j++){
b[q][j] = b[q][j] - (pivo5 * b[i][j]);
inverse[q][j] = inverse[q][j] - (pivo5 * inverse[i][j]);}}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
D0_inv[i][j] = inverse[i][j];}}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
Sc[i][j] = (c->mu / c->rho) * D0_inv[i][j];}}
sc_pot = 0.33333333;
m = 0.5;
for (i = 0; i < nc-1; i++){
B_M[i] = (TP_COMPONENT_I(p,i)-c->yi[i])/(1-TP_COMPONENT_I(p,i));}
/* Ranz e Marshall
for (i = 0; i < nc-1; i++){

```

```

for (j = 0; j < nc-1; j++){
if (i == j)
Sh[i][j] = 2.0 + (0.6 * sqrt(p->Re) * pow(Sc[i][j], sc_pot));
else
Sh[i][j] = 2.0 + (0.6 * sqrt(p->Re) * Sc[i][j] * ((pow(Sc[i][i],
sc_pot) - pow(Sc[j][j], sc_pot))/(Sc[i][i] - Sc[j][j])));}*/
/* Ranz e Marshall Corrigido F = f(B_M)
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
if (i == j)
Sh[i][j] = (2.0 + ((0.6 * sqrt(p->Re) * pow(Sc[i][j], sc_pot))*B_M[
i]/(pow(1+B_M[i], 0.7)*log(1+B_M[i]))))*log(1+B_M[i])/B_M[i];
else
Sh[i][j] = (2.0 + ((0.6 * sqrt(p->Re) * Sc[i][j] * ((pow(Sc[i][i],
sc_pot) - pow(Sc[j][j], sc_pot))/(Sc[i][i] - Sc[j][j])))*B_M[i]
]/(pow(1+B_M[i], 0.7)*log(1+B_M[i]))))*log(1+B_M[i])/B_M[i];}*/
/* Renksizbulut-Nafziger-Li
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
if (i == j)
Sh[i][j] = (2.0 + (0.87 * sqrt(p->Re) * pow(Sc[i][j], sc_pot))*pow
(1+B_M[i],-0.7);
else
Sh[i][j] = (2.0 + (0.87 * sqrt(p->Re) * Sc[i][j] * ((pow(Sc[i][i],
sc_pot) - pow(Sc[j][j], sc_pot))/(Sc[i][i] - Sc[j][j]))))*pow
(1+B_M[i],-0.7);}*/
/* Frossling
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
if (i == j)
Sh[i][j] = 2.0 + (0.552 * sqrt(p->Re) * pow(Sc[i][j], sc_pot));
else
Sh[i][j] = 2.0 + (0.552 * sqrt(p->Re) * Sc[i][j] * ((pow(Sc[i][i],
sc_pot) - pow(Sc[j][j], sc_pot))/(Sc[i][i] - Sc[j][j])));}*/
/* Lage et al.*/
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
if (i == j)
Sh[i][j] = (0.5314 * sqrt(p->Re) * pow(Sc[i][j], 0.3588))*pow(1+B_M
[i], -0.619)*exp(-0.023*pow(log(1+B_M[i]), 2));
else
Sh[i][j] = (0.5314 * sqrt(p->Re) * Sc[i][j] * ((pow(Sc[i][i],
0.3588) - pow(Sc[j][j], 0.3588))/(Sc[i][i] - Sc[j][j])))*pow(1+
B_M[i], -0.619)*exp(-0.023*pow(log(1+B_M[i]), 2));}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
k_ave[i][j] = 0.0;
for (k = 0; k < nc-1; k++){
k_ave[i][j] += Sh[i][k] * D0[k][j] / Dp;}}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
if (i==j)
Id[i][j] = 1.0;
else
Id[i][j] = 0.0;}}
for (i = 0; i < nc-1; i++){
for (j = 0; j < nc-1; j++){
Mult[i][j] = k_ave[i][j];
//Mult[i][j] = k_ave[i][j] - (factor*((vap_rate[0] + vap_rate[1] +
vap_rate[2] + vap_rate[3]+vap_rate[4])/c->rho)*Id[i][j]);}

```

```

hmix = 0.0;
for (i = 0; i < nc-1; i++){
gas_index = TP_COMPONENT_INDEX_I(p,i);
if (gas_index >= 0)
hmix += TP_COMPONENT_I(p,i)*hvap[gas_index];}
B_h = c->sHeat*(c->temp - Tp)/hmix;
Pr = c->sHeat * c->mu / c->tCond; /* Prandtl number */
//Nu = 2.0 + (0.6 * sqrt(p->Re) * pow(Pr, 1./3.)); /* Ranz-Marshall
*/
//Nu = (2.0 + ((0.6 * sqrt(p->Re) * pow(Pr, 1./3.))*B_h/(pow(1+B_h,
0.7)*log(1+B_h))))*log(1+B_h)/B_h;
//Nu = 2.0 + (0.552 * sqrt(p->Re) * pow(Pr, 1./3.)); /* Frossling
*/
//Nu = (2 + (0.57 * sqrt(p->Re) * pow(Pr, 1./3.)))*pow(1+B_h, -0.7)
; /* Haywood et al.*/
Nu = 0.5314*sqrt(p->Re)*pow(Pr, 0.3588)*pow(1+B_h, -0.651)*exp
(-0.0126*pow(log(1+B_h),2)); /* Lage et al. */
h = Nu * c->tCond / Dp; /* Heat transfer coefficient*/
dh_dt = h * (c->temp - Tp) * Ap; /* heat source term*/
dydt[0] += dh_dt / (mp * Cp); /* source term of particle
temperature*/
dzdt->energy -= dh_dt; /* source term of gas enthalpy */
for (i = 0; i < nc-1; i++) {
gas_index = TP_COMPONENT_INDEX_I(p,i);
if (gas_index >= 0)
cvap_bulk[i] = (c->pressure / UNIVERSAL_GAS_CONSTANT / c->temp /
molwt_bulk) * c->yi[gas_index] / molwt[gas_index];*/}
for (i = 0; i < nc-1; i++) {
gas_index = TP_COMPONENT_INDEX_I(p,i);
if (gas_index >= 0)
sumj = 0.0;
for (k = 0; k < nc-1; k++){
sumj += Mult[i][k] * (cvap_surf[k] - cvap_bulk[k]);}
vap_rate[i] = molwt_liq[gas_index] * Ap * sumj;}
for (i = 0; i < nc-1; i++) {
gas_index = TP_COMPONENT_INDEX_I(p,i);
if (gas_index >= 0)
dydt[1+i] -= vap_rate[i];
dzdt->species[i] += vap_rate[i]; /* dT/dt = dh/dt / (m Cp)*/
dydt[0] -= hvap[gas_index] * vap_rate[i] / (mp * Cp); /* gas
enthalpy source term */
dzdt->energy += hgas[gas_index] * vap_rate[i];}}

```


ANEXO A - Propiedades Físicas

A Tabela A.1 apresenta os volumes de difusão atômicos para átomos e moléculas simples (FULLER; SCHETTLER; GIDDINGS, 1966; POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

Tabela A.1 – Volumes de difusão atômica para a correlação de Fuller-Schetteler-Giddings.

Incrementos de volume de difusão atômicos e estruturais			
C	15,9	F	14,7
H	2,31	Cl	21,0
O	6,11	Br	21,9
N	4,54	I	29,8
Anel aromático	-18,3	S	22,9
Anel heterocíclico	-18,3		
Volumes de difusão de moléculas simples			
He	2,67	CO	18,0
Ne	5,98	CO ₂	26,9
Ar	16,20	N ₂ O	35,9
Kr	24,50	NH ₃	20,7
Xe	32,70	H ₂ O	13,1
H ₂	6,12	SF ₆	71,3
D ₂	6,84	Cl ₂	38,4
N ₂	18,50	Br ₂	69,0
O ₂	16,30	SO ₂	41,8
Ar	19,70		

Fonte: Adaptado de Poling, Prausnitz e O'Connell (2001).

A Tabela A.2 mostra os valores das propriedades para os componentes metano, n-pentano, n-hexano e n-octano empregadas nas rotinas desenvolvida e as respectivas fontes de onde foram obtidas.

Tabela A.2 – Valores das propriedades de volume molar, volume de difusão, parâmetros de Lennard-Jones, fator acêntrico e temperatura e pressão críticas utilizados neste trabalho.

Espécie	Volume molar ¹ [cm ³ /mol]	Volume de difusão ²	σ^3	ϵ/k_b^3	ω^4	Tc [K] ⁴	Pc [Pa] ⁴
Metano	38	25,14	3,780	154	0,011	190,67	4640685
n-Pentano	119	107,22	5,850	326	0,252	469,81	3375135,75
n-Hexano	141	127,74	6,264	342	0,300	507,68	3012311,19
n-Octano	184	168,78	7,035	361	0,399	568,84	2488035,38

Fonte: 1 - obtidos de Verbruggen, Hermens e Tolls (2000), 2 - Estimados de acordo com a Tabela A.1 deste anexo, 3 - obtidos de Bird, Stewart e Lightfoot (2002) e 4 - obtidos de Poling, Prausnitz e O'Connell (2001).