



**IMPLEMENTAÇÃO DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO
PELO MODELO UNIFAC PARA TRANSFERÊNCIA DE
MASSA NO OPENFOAM**

Mariana Nogueira Dantas

Monique Costa Mendes

Projeto Final de Curso

Orientadores

Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc

Livia Flavia Carletti Jatobá, M.Sc

Agosto de 2012

IMPLEMENTAÇÃO DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO PELO MODELO UNIFAC PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO OPENFOAM

Mariana Nogueira Dantas

Monique Costa Mendes

Projeto Final de curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado por:

Guilherme Pimentel de Maria da Silva, Eng.

Heloísa Lajas Sanches, D.Sc

Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc

Orientado por:

Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc

Livia Flavia Carletti Jatobá; M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Agosto de 2012

Dantas, Mariana Nogueira; Mendes, Monique Costa.

Implementação do equilíbrio termodinâmico pelo modelo UNIFAC para transferência de massa no OpenFOAM/ Mariana Nogueira Dantas; Monique Costa Mendes. - Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012

XII, 67 p.;il.

Projeto Final – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva e Livia Flavia Carletti Jatobá

1. Transferência de massa. 2. Equilíbrio químico. 3. CFD. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva e Livia Flavia Carletti Jatobá. I.Título.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos nossos pais, Cristina e Antonio, Ana e José Carlos, que sempre nos apoiaram nos momentos mais difíceis ou de cansaço com pequenas palavras e gestos os quais demonstravam seu amor por nós e que nos incentivaram muito em meio às adversidades. Vocês são os maiores responsáveis por mais esta grande conquista em razão de todo o esforço que fizeram para nos dar a melhor educação possível. Muito obrigada por estarem sempre ao nosso lado!

Aos nossos namorados, Renan e Sérgio Luis, e aos amigos que foram e são responsáveis por trazer os sorrisos aos nossos rostos, por dar o repouso as nossas mentes devolvendo a motivação que precisávamos em todos os dias, meses e anos durante a graduação.

Aos nossos queridos orientadores Livia e professor Luiz Fernando, por todo o tempo dedicado à nossa orientação, mesmo nas horas menos desejadas, tarde da noite, sempre nos ouvindo e apoiando nas decisões.

Aos nossos familiares (irmãos, avós, tios e primos) sempre com um elogio, uma palavra de carinho a nos oferecer demonstrando toda a confiança e admiração ao longo dessa jornada.

À todos os professores desta instituição que ao longo desses anos se mostraram preocupados e dedicados em nos passar todo o conhecimento, da melhor forma possível.

Agradecemos à Deus pela força que nos deu para chegarmos até este dia e por mais uma vitória ter sido alcançada em nossas vidas.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química.

IMPLEMENTAÇÃO DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO PELO MODELO UNIFAC PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO OPENFOAM

Mariana Nogueira Dantas
Monique Costa Mendes

Agosto, 2012

Orientadores: Luiz Fernando Rodrigues Silva, D.Sc

Livia Flavia Carletti Jatobá, M.Sc

Os fenômenos de transferência de massa interfacial e do equilíbrio termodinâmico entre fases são assuntos de grande interesse tanto industrial como no ramo científico. Os processos que envolvem vaporização/condensação de misturas multicomponentes são largamente utilizados em uma ampla variedade de aplicações industriais. Uma etapa cada vez mais necessária aos processos se refere à modelagem e simulação dos mesmos, eliminando operações onerosas no desenvolvimento industrial. A proposta deste trabalho consiste em desenvolver uma metodologia para análise da transferência de massa interfacial em sistemas bifásicos e multicomponentes, através da implementação de uma condição de contorno na interface de um sistema líquido-vapor, onde o cálculo do equilíbrio termodinâmico é realizado. A fase líquida é então desconsiderada na simulação e as equações de transporte implementadas para resolução dos campos de velocidade, pressão e composição da fase vapor são resolvidas. Para avaliar a metodologia implementada, três casos envolvendo o processo de transferência de massa foram estudados, em que os fenômenos de vaporização/condensação da fase vapor foram observados até que o estado de equilíbrio entre as fases fosse alcançado.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Motivação e Objetivo	2
1.2	Estrutura do Texto	3
2	Fenômenos da Transferência de Massa	4
2.1	Fluxo Difusivo e Convectivo	4
2.2	Equação Diferencial da Transferência de Massa	7
2.3	Transferência de Massa Interfacial	8
2.3.1	Equilíbrio Termodinâmico	10
2.3.2	Constante de Equilíbrio	11
2.3.3	Coeficiente de Atividade em Fase Líquida	13
2.4	Revisão Bibliográfica	18
3	CFD e Pacote OpenFOAM	20
3.1	Equações de Transporte	20
3.2	Métodos Numéricos de Resolução	21
3.3	OpenFOAM	23
3.3.1	Linguagem de Programação	23
3.3.2	Aplicativos: <i>Solvers</i>	25
3.3.3	Tratamento das Condições de Contorno	26
3.3.4	Estrutura de Casos	28
4	Metodologia Desenvolvida	30
4.1	Implementação da Condição de Contorno	32
4.2	Solução das Equações de Transporte	34

4.2.1	Conservação de quantidade de movimento	35
4.2.2	Conservação de massa das espécies	36
5	Resultados	39
5.1	Caso 1	40
5.2	Caso 2	43
5.2.1	Caso 2.1	43
5.2.2	Caso 2.2	50
5.3	Caso 3	53
6	Conclusões e Sugestões	56
	Referências Bibliográficas	58
A	Código da Condição de Contorno	61

Lista de Figuras

2.1	Gradiente de concentração na cavidade fechada [1].	5
2.2	Perfil de composição representativo para um sistema (a)binário e (b)ternário [2].	7
2.3	Gradientes de composição entre duas fases em contato [2].	9
2.4	Contribuição de grupos nas moléculas [3].	14
3.1	Parâmetros do volume finito discretizado [4].	22
3.2	Alocação de variáveis na malha computacional [4].	27
3.3	Estrutura de diretórios no OpenFOAM [5].	28
4.1	Esquema do fenômeno estudado.	30
4.2	Estrutura de diretório dos casos.	31
5.1	Detalhes da malha computacional.	40
5.2	Perfil de composição inicial.	41
5.3	Perfil de composição para os tempos $t_1=50s$, $t_2=250s$, $t_3=750s$ e $t_4=2000s$	42
5.4	Linha traçada no domínio.	42
5.5	Perfis de composição para os tempos de $t_1=50s$, $t_2=250s$, $t_3=750s$ e $t_4=2000s$	43
5.6	Detalhes da malha.	44
5.7	Representação das condições de contorno.	44
5.8	Perfil de composição nos tempos $t_1=0s$, $t_2=200s$, $t_3=2000s$ e $t_4=30000s$	47
5.9	Fluxo difusivo do componente mais leve.	48
5.10	Linha traçada no domínio.	48
5.11	Perfis de composição x altura e composições x tempo, onde $t_{20}=1h$, $t_{40}=2h$, $t_{60}=3,5h$ e $t_{150}=8,5h$	49
5.12	Perfil de composição nos tempos $t_1=0s$, $t_2=200s$, $t_3=2000s$ e $t_4=30000s$	51

5.13 Fluxo difusivo do componente mais leve.	52
5.14 Perfis de composição x altura e composições x tempo, onde $t_{20}=1h$, $t_{40}=2h$, $t_{60}=3,5h$ e $t_{150}=8,5h$	52
5.15 Detalhes da malha.	53
5.16 Geometria e condições de contorno.	53
5.17 Perfil de composição do componente mais leve.	54
5.18 Fluxo do componente mais leve.	54
5.19 Perfil de composição do componente mais pesado.	55
5.20 Fluxo do componente mais pesado.	55

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros UNIFAC – ELV de Subgrupos [6].	17
2.2	Parâmetros de interação UNIFAC- ELV, α_{mk} , em kelvins [6].	18
3.1	Exemplos de solvers do OpenFOAM.	26
3.2	Especificações primitivas para os contornos [4].	27
5.1	Esquemas de discretização dos operadores.	40
5.2	Tabela com os valores dos parâmetros UNIFAC – Subgrupos.	45
5.3	Tabela com os valores dos parâmetros UNIFAC - α_{mk}	45
5.4	Parâmetros do método UNIFAC calculados.	46
5.5	Parâmetros do método UNIFAC calculados - e_{ki}	46
5.6	Parâmetros do método UNIFAC calculados - β_{ki}	46
5.7	Parâmetros do método UNIFAC calculados - τ_{mk}	46
5.8	Parâmetros da condição de contorno liquidInterface	47
5.9	Parâmetros do método UNIFAC calculados.	50
5.10	Parâmetros do método UNIFAC calculados - e_{ki}	50
5.11	Parâmetros do método UNIFAC calculados - β_{ki}	50
5.12	Parâmetros do método UNIFAC calculados - τ_{mk}	51
5.13	Parâmetros da condição de contorno liquidInterface	51

Nomenclatura

\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i na mistura
c_t	Concentração total da mistura
D_{AB}	Coefficiente de difusividade entre os componentes A e B
f_i	Fugacidade da espécie i
G^E	Energia de Gibbs em excesso
J_A	Fluxo difusivo do componente A
k_i	Constante de equilíbrio da espécie i
N_A	Fluxo total do componente A
P^{sat}	Pressão de vapor
P	Pressão
q	Contribuição das áreas moleculares relativas
Q_k	Área superficial relativa
R	Constante universal dos gases perfeitos
r	Contribuição dos volumes moleculares relativos
R_i	Taxa de produção da espécie i por reação química
R_k	Volume relativo

T Temperatura

v Velocidade do fluido

y Composição mássica

Letras Gregas

α_{mk} Parâmetros de interação do método UNIFAC - ELV

γ Coeficiente de atividade

μ Viscosidade dinâmica do fluido

μ_i Potencial químico da espécie i

ϕ Coeficiente de fugacidade

ρ Massa específica do fluido

τ_{mk} Parâmetros UNIFAC de interação dependentes da temperatura

θ Parâmetros UNIFAC de interação dependentes das frações molares

Subscritos

i Espécie química

k Número de subgrupos

Sobrescritos

I Interface

id Ideal

l Fase líquida

sat Saturação

v Fase vapor

Capítulo 1

Introdução

A transferência de massa interfacial, que está envolvida em processos de vaporização/condensação de misturas multicomponentes, ocorre com frequência em uma ampla variedade de aplicações industriais. Muitas das técnicas utilizadas nos processos de separação química dependem da eficiência de contato entre duas fases. Por exemplo, em processos como absorção, extração e destilação, gases e líquidos são postos em contato íntimo para facilitar a transferência de massa das espécies químicas entre fases [7].

A predição das taxas de transferência de massa interfacial em um sistema gás-líquido desempenha um papel importante nas indústrias química e petroquímica. A otimização de processos que envolvem transporte de massa requer um conhecimento profundo dos princípios de transferência de massa. A simulação numérica é uma ferramenta útil que fornece uma maneira de reduzir os custos de experimentos para projetar e otimizar equipamentos e unidades [8].

Claramente, a dinâmica dos fluidos desempenha um papel crítico nestes processos. As eficiências de transferência de calor e de massa estão diretamente ligadas a padrões de escoamento de fluidos através da área interfacial e dos coeficientes de transferência. Uma etapa cada vez mais necessária aos processos se refere à modelagem e simulação dos mesmos, eliminando operações onerosas no desenvolvimento industrial. Através da solução das equações de continuidade, quantidade de movimento e energia, a Dinâmica dos Fluidos Computacional (*Computational Fluid Dynamics* - CFD) [9] permite a previsão de

perfis de velocidade, temperatura, pressão e concentração em sistemas muito complexos. Além disso, a técnica de CFD facilita a análise dos fenômenos que ocorrem em escalas temporal e espacial que são difíceis de investigar experimentalmente. A capacidade para estudar sistemas complexos e a ajuda na compreensão dos fenômenos fundamentais faz da fluidodinâmica computacional uma ferramenta indispensável no ramo científico [9].

Geralmente, para a resolução de problemas envolvendo a transferência de massa entre fases e, conseqüentemente, o equilíbrio termodinâmico, utiliza-se em CFD a abordagem multifásica e multicomponente, sendo necessário um alto custo computacional devido à grande complexidade do problema [10].

1.1 Motivação e Objetivo

No presente trabalho foi proposta uma abordagem para simplificar a modelagem em CFD de problemas envolvendo a transferência de massa interfacial em sistemas bifásicos e multicomponentes. A proposta sugerida é aplicável aos problemas em que se deseje resolver o escoamento da fase vapor acoplado ao problema de transferência de massa interfacial. Ela consiste na implementação de uma condição de contorno que representa a interface de uma mistura líquida teórica onde é aplicado o cálculo do equilíbrio termodinâmico, que retorna o valor da composição da fase gasosa em equilíbrio com a mistura líquida, cujas propriedades devem ser especificadas.

Com este intuito utilizou-se um *software* livre, o OpenFOAM [5], para o desenvolvimento do código da condição de contorno com o cálculo do equilíbrio termodinâmico e um aplicativo (*solver*) onde as equações de conservação de quantidade de movimento e massa das espécies fossem resolvidas, a fim de prever os campos de velocidade e pressão da mistura e composição das espécies na fase vapor. O OpenFOAM foi utilizado por se tratar de um *software* com código aberto que utiliza a linguagem C++, que facilita a implementação de novos modelos.

1.2 Estrutura do Texto

O Capítulo 2 consiste da fundamentação teórica do fenômeno de transferência de massa e do equilíbrio termodinâmico líquido-vapor, juntamente com o cálculo da constante de equilíbrio termodinâmico e o modelo utilizado no cálculo do coeficiente de atividade. Este capítulo apresenta também uma breve revisão bibliográfica de trabalhos encontrados na literatura sobre o tema de transferência de massa interfacial.

O Capítulo 3 apresenta o conceito e o resumo das técnicas numéricas de resolução de problemas em CFD, bem como as equações de Navier-Stokes usadas na determinação dos campos de velocidade e de pressão no escoamento de fluidos Newtonianos e incompressíveis. Neste capítulo também está incluída a descrição do OpenFOAM, sua estrutura e alguns exemplos de *solvers* e condições de contorno implementadas no *software*.

No Capítulo 4 é apresentada a metodologia e o desenvolvimento do código utilizado na condição de contorno e no *solver* implementado neste trabalho.

No Capítulo 5 são descritos os casos estudados para avaliar a metodologia desenvolvida e implementada, incluindo suas geometrias, malhas com as devidas condições de contorno, além das propriedades e parâmetros das simulações, e seus respectivos resultados.

O Capítulo 6 apresenta a conclusão obtida neste trabalho e sugestões para futuros desenvolvimentos.

Capítulo 2

Fenômenos da Transferência de Massa

A transferência de massa pode ser entendida como um processo de transporte espacial da matéria (sólido, líquido, gasoso), referindo-se ao movimento de um componente específico em um sistema de vários componentes. Existindo regiões com gradientes de concentração, ocorrerá transferência de massa no sentido das zonas onde a concentração desse componente é mais baixa. Essa transferência pode ocorrer pelo mecanismo da difusão molecular ou da convecção [1].

2.1 Fluxo Difusivo e Convectivo

A difusão deve-se à diferença de potenciais químicos das espécies num dado sistema. O coeficiente de difusão ou difusividade mássica de A no meio B ($D_{AB}, m^2/s$) pode ser representado pela facilidade com que cada soluto se move em um solvente determinado. Este parâmetro é uma constante de proporcionalidade entre o fluxo molar devido à difusão molecular e o gradiente da concentração de espécies [1, 2].

Considere a Figura 2.1 representando um recipiente dividido por uma placa de área A . Uma das partes contém moléculas de A e B enquanto a outra divisão só contém moléculas de B , sendo zero a concentração de A . Se a placa que divide o recipiente for retirada, o movimento molecular aleatório permite que moléculas A e B frequentem o espaço definido por V_2 . Contudo, a probabilidade de uma molécula A entrar nesse espaço é maior do que a de sair do mesmo, uma vez que não havia moléculas nesse espaço inicialmente. Depois de algum tempo, todo o espaço conterá moléculas de A e a concentração de ambas as espécies será uniforme [1, 2].

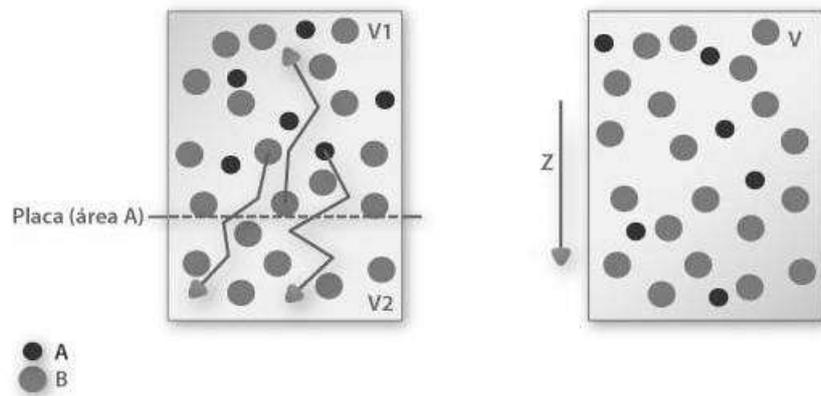


Figura 2.1: Gradiente de concentração na cavidade fechada [1].

Já a convecção deve-se ao mecanismo de transferência de massa através de um fluido em movimento. O processo convectivo é dito natural se o movimento do fluido for provocado por diferenças de massas específicas. Para o caso da movimentação ser provocada pela ação de agentes externos, como uma ventoinha ou bomba centrífuga, esta é chamada de convecção forçada.

Sendo assim, para este sistema, o fluxo total do componente A (N_A) é definido por [2]:

$$\mathbf{N}_A = \mathbf{J}_A + y_A(\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B) \quad (2.1)$$

onde y_A é a composição molar do componente A na mistura. O primeiro termo desta equação refere-se ao fluxo difusivo e o segundo termo, ao convectivo.

A 1ª Lei de Fick que relaciona a velocidade de transferência de massa do componente A (mol de A/s) num meio em repouso contendo uma mistura pode ser representada da seguinte forma:

$$\mathbf{J}_A = -c_t D_{AB} \nabla y_A \quad (2.2)$$

onde c_t é a concentração molar total da mistura.

A difusividade mássica ou coeficiente de difusão de A no meio B ($D_{AB}, m^2/s$) é a constante de proporcionalidade da lei de Fick e esta depende de alguns fatores, tais como: tamanho e forma do soluto, viscosidade do solvente, temperatura e pressão.

Quanto maior a difusividade de uma substância em relação à outra, mais rápido ela se difunde. Substituindo a 1ª Lei de Fick na Equação 2.1, o fluxo molar total do componente A é apresentado pela equação abaixo:

$$\mathbf{N}_A = -c_t D_{AB} \nabla y_A + y_A (\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B) \quad (2.3)$$

Em termos de composição mássica (Y_A) o fluxo pode ser representado por:

$$\mathbf{n}_A = -\rho_t D_{AB} \nabla Y_A + Y_A (\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B) \quad (2.4)$$

onde \mathbf{n}_A é o fluxo mássico de A e ρ_t é a massa específica da mistura.

A Lei de Fick é indicada para sistemas binários. Para sistemas multicomponentes as equações de Stefan-Maxwell ou Lei de Fick generalizada são recomendadas [11]. Para explicitar as diferentes características desses sistemas, a Figura 2.2 mostra os perfis de composição para um sistema binário e outro ternário.

Para o sistema binário, os dois gradientes de composição são iguais em magnitude e opostos em sinal: $\nabla x_1 = -\nabla x_2$. Para um sistema multicomponente, entretanto, os gradientes de composição das espécies individuais podem ser muito diferentes [2]. Para o sistema binário, pela Lei de Fick, os cálculos dos fluxos difusivos dependem apenas dos gradientes de composição da sua única espécie, como observado anteriormente, sendo dados pela Equação 2.2. Já segundo a relação da Lei de Fick generalizada, para uma

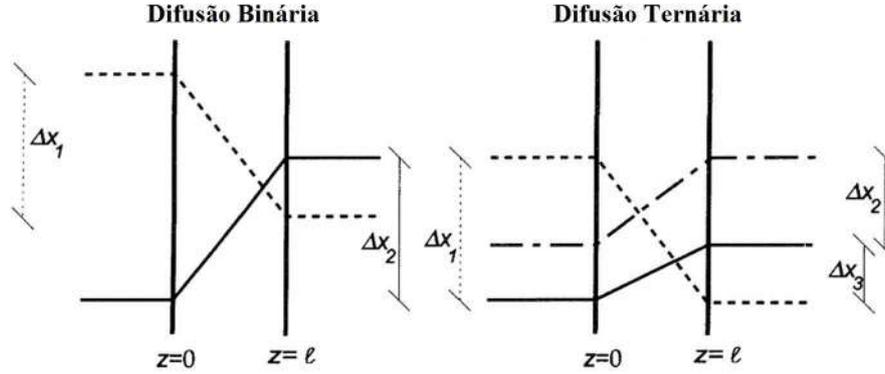


Figura 2.2: Perfil de composição representativo para um sistema (a) binário e (b) ternário [2].

mistura ternária os fluxos são dependentes dos gradientes de composição de todas as espécies como apresentado a seguir [2]:

$$\mathbf{J}_A = -c_t D_{11} \nabla y_A - c_t D_{12} \nabla y_B - c_t D_{13} \nabla y_C \quad (2.5)$$

$$\mathbf{J}_B = -c_t D_{21} \nabla y_A - c_t D_{22} \nabla y_B - c_t D_{23} \nabla y_C \quad (2.6)$$

$$\mathbf{J}_C = -c_t D_{31} \nabla y_A - c_t D_{32} \nabla y_B - c_t D_{33} \nabla y_C \quad (2.7)$$

Sendo representado pela notação matricial de acordo com a equação:

$$(\mathbf{J}) = -c_t [\mathbf{D}] (\nabla y) \quad (2.8)$$

onde (\mathbf{J}) representa o vetor coluna dos fluxos difusivos, $[\mathbf{D}]$ é a matriz dos coeficientes de difusão e (∇y) é um vetor coluna dos gradientes de composição das espécies.

Uma vez que o modelo de Fick não é o mais indicado para processos de transferência de massa envolvendo misturas multicomponentes, problemas deste tipo devem ser descritos através das equações de Stefan-Maxwell ou Lei de Fick generalizada. No entanto, o presente trabalho adota o modelo de Fick para teste inicial da metodologia.

2.2 Equação Diferencial da Transferência de Massa

As leis fundamentais do escoamento de fluidos podem ser expressas segundo uma forma matemática para um volume de controle diferencial, onde são desenvolvidas equações que

forneem um meio de determinar a variação contínua das propriedades do fluido [12, 13]. A equação diferencial para transferência de massa também pode ser obtida utilizando esse conceito.

Realizando um balanço de massa através de um volume de controle diferencial a equação da conservação de massa para uma dada espécie é obtida em conjunto com as relações de fluxo mássico discutidas anteriormente, dando origem   equação abaixo [7]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{n}_i = R_i \quad (2.9)$$

onde ρ_i   a massa específica da espécie i na mistura, \mathbf{n}_i o seu fluxo mássico e o termo R_i   a taxa de produção de i por reação química.

Substituindo a equação do fluxo ($\mathbf{n}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i + Y_i(\rho \mathbf{v})$) na Equação 2.9, obt m-se uma equação que prediz a fração mássica local de cada espécie, Y_i , para um fluido incompressível, desconsiderando a taxa de reação química ($R_i = 0$):

$$\frac{\rho \partial Y_i}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (Y_i \mathbf{v}) + \nabla \cdot (-\rho D_{i,m} \nabla Y_i) = 0 \quad (2.10)$$

onde $D_{i,m}$   a difusividade da espécie i na mistura, o termo $\frac{\rho \partial Y_i}{\partial t}$ representa a variação temporal de massa, o termo $\nabla \cdot (-\rho D_{i,m} \nabla Y_i)$ se refere ao transporte difusivo e o termo $\rho \nabla \cdot (Y_i \mathbf{v})$ ao transporte convectivo.

2.3 Transferência de Massa Interfacial

Nas seções anteriores foram discutidos alguns conceitos de transferência de massa de espécies difundindo dentro de uma única fase. Muitas operações, entretanto, envolvem o fenômeno de transferência de material entre duas fases em contato, como em operações de destilação, absorção e extração. Essas fases podem ser uma corrente de gás em contato com um líquido, o escoamento de dois líquidos imiscíveis, ou um fluido escoando através de um sólido [14, 1]. Neste trabalho os conceitos de transferência de massa interfacial envolvendo um gás em contato com uma fase líquida são abordados. Sendo assim, as características particulares desse sistema são consideradas nesta seção.

O transporte de massa tanto pelo mecanismo molecular quanto convectivo mostra-se ser diretamente dependente do gradiente de concentração das espécies em difusão dentro da fase. Quando o equilíbrio é estabelecido, o gradiente de concentração e, por sua vez, a taxa de difusão das espécies dentro da fase se torna zero. A transferência de massa entre duas fases também requer um afastamento da condição de equilíbrio que deve existir entre a concentração do seio e da interface de cada fase. Uma vez que o desvio do estado de equilíbrio fornece o gradiente de concentração de uma fase, é necessário considerar o equilíbrio termodinâmico a fim de descrever a transferência de massa interfacial [14].

A Figura 2.3 considera um sistema composto por uma fase líquida e outra gasosa, onde os perfis estacionários de composição são mostrados. As composições na interface são x_i^I para a fase líquida e y_i^I para a fase gasosa. As frações no seio das fases são denotadas por x_i^b e y_i^b para as duas fases.

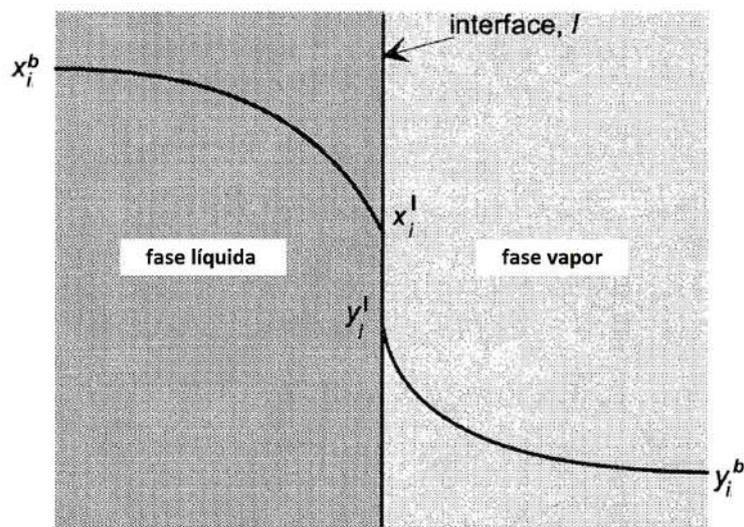


Figura 2.3: Gradientes de composição entre duas fases em contato [2].

O transporte de massa entre duas fases envolve três passos: a transferência de massa da condição do seio de uma fase à interface, mudança de fase na interface e a transferência para o seio da segunda fase.

Admitindo que a interface não oferece resistência à transferência de massa e o equilíbrio prevalece, pode-se relacionar as frações molares das espécies na interface através de uma

relação do tipo [14]:

$$y_i^I = f(x_i^I) \quad (2.11)$$

que é desenvolvida quando se analisa o critério de equilíbrio entre as fases.

2.3.1 Equilíbrio Termodinâmico

A análise do problema de equilíbrio termodinâmico entre fases em sistemas multicomponentes leva ao potencial químico como a força impulsionadora da transferência de massa. Assim, especificamente para duas fases, líquido e vapor, pode-se dizer que o equilíbrio é atingido quando os potenciais químicos de cada espécie entre as fases são igualados [6]:

$$\mu_i^v = \mu_i^l \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.12)$$

Sabe-se que os potenciais químicos são considerados variáveis difíceis de serem medidas e de difícil manipulação matemática e, por isso, o equilíbrio termodinâmico é explícito em função das fugacidades, as quais têm o objetivo de expressar o potencial químico de forma generalizada. Cabe à fugacidade o papel de equivalente físico do potencial químico:

$$f_i^v = f_i^l \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.13)$$

As fugacidades em uma mistura podem ser expressas através do coeficiente de fugacidade (ϕ) para a fase vapor, ou do coeficiente de atividade (γ), mais usado para a fase líquida. A partir disso, aplicando uma abordagem $\gamma - \phi$, a igualdade das fugacidades no equilíbrio líquido/vapor pode ser escrita como [6]:

$$y_i \phi_i^g P = x_i \gamma_i f_i^o \quad (2.14)$$

onde P é a pressão do sistema e f_i^o é a fugacidade da fase líquida num estado padrão especificado. Essa igualdade leva à relação entre as composições na interface:

$$y_i = \left(\frac{f_i^o \gamma_i}{P \phi_i^v} \right) x_i \quad (2.15)$$

onde o termo conhecido como constante de equilíbrio é definido como:

$$k_i = \frac{f_i^o \gamma_i}{P \phi_i^v} \quad (2.16)$$

O coeficiente de fugacidade para fase gasosa e atividade para fase líquida desempenham o mesmo papel no cálculo do equilíbrio termodinâmico e medem o afastamento da idealidade nas fases. Na abordagem $\gamma - \phi$, uma expressão para o coeficiente de fugacidade é desenvolvida através da integração de equações de estado, enquanto o coeficiente de atividade é desenvolvido através de modelos de mistura [6].

2.3.2 Constante de Equilíbrio

A estimativa da constante de equilíbrio das espécies é um cálculo complexo que envolve diversos modelos custosos para prover os coeficientes de atividade da fase líquida e o coeficiente da fugacidade da fase vapor (quando o modelo $\gamma - \phi$ é usado), que geralmente dependem de dados experimentais. Considerando-se esta dificuldade, alguns ajustes podem ser feitos na equação da constante de equilíbrio de forma que alguns parâmetros podem ser simplificados quando certas condições são respeitadas.

Os dois modelos mais simples que descrevem o comportamento de sistemas em equilíbrio líquido/ vapor são a lei de Raoult e a lei de Henry [6]. Esses modelos são utilizados nos casos em que a fase vapor é um gás ideal e a fase líquida é uma solução ideal. Assim, a primeira hipótese diz que a lei de Raoult pode ser usada apenas em pressões baixas a moderadas e pela regra geral, a lei só é válida para soluções diluídas, embora algumas misturas de líquidos lhe obedecem para toda a gama de concentrações [6]. Já a segunda hipótese diz que a lei de Henry pode ter validade aproximada somente quando as espécies que compõem o sistema são quimicamente semelhantes. Sendo assim:

- Fase vapor com comportamento de gás ideal : $\phi_i^v = 1$
- Fase líquida com comportamento de solução ideal: $\gamma_i = 1$

Substituindo essas hipóteses na Equação 2.15 temos que:

$$k_i = \frac{f_i^{o\ l}}{P} \quad (2.17)$$

Para baixas pressões: $f_i^{o\ l} = P_i^{sat}$

Logo,

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2.18)$$

e a constante de equilíbrio,

$$k_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (2.19)$$

Mistura líquida não-ideal

Neste tipo de sistema considera-se que a fase vapor apresenta comportamento ideal e a fase líquida possui afastamento da idealidade. Dessa forma:

- Fase vapor – comportamento de gás ideal : $\phi_i^v = 1$
- Fase líquida – comportamento de solução não - ideal: $\gamma_i \neq 1$

Substituindo na Equação 2.15, para baixas pressões, temos que:

$$k_i = \frac{P_i^{sat}\gamma_i}{P} \quad (2.20)$$

Tendo em vista que o problema abordado neste trabalho apresenta escoamento a pressões moderadas e a fase líquida pode ser tomada como uma mistura não-ideal, esta equação será implementada na determinação da constante de equilíbrio em um sistema líquido/vapor com o uso do *software* OpenFOAM.

2.3.3 Coeficiente de Atividade em Fase Líquida

O coeficiente de atividade representa uma quantidade que expressa os desvios da idealidade do componente em solução. Para as soluções diluídas os coeficientes de atividade são iguais a 1. O coeficiente de atividade está intimamente relacionado com a energia livre de Gibbs em excesso (G^E), através de:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.21)$$

onde n_i é o número de moles do componente i e n o número total de moles na solução líquida.

Como exemplos de modelos para o cálculo do coeficiente de atividade podemos citar as equações de Margules, Van Laar, Wilson, NRTL e UNIQUAC [6]. Estas equações apresentam parâmetros relacionados às interações moleculares binárias e, como são oriundas de modelos simplificados, precisam ser obtidas a partir de um mínimo de informação

experimental, quase sempre dados de equilíbrio de fases de sistemas binários. Os modelos de coeficientes de atividade têm se mostrado eficientes para tratar sistemas com componentes desde apolares até fortemente polares e que diferem em forma e tamanho. Entretanto, esses modelos tem sua aplicabilidade restringida a situações de pressões baixas e moderadas [3].

A busca de métodos com maior capacidade de predição para os coeficientes de atividade tem motivado várias tentativas de associar os modelos aproximados de líquidos ao conceito de contribuição de grupos. O conceito da contribuição de grupo admite que uma mistura não consiste de moléculas, mas de grupos funcionais, como apresentado na Figura 2.4.

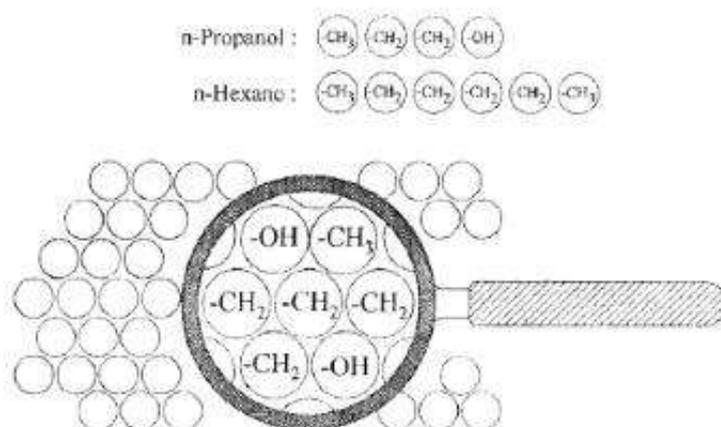


Figura 2.4: Contribuição de grupos nas moléculas [3].

Por este conceito, as propriedades de um composto podem ser preditas somando-se as contribuições a esta propriedade dos vários grupos presentes na molécula (CH_3 , CH , OH ...). Dessa forma, uma mistura real é vista como uma solução de grupos que interagem entre si, sendo estas interações dependentes de parâmetros cujos valores são obtidos a partir de dados experimentais de alguns poucos sistemas escolhidos.

Há dois procedimentos de contribuição de grupos que atualmente são bastante empregados em, praticamente, todos os tipos de problemas de equilíbrio de fases. Estes são os modelos UNIFAC, que é baseado na equação UNIQUAC e o modelo ASOG, desenvolvido a partir da equação de Wilson. Estes métodos são muito úteis, pois fornecem informações sobre misturas para as quais nenhum dado experimental está disponível, sendo especialmente adequados para uso nas atividades de desenvolvimento de novos processos e em análises de viabilidade técnico-econômica.

Neste trabalho foi utilizado o modelo UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade, que prediz coeficientes de atividade de sistemas com compostos polares e apolares, existindo extensões para tratar moléculas grandes, inclusive polímeros.

Modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC se baseia no conceito de que uma mistura líquida pode ser considerada uma solução das unidades estruturais chamadas subgrupos. O modelo trata o valor $g \equiv G^E/RT$ sendo formado por duas partes aditivas: um termo combinatorial g^C que leva em conta os diferentes tamanhos e forma das moléculas, e um termo residual g^R que considera as interações moleculares [6]:

$$g = g^C + g^R \quad (2.22)$$

A função g^C contém somente parâmetros das espécies puras, enquanto a função g^R incorpora dois parâmetros binários para cada par de moléculas.

Uma expressão para $\ln \gamma_i$ é encontrada através da aplicação da Equação 2.22 à Equação 2.21. O resultado é dado pelas equações a seguir:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.23)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (2.24)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \sum_k \left(\theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right] \quad (2.25)$$

Sendo:

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.26)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.27)$$

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (2.28)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.29)$$

$$e_{ki} = \frac{\nu_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad (2.30)$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.31)$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \quad (2.32)$$

$$\tau_{mk} = \exp \frac{-\alpha_{mk}}{T} \quad (2.33)$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad (2.34)$$

O subscrito i identifica as espécies e j e l são índices mudos. O subscrito k identifica os subgrupos e m é um índice mudo que percorre todos os subgrupos. A grandeza $\nu_k^{(i)}$ é o número de subgrupos do tipo k em uma molécula da espécie i . Todos os somatórios são sobre todas as espécies e $\tau_{ij} = 1$ para $i = j$.

Alguns subgrupos encontram-se na segunda coluna da Tabela 2.1. O volume relativo R_k e a área superficial relativa Q_k são propriedades dos subgrupos, e os seus valores são listados nas colunas 4 e 5 da Tabela 2.1 [6]. Nas colunas 6 e 7 da tabela são mostrados alguns exemplos de espécies moleculares e de seus subgrupos constituintes. Quando é possível construir uma molécula com mais de um conjunto de subgrupos, o conjunto composto pelo menor número de diferentes subgrupos é o conjunto correto. A grande vantagem do modelo UNIFAC é que um número relativamente pequeno de subgrupos se combina para formar um número muito grande de moléculas.

Tabela 2.1: Parâmetros UNIFAC – ELV de Subgrupos [6].

Grupo principal	Subgrupo	k	R_k	Q_k	Exemplos de moléculas e seus grupos constituintes	
1 "CH ₂ "	CH ₃	1	0,9011	0,848	<i>n</i> -Butano:	2CH ₃ , 2CH ₂
	CH ₂	2	0,6744	0,540	Isobutano:	3CH ₃ , 1CH
	CH	3	0,4469	0,228	2,2-Dimetilpropano	
	C	4	0,2195	0,000		4CH ₃ , 1C
3 "ACH" (AC = carbono aromático)	ACH	10	0,5313	0,400	Benzeno:	6ACH
4 "ACCH ₂ "	ACCH ₃	12	1,2663	0,968	Tolueno:	5ACH, 1ACCH ₃
	ACCH ₂	13	1,0396	0,660	Etilbenzeno:	1CH ₃ , 5ACH, 1ACCH ₂
5 "OH"	OH	15	1,0000	1,200	Etanol:	1CH ₃ , 1CH ₂ , 1OH
7 "H ₂ O"	H ₂ O	17	0,9200	1,400	Água:	1H ₂ O
9 "CH ₂ CO"	CH ₃ CO	19	1,6724	1,488	Acetona:	1CH ₃ CO, 1CH ₃
	CH ₂ CO	20	1,4457	1,180	3-Pentanona:	2CH ₃ , 1CH ₂ CO, 1CH ₂
13 "CH ₂ O"	CH ₃ O	25	1,1450	1,088	Éter dimetílico:	1CH ₃ , 1CH ₃ O
	CH ₂ O	26	0,9183	0,780	Éter dietílico:	2CH ₃ , 1CH ₂ , 1CH ₂ O
	CH-O	27	0,6908	0,468	Éter diisopropílico:	4CH ₃ , 1CH, 1CH-O
15 "CNH"	CH ₃ NH	32	1,4337	1,244	Dimetilamina:	1CH ₃ , 1CH ₃ NH
	CH ₂ NH	33	1,2070	0,936	Dietilamina:	2CH ₃ , 1CH ₂ , 1CH ₂ NH
	CHNH	34	0,9795	0,624	Diisopropilamina:	4CH ₃ , 1CH, 1CHNH
19 "CCN"	CH ₃ CN	41	1,8701	1,724	Acetonitrila:	1CH ₃ CN
	CH ₂ CN	42	1,6434	1,416	Propionitrila:	1CH ₃ , 1CH ₂ CN

Os coeficientes de atividade não dependem somente das propriedades dos subgrupos R_k e Q_k , mas também de interações entre eles. Estes subgrupos estão relacionados a grupos principais de acordo com a similaridade entre eles e são mostrados nas duas primeiras

colunas da Tabela 2.1. Todos os subgrupos que pertencem ao mesmo grupo principal são considerados idênticos em relação às interações entre grupos. Dessa forma, parâmetros que caracterizam interações entre grupos são identificados com pares dos grupos principais e alguns valores desse parâmetro chamado α_{mk} estão listados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Parâmetros de interação UNIFAC-ELV, α_{mk} , em kelvins [6].

	1	3	4	5	7	9	13	15	19
1 CH ₂	0,00	61,13	76,50	986,50	1.318,00	476,40	251,50	255,70	597,00
3 ACH	-11,12	0,00	167,00	636,10	903,80	25,77	32,14	122,80	212,50
4 ACCH ₂	-69,70	-146,80	0,00	803,20	5.695,00	-52,10	213,10	-49,29	6.096,00
5 OH	156,40	89,60	25,82	0,00	353,50	84,00	28,06	42,70	6,712
7 H ₂ O	300,00	362,30	377,60	-229,10	0,00	-195,40	540,50	168,00	112,60
9 CH ₂ CO	26,76	140,10	365,80	164,50	472,50	0,00	-103,60	-174,20	481,70
13 CH ₂ O	83,36	52,13	65,69	237,70	-314,70	191,10	0,00	251,50	-18,51
15 CNH	65,33	-22,31	223,00	-150,00	-448,20	394,60	-56,08	0,00	147,10
19 CCN	24,82	-22,97	-138,40	185,40	242,80	-287,50	38,81	-108,50	0,00

2.4 Revisão Bibliográfica

Diversos autores estudaram a transferência de massa entre fases e sua teoria é tratada em diversos livros textos de engenharia química dedicados ao assunto [13, 15, 2, 12, 7, 14, 1] e em artigos [16, 17, 11].

Nestes trabalhos, a modelagem do fenômeno de troca interfacial se baseia na especificação do fluxo difusivo-convectivo entre fases em sistemas multicomponentes com a consideração do equilíbrio termodinâmico na interface. Os textos abordam formulações teóricas do fluxo interfacial utilizando a abordagem de Fick e Stefan-Maxwell e o desenvolvimento de metodologias mais precisas para modelar os termos dessas equações, obtenção dos parâmetros experimentais e simulações computacionais, que, geralmente, consideram a aplicação do fluxo interfacial como termo fonte nas equações de conservação de massa das espécies para computar a transferência de massa entre fases.

Em relação ao desenvolvimento teórico de formulações para o fluxo interfacial e seus parâmetros, Alopaeus [18] propôs um modelo aproximado para o cálculo dos fluxos interfaciais em sistemas multicomponentes utilizando a formulação de Stefan-Maxwell. Alopaeus

et al [19] estudaram correções para o fluxo de transferência de massa interfacial adicionando ao cálculo do fluxo uma matriz de correção para altas taxas multiplicada à matriz dos coeficientes de transferência de massa multicomponente. Norden et al. [20] sugeriram um método de cálculo para resolução da matriz de coeficientes de transferência de massa multicomponente quando a abordagem de Stefan-Maxwell é utilizada, gerando resultados precisos quando comparados a dados experimentais. Leahy-Dios e Firoozabadi [21] propuseram um modelo de cálculo para estimar os coeficientes de difusão das espécies em sistemas multicomponentes não ideais, baseada na comparação das equações de fluxo pela formulação de Fick e Stefan-Maxwell, comparando os resultados analíticos obtidos com dados experimentais. Muturo e Firoozabadi [22] investigaram a matriz de coeficiente de difusão multicomponente de Fick comparando os resultados analíticos com dados experimentais obtidos de misturas ternárias e quaternárias.

Em relação a estudos computacionais em CFD, Laakkonen et al. [23] simularam em um tanque agitado a transferência de massa entre um sistema bifásico gás-líquido, modelado pela abordagem Euleriana, sendo implementado um modelo baseado na fundamentação de Stefan-Maxwell e na teoria de dois filmes para modelar o fluxo interfacial. Breach [24] estudou a transferência de massa durante a condensação e vaporização de um sistema binário gás-líquido Euleriano, no qual o fluxo interfacial foi resolvido pela abordagem de Stefan-Maxwell e o cálculo do equilíbrio levou em consideração a não idealidade das fases. Haelssig et al. [8] utilizaram a metodologia multifásica Volume of Fluid (VOF) para simulação da interface dinâmica de um sistema gás-líquido multicomponente, onde o fluxo interfacial foi especificado e a fase líquida foi modelada como não ideal no cálculo do equilíbrio termodinâmico. O estudo mostrou que essa metodologia é capaz de fornecer informações detalhadas das taxas locais de transferência de massa. Hassanvand et al. [10] também estudaram a transferência de massa pela especificação do fluxo interfacial em sistema gás-líquido via método VOF, aplicada em um escoamento estratificado entre duas placas paralelas.

Capítulo 3

CFD e Pacote OpenFOAM

3.1 Equações de Transporte

A modelagem computacional utiliza um conjunto de métodos, ferramentas e formulações direcionadas à solução de problemas complexos, envolvendo grande número de variáveis, grande quantidade de dados, processamento e manipulação de imagens. O desenvolvimento de modelos matemáticos e de métodos numéricos, bem como discretização e tratamento de meios contínuos estão no seu campo de abrangência. A dinâmica de fluidos computacional é um ramo da mecânica dos fluidos que utiliza os métodos numéricos e algoritmos para resolver e analisar problemas que envolvem processos físicos e físico-químicos presentes nos escoamentos de fluidos.

A predição dos campos de concentração, velocidades, pressão, temperaturas e propriedades turbulentas é efetuada através de modelos microscópicos baseados nos princípios de conservação de massa, de energia e da quantidade de movimento, no domínio do espaço e do tempo.

As equações de Navier-Stokes são equações diferenciais parciais que descrevem o escoamento de fluidos Newtonianos [12, 13]. Estas equações permitem determinar os campos de velocidade e de pressão num escoamento e, em geral, apresentam termos que representam o acúmulo, o transporte convectivo e o transporte difusivo.

Equação da conservação de massa (equação da continuidade)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (3.1)$$

Para fluidos incompressíveis, ρ é constante e não depende do tempo, sendo assim temos:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.2)$$

Equação da conservação da quantidade de movimento

Para um fluido incompressível:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (\mathbf{v}\mathbf{v}) - \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{v}) = -\nabla p \quad (3.3)$$

3.2 Métodos Numéricos de Resolução

A Modelagem Científica Computacional aplica a computação em diversas áreas do conhecimento [25]. Ela permite que se criem modelos computacionais para situações em que é impossível ou muito caro testar ou medir as diversas soluções possíveis para um fenômeno a partir de modelos experimentais ou por solução analítica.

Como na modelagem computacional os problemas tratam de elevado número de variáveis propõe-se assim a adoção de métodos numéricos associados à ferramenta computacional e às técnicas de programação avançadas, sendo o objetivo principal facilitar a análise

de problemas complexos. Alguns dos métodos estudados na modelagem computacional com direcionamento à solução de problemas típicos das engenharias, das ciências exatas, biológicas e ambientais, são: Métodos dos Elementos Finitos, Método dos Volumes Finitos, Métodos das Diferenças Finitas, Método Integral e Variacional, entre outros [26, 9]. O método dos volumes finitos (MVF) é a técnica de CFD mais bem estabelecida e usada para propósitos gerais.

O método dos volumes finitos parte da integração formal das equações de transporte que regem o escoamento do fluido em todos os volumes de controle obtidos pela discretização do domínio (através da divisão do domínio de cálculo em um certo número de subdomínios adjacentes entre si). Nesta integração, a forma conservativa de cada equação é usada para que seja possível transformar as integrais em volume dos divergentes dos fluxos advectivos e difusivos em integrais em área dos fluxos normais à superfície dos volumes de controle, através da aplicação do teorema da divergência. A completa discretização destes termos e das outras integrais no volume necessita do uso de técnicas numéricas para aproximar os campos das variáveis conservadas e utilizam funções de interpolação [9].

A Figura 3.1 representa um elemento de volume discretizado em que os vetores representados indicam que o resultado do cálculo para uma célula de volume interfere na célula vizinha sendo aplicado como condição de contorno para solução das integrações.

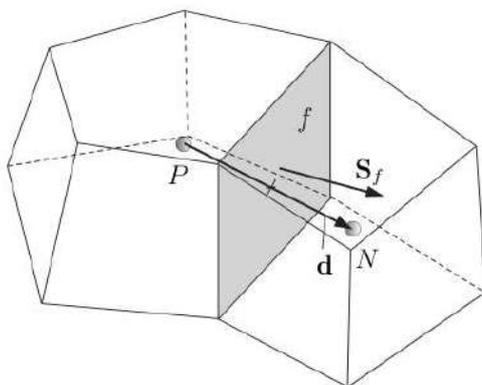


Figura 3.1: Parâmetros do volume finito discretizado [4].

As variáveis dependentes e outras propriedades são principalmente armazenadas no centro da célula (P) embora possam ser armazenadas em faces ou em vértices. A célula é delimitada por um conjunto de faces planas, chamadas genericamente de f .

3.3 OpenFOAM

3.3.1 Linguagem de Programação

O OpenFOAM (*Open Field Operation and Manipulation*) é um *software* livre e de código fonte aberto usado para resolução de problemas em CFD no qual o usuário tem total liberdade para executar, adaptar, redistribuir e aperfeiçoar o programa.

O OpenFOAM é escrito em linguagem C++, uma linguagem orientada a objetos que permite a expansão e a criação de novos códigos. Essa é uma linguagem de programação apropriada para o trabalho científico devido à rapidez com que os cálculos são efetuados, sendo esse um dos motivos pelos quais o OpenFOAM foi escolhido para o desenvolvimento desse trabalho e tem sido usado amplamente no meio acadêmico. Além disso, o programa apresenta outras vantagens de uso como o fato de possuir um criador de malhas e visualizador de resultados incorporado ao *software*, apresentar simplicidade de uso, possuir aplicativos para resolução de sistemas lineares de equações e dispor de uma grande variedade de esquemas de interpolação [27].

Em C++, uma unidade de programa chamada classe é criada para abrigar um método. Em uma classe são fornecidos um ou mais métodos que são responsáveis por definir o comportamento de seus objetos. Uma classe é uma estrutura que abstrai um conjunto de objetos com características similares sendo que um objeto de uma classe deve ser construído antes que as tarefas descritas nela sejam executadas [25].

A velocidade é um campo de vetores para o qual deve existir, em um código orientado a objetos, uma classe denominada `vectorField`. O campo de velocidade U seria então um exemplo do objeto da classe `vectorField`.

A estrutura das classes restringe o desenvolvimento do código dentro das próprias classes, tornando o código mais fácil de manipular. Novas classes podem herdar propriedades de outras classes, como por exemplo uma classe do tipo `<vectorField>` pode ser derivada de uma classe `<vector>` e uma classe `<Field>`. Essa é uma ferramenta da programação C++ que fornece um mecanismo chamado de classes *template*, de forma que a classe `<Field>` pode representar um campo qualquer, como `<scalar>`, `<vector>` e `<tensor>`. As características gerais da classe *template* são passadas para qualquer classe criada a partir deste *template*.

O OpenFOAM é dividido em um conjunto de bibliotecas pré-compiladas que são ligadas dinamicamente durante a compilação dos *solvers* e utilitários. Bibliotecas como as de modelos físicos são fornecidas como código-fonte para que os usuários possam, convenientemente, adicionar seus próprios modelos nas bibliotecas existentes. No OpenFOAM elas são usadas no intuito de aproximar a linguagem de programação computacional à linguagem de modelagem matemática do problema. Sendo assim, é possível fazer uma analogia entre a implementação das equações no programa com a equação original. Para isso, o OpenFOAM utiliza as estruturas de classes e *templates* de forma que os conceitos abstratos associados a modelagem matemática, tais como variáveis de campo, unidades e métodos de discretização, possam ser transcritos em uma linguagem computacional semelhante à notação matemática usual [27].

O OpenFOAM utiliza o método dos volumes finitos para discretizar os campos geométricos nas equações simuladas e as bibliotecas `fvm.H` e `fvc.H` são responsáveis pelo processo de aproximação dos termos derivativos das variáveis tensoriais calculadas através de funções estáticas que representam os operadores diferenciais (gradiente, divergente e laplaciano) [25]. Cada termo nas equações diferenciais parciais é representado individualmente no OpenFOAM usando as classes `finiteVolumeMethod` (`fvm`) e `finiteVolumeCalculus` (`fvc`). A biblioteca `fvm.H` reúne funções para realizar operações implícitas de discretização

pelo método dos volumes finitos e os resultados são armazenados em uma matriz definida pela classe `fvMatrix<Type>`. Ou seja, a classe `fvm` discretiza os termos que irão ser resolvidos na simulação construindo um sistema de equações lineares. A biblioteca `fvm.H` ainda é capaz de montar a matriz utilizando termos fontes com discretização implícita ou explícita. Por outro lado, a biblioteca `fv.H` agrupa funções para calcular operações explícitas de discretização e estas retornam explicitamente um campo geométrico, na classe `geometricField<Type>`.

3.3.2 Aplicativos: Solvers

O OpenFOAM é distribuído com um grande conjunto de aplicações pré-compiladas. Os aplicativos no *software* são divididos em duas categorias principais:

solvers - projetados para resolver um problema específico na mecânica do contínuo computacional;

utilitários - executam tarefas simples de pré e pós-processamento, principalmente envolvendo dados de manipulação e cálculos algébricos.

Os *solvers* são os arquivos executáveis implementados no *software* responsáveis pela etapa de solução numérica dos casos. O diretório em que ficam armazenados os solvers é subdividido em categorias da mecânica do contínuo, tais como: escoamento incompressível, escoamento multifásico, combustão entre outros. Alguns exemplos de *solvers* presentes no OpenFOAM estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Exemplos de solvers do OpenFOAM.

Transferência de calor e escoamento com convecção natural
<ul style="list-style-type: none"> • <code>buoyantBoussinesqPisoFoam</code> - escoamento incompressível turbulento transiente com convecção natural para ventilação e troca de calor. • <code>buoyantBoussinesqSimpleFoam</code> - escoamento incompressível turbulento estacionário com convecção natural para ventilação e troca de calor. • <code>buoyantSimpleFoam</code> - escoamento compressível turbulento estacionário com convecção natural para ventilação e troca de calor.

3.3.3 Tratamento das Condições de Contorno

Nesta seção será discutida a maneira na qual as fronteiras do sistema e suas condições de contorno são tratadas no OpenFOAM. O papel da fronteira na modelagem não é simplesmente o de uma entidade geométrica, mas uma parte integrante da solução numérica do problema através da especificação das condições de contorno.

Para efeitos de aplicação de condições de contorno, uma fronteira é geralmente dividida em um conjunto de *patches*. Um *patch* pode incluir uma ou mais áreas fechadas da superfície da fronteira que não precisam, necessariamente, estar fisicamente ligadas. A aplicação da condição de contorno na malha computacional está ilustrada na Figura 3.2 que apresenta a variável, especificada através da condição de contorno, alocada na superfície das fronteiras. No OpenFOAM as condições de contorno são definidas através de uma classe abstrata, a `fvPatchField<Type>`, que retorna os coeficientes da matriz afetados pela condição de contorno para determinada patch. A figura também ilustra uma variável de campo volumétrica declarada através da classe `volField<Type>`, onde as propriedades são definidas no centro das células [4].

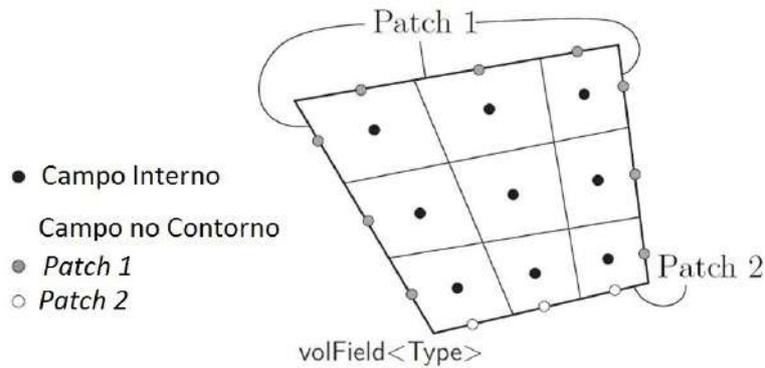


Figura 3.2: Alocação de variáveis na malha computacional [4].

No OpenFOAM existem três tipos de atributos associados a um *patch* que são descritos abaixo na sua hierarquia natural:

Base Type: Tipo de *patch* descrito simplesmente em termos de geometria.

Primitive Type: Condição de contorno numérica atribuída para uma variável de campo sobre a *patch*.

Derived Type: Condição de contorno mais complexa, derivada de uma *Primitive Type*, que cobre todas as condições de contorno com procedimentos de cálculos específicos, particulares a determinadas situações e campos.

Na Tabela 3.2 são descritas algumas das condições de contorno primitivas utilizadas pelo OpenFOAM. Existem diversas condições de contorno do tipo derivada, cujas descrições podem ser encontradas em [5, 4].

Tabela 3.2: Especificações primitivas para os contornos [4].

Tipo	Descrição da Condição	Dados especificados
<code>fixedValue</code>	Valor de ϕ especificado	Valor dado
<code>fixedGradient</code>	Gradiente normal de ϕ especificado	Gradiente dado
<code>zeroGradient</code>	Gradiente normal de ϕ é zero	—
<code>calculated</code>	Valor de ϕ é calculado	—
<code>mixed</code>	Condição mista de <code>fixedValue</code> e <code>fixedGradient</code>	Valor de referência
<code>directionMixed</code>	Condição mista entre a direção normal ao contorno e a direção tangencial	Valor de referência

3.3.4 Estrutura de Casos

Os *solvers* são aplicados em casos nos quais se utiliza uma estrutura baseada em diretórios, onde estão presentes os arquivos necessários para a solução dos mesmos, tais como a descrição da geometria, detalhes da malha e condições de contorno, parâmetros sobre a solução numérica, assim como as propriedades físicas do problema. Essa estrutura pode ser observada na Figura 3.3.

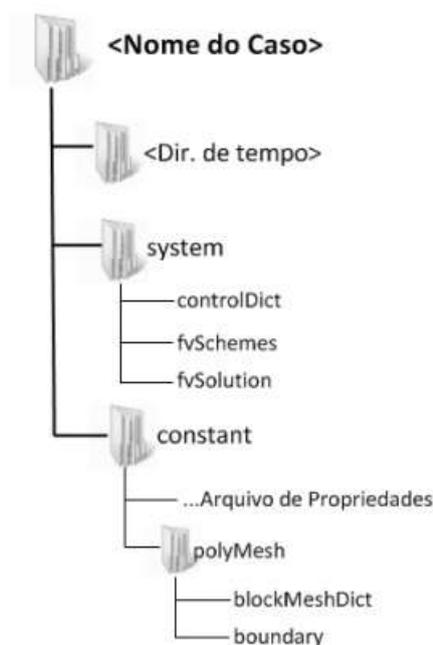


Figura 3.3: Estrutura de diretórios no OpenFOAM [5].

O diretório principal (*Nome do caso*) é a origem do caso a ser estudado, pois nele estão inseridos todos os outros diretórios e arquivos necessários na simulação.

O diretório de tempo apresenta os arquivos individuais dos dados referentes aos campos das variáveis tratadas no caso, como por exemplo dados do campo de pressão, velocidade, temperatura, composição, entre outros. Estes dados estão relacionados com as condições de contorno que o usuário especifica no instante inicial de simulação e são valores iniciais dos campos das variáveis que serão simuladas. Neste diretório ficam armazenados os resultados dos instantes simulados.

O diretório `system` contém os arquivos associados ao procedimento de solução do caso estudado e deve possuir, no mínimo, os três arquivos mostrados na figura acima [27]:

<`controlDict`> é utilizado para definir os parâmetros de controle da simulação – tempo de início e término da simulação, passo de tempo, intervalo de armazenamento dos resultados etc.

<`fvSchemes`> define as funções ou esquemas de interpolação usados na discretização pelo método dos volumes finitos.

<`fvSolution`> é o arquivo onde é definido o método de solução do sistema de equações lineares e os parâmetros de controle de convergência da solução.

O diretório `constant` possui os arquivos com as propriedades físicas do fluido a ser estudado (*transportProperties*, entre outros) além da descrição completa da geometria e da malha que estão presentes no subdiretório chamado `polymesh`.

Capítulo 4

Metodologia Desenvolvida

Neste capítulo serão abordados a metodologia, os algoritmos e os detalhes da implementação da condição de contorno de equilíbrio líquido-vapor e do *solver* desenvolvido.

A implementação se baseou na criação do código da condição de contorno, descrito na Seção 4.1 e Apêndice A, e na solução das equações de transporte no OpenFOAM. A Figura 4.1 representa um exemplo do fenômeno físico dos casos que estão sendo estudados neste trabalho.

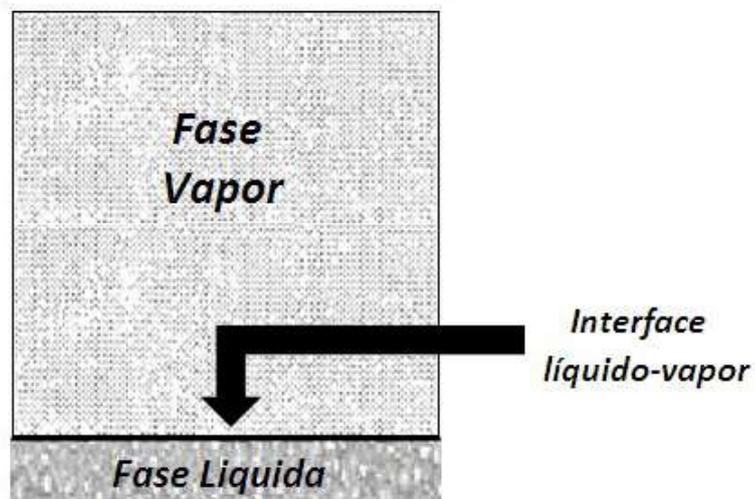


Figura 4.1: Esquema do fenômeno estudado.

A interface líquido-vapor é considerada uma fronteira (*patch*) onde a condição de contorno é aplicada. Deste modo, a fase líquida é desconsiderada no problema e o escoamento da fase vapor é resolvido.

No contorno é realizado o cálculo do equilíbrio termodinâmico ($y_i = (\frac{P_i^{sat}\gamma_i}{P})x_i$) que retorna o valor das composições das espécies gasosas em equilíbrio com a mistura líquida "teórica", gerando um gradiente de composição no domínio preenchido pela fase vapor.

Os campos de composição, velocidade e pressão são resolvidos para a fase vapor através das equações de transporte destas variáveis, sendo considerado um sistema isotérmico e com campo gravitacional nulo. Estas equações foram implementadas em um *solver* que é descrito na Seção 4.2.

As propriedades fornecidas para o cálculo do equilíbrio termodinâmico estão localizadas dentro do diretório dos casos onde será aplicado o *solver* desenvolvido levando em consideração a condição de contorno líquido-vapor. A estrutura dos casos com os arquivos necessários para sua resolução está representada na Figura 4.2.

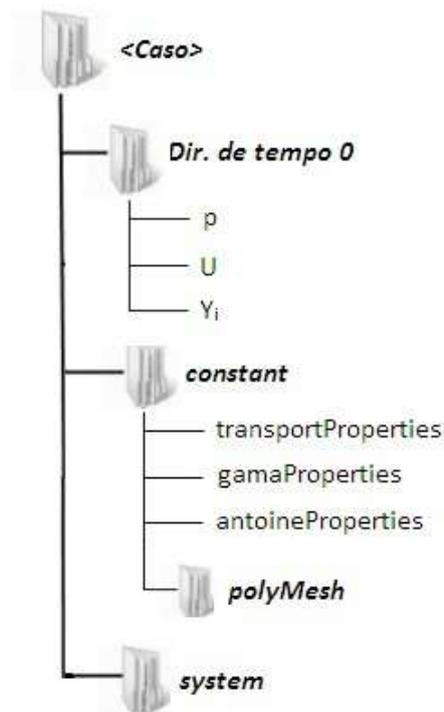


Figura 4.2: Estrutura de diretório dos casos.

No diretório de tempo zero é onde se especificam as condições de contorno e as condições iniciais para os campos volumétricos de pressão (p), velocidade (U) e composição dos componentes (Y_i). No diretório `constant` estão presentes os arquivos denominados dicionários. No `transportProperties`, as propriedades da fase vapor são especificadas. No dicionário `antoineProperties` são especificadas as constantes usadas na resolução da equação de Antoine para o cálculo das pressões de saturação dos componentes. No `gamaProperties` são fornecidos os parâmetros do modelo UNIFAC.

4.1 Implementação da Condição de Contorno

No OpenFOAM as condições de contorno são declaradas como classes e são mantidas no diretório `src/finiteVolume/fields/fvPatchFields`. A condição de contorno implementada neste trabalho é derivada de uma condição de contorno básica de primeira ordem, a `FixedValueFvPatchScalarField`, e foi denominada de `liquidInterfaceFvPatchScalarField`.

A condição de contorno `liquidInterface` recebe como entrada as variáveis de composição da fase líquida, as constantes da equação de Antoine para o cálculo das pressões de saturação dos componentes e os parâmetros do modelo UNIFAC para o cálculo dos coeficientes de atividade da mistura líquida. O código implementado retorna o valor da composição do vapor em equilíbrio com a mistura líquida considerada. Sendo assim, a condição de contorno aplicada a uma superfície do domínio age como uma interface líquida gerando um gradiente de composição no domínio gasoso (considerado ideal), de acordo com o critério de equilíbrio termodinâmico.

O algoritmo abaixo mostra a sequência das etapas realizadas para o cálculo do equilíbrio termodinâmico no contorno.

Algoritmo do cálculo do equilíbrio termodinâmico

1. Leitura das composições da fase líquida multicomponente.
 2. Leitura dos parâmetros do modelo UNIFAC.
 3. Leitura do campo de temperatura.
 4. Cálculo do coeficiente de atividade via modelo UNIFAC.
 5. Leitura das constantes da equação de Antoine.
 6. Cálculo da pressão de saturação pela equação de Antoine: $\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T+C}$
 7. Leitura do campo de pressão.
 8. Cálculo da constante de equilíbrio do componente: $k_i = \frac{P_i^{sat}(T)\gamma_i(T,x_i)}{P}$
 9. Cálculo da composição molar da fase vapor em equilíbrio com a mistura líquida multicomponente: $y_i = k_i x_i$
 10. Conversão da composição molar em mássica: $Y_i = \frac{y_i M M_i}{\sum (y_i M M_i)}$
-

Ao se acessar a condição de contorno **liquidInterface** para cada componente, ocorre a leitura dos parâmetros de entrada fornecidos pelo usuário. O acesso às variáveis do modelo UNIFAC é feito através do dicionário denominado **gamaProperties**. Como discutido anteriormente, o modelo UNIFAC é um modelo baseado na abordagem de contribuição de grupos, cujas variáveis de cálculo dependem da quantidade de subgrupos dos componentes. Sendo assim, os parâmetros lidos no dicionário **gamaProperties** são aqueles que dependem das moléculas que compõem a mistura e de valores calculados através de dados tabelados que não precisam ser realizados em tempo de processamento ($k, r_i, q_i, e_{mk}, s_k, \beta_k, \tau_{mk}$).

Os parâmetros que dependem da composição da fase líquida (J_i, L_i, θ_k) são calculados em tempo de processamento. Após a leitura e cálculo dos parâmetros no modelo UNIFAC, as contribuições combinatorial e residual são calculadas gerando o coeficiente de atividade para cada componente individual.

O acesso às constantes da equação de Antoine (A, B e C) para o cálculo da pressão de saturação dos componentes é feita através do dicionário **antoineProperties**.

Em seguida, a pressão e a temperatura são lidas do domínio por se tratarem de variáveis de campo e a expressão para o cálculo do equilíbrio é resolvida para cada componente retornando o valor da composição quando o estado de equilíbrio é alcançado. A variável composição é calculada em base molar, no entanto, as equações de conservação das espécies são resolvidas em base mássica, assim, uma conversão para esta base é feita (segundo o Item 10 do algoritmo).

A condição de contorno implementada é genérica, podendo ser aplicada a qualquer *solver* multicomponente, desde que a declaração dos dicionários que contêm as entradas dos parâmetros do modelo UNIFAC (**gamaProperties**) e as constantes da equação de Antoine (**antoineProperties**) sejam incluídas no código do *solver*.

4.2 Solução das Equações de Transporte

O desenvolvimento do aplicativo para solução das equações de transporte que governam o problema físico estudado foi feito baseando-se em um *solver* já implementado na biblioteca do OpenFOAM, o **buoyantBoussinesqPisoFoam**. Este aplicativo foi desenvolvido para escoamento incompressível, turbulento e transiente de um fluido newtoniano, adotando o algoritmo PISO para o acoplamento pressão-velocidade. Além disso, o *solver* também resolve a equação de transferência de energia com a aproximação de Boussinesq para consideração de efeitos de flutuação provocados pela variação localizada da massa específica do fluido. A escolha de um *solver* que resolvesse a equação de calor, embora não seja levada em consideração nos casos simulados neste trabalho, se baseou na hipótese de trabalhos futuros, onde a consideração do transporte de calor devido à condensação/vaporização das espécies venha a ser implementada.

Para se levar em consideração o escoamento multicomponente, a equação de conservação de massa das espécies foi adicionada ao código.

4.2.1 Conservação de quantidade de movimento

A modelagem matemática das equações que governam um escoamento incompressível são descritas pelas Equações 3.1 e 3.3, que fornecem os campos de velocidade e pressão para um dado escoamento.

Pressão, velocidade e temperatura são variáveis de campo e dependem de uma informação associada a cada ponto do espaço. Desta forma, a pressão e a temperatura são definidas como um `volScalarField` por se tratarem de grandezas escalares e o campo de velocidade é definido como um `volVectorField`, por ser uma grandeza vetorial. O Código 4.1 apresenta como foi feita a declaração dessas variáveis no OpenFOAM.

Código 4.1: Declaração de variáveis de campo.

```
1     volVectorField U
2     (
3         IOobject
4         (
5             "U",
6             runTime.timeName(),
7             mesh,
8             IOobject::MUST_READ,
9             IOobject::AUTO_WRITE
10        ),
11        mesh
12    );

14    volScalarField p
15    (
16        IOobject
17        (
18            "p",
19            runTime.timeName(),
20            mesh,
21            IOobject::MUST_READ,
22            IOobject::AUTO_WRITE
23        ),
```

```

24         mesh
25     );

27     volScalarField T
28     (
29         IOobject
30         (
31             "T",
32             runTime.timeName(),
33             mesh,
34             IOobject::MUST_READ,
35             IOobject::AUTO_WRITE
36         ),
37         mesh
38     );

```

4.2.2 Conservação de massa das espécies

Para resolução do campo de composição dos componentes foi adicionada ao código a equação de conservação mássica das espécies, tornando acoplados o cálculo da solução do escoamento da fase vapor e o cálculo do transporte de massa dos componentes constituintes desta fase.

A fração mássica de cada componente é uma variável de campo escalar adimensional. Considerando um problema multicomponente, deve-se declarar uma lista destes campos escalares. Assim foi declarada uma lista de ponteiros para locação dos campos escalares de fração mássica através da instrução `PtrList<volScalarField>`, conforme mostra o Código 4.2.

Código 4.2: Declaração do campo de composição mássica das espécies

```
1 PtrList<volScalarField> Y(nc);
2 for (label i=0; i<nc; i++)
3 {
4     word fieldName = "Y" + Foam::name(i+1);
5     Y.set
6     (
7         i, new volScalarField
8         (
9             IOobject
10            (
11                fieldName,
12                runTime.timeName(),
13                mesh,
14                IOobject::MUST_READ,
15                IOobject::AUTO_WRITE
16            ),
17            mesh
18        )
19    );
20 }
```

A equação de conservação de massa multicomponente (Equação 2.10) foi implementada no OpenFOAM conforme descrito no Código 4.3.

Código 4.3: Equação de conservação de massa das espécies.

```
1 for(label i=0; i<nc; i++)
2 {
3     solve
4     (
5         fvm::ddt(Y[i])
6         + fvm::div(phi, Y[i])
7         - fvm::laplacian(D, Y[i])
8     );
9 }
```

O processo de discretização é aplicado através da classe `fvm`, transformando os termos diferenciais em parcelas do sistema linear resultante. O termo `ddt` representa a derivada temporal, o operador `div` representa o divergente e, por fim, o operador laplaciano é representado pelo `laplacian`. Note que o sistema linear é construído para a variável Y e sua solução ocorre com a construção `solve`.

Capítulo 5

Resultados

Para validação da metodologia implementada, três casos foram simulados neste trabalho. Neste capítulo são descritas as geometrias, malhas, condições de contorno, os parâmetros das simulações e seus respectivos resultados. Os três casos avaliados são bidimensionais, onde os sistemas analisados são binários. A simulação foi considerada isotérmica, incompressível e com campo gravitacional nulo. Uma etapa envolvendo um estudo de independência de malha foi feita e os resultados apresentados se referem às simulações com as malhas convergidas.

Nos Casos 1 e 2 foi estudado o fenômeno de transferência de massa puramente difusivo. No Caso 3 o escoamento da fase vapor é considerado, sendo avaliado apenas dentro dos limites do regime de escoamento laminar. O primeiro caso foi simulado para validar as equações de transporte implementadas para a resolução dos campos de composição das espécies, enquanto os demais casos utilizam a condição de contorno de equilíbrio termodinâmico para a consideração da transferência de massa interfacial, avaliando assim a metodologia proposta.

As restrições para os problemas físicos (Casos 2 e 3) avaliados no presente trabalho consistem em casos de equilíbrio líquido/vapor a uma temperatura constante, onde a fase líquida não apresenta flutuações na interface líquido/vapor, o gradiente de concentração

na fase líquida é desprezado e o seu escoamento é desconsiderado.

Para todos os casos foi adotada uma tolerância nos resíduos de $1,0 \times 10^{-8}$ para a solução dos sistemas lineares envolvendo as equações de transporte. O esquema de interpolação das variáveis foi considerado linear e os esquemas de discretização dos operadores estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Esquemas de discretização dos operadores.

Operador	Esquema
ddt	Euler
grad	Gauss linear
div	Gauss upwind
laplacian	Gauss linear corrected

5.1 Caso 1

No Caso 1 foi avaliada a transferência de massa em uma única fase e a funcionalidade do *solver* foi testada. O caso consiste em um recipiente que possui duas espécies separadas por uma superfície onde o processo de difusão é iniciado no momento em que essa superfície é removida. O domínio considerado foi um recipiente 2D de seção retangular com dimensões de 30 *cm* de largura por 15 *cm* de altura. A malha convergida possui 800 elementos hexaédricos, conforme a Figura 5.1.

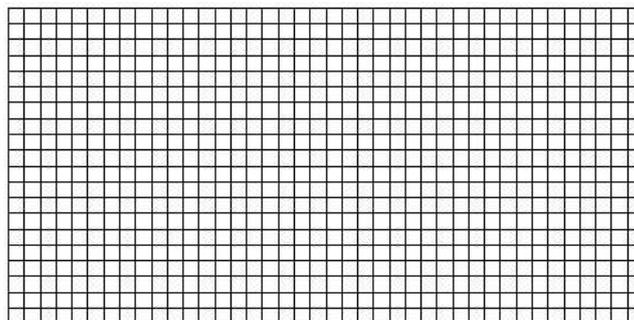


Figura 5.1: Detalhes da malha computacional.

O sistema binário considerado é composto por vapor d'água ($Y1$) e nitrogênio ($Y2$). A massa específica final da mistura é igual a $1,48 \text{ kg/m}^3$, as massas moleculares são iguais a 18 e 28 kg/kmol para a água e o nitrogênio, respectivamente. O coeficiente de difusão foi considerado igual a $2,6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, de acordo com [13].

Como condições de contorno, o recipiente é totalmente fechado, sendo que no lado direito existe apenas vapor d'água ($Y1 = 1$) e no lado esquerdo apenas nitrogênio ($Y2 = 1$), gerando assim um gradiente de composição para que ocorra a transferência de massa. As superfícies são paredes, cuja condição de contorno de velocidade é igual a zero. A pressão aplicada ao domínio foi de 10^5 Pa . O utilitário de pré-processamento `setFields` foi usado para gerar um campo de composições inicial como apresentado na Figura 5.2 para o vapor d'água.

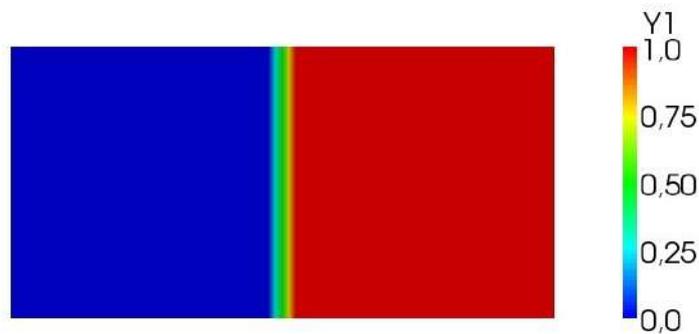


Figura 5.2: Perfil de composição inicial.

As simulações foram conduzidas até que as composições atingissem o equilíbrio. A Figura 5.3 apresenta o contorno dos campos de composição para o vapor d'água para diferentes instantes de tempo. Como esperado, observa-se a difusão do vapor d'água a partir do lado direito em direção ao lado esquerdo, ou seja, o fluxo se dá em direção ao lado com menor concentração. Após certo período de tempo, a difusão cessa devido ao gradiente de concentração das espécies ser nulo e o domínio passa a apresentar composição homogênea de ambas as espécies ($Y1=Y2=0,5$).

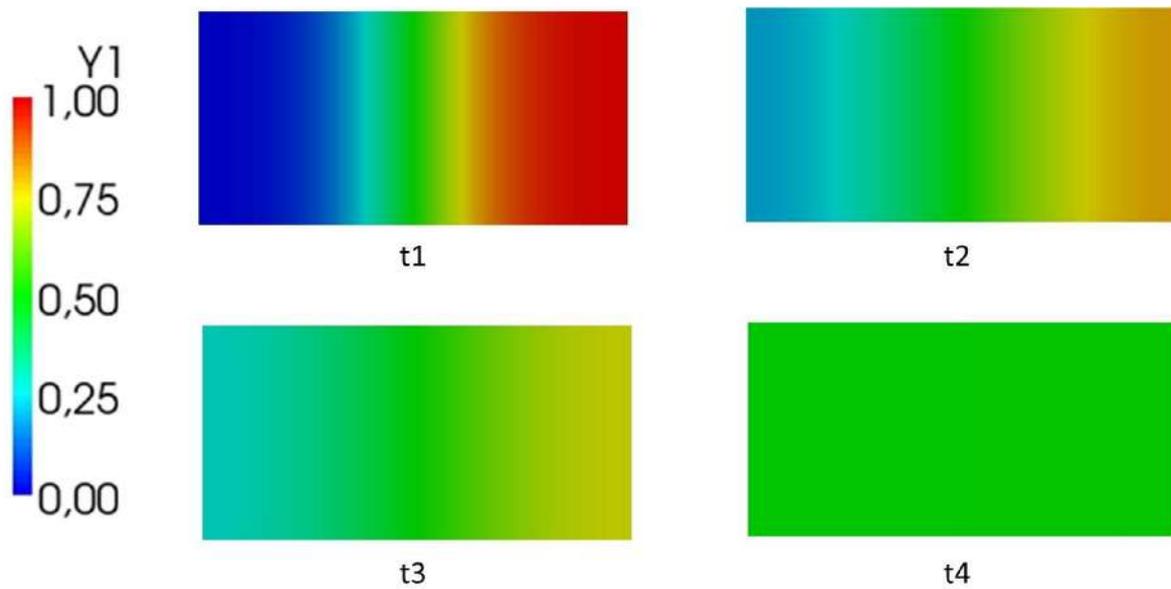


Figura 5.3: Perfil de composição para os tempos $t_1=50s$, $t_2=250s$, $t_3=750s$ e $t_4=2000s$.

Uma linha foi traçada ao longo do domínio, conforme mostra a Figura 5.4, para a análise gráfica dos perfis de composição apresentados na Figura 5.3.

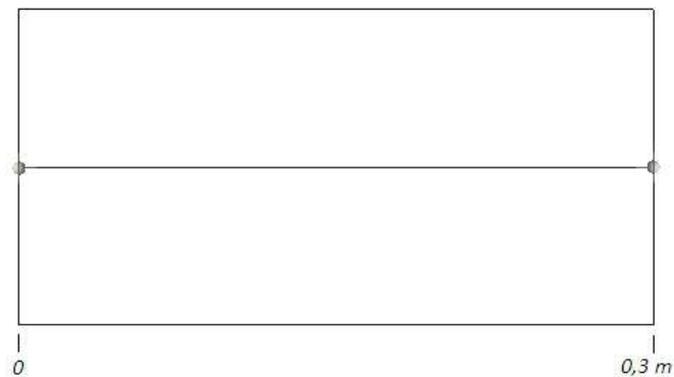


Figura 5.4: Linha traçada no domínio.

Os gráficos mostram o comportamento das composições das espécies, que apresentam curvas simétricas, por se tratar de um sistema binário, até a igualdade das composições em todo o domínio no tempo final de simulação.

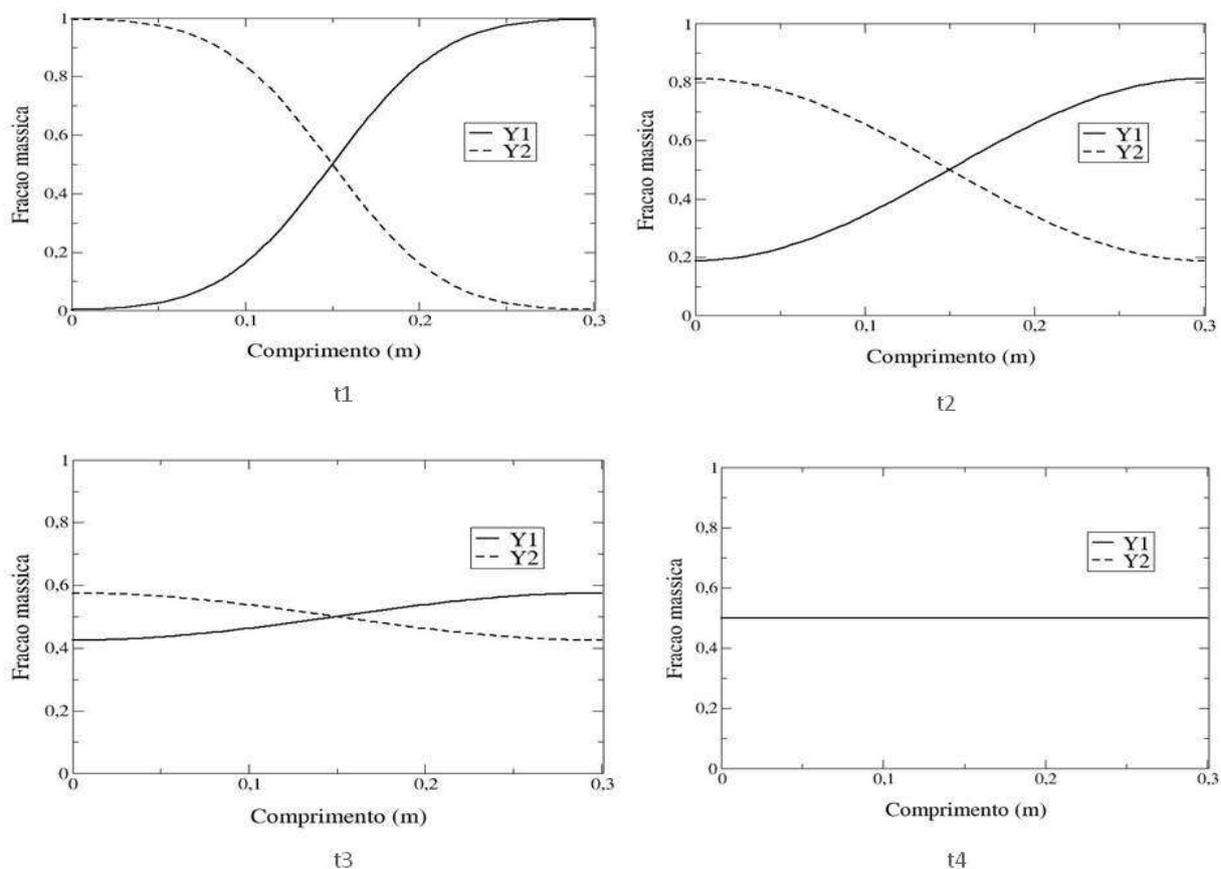


Figura 5.5: Perfis de composição para os tempos de $t_1=50s$, $t_2=250s$, $t_3=750s$ e $t_4=2000s$.

Sendo assim, podemos comprovar que o *solver* implementado pode ser utilizado em casos de análise dos processos de difusão mássica.

5.2 Caso 2

5.2.1 Caso 2.1

O Caso 2.1 envolve a vaporização e condensação simultânea dos componentes do sistema binário a certa condição de temperatura e pressão, possibilitado pelo uso da condição de contorno **liquidInterface**. Neste caso, nenhum escoamento é resolvido, sendo apenas verificado o cálculo do equilíbrio termodinâmico e o processo difusivo. A geometria con-

siste em uma cavidade 2D quadrada com dimensões de 0,3 m. A malha utilizada foi hexaédrica com 900 elementos, conforme apresentado na Figura 5.6.

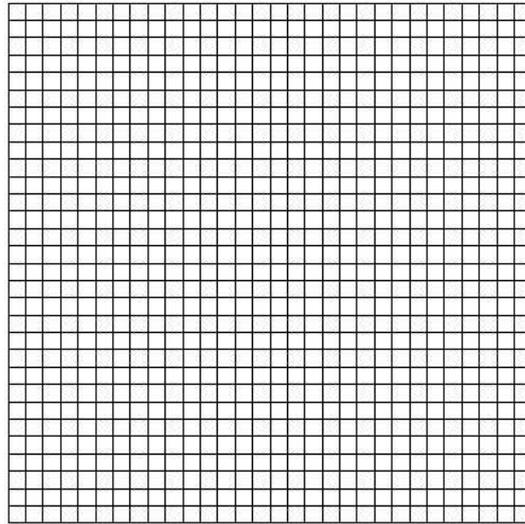


Figura 5.6: Detalhes da malha.

A Figura 5.7 apresenta as condições de contorno utilizadas. O plano inferior é considerado a interface líquido/vapor, onde é aplicado o cálculo do equilíbrio termodinâmico e as demais fronteiras são paredes.

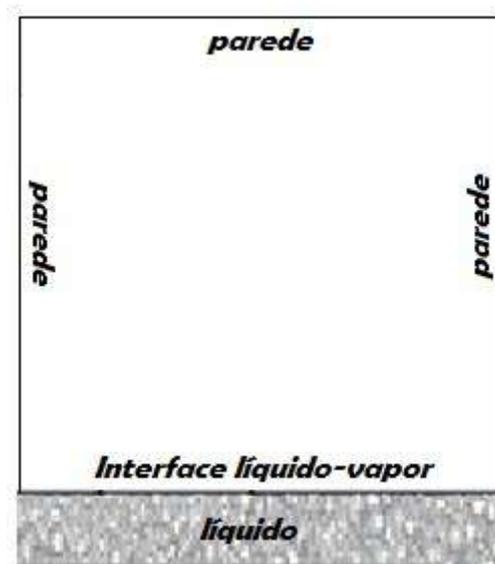


Figura 5.7: Representação das condições de contorno.

Um sistema hexano – butanol foi utilizado para representar o sistema binário, por formar uma mistura líquida não ideal. A massa específica final da mistura é igual a $2,68 \text{ kg/m}^3$ e as massas molares são iguais a 86 e 74 kg/kmol para o hexano (Y1) representando o componente mais leve (mais volátil) e o butanol (Y2) representando o componente mais pesado, respectivamente. O coeficiente de difusão foi considerado igual a $1,0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ para ambos os componentes, valor adotado por representar a ordem de grandeza da difusividade em gases. A pressão do sistema é uniforme em todo o domínio e considerada igual a $95 \times 10^4 \text{ Pa}$ e a temperatura igual a 70°C , levada em consideração no cálculo das pressões de saturação dos componentes, parâmetros do modelo UNIFAC e da massa específica da mistura gasosa.

Como parâmetros da condição de contorno da interface, a mistura líquida considerada apresenta composição igual a 50 % para o hexano e 50 % para o butanol. Para essa mistura o número de subgrupos é igual a três e os parâmetros especificados para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida pelo modelo UNIFAC estão apresentados nas Tabelas 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7.

Tabela 5.2: Tabela com os valores dos parâmetros UNIFAC – Subgrupos.

Subgrupos	k	$\nu_i^{(1)}$	$\nu_i^{(2)}$	R_k	Q_k
CH_3	1	2	1	0,9011	0,848
CH_2	2	4	3	0,6744	0,540
OH	15	0	1	1	1,2

Tabela 5.3: Tabela com os valores dos parâmetros UNIFAC - α_{mk} .

	CH_2	CH_2	OH
CH_2	0	0	986,5
CH_2	0	0	986,5
OH	156,4	156,4	0

A Tabela 5.8 apresenta os parâmetros utilizados no cálculo do equilíbrio termodinâmico, como a pressão de saturação, a composição da fase líquida e os coeficientes de atividade calculados analiticamente para cada componente. Esses parâmetros geram uma

Tabela 5.4: Parâmetros do método UNIFAC calculados.

i	r_i	q_i
1	4,4998	3,8560
2	3,9243	3,6680

Tabela 5.5: Parâmetros do método UNIFAC calculados - e_{ki} .

k	e_{ki}	
	$i = 1$	$i = 2$
1	0,4398	0,2312
2	0,5602	0,4416
3	0	0,3272

Tabela 5.6: Parâmetros do método UNIFAC calculados - β_{ki} .

k	β_{ki}	
	$i = 1$	$i = 2$
1	1,0000	0,8802
2	1,0000	0,8802
3	0,0564	0,3651

Tabela 5.7: Parâmetros do método UNIFAC calculados - τ_{mk} .

	τ_{mk}		
	CH_2	CH_2	OH
CH_2	1	1	0,0564
CH_2	1	1	0,0564
OH	0,6338	0,6338	1

composição de vapor em equilíbrio igual a 0,9184 e 0,0816 em base mássica, para o hexano e butanol, respectivamente, valores que devem ser encontrados ao final da simulação.

A condição de contorno **liquidInterface** calcula os valores da pressão de saturação e coeficiente de atividade em tempo de processamento e retorna o valor da composição em

Tabela 5.8: Parâmetros da condição de contorno **liquidInterface**

	n	$P^{sat}(T), Pa$	x	γ	y (molar)	Y (mássico)
Hexano	1	$1,06 \times 10^5$	0,5	1,6372	0,9064	0,9184
Butanol	2	$0,13 \times 10^5$	0,5	1,3298	0,0936	0,0816

equilíbrio, devendo estar de acordo com os valores apresentados na Tabela 5.8.

O critério para a condição inicial foi estabelecer uma composição diferente da composição no estado de equilíbrio, sendo estipulada em $Y = 0,5$ para cada componente.

Conforme observa-se na Figura 5.8 o componente mais volátil ($Y1$) vaporiza ao longo do domínio atingindo a mesma composição do equilíbrio (0,9184) e da mesma forma o componente mais pesado tende a condensar até atingir a composição do equilíbrio termodinâmico.

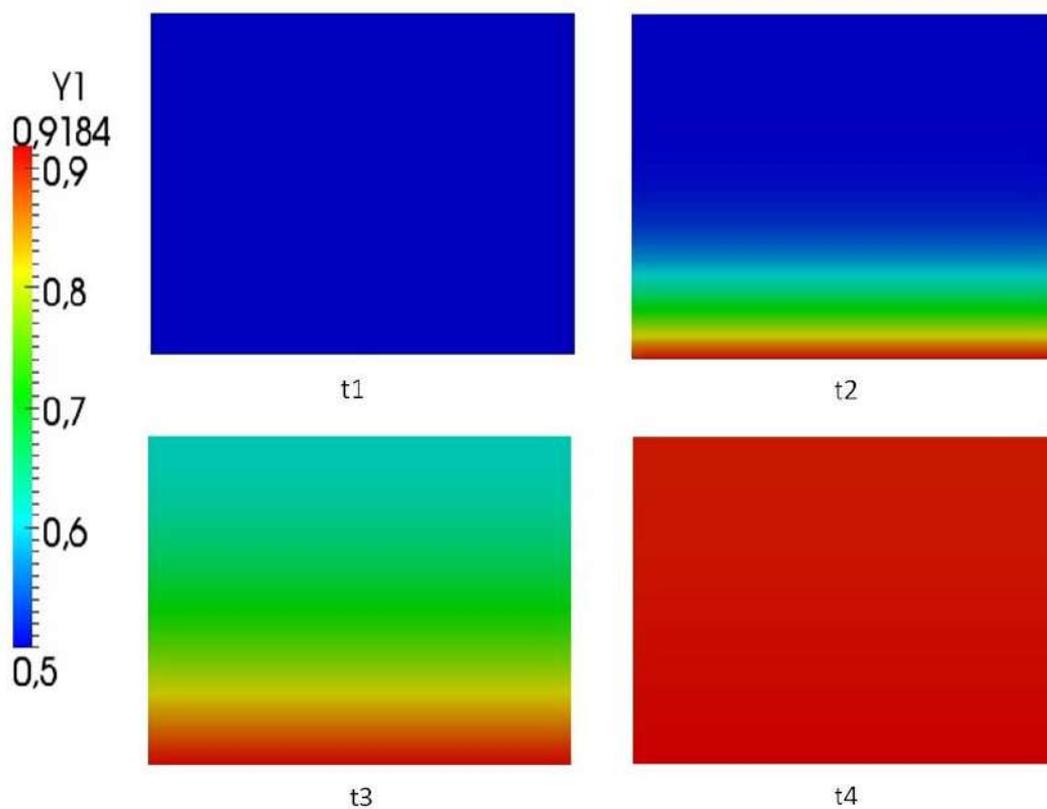


Figura 5.8: Perfil de composição nos tempos $t1=0s$, $t2=200s$, $t3=2000s$ e $t4 =30000s$.

Uma outra forma de acompanhar essa difusão é através do fluxo do componente mais leve que pode ser visto na Figura 5.9.

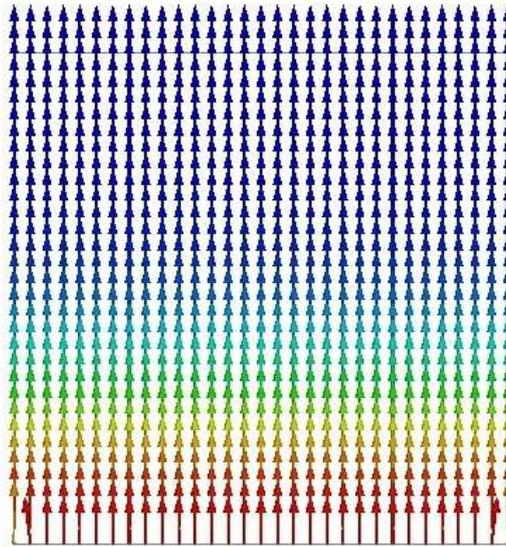


Figura 5.9: Fluxo difusivo do componente mais leve.

Uma linha foi traçada ao longo do domínio, conforme mostra a Figura 5.10, para a análise gráfica dos perfis de composição apresentados na Figura 5.11.

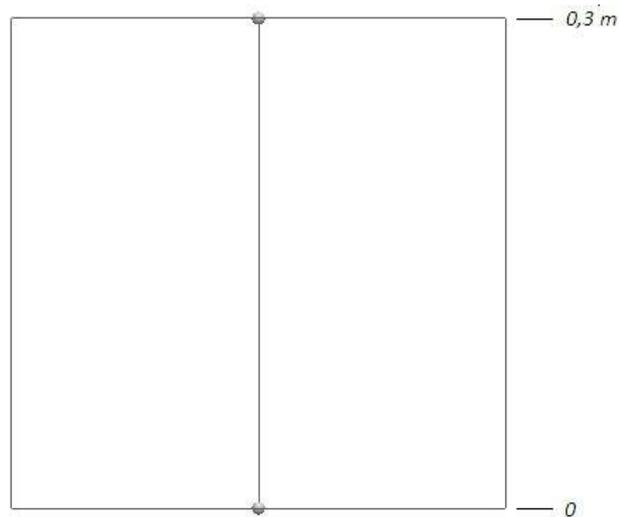


Figura 5.10: Linha traçada no domínio.

Através dos dois gráficos superiores na Figura 5.11 pode ser acompanhado o perfil de composição ao longo da altura da cavidade para diversos tempos até o tempo final de simulação. A altura zero corresponde à interface líquido-vapor e a altura de $0,3m$ equivale ao topo da cavidade. No gráfico inferior, observa-se a variação das composições médias no volume com o passar do tempo até atingirem a composição do equilíbrio termodinâmico (composição da interface), quando o fluxo difusivo cessa e a composição em todo o domínio é homogênea para ambos os componentes.

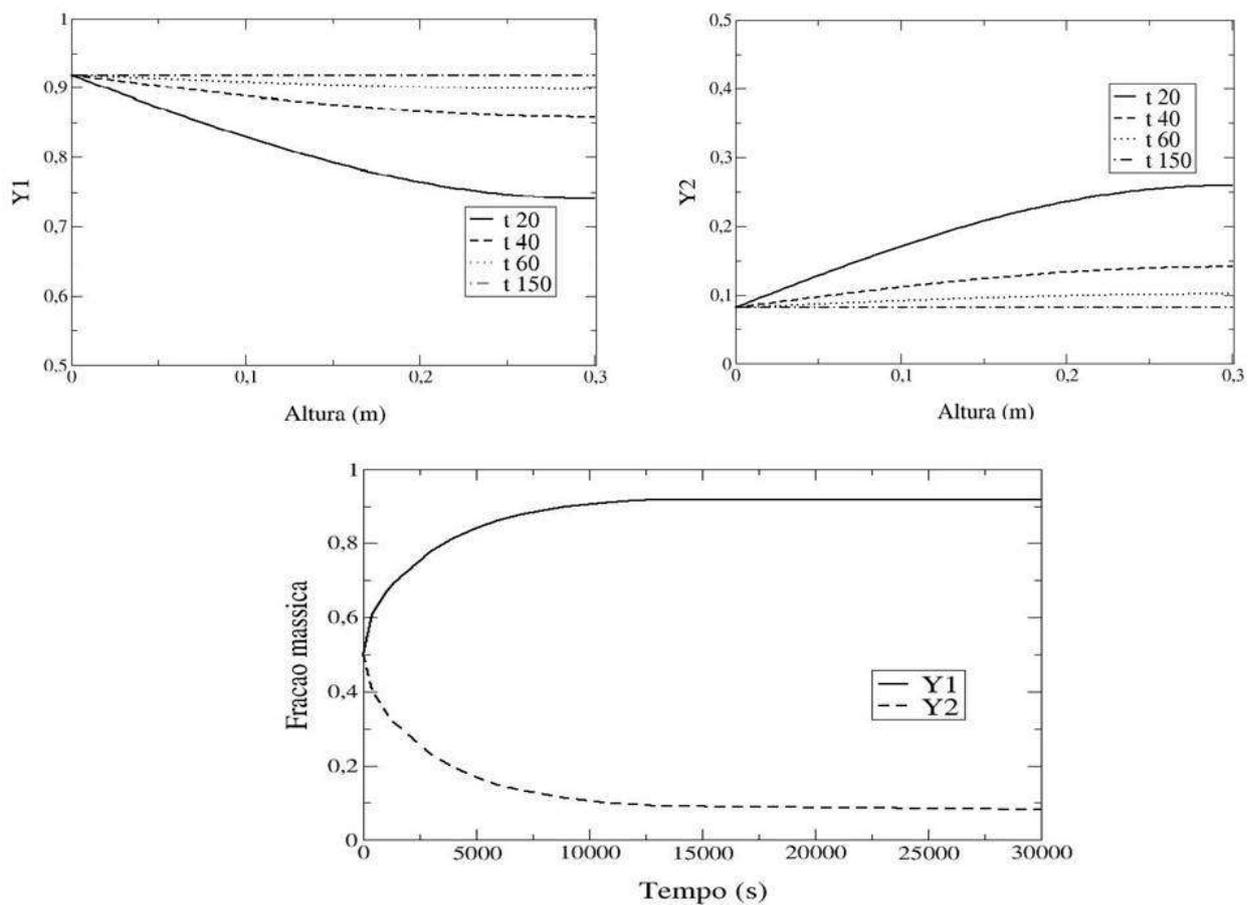


Figura 5.11: Perfis de composição x altura e composições x tempo, onde $t_{20}=1h$, $t_{40}=2h$, $t_{60}=3,5h$ e $t_{150}=8,5h$.

5.2.2 Caso 2.2

Este caso é similar ao Caso 2.1 diferenciando-se apenas pela temperatura simulada para que possa ser verificado seu efeito no cálculo do equilíbrio termodinâmico. Neste estudo foi considerada a temperatura de $125^{\circ}C$ e a pressão do sistema é uniforme em todo o domínio, considerada igual a $4,30 \times 10^5 Pa$.

Para essa mistura, o número de subgrupos é o mesmo do Caso 2.1. Os parâmetros especificados para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida pelo modelo UNIFAC que dependem da temperatura estão apresentados na Tabela 5.11 e 5.12.

Tabela 5.9: Parâmetros do método UNIFAC calculados.

i	r_i	q_i
1	4,4998	3,8560
2	3,9243	3,6680

Tabela 5.10: Parâmetros do método UNIFAC calculados - e_{ki} .

e_{ki}		
k	$i = 1$	$i = 2$
1	0,4398	0,2312
2	0,5602	0,4416
3	0	0,3272

Tabela 5.11: Parâmetros do método UNIFAC calculados - β_{ki} .

β_{ki}		
k	$i = 1$	$i = 2$
1	1,0000	0.8937
2	1,0000	0.8937
3	0.0838	0.3836

Na Tabela 5.13 estão apresentados os valores obtidos pelo cálculo do equilíbrio termodinâmico. No equilíbrio, temos que as composições de vapor valem 0,8243 e 0,1757 em base mássica, para o hexano e butanol, respectivamente.

Tabela 5.12: Parâmetros do método UNIFAC calculados - τ_{mk} .

τ_{mk}			
	CH_2	CH_2	OH
CH_2	1	1	0.0838
CH_2	1	1	0.0838
OH	0.6750	0.6750	1

Tabela 5.13: Parâmetros da condição de contorno **liquidInterface**.

	n	$P^{sat}(T), Pa$	x	γ	y (molar)	Y (mássico)
Hexano	1	$4,47 \times 10^5$	0,5	1,5424	0,8014	0,8243
Butanol	2	$1,30 \times 10^5$	0,5	1,3106	0,1986	0,1757

Da mesma forma que no caso anterior, a Figura 5.12 apresenta a vaporização do componente mais volátil até atingir a composição do equilíbrio (0,8243). Neste caso temos uma pressão maior no domínio que influencia o cálculo da constante de equilíbrio e, conseqüentemente, as composições finais encontradas na cavidade. A Figura 5.13 mostra a direção do fluxo deste componente.

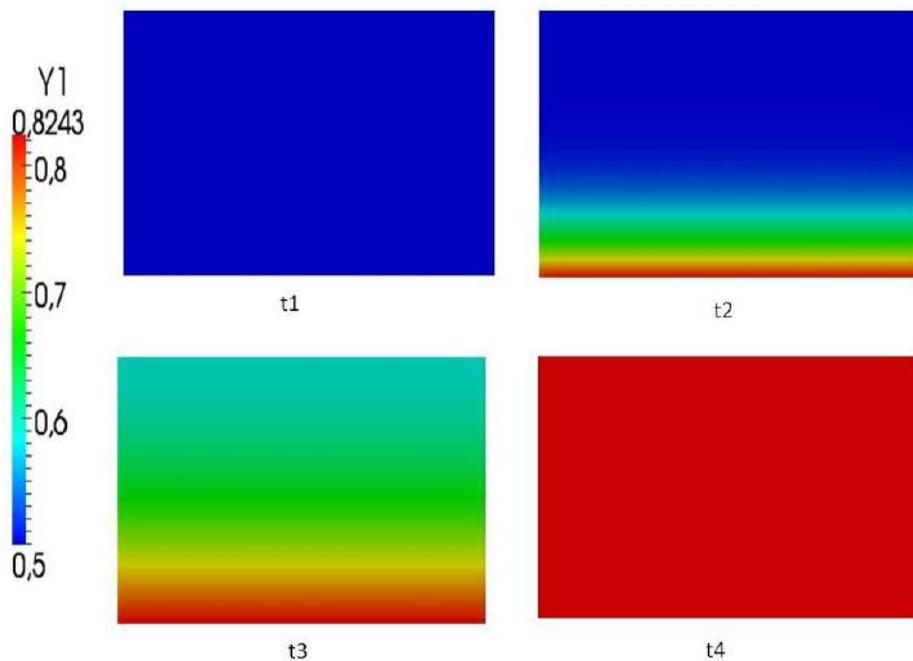


Figura 5.12: Perfil de composição nos tempos $t_1=0s$, $t_2=200s$, $t_3=2000s$ e $t_4=30000s$.

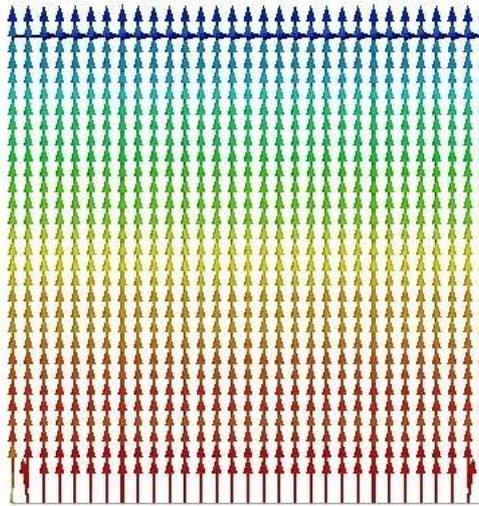


Figura 5.13: Fluxo difusivo do componente mais leve.

O perfil de concentração com a variação da altura da cavidade (Figura 5.10) e a variação das composições médias no volume com o passar do tempo, até atingir o equilíbrio termodinâmico podem ser observadas nos gráficos da Figura 5.14.

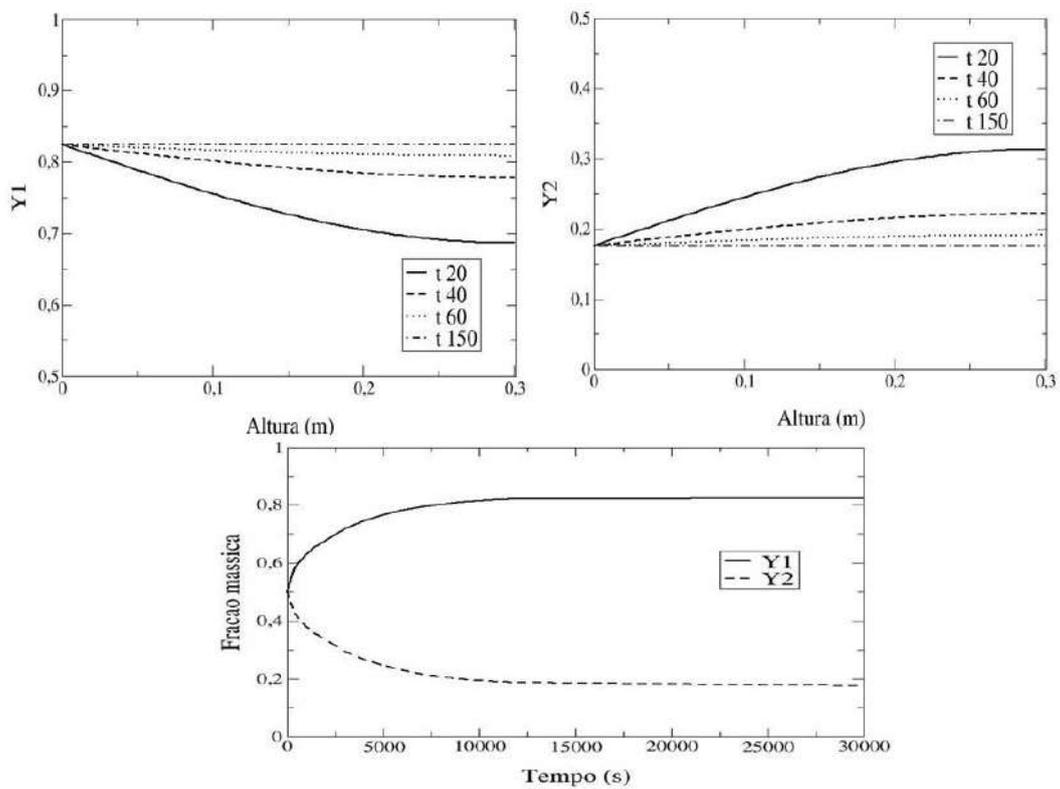


Figura 5.14: Perfis de composição x altura e composições x tempo, onde $t_{20}=1h$, $t_{40}=2h$, $t_{60}=3,5h$ e $t_{150}=8,5h$.

5.3 Caso 3

Este caso consiste na simulação do escoamento da fase vapor sobre a interface líquida considerada pela condição de contorno **liquidInterface**, na qual se observa a formação da camada limite de troca mássica e a condensação/vaporização dos componentes da mistura.

A geometria adotada consiste em um canal bidimensional de seção retangular com 10 cm de comprimento e 1 cm de altura. A malha considerada é hexaédrica com 1000 elementos, apresentada na Figura 5.15. O plano inferior do canal é composto por uma região inicial formada por uma parede e, em seguida, pela interface líquido-vapor que constitui o restante do comprimento do canal, conforme apresentado na Figura 5.16. As demais regiões para especificação das condições de contorno das variáveis podem ser identificadas como: entrada, saída e parede. O valor da velocidade foi especificado em 0,05 m/s na entrada e zero nas paredes, enquanto a pressão inicial foi igual a 95×10^4 Pa.

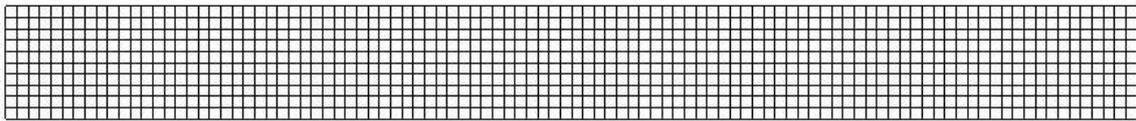


Figura 5.15: Detalhes da malha.



Figura 5.16: Geometria e condições de contorno.

Para caracterização do sistema binário, os mesmos componentes do Caso 2 foram utilizados. A massa específica no tempo inicial da fase vapor é igual a $2,68 \text{ kg/m}^3$. Os parâmetros para o cálculo do equilíbrio na condição de contorno da interface foram os mesmos

utilizados no Caso 2.1 (temperatura de 70°C). O valor da difusividade foi considerado igual a $1,0 \times 10^{-5} m^2/s$ para ambos os componentes, valor adotado por representar a ordem de grandeza da difusividade em gases.

Para se observar a condensação do componente mais pesado (Y2) e vaporização do componente leve (Y1), a composição de entrada da fase vapor é alterada para uma composição acima da condição de equilíbrio para o componente mais pesado e abaixo para o componente mais leve, sendo igual a 0,5 para os dois componentes, enquanto a composição de equilíbrio é igual a 0,9184 e 0,0816 para o hexano (Y1) e o butanol (Y2), respectivamente.

A Figura 5.17 representa o gráfico de contorno de composição do componente mais leve. Neste caso observamos a formação da camada limite mássica devido à vaporização deste componente. Os seus vetores de fluxo estão apresentados na Figura 5.18. Observa-se que a direção do fluxo está saindo da interface, indicando a sua vaporização.

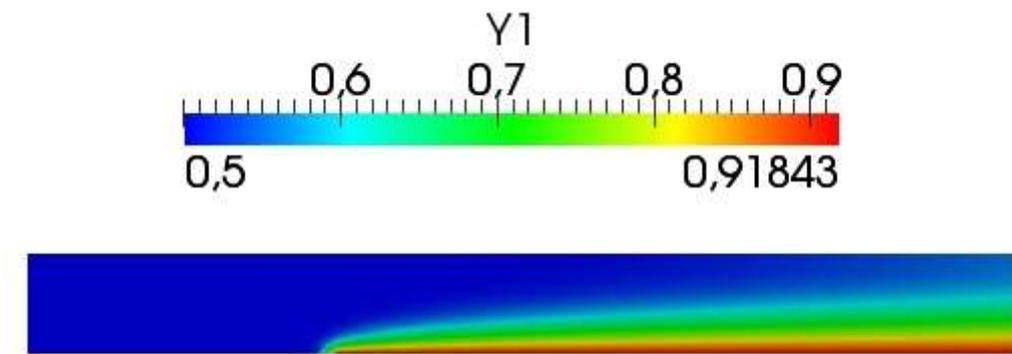


Figura 5.17: Perfil de composição do componente mais leve.

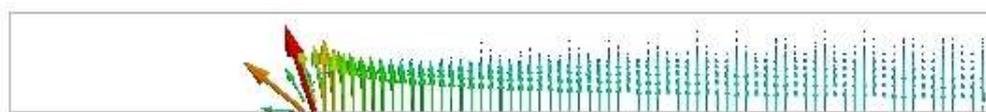


Figura 5.18: Fluxo do componente mais leve.

A Figura 5.19 consiste no perfil de composição do componente mais pesado e a Figura 5.20 nos vetores de fluxo. Observa-se que o fluxo é em direção a interface líquido-vapor, indicando a condensação do componente.

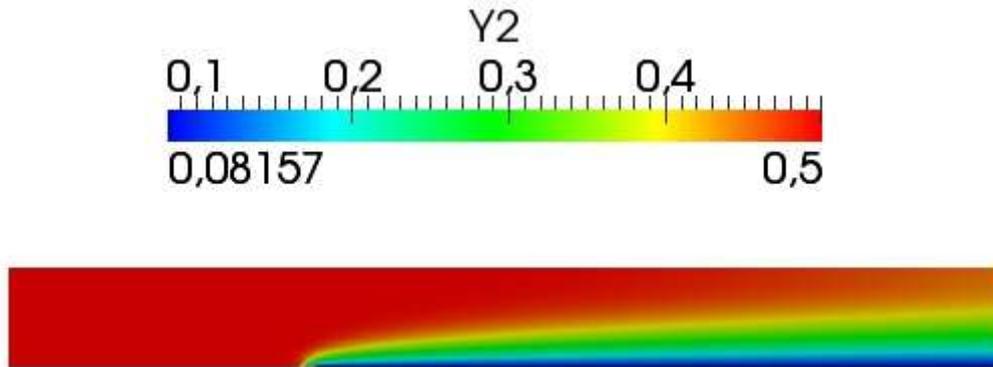


Figura 5.19: Perfil de composição do componente mais pesado.

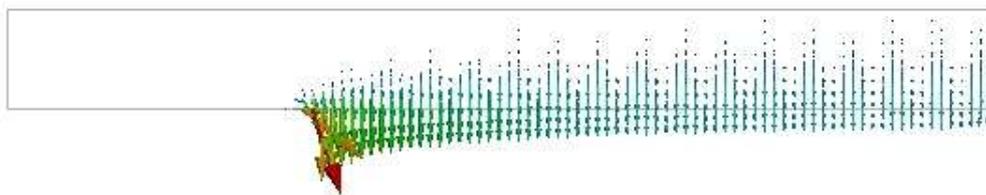


Figura 5.20: Fluxo do componente mais pesado.

Realizando-se uma média na condição de contorno de saída podemos verificar a composição com que a mistura sai do domínio e comparar com a composição de entrada que é igual a 50% para ambos os componentes e verificar a intensidade dos processos de vaporização/condensação. A mistura deixa o domínio com aproximadamente 67% do componente mais leve e 33% do componente mais pesado.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões

Neste trabalho foi proposta uma forma de simplificar os problemas que envolvem transferência de massa interfacial através do equilíbrio termodinâmico em sistemas bifásicos e multicomponentes com o desenvolvimento e a implementação de uma modelagem em CFD, utilizando o *software* OpenFOAM. A implementação se baseou na criação do código de uma condição de contorno com o cálculo do equilíbrio termodinâmico através da equação de Antoine para o cálculo da pressão de saturação e do modelo UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade dos componentes da mistura. A fase líquida foi desconsiderada da simulação e as equações de transporte foram implementadas para a resolução dos campos de velocidade, pressão e composição dos componentes da fase vapor.

A fim de analisar o *solver* implementado juntamente com a condição de contorno foram estudados três casos diferentes, os quais mostraram a validade do código e sua eficácia no estudo dos processos envolvendo vaporização/condensação, visto que os valores da composição da fase vapor na interface fornecidos pela solução numérica estavam de acordo com as composições de equilíbrio calculadas analiticamente. Assim, o *solver* correspondeu às expectativas no estudo envolvendo os processos de vaporização/condensação.

As seguintes etapas são sugeridas para trabalhos futuros:

- implementação da transferência de calor acoplada à transferência de massa a partir do cálculo do fluxo térmico na interface devido à condensação/vaporização dos componentes;
- implementação de uma condição de contorno para velocidade na interface calculada através dos fluxos mássicos;
- realização de testes que avaliem os efeitos de flutuações ocorridos pela convecção natural, pois o solver possui ferramentas suficientes para esta análise;
- implementação das equações de Stefan-Maxwell ou Lei de Fick generalizada para o cálculo do fluxo mássico, visto que é o mais indicado para misturas multicomponentes;
- levar em conta a compressibilidade da fase vapor;
- desenvolver o equilíbrio termodinâmico em escoamentos multifásicos.

Referências Bibliográficas

- [1] Welty.J.R., Wicks. C.E., e Wilson.R.E. *Fundamentals of momentum, heat and mass transfer*. John Wiley and Sons, New York, 3 edition, 1984.
- [2] Taylor.R. e Krishna.R. *Multicomponent Mass Transfer*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1993.
- [3] Ávila.G.G. e Stragevitch.L. Aplicações da termodinâmica estatística na engenharia química. *Química Nova*, 17(6), 1994.
- [4] OpenFOAM. *Programmer's Guide*. Open CFD Limited, 2010.
- [5] OpenFOAM. *User Guide*. Open CFD Limited, 2010.
- [6] Smith.J.M., Van Ness. H.C., e Abbott.M.M. *Introduction To Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1949.
- [7] Kafarov.V. *Fundamentals of mass transfer*. Mir Publishers, Moscou, 2 edition, 1985.
- [8] Haelssig.J., Tremblay.A., Thibault.J., e Etemad.S. Direct numerical simulation of interphase heat and mass transfer in multicomponent vapour–liquid flows. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53:3947–3960, 2010.
- [9] H. K. Versteeg e W. Malalasekera. *An introduction to computational fluid dynamics - The finite volume method*. Longman Scientific and Technical, Reino Unido, 1995.
- [10] Hassanvand.A. e Hashemabadi.S.H. Direct numerical simulation of interphase mass transfer in gas–liquid multiphase systems. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38:943–950, 2011.

- [11] Krishna.R. e Wesselingh.J.A. The maxwell-stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 52:861 – 911, 1997.
- [12] J. C. Slattery. *Momentum, Energy and mass transfer in continua*. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1972.
- [13] Bird.R. B., Stewart W., e E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 2002.
- [14] Geankoplis.C.J. *Mass Transport Phenomena*. Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1972.
- [15] Treybal.R.E. *Mass transfer operations*. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1955.
- [16] Datta.R e Vilekar.S.A. The continuum mechanical theory of multicomponent diffusion in fluid mixtures. *Chemical Engineering Science*, 65:5976–5989, 2010.
- [17] Kerkhof.J. e Geboers.M. Analysis and extension of the theory of multicomponent fluid diffusion. *Chemical Engineering Science*, 60:3129 – 3167, 2005.
- [18] Ville Alopaeus. On approximate calculation of multicomponent mass transfer fluxes. *Computers and Chemical Engineering*, 26:461– 466, 2002.
- [19] Alopaeus.V., Aittamaa.J., e Norden.H.V. Approximate high flux corrections for multicomponent mass transfer models and some explicit methods. *Computers and Chemical Engineering*, 54:4267–4271, 1999.
- [20] Alopaeus.V. e Norden.V.N. A calculation method for multicomponent mass transfer coefficient correlations. *Computers and Chemical Engineering*, 23:1177 – 1182, 1999.
- [21] Leahy-Dios.A. e Firoozabadi.A. Unified model for nonideal multicomponent molecular diffusion coefficients. *American Institute of Chemical Engineers AIChE J.*, 53:2932–2939, 2007.
- [22] J.W. Mutoru e Firoozabadi.A. Form of multicomponent fickian diffusion coefficients matrix. *J. Chem. Thermodynamics*, 43:1192–1203, 2011.

- [23] Laakkonen.M., Moilanen.P., Alopaeus.V, e Aittamaa.J. Modelling local gas-liquid mass transfer in agitated vessels. *Chemical Engineering Research and Design*, 85:665–675, 2007.
- [24] Breach.M.R. e Ansari. N. Modeling non-ideal vapor–liquid phase equilibrium, mass and energy transfer in a binary system via augmentation of computational fluid dynamical methods. *Computers and Chemical Engineering*, 31:1047–1054, 2007.
- [25] L.F.L.R. Silva. *Desenvolvimento de metodologias para simulação de escoamentos polidispersos usando código livre*. PhD thesis, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro/Brasil, 2008.
- [26] H. Jasak. *Error analysis and estimation for definite volume method with applications to fluid flow*. PhD thesis, Imperial College of Science, Technology and Medicine, Londres, Reino Unido, 1996.
- [27] J.L. Favero. *Simulação de escoamentos viscoelásticos: Desenvolvimento de uma metodologia de análise utilizando o software openfoam e equações constitutivas diferenciais*. Master’s thesis, UFRS, Rio Grande do Sul/Brasil, 2009.

Apêndice A

Código da Condição de Contorno

O código desenvolvido na condição de contorno do OpenFOAM aplicada a problemas de transferência de massa interfacial realiza o cálculo do equilíbrio termodinâmico, segundo a equação:

$$y_i = \left(\frac{P_i^{sat}\gamma_i}{P}\right)x_i \quad (\text{A.1})$$

onde a pressão de saturação é calculada através da equação de Antoine e o coeficiente de atividade é calculado pelo modelo UNIFAC.

A condição de contorno no OpenFOAM é representada por uma classe, sendo composta pelos arquivos:

- `liquidInterfaceFvPatchScalarField.H`
- `liquidInterfaceFvPatchScalarField.C`

No arquivo `liquidInterfaceFvPatchScalarField.H`, a classe é declarada com seus dados públicos e funções membro. No arquivo `liquidInterfaceFvPatchScalarField.C`, o cálculo do equilíbrio termodinâmico é realizado.

O cálculo da equação do equilíbrio termodinâmico é executado conforme o trecho apresentado no Código A.1.

Código A.1: Trecho de código da liquidInterfaceFvPatchScalarField.C.

```
1 void Foam::liquidTeoricFvPatchScalarField::updateCoeffs()
2 {
3     const fvPatchField<scalar>& Tp =
4         patch().lookupPatchField<volScalarField, scalar>(TName_);
5
6     #include "calculodegama.H"
7     #include "calculodePsat.H"
8
9     const fvPatchField<scalar>& pp =
10        patch().lookupPatchField<volScalarField, scalar>(pName_);
11
12    scalarField K = Psat*gama/pp;
13
14    operator==
15    (
16        K*X_
17    );
18
19    fixedValueFvPatchScalarField::updateCoeffs();
20 }
```

O cálculo do coeficiente de atividade é realizado no arquivo **calculodegama.H**, conforme o Código A.2.

Código A.2: Código do arquivo calculodegama.H

```
1 label nc(readLabel(db().lookupObject<IOdictionary>("gamaproperties").lookup
2   ("nc")));
3
4 label k(readLabel(db().lookupObject<IOdictionary>("gamaproperties").lookup(
5   "k")));
6
7 /******
8 // Declaracao de variaveis
9
10 PtrList<scalar> x(nc);
11
12 for( label i = 0; i < nc; i++ )
13 {
```

```

10     word xName = "x" + Foam::name(i+1);
11     x.set
12         (
13         i, new scalar( readScalar( db().lookupObject<IOdictionary>("
14             gamaproperties").lookup(xName) ) )
15         );
16 }
17 PtrList<scalar> r(nc);
18 for( label i = 0; i < nc; i++ )
19 {
20     word rName = "r" + Foam::name(i+1);
21     r.set
22         (
23         i, new scalar( readScalar( db().lookupObject<IOdictionary>("
24             gamaproperties").lookup(rName) ) )
25         );
26 }
27 PtrList<scalar> q(nc);
28 for( label i = 0; i < nc; i++ )
29 {
30     word qName = "q" + Foam::name(i+1);
31     q.set
32         (
33         i, new scalar( readScalar( db().lookupObject<IOdictionary>("
34             gamaproperties").lookup(qName) ) )
35         );
36 }
37 PtrList<scalar> e(nc*k);
38 for( label i = 0; i < nc*k; i++ )
39 {
40     word eName = "e" + Foam::name(i+1);
41     e.set
42         (
43         i, new scalar( readScalar( db().lookupObject<IOdictionary>("
44             gamaproperties").lookup(eName) ) )
45         );
46 }

```

```

43 PtrList<scalar> b(nc*k);
44 for( label i = 0; i < nc*k; i++ )
45 {
46     word bName = "b" + Foam::name(i+1);
47     b.set
48     (
49         i, new scalar( readScalar( db().lookupObject<IOdictionary>( "
                    gamaproperties").lookup(bName) ) )
50     );
51 }
52 PtrList<scalar> t(k*k);
53 for( label i = 0; i < k*k; i++ )
54 {
55     word tName = "t" + Foam::name(i+1);
56     t.set
57     (
58         i, new scalar( readScalar( db().lookupObject<IOdictionary>( "
                    gamaproperties").lookup(tName) ) )
59     );
60 }

62 /*****
63 // Calculo de teta[k]

65     scalar teta[k];

67     for (label j=0; j<k; j++)
68     {
69         scalar sumS = 0;
70         scalar sumI = 0;

72         for (label i=0; i<nc; i++)
73         {
74             sumS += x[i]*q[i]*e[k*i+j];
75             sumI += x[i]*q[i];
76         }

```

```

78         teta[j] = sumS/sumI;
79     }

81  /*****/
82  // Calculo de s[k]

84     scalar s[k];

86     for (label i=0;i<k;i++)
87     {
88         scalar sum = 0;

90         for (label j=0;j<k;j++)
91         {
92             sum += teta[j]*t[k*i+j];
93         }

95         s[i] = sum;
96     }

98  /*****/
99  // Calculo de J[nc] e L[nc]

101     scalar divJ=0;
102     scalar divL=0;
103     scalar J;
104     scalar L;

106     for (label j=0;j<nc;j++)
107     {
108         divJ += r[j]*x[j];
109         divL += q[j]*x[j];
110     }

112     J = r[n_]/divJ;

114     L = q[n_]/divL;

```

```

116  /*****/
117  // Calculo do coeficiente de atividade

119      scalar gamaC;
120      scalar gamaR;
121      scalar gama;

123          scalar sum = 0;
124          for (label j=0; j<k; j++)
125          {
126              sum += teta[j]*b[k*n_j]/s[j] - e[k*n_j]* ::log(b[k*n_j]/
127                  s[j]);
128          }

129      gamaC = exp(1 - J + log(J) - 5*q[n_]*(1 - (J/L) + log(J/L)));
130      gamaR = ::exp(q[n_] * (1 - sum));
131      gama = gamaC*gamaR;

```

O cálculo da pressão de saturação pela equação de Antoine é realizada conforme apresentado no Código A.3.

Código A.3: Código do arquivo cálculodePsat.H.

```

1  // Declaracao dos parametros da equacao de Antoine

3  PtrList<scalar> A(nc);
4  for( label i = 0; i < nc; i++ )
5  {
6      word AName = "A" + Foam::name(i+1);

8      A.set
9          (
10         i, new scalar( readScalar( db().lookupObject<IOdictionary>( "
11             Antoineproperties").lookup(AName) ) )
12     );

```

```

14 PtrList<scalar> B(nc);
15 for( label i = 0; i < nc; i++ )
16 {
17     word BName = "B" + Foam::name(i+1);

19     B.set
20     (
21         i, new scalar( readScalar( db().lookupObject<IOdictionary>( "
                Antoineproperties").lookup(BName) ) )
22     );
23 }

26 PtrList<scalar> C(nc);
27 for( label i = 0; i < nc; i++ )
28 {
29     word CName = "C" + Foam::name(i+1);

31     C.set
32     (
33         i, new scalar( readScalar( db().lookupObject<IOdictionary>( "
                Antoineproperties").lookup(CName) ) )
34     );
35 }

38 // Calculo da pressao de saturacao

40 scalarField Psat = exp(A[n_] - ( B[n_] /((Tp - 273.15) + C[n_] ) ));

```
