



IMPLEMENTAÇÃO DE MODELOS DE TRANSPORTE DE MASSA MULTICOMPONENTE NO OPENFOAM

Thainá Menezes de Melo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage
Luiz Fernando Lopes Rodrigues
Silva

Rio de Janeiro
Abril de 2013

IMPLEMENTAÇÃO DE MODELOS DE TRANSPORTE DE MASSA
MULTICOMPONENTE NO OPENFOAM

Thainá Menezes de Melo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Prof. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Rodrigo Azevedo dos Reis, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
ABRIL DE 2013

Melo, Thainá Menezes de

Implementação de Modelos de Transporte de Massa Multicomponente no OpenFOAM /Thainá Menezes de Melo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XV, 68 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 64 – 67.

1. Transporte de Massa Multicomponente. 2. Fluidodinâmica Computacional. 3. Maxwell-Stefan. 4. Kerkhof-Geboers. I. Lage, Paulo Laranjeira da Cunha *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*À minha mãe Maria Cristina e
aos meus irmãos Thássio e
Thassiel.*

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

IMPLEMENTAÇÃO DE MODELOS DE TRANSPORTE DE MASSA MULTICOMPONENTE NO OPENFOAM

Thainá Menezes de Melo

Abril/2013

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage
Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva

Programa: Engenharia Química

A transferência de massa multicomponente é importante para diversas áreas da Engenharia Química, dentre as quais, pode-se citar a catálise heterogênea, reatores com membranas e escoamento em meios porosos.

A teoria clássica que rege este tipo de sistema, proposta por Maxwell-Stefan no século XIX, parte de um balanço de quantidade de movimento e considera o atrito entre as espécies envolvidas. No entanto, em sistemas em que o efeito de parede é significativo os resultados obtidos não são condizentes com a realidade. Em vista disto, Kerkhof e Geboers propuseram em 2005 um modelo que considera diferentes interações com a parede para diferentes espécies químicas.

O presente trabalho objetiva implementar ambos os modelos em questão em OpenFOAM[®], tendo o experimento clássico de contradifusão ternária entre dois bulbos conectados por um capilar como caso teste. Para a implementação do modelo de Kerkhof-Geboers foi necessário o desenvolvimento de um novo modelo numérico para o acoplamento das equações, visto que a literatura não trata o acoplamento para sistemas multicomponente.

A implementação da abordagem de Maxwell-Stefan foi realizada com sucesso, enquanto para o modelo de Kerkhof-Geboers, dada sua complexidade, tanto de implementação e quanto ao modo detalhado como representa o fenômeno físico, ainda apresenta desvios frente ao resultado experimental.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

IMPLEMENTATION OF MULTICOMPONENT MASS TRANSPORT MODELS IN OPENFOAM

Thainá Menezes de Melo

April/2013

Advisors: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva

Program: Chemical Engineering

The multicomponent mass transfer is important for many areas of Chemical Engineering, among which we can cite heterogeneous catalysis, membrane reactors and flow in porous media.

The classical theory that governs this type of system was proposed by Maxwell-Stefan in the nineteenth century, this starts with a *momentum* balance considering the friction between the species involved. However, the results obtained for systems where the wall effect is significant are not consistent with reality. In view of this, Kerkhof and Geboers proposed, in 2005, a model that considers different interactions with the wall for different chemical species.

This study aims to evaluate the latest theory against classical approach to determine when its use is valid or when a simpler treatment is effective. Thus, both models in question were implemented in OpenFOAM[®] and the classic experiment of ternary counterdiffusion between two bulbs connected by a capillary was taken as test case for comparison between the two models.

This study aims to implement both models in OpenFOAM[®], and the classic experiment of ternary counterdiffusion between two bulbs connected by a capillary was taken as test case. To implement the Kerkhof-Geboers model was necessary to develop a new numerical model for the coupling of equations, since the literature does not address the coupling for multicomponent systems. The implementation of the Maxwell-Stefan approach was successful, while for the Kerkhof-Geboers model, given its complexity, still presents deviations against the experimental result.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Nomenclatura	xii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivo	2
1.3 Escopo	2
1.4 Organização do Texto	3
2 Revisão da Bibliografia	4
2.1 Modelos de Transporte de Massa Multicomponente	4
2.1.1 A abordagem de Maxwell-Stefan	5
2.1.2 A teoria Generalizada de Kerkhof e Geboers	8
2.2 Fuidodinâmica Computacional	11
2.2.1 OpenFOAM®	13
2.3 Trabalhos envolvendo resolução do transporte de massa multicomponente	16
2.3.1 Trabalhos oriundos do modelo proposto por Kerkhof e Geboers	16
2.3.2 Trabalhos envolvendo transporte de massa no OpenFOAM®	17
3 Metodologia	19
3.1 Problema Físico	19
3.2 Modelagem Matemática	20
3.2.1 Abordagem de Maxwell-Stefan	21
3.2.2 Teoria Generalizada de Kerkhof e Geboers	23
3.2.3 Cálculo das propriedades físicas	24
3.2.3.1 Abordagem de Maxwell-Stefan	24
3.2.3.2 Teoria Generalizada de Kerkhof-Geboers	25
3.3 Implementação no OpenFOAM®	26

3.3.1	Abordagem de Maxwell-Stefan	26
3.3.2	Teoria Generalizada de Kerkhof e Geboers	31
3.4	Condições de contorno	41
3.4.1	Condição de contorno para a conservação de massa nos bulbos	41
3.4.2	Condição de contorno de deslizamento de Maxwell	43
3.5	Geometria e inicialização dos campos	46
4	Resultados e Discussão	48
4.1	Cálculo e validação das propriedades físicas	48
4.2	Abordagem de Maxwell-Stefan	50
4.3	Teoria Generalizada de Kerkhof e Geboers	54
5	Conclusões e Sugestões	62
5.1	Conclusões	62
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	63
	Referências Bibliográficas	64
A	Constantes de ajuste para as integrais de colisão	68

Lista de Figuras

2.1	Volume de controle para o balanço de quantidade de movimento. . . .	6
3.1	Esquema do aparato experimental utilizado por DUNCAN e TOOR (1962).	20
3.2	Perfis de composição obtidos por DUNCAN e TOOR (1962). Figura extraída de TAYLOR e KRISHNA (1993).	21
3.3	Algoritmo para o cálculo do transporte utilizando a abordagem de Maxwell-Stefan.	32
3.4	Algoritmo para o cálculo do transporte utilizando a abordagem de Kerkhof-Geboers.	41
3.5	Vetores unitários tangente e normal à parede do capilar.	43
3.6	Esquema das variáveis para o cálculo da condição de contorno <code>directionMixed</code>	44
3.7	Geometria utilizada com campo de composição já inicializado para o hidrogênio.	46
4.1	Viscosidades da mistura binária Ne-Ar a diferentes temperaturas . . .	49
4.2	Convergência espacial para o CO_2 nos casos 1-D para o modelo de Maxwell-Stefan (20 h).	52
4.3	Evolução temporal do H_2 para o caso com 80 volumes para o modelo de Maxwell-Stefan.	52
4.4	Evolução temporal do CO_2 para o caso com 80 volumes para o modelo de Maxwell-Stefan.	53
4.5	Evolução temporal do N_2 para o caso com 80 volumes para o modelo de Maxwell-Stefan.	53
4.6	Evolução temporal do H_2 e convergência de malha para as simulações com o modelo de Kerkhof-Geboers.	56
4.7	Evolução temporal do N_2 para a malha convergida com o modelo de Kerkhof-Geboers.	56
4.8	Evolução temporal do CO_2 para a malha convergida com o modelo de Kerkhof-Geboers.	57

4.9	Comparação da evolução temporal do H_2 e convergência de malha para as simulações com o modelo de Kerkhof-Geboers.	58
4.10	Evolução temporal do N_2 para a malha convergida com o modelo de Kerkhof-Geboers.	58
4.11	Evolução temporal do CO_2 para a malha convergida com o modelo de Kerkhof-Geboers.	59
4.12	Curvas de contorno de composição para o N_2 e vetores de velocidade deste componente para a malha G.	61

Lista de Tabelas

2.1	Alguns operadores diferenciais no OpenFOAM [®]	15
3.1	Composições iniciais do experimento de DUNCAN e TOOR (1962).	20
4.1	Coeficientes de difusão para o sistema ternário de <i>Ar-Ne-He</i> a 293 <i>K</i> e 102000 <i>Pa</i>	50
4.2	Coeficientes de difusão para o sistema ternário de <i>H₂-CO₂-N₂</i> a 305,66 <i>K</i> e 101325 <i>Pa</i>	50
4.3	Comparativo entre os coeficientes de difusão gerados pela teoria ci- nética dos gases e pela correlação de FULLER <i>et al.</i> (1966) para o sistema ternário de <i>H₂-CO₂-N₂</i> a 305,66 <i>K</i> e 101325 <i>Pa</i>	50
4.4	Condições de contorno para os casos com modelo de Maxwell-Stefan	51
4.5	Casos com o Modelo de Maxwell-Stefan	51
4.6	Condições de contorno para os casos com modelo de Kerkhof-Geboers.	54
4.7	Malhas utilizadas para as simulações com o modelo de Kerkhof-Geboers	54
4.8	Laços de convergência necessários na simulação com o modelo de Kerkhof-Geboers	55
A.1	Constantes para o ajuste da integral de colisão adimensional, calcu- ladas por KERKHOF e GEBOERS (2005b).	68

Nomenclatura

a	Matriz dos coeficientes das equações de transporte discretizadas
B	Matriz de Maxwell-Stefan
b	Vetor com as forças motrizes do transporte de massa
c_i	Concentração molar
c_t	Concentração molar total
D	Difusividade
\mathbf{d}_i	Força motriz à difusão
D_{ij}	Coefficiente de difusão de Maxwell-Stefan
D^T	Difusividade térmica
η	Viscosidade dinâmica total
η_i	Viscosidade dinâmica parcial
F	Força de campo externa
f	Fração de moléculas difusivamente refletidas
$\hat{\mathbf{F}}$	Força por massa
G	Módulo de deslizamento de Maxwell (<i>Gleitmodulus</i>)
Γ	Fator de correção termodinâmica
γ	Coefficiente de atividade
I	Tensor identidade
J	Fluxo difusivo

k	Constante de Boltzman
Λ	Livre percurso médio
M_i	Massa molar do componente
m	Massa molecular
μ	Potencial químico
\mathbf{N}	Fluxo molar total
m	Densidade numérica
Ω	Integral de colisão
Ω^*	Integral de colisão adimensional
Ω_{rs}	Integral de colisão para a esfera rígida
ω_i	Fração mássica do componente i
P	Matriz para o cálculo das viscosidades parciais
p	Pressão
ϕ	Velocidade interpolada para a face
p_i	Pressão parcial do componente
R	Constante universal dos gases
r	Direção radial
ρ	Concentração mássica
\mathbf{S}	Tensor taxa de deformação
\mathbf{S}_P	Termo fonte
T	Temperatura
t	Tempo
\mathbf{U}	Velocidade de um escalar genérico
\mathbf{u}	Velocidade molar
$\bar{\mathbf{u}}$	Velocidade média molar

\mathbf{v}	Velocidade total do componente
V_i	Volume específico da espécie
φ	Viscosidade da fase <i>bulk</i>
x	Fração molar
z	Coordenada cartesiana

Subescritos

f	Indica que a variável encontra-se interpolada para o centro da face de um volume de controle
i	Referente a um componente
int	Valor de uma propriedade no interior do volume de controle
j	Referente a um componente
P	Propriedade no próprio volume de controle, na abordagem PISO
ref	Valor de referência
v	Propriedade de um volume de controle vizinho

Sobrescritos

T	Indica tensor transposto
-----	--------------------------

Siglas

CFD *Computational Fluid Dynamics*

DMG *Dust Gas Model*

FOAM *Field Operation and Manipulation*

FVM *Finite Volume Method*

KG Kerkhof-Geboers

FVM *Multiple Rotating Frame*

MS Maxwell-Stefan

OpenFOAM *Open Field Operation and Manipulation*

outerCorr *Loop de convergência externo*

PISOCorr *Loop* de convergência para o algoritmo PISO

SOFC Solid Oxide Fuel-Cells

UCorr *Loop* de convergência para a velocidade

XCorr *Loop* de convergência para a composição

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Os processos de transferência de massa multicomponente estão fortemente presentes em diversas áreas da Engenharia Química, podendo-se citar processos de separação diversos, como destilação, absorção e esgotamento, processos com membranas, escoamentos de misturas em meios porosos e reações catalíticas heterogêneas.

Devido à complexidade destes processos e à escassez de recursos computacionais, estes processos de separação têm sido historicamente tratados de forma simplificada. Para isto, diversos modelos simplificados, tais como o Dust Gas Model (EVANS *et al.*, 1962; MASON, 1967), a lei de Fick Generalizada e a utilização de números adimensionais, são largamente utilizados no tratamento de problemas envolvendo estes processos.

A teoria clássica para o fenômeno de transporte de massa multicomponente é a abordagem de Maxwell-Stefan (MAXWELL, 1860; STEFAN, 1871) que data do século XIX. Esta abordagem consiste em um balanço de quantidade de movimento simplificado no qual o atrito entre as espécies é considerado como força resistiva e seus gradientes de atividade como força motriz.

Apesar deste modelo gerar resultados bastante acurados, o atrito entre as espécies e a parede não é considerado. Sendo assim, em sistemas em que o efeito de parede é significativo, os resultados obtidos não condizem com a realidade, conforme mostrado por KERKHOF e GEBOERS (2005b), no artigo em que propõem uma nova formulação que considera também os efeitos de cisalhamento dos componentes com as paredes.

Uma vez que a última formulação é recente na literatura, há muito a ser explorado, como por exemplo, as condições que requerem um modelo complexo para gerar resultados acurados ou quando o modelo clássico pode ser utilizado com sucesso. O desenvolvimento de um modelo numérico considerando o acoplamento entre a quan-

tidade de movimento e a conservação das espécies químicas também é instigante dada sua complexidade, visto que existem tantas equações para a velocidade quantas são as espécies envolvidas. O mesmo ocorre com as equações de conservação das espécies.

Além disto, devido à notoriedade do uso de aproximações no tratamento do transporte de massa multicomponente, apesar da abordagem de Maxwell-Stefan ser madura, ferramentas computacionais que utilizam esta teoria ainda são escassas (NOVARESI *et al.*, 2012). O mesmo ocorre com o modelo proposto por KERKHOF e GEBOERS (2005b), sendo o trabalho de SALCEDO-DÍAZ *et al.* (2008), o único trabalho disponível na literatura que resolve as equações do modelo em questão.

1.2 Objetivo

Este trabalho objetiva implementar tanto o modelo proposto por KERKHOF e GEBOERS (2005b) quanto a abordagem clássica formulada por MAXWELL (1860) e STEFAN (1871), utilizando o pacote de fluidodinâmica computacional OpenFOAM[®] (*Open Field Operation and Manipulation*).

Desta forma, o objetivo compreende o desenvolvimento de um modelo numérico para o acoplamento entre a quantidade de movimento e a conservação das espécies e a implementação de um código computacional voltado para a resolução do transporte de massa multicomponente através da formulação de KERKHOF e GEBOERS (2005b), bem como o desenvolvimento e implementação de um código voltado para a resolução de problemas através da abordagem de MAXWELL (1860) e STEFAN (1871).

1.3 Escopo

Este trabalho compreende a implementação inicial de dois modelos de transporte de massa multicomponente: a abordagem clássica de Maxwell-Stefan e a teoria generalizada de KERKHOF e GEBOERS (2005b).

Ambos os modelos foram implementados para sistemas isotérmicos e isobáricos, assumindo a fase gasosa como gás ideal. Além disto, os modelos em questão foram aplicados ao problema de contra-difusão ternária através de um capilar, estudado inicialmente por DUNCAN e TOOR (1962) e de grande notoriedade no estudo de transporte de massa multicomponente, dado que é possível observar o efeito do atrito entre espécies na difusão das mesmas.

As equações de Maxwell-Sfefan foram implementadas segundo a formulação matricial mostrada em TAYLOR e KRISHNA (1993), ligeiramente modificada com a inclusão da equação de fechamento para um processo de contra difusão (somatório

nulo das velocidades dos componentes) como última equação no sistema algébrico a ser resolvido.

Quanto à teoria generalizada de KERKHOF e GEBOERS (2005b), o equacionamento foi feito considerando as simplificações acima citadas e considerando o acoplamento entre as pressões parciais e velocidades das espécies, no lugar do clássico acoplamento pressão-velocidade.

1.4 Organização do Texto

Esta seção apresenta, em linhas gerais, a organização do presente trabalho.

Neste capítulo apresentou-se uma breve introdução sobre o tema da dissertação, bem como seus objetivos e escopo.

O Capítulo 2 consta da revisão da literatura, com foco nos modelos de transferência de massa multicomponente estudados neste trabalho. Além disso, uma breve introdução sobre Fluidodinâmica Computacional (*Computational Fluid Dynamics*, CFD) e o *software* utilizado, o OpenFOAM®. Com isto, são abordados também os trabalhos de transporte de massa multicomponente que utilizam a CFD no tratamento de seus problemas. No Capítulo 3 o problema físico utilizado como caso teste é apresentado, bem como toda a modelagem matemática necessária para o desenvolvimento dos códigos, condições de contorno e cálculo das propriedades físicas. Neste capítulo também encontra-se o procedimento computacional utilizado na implementação dos dois modelos estudados.

Os resultados obtidos para ambos os modelos são discutidos no Capítulo 4.

Finalmente, no Capítulo 5, as conclusões e sugestões finais são apresentadas.

Capítulo 2

Revisão da Bibliografia

2.1 Modelos de Transporte de Massa Multicomponente

Tradicionalmente, a modelagem de processos de separação e reatores é feita utilizando-se a Lei de Fick (KRISHNA e WESSELINGH (1997)). Esta foi desenvolvida para difusão binária e correlaciona o fluxo difusivo de um componente linearmente com a velocidade média da mistura e seu gradiente de composição.

$$\mathbf{J}_i \equiv c_i(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}) \equiv -c_i D_{im} \nabla x_i \quad (2.1)$$

Na Equação 2.1 acima, \mathbf{J}_i é o fluxo difusivo do componente i , c_i é a concentração molar do componente i , \mathbf{u}_i é a velocidade molar do componente, enquanto \mathbf{u} é a velocidade média molar da mistura, D_{im} é a difusividade de Fick e x_i é a fração molar do componente i .

Para sistemas multicomponentes, o uso deste modelo não é indicado visto que fenômenos como a difusão osmótica, difusão reversa e barreira de difusão não são previstos (BIRD *et al.* (2002)). Para tais sistemas, modelos baseados no balanço de quantidade de movimento são mais indicados uma vez que preveem estes fenômenos.

A primeira abordagem deste tipo, data no século XIX, com o modelo proposto inicialmente para sistemas binários por MAXWELL (1860) e estendida para sistemas multicomponentes por STEFAN (1871), o qual baseia-se no atrito entre as espécies. Desde então, diversos outros modelos e metodologias foram desenvolvidos com o intuito de tratar do transporte de massa multicomponente.

Dada a dificuldade de resolução de modelos complexos, aproximações e modelos simplificados foram largamente utilizados para o cálculo deste tipo de transporte. KNUDSEN (1909) e V. SMOLUCHOWSKI (1910), no início do século passado, propuseram uma abordagem que negligencia as colisões intermoleculares e forças de

Van der Waals entre sólido e fluidos, sendo este tipo de abordagem ainda largamente utilizado (BHATIA e NICHOLSON, 2008). Outro modelo amplamente utilizado é o *Dust Gas Model* (DMG), proposto por EVANS *et al.* (1962) e MASON (1967), desta vez, voltado para o escoamento através de meios porosos. Este modelo além de admitir o meio poroso como um componente na mistura, necessita de parâmetros relativos ao mesmo para ajustes, tendo, desta forma, baixa capacidade preditiva.

Modelos para o transporte de misturas mais complexos, derivam da mecânica estatística e, em geral utilizam o centro de massa da mistura como referência. Com isto, o tensor tensão de cisalhamento para um dado componente está relacionado com a taxa de deformação local para o movimento de mistura como um todo (BEARMAN e KIRKWOOD, 1958). SNELL (1967), foi o primeiro a propor um modelo baseado na mecânica estatística baseado em equações para a velocidade do componente e não da mistura. Todavia, devido a complexidade de seu equacionamento, o desenvolvimento desta teoria não foi a diante.

Após diversos estudos acerca de processos difusivos (GEBOERS e PTASINSKI, 2001; KERKHOF, 1996), KERKHOF e GEBOERS (2005b) propuseram um modelo que também deriva da mecânica estatística. O modelo em questão, ao contrário do usual, propõe uma equação de quantidade de movimento para cada componente e resolve a conservação para cada uma das espécies. Além disto, o modelo considera a interação das espécies com as paredes, efeito contabilizado por um termo de tensão de cisalhamento que inclui a viscosidade parcial de cada componente. Com a capacidade computacional dos tempos presentes, a complexidade de tais equações não implica impossibilidade de resolução dos sistemas formados pelas mesmas, como ocorreu com o modelo proposto por SNELL (1967).

As seções a seguir mostram, em linhas gerais, o desenvolvimento e o equacionamento dos dois modelos de transporte de massa multicomponente abordados neste trabalho: o modelo clássico de Maxwell e Stefan e o modelo generalizado proposto por KERKHOF e GEBOERS (2005b). Além disto, alguns trabalhos decorrentes da última teoria são apresentados.

2.1.1 A abordagem de Maxwell-Stefan

A abordagem de Maxwell-Stefan baseia-se na colisão binária entre espécies e a consequente transferência de *momentum* que ocorre entre elas. Durante um choque, sempre ocorre a conservação da quantidade de movimento do sistema. Para uma colisão elástica, também há a conservação da energia cinética, enquanto as colisões inelásticas caracterizam-se pela alteração da energia cinética total do sistema (TAYLOR e KRISHNA, 1993).

A dedução das equações de Maxwell-Stefan parte de um balanço de quantidade

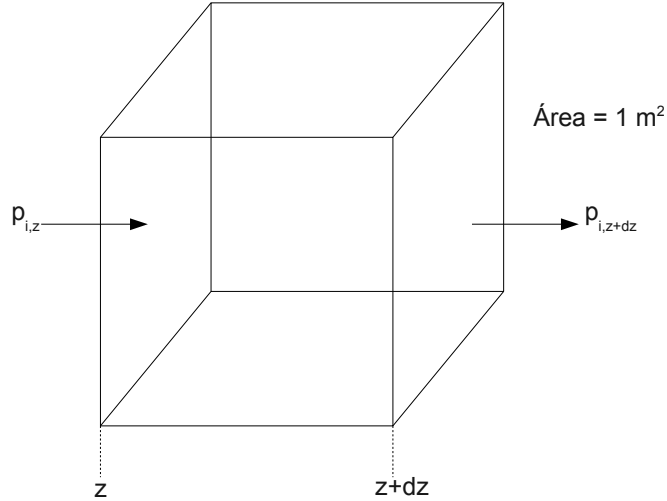


Figura 2.1: Volume de controle para o balanço de quantidade de movimento.

de movimento para uma mistura binária de gases ideais a pressão e temperatura constantes. Nesta abordagem, a inércia do sistema é desprezada, através da consideração de regime estacionário. O mesmo ocorre com o termo convectivo.

Partindo-se de um balanço de forças sobre uma molécula de determinada espécie, de acordo com a segunda lei de Newton, para um sistema sem aceleração, o somatório das forças que atuam sobre a espécie deve ser nulo. Uma vez que sobre a espécie atuam forças resistivas ao movimento e forças motrizes ao mesmo, as forças motrizes devem ser iguais às forças resistivas.

$$\text{Força motriz} = \text{Forças resistivas} \quad (2.2)$$

Para a modelagem da força motriz, é feito um balanço de forças em um volume de controle, conforme mostrado na Figura 2.1. Neste balanço, supõe-se, inicialmente, difusão unidirecional (apenas na direção z). A variação da pressão parcial do componente ao longo do volume de controle é dada por $-dp_i$. Desta forma, a força motriz à difusão (\mathbf{d}_i) é dada por $-\frac{dp_i}{dz}$. Tendo em vista que a concentração da espécie i na mistura é c_i , a força que atua sobre um mol da espécie é dada pela expressão abaixo:

$$\mathbf{d}_i = -\frac{1}{c_i} \frac{dp_i}{dz} \quad (2.3)$$

Se tratando de uma mistura de gases ideais, a concentração da espécie pode ser expressa como $c_i = \frac{p_i}{RT}$ e a Equação 2.3 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\mathbf{d}_i = -\frac{RT}{p_i} \frac{dp_i}{dz} = -RT \frac{d \ln p_i}{dz} \quad (2.4)$$

Onde R é a constante universal dos gases e T é a temperatura do sistema.

Estendendo o equacionamento acima para uma mistura qualquer, pode-se escrever a força motriz em termos do potencial químico da espécie (μ_i), a p e T constantes:

$$\mathbf{d}_i = -\frac{d\mu_i}{dz} \quad (2.5)$$

Uma vez que a soma das forças que atuam sobre um sistema é igual à variação de quantidade de movimento do sistema (TAYLOR e KRISHNA, 1993), esta força é contrabalanceada pelo atrito entre as espécies que difundem na mistura binária, o mesmo consiste na força resistiva à difusão. Portanto, dado o descrito acima, o balanço de forças sobre a espécie 1 toma a forma:

$$-\frac{d\mu_1}{dz} = \frac{RT}{\mathfrak{D}} x_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \quad (2.6)$$

Na equação acima, o termo da esquerda refere-se à força motriz, enquanto o termo da direita refere-se ao termo resistivo. O termo \mathfrak{D} consiste no coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan. Nesta equação, espera-se que o atrito entre as espécies seja proporcional à diferença de velocidades entre as espécies, conforme mostrado na Equação 2.6, bem como à concentração destas espécies na mistura. Assim, multiplicando-se ambos os lados do balanço de forças da Equação 2.6 por $\frac{x_1}{RT}$, tem-se:

$$-\frac{x_1}{RT} \frac{d\mu_1}{dz} = \frac{x_1 x_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)}{\mathfrak{D}} \quad (2.7)$$

Reescrevendo a Equação 2.7 em termos de fluxos totais (\mathbf{N}_i) e generalizando para a difusão em todas as direções, com $\mathbf{N}_i = c_i \mathbf{u}_i$ e $\mathbf{J}_i = c_i \mathbf{v} + \mathbf{N}_i$, tem-se:

$$-\frac{x_1}{RT} \nabla_{T,p} \mu_1 = \frac{x_2 \mathbf{J}_1 - x_1 \mathbf{J}_2}{c_t \mathfrak{D}} = \frac{x_2 \mathbf{N}_1 - x_1 \mathbf{N}_2}{c_t \mathfrak{D}} \quad (2.8)$$

Para misturas não ideais, o coeficiente de atividade (γ) pode ser introduzido na força motriz. Assim, o lado esquerdo da equação anterior pode ser escrito como:

$$\mathbf{d}_i = -\frac{x_i}{RT} \nabla_{T,p} \mu_i = -\left(1 + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i}\right) \nabla x_i = -\Gamma \nabla x_i \quad (2.9)$$

Onde, Γ é o fator de correção termodinâmica.

Em sistemas multicomponente, a espécie 1, além de sofrer choques com a espécie 2, sofre choques com as demais espécies presentes no meio. Desta forma, deve-se considerar todas as possibilidades de choque entre as espécies e a Equação 2.7 é estendida tomando a forma que segue:

$$-\nabla_T \mu_i = RT \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^n \frac{x_j (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)}{\mathfrak{D}_{ij}} \quad (2.10)$$

As Equações 2.10 consistem nas equações de Maxwell-Stefan. Como choques entre moléculas da mesma espécie não alteram o seu *momentum*, estas interações são excluídas do somatório.

Existem tantas equações de Maxwell-Stefan quantas são as espécies em um sistema, no entanto, apenas $n - 1$ equações são linearmente independentes.

As equações mostradas até este ponto são desenvolvidas para sistemas que sofrem apenas os efeitos do campo de potencial químico. No entanto, a abordagem de Maxwell-Stefan pode ser estendida para problemas que sofrem o efeito de campos externos, como o campo gravitacional, centrífugo e elétrico. Neste caso, é utilizada a força motriz generalizada (BIRD *et al.*, 2002; KRISHNA e WESSELINGH, 1997), que leva em consideração todos estes campos:

$$c_i RT \mathbf{d}_i \equiv c_i \nabla_{T,p} \mu_i + (c_i V_i - \omega_i) \nabla p - \rho_i \left(\hat{\mathbf{F}}_i - \sum_{j=1}^n \omega_j \hat{\mathbf{F}}_j \right) \quad (2.11)$$

Na Equação 2.11, $\hat{\mathbf{F}}$ é a força externa escrita em base mássica que atua sobre, um componente ω é a fração mássica do componente. Quando as equações de Maxwell-Stefan considera a força motriz generalizada, são denominadas Equações Generalizadas de Maxwell-Stefan (KERKHOF e GEBOERS, 2005b) .

A derivação das equações de Maxwell-Stefan foi feita considerando apenas a interação entre as espécies. Porém, além destas interações, existe ainda atrito entre os gases e as paredes, porém, exceto em poros muito estreitos ou a baixas pressões, as interações entre duas espécies são muito mais importantes.

Uma vez que esta derivação desconsidera o atrito entre as espécies e a parede, em sistemas em que o último efeito é grande, os resultados obtidos com o uso deste modelo não são acurados. Em vista disso, KERKHOF e GEBOERS (2005b) propuseram um modelo de transporte de massa multicomponente mais abrangente.

2.1.2 A teoria Generalizada de Kerkhof e Geboers

KERKHOF e GEBOERS (2005b), atentando para o fato de que as teorias desenvolvidas para o transporte de massa multicomponente até então foram desenvolvidos para sistemas com baixo atrito, propuseram uma nova teoria, capaz de descrever corretamente sistemas em que o efeito de parede é significativo.

Durante os estudos realizados em transporte de massa multicomponente, os autores notaram que o equacionamento comumente utilizado para sistemas desse tipo, que utiliza uma equação para a velocidade média mássica da mistura, apresenta certas inconsistências.

Este equacionamento foi estudado em diversas situações, como no método de dispersão de Taylor, no tubo de Stefan, que consiste em um problema de evapora-

ção em uma proveta, e no experimento de contradifusão binária de gases realizado por REMICK e GEANKOPLIS (1974). Embora esta abordagem gere resultados satisfatórios nas duas primeiras situações, na última são obtidas velocidades nulas para os componentes, contrariando os resultados experimentais (KERKHOF e GEBOERS, 2005b). Esta mesma discrepância é obtida no experimento de Fick, no qual é estudada a difusão de sal em água em um cilindro.

Outro ponto importante observado pelos autores é no tocante à força motriz generalizada usualmente adotada. Para KERKHOF e GEBOERS (2005b), manipulações foram realizadas para que a força motriz generalizada da difusão apresentasse forma análoga à força motriz obtida pela teoria cinética para gases diluídos.

Os autores apresentam ainda uma detalhada avaliação das equações clássicas e outros modelos para a difusão, mostrando que todas as inconsistências apresentadas por elas são decorrentes da utilização da velocidade média mássica da mistura como referência. No modelo proposto por Chapman-Enskog e HIRSCHFELDER *et al.* (1964), o uso da velocidade média mássica para a mistura implica que o transporte molecular pode ser avaliado apenas quando o perfil de velocidade da mistura como um todo é conhecida.

A fim de obter uma teoria fisicamente consistente, KERKHOF e GEBOERS (2005b) partiram para uma nova solução da equação de Boltzman para gases monoatômicos diluídos, alternativa à teoria de Chapman-Enskog. Nesta nova solução, foi utilizada a velocidade média mássica de cada componente, ao invés de utilizar a velocidade média mássica do componente em relação à da mistura. Além disto, foi utilizado um sistema de coordenadas espaciais fixas. Com a nova resolução, as equações de conservação de quantidade de movimento das espécies tomam a forma abaixo.

$$\rho_i \frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial t} = -\rho_i [\mathbf{u}_i \cdot \nabla \mathbf{u}_i] + 2\nabla \cdot (\eta_i \mathbf{S}_i) - \nabla p_i + \rho_i \mathbf{F}_i + p \left[\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathfrak{D}_{ij}} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i) - \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathfrak{D}_{ij}} \left(\frac{D_{ij}^T}{\rho_i} - \frac{D_{ji}^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \right] \quad (2.12)$$

Na Equação 2.12, ρ_i é a fração mássica do componente i , η_i é a viscosidade parcial dinâmica do componente i , \mathbf{F} representa as forças externas que podem atuar no sistema, como o campo gravitacional, campos elétricos e de potencial químico, D_{ij}^T é a difusividade térmica entre dois componentes e o termo \mathbf{S}_i é o tensor taxa de deformação e é definido como:

$$\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \left[\nabla \mathbf{u}_i + \nabla \mathbf{u}_i^T - \frac{2}{3} (\nabla \mathbf{u}_i : \mathbf{I}) \mathbf{I} \right] \quad (2.13)$$

Onde \mathbf{I} é o tensor identidade.

É importante notar que este tensor é escrito em termos da velocidade média mássica do componente e, no balanço de quantidade de movimento, é ponderado em termos da viscosidade parcial dinâmica do componente. Com isto, esta propriedade física mostra-se um importante parâmetro para a resolução de problemas de transporte de massa multicomponente. Observa-se também que o termo difusivo de Maxwell-Stefan surge naturalmente no equacionamento. KERKHOF e GEBOERS (2005b) também tiveram o cuidado de estender a nova teoria para gases densos e líquidos. Nestas circunstâncias, a conservação da quantidade de movimento para cada componente toma a forma que segue:

$$\begin{aligned} \rho_i \frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial t} = & -\rho_i [\mathbf{u}_i \cdot \nabla \mathbf{u}_i] + c_i \nabla_{T,p} \mu_i - c_i V_i \nabla p + \rho_i \mathbf{F}_i \\ & - c_t RT \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathfrak{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \\ & + c_t RT \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathfrak{D}_{ij}} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i) + \nabla \cdot [2\eta_i \mathbf{S}_i + \varphi (\nabla \cdot \mathbf{u}_i) \mathbf{I}] \quad (2.14) \end{aligned}$$

As principais diferenças entre a Equação 2.12, escrita para gases monoatômicos diluídos, e a Equação 2.14, escrita para líquidos são: a substituição da pressão total (p) pela expressão $c_t RT$, a substituição do gradiente de pressão parcial pelo gradiente do potencial químico da espécie e a inclusão da força de expansão, com a viscosidade da fase *bulk* (φ). Na equação acima, V_i é o volume específico da espécie.

Os autores também consideram importante o uso de condições de contorno que representem o sistema de forma realística. Para tal, a condição de deslizamento de Maxwell é utilizada como condição de contorno para a velocidade dos componentes nas paredes em sistemas gasosos.

É sabido, desde a metade dos anos 1850 que, no escoamento de gases rarefeitos através de tubos, as moléculas nas proximidades das paredes ao se chocarem com as mesmas mantêm uma velocidade tangencial na direção do escoamento após a colisão, deslizando. No entanto, até os dias atuais é utilizada a condição de não deslizamento nas paredes. Foi MAXWELL (1879) que explicou o fenômeno e o descreveu matematicamente.

A expressão matemática para a velocidade da molécula na parede foi obtida através da integração da velocidade em todas as direções. Como resultado, foi obtida uma expressão para a velocidade das moléculas nas proximidades da parede. Nesta expressão, pode-se fazer uma analogia entre as moléculas e raios de luz que atingem um espelho. Parte das moléculas é refletida, mantendo sua velocidade tangencial e parte sofre difusão, seguindo para todas as direções.

Para um tubo cilíndrico, este fenômeno é descrito pela equação abaixo. Esta inclui também a difusão térmica.

$$u_z + G \left(\frac{\partial u_z}{\partial r} \right) - \frac{3}{4} \frac{\eta}{\rho T} \frac{dT}{dz} = 0 \quad (2.15)$$

Na Equação 2.15, v_z é a componente da velocidade na direção z , r é a direção radial e G é o módulo de deslizamento (*Gleitmodulus*), deduzido por Maxwell e dado pela expressão a seguir.

$$G = \frac{2}{3} \left(\frac{2}{f} - 1 \right) \Lambda \quad (2.16)$$

A Equação 2.16 é escrita em termos do livre percurso médio (Λ) e da fração (f) de moléculas que são difusivamente refletidas. A mesma expressão pode ser escrita em termos de outras propriedades físicas na forma:

$$G = 1,1866667 \frac{\eta}{p} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

Além de deduzir um novo equacionamento para o tratamento de problemas de transporte de massa multicomponente, KERKHOF e GEBOERS (2005b) utilizam a nova teoria na resolução de problemas físicos considerados casos limites, como o experimento de REMICK e GEANKOPLIS (1974) e o experimento de FICK (1845). Para tal, as simplificações pertinentes foram feitas. Os resultados obtidos pela nova teoria são condizentes com a realidade. Além disso, a nova teoria foi testada no transporte através de poros pequenos, área esta que não podia ser tratada de forma rigorosa anteriormente.

No artigo de revisão dos mesmos autores (KERKHOF e GEBOERS, 2005a), as equações do novo modelo de transporte de massa multicomponente são escritas para diversos graus de simplificações. Para sistemas isotérmicos, isobáricos, na ausência de forças externas e forças de atrito e com inércia desprezível, as equações propostas por KERKHOF e GEBOERS (2005b) se reduzem às equações de Maxwell-Stefan.

2.2 Fuidodinâmica Computacional

A Fluidodinâmica Computacional (CFD, *Computational Fluid Dynamics*) é uma poderosa ferramenta para a resolução de problemas de campo envolvendo todos os fenômenos de transporte e outros fenômenos associados, como por exemplo, reações químicas. Por ser uma ferramenta muito poderosa, a CFD é utilizada em áreas industriais e não industriais. Dentre estas áreas, pode-se citar desde a aerodinâmica e hidrodinâmica de navios à engenharia biomédica, passando por áreas como oceanografia e engenharias marítima e ambiental, além da engenharia química. Nesta

última, a CFD é muito útil no dimensionamento de equipamento e simulação das plantas em operação (VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995).

São muitas as vantagens da utilização de técnicas de CFD. As principais são: a redução do custo e do tempo necessário para a obtenção de resultados, a possibilidade do estudo de sistemas em que experimentos são muito difíceis ou impossíveis de serem realizados, a viabilização do estudo de sistemas sob condições perigosas e além de seus limites normais de operação e a geração de resultados mais detalhados que os gerados por experimentos de bancada.

A metodologia de resolução de problemas pela técnica de CFD envolve três etapas: o pré-processamento, a resolução das equações de conservação e o pós-processamento.

No pré-processamento ocorre a definição da geometria da região de interesse e a geração da malha. Esta consiste na divisão do domínio em diversos subdomínios (volumes de controle ou células). Desta forma, a malha é composta por diversos pequenos volumes. Nesta etapa também ocorre a seleção dos modelos físicos e químicos que serão utilizados na resolução do problema, bem como a definição das propriedades do fluido e especificação das condições de contorno apropriadas ao problema em questão.

Nesta metodologia, a solução do problema de campo é feita para cada célula. A acurácia da CFD depende diretamente do refino da malha. Malhas refinadas, ou seja, com maior número de células, geram resultados mais precisos, porém, a um custo computacional elevado. Uma maneira de reduzir o custo computacional sem afetar a acurácia é utilizar malhas não uniformes, refinadas nas regiões de interesse e esparsas em regiões periféricas. Para este fim, malhas adaptativas também podem ser utilizadas, especialmente em problemas com contornos móveis.

Todas as técnicas de CFD consistem na discretização do domínio e das equações diferenciais parciais que regem o fenômeno de transporte em questão. Neste método, estas equações são aproximadas por um sistema de equações algébricas para um conjunto de pontos discretos no espaço e no tempo. Existem diversos métodos que fornecem essa aproximação, contudo, os métodos mais utilizados são: os métodos das diferenças finitas, dos volumes finitos e dos elementos finitos.

Na Engenharia Química, o método mais utilizado é o Método dos Volumes Finitos (FVM, *Finite Volume Method*). Este método consiste na aproximação numérica da equação diferencial parcial a partir da sua integração em um volume de controle elementar. É esta a etapa que distingue o FVM de todas as outras técnicas CFD.

A discretização espacial é feita através da integração de todos os termos da equação no espaço para cada volume de controle do domínio, gerando um conjunto de equações discretizadas em diversos pontos da malha. Os códigos CFD possuem métodos de discretização convenientes para cada tipo de fenômeno: convecção, difusão

e processos transientes. Após a devida discretização, segue-se então com a solução do sistema algébrico resultante através de métodos iterativos.

Após a resolução do problema de campo, os resultados são visualizados e avaliados por meio de uma ferramenta de pós-processamento. Atualmente existem diversas ferramentas no mercado para este fim, de código aberto e comerciais. Dentre estas, pode-se citar o **Enight** (COMPUTATIONAL ENGINEERING INTERNATIONAL, 2011), o **Tecplot** (TECPLOT, 2013) e o **Paraview** (KITWARE *et al.*, 2012). Estas ferramentas permitem a visualização da malha e da geometria, a criação de figuras em 2-D e 3-D, a geração de gráficos vetoriais, o rastreamento de partículas. Algumas delas permitem ainda a geração de vídeos que representam o caso estudado.

Existem diversos *softwares* comerciais para a aplicação da CFD. Dentre os quais, pode-se citar o **FLUENT** (ANSYS, 2009b), o **CFX** (ANSYS, 2009a) e o **PHOENICS** (CHAM, 2011). Os *softwares* comerciais são sem dúvidas os mais utilizados e também o que mais recebem investimentos, possuindo códigos bastante completos e desenvolvidos. Estes pacotes também oferecem boa documentação. Contudo, a documentação acerca do modo como os modelos físicos foram implementados e os códigos fontes não são disponibilizados aos usuários. Esta atitude, utilizada para proteger os códigos, podem, por vezes, atrapalhar o desenvolvedor, não dando a real noção da verdadeira capacidade do código. Já os *softwares* livres, além de serem distribuídos gratuitamente, permitem livre acesso ao seu código fonte e aos modelos implementados, permitindo assim a modificação destes e a incorporação de novos modelos, de acordo com as necessidades do desenvolvedor (SILVA, 2008).

Há no mercado, diversos *softwares* livres voltados para a resolução de problemas em Fluidodinâmica Computacional. Todavia, neste trabalho, será utilizado o OpenFOAM[®].

2.2.1 OpenFOAM[®]

O OpenFOAM[®] consiste em um conjunto de bibliotecas em C++ desenvolvido para o tratamento de problemas que envolvem campos tensoriais, tendo por fim, sua aplicação na Fluidodinâmica Computacional. Este está organizado e dividido em três módulos: os *solvers*, os utilitários e as bibliotecas. Os utilitários encarregam-se do pré e pós-processamento. Os primeiros consistem nos códigos utilizados na resolução de problemas de campo. Finalmente, as bibliotecas funcionam como suporte aos *solvers* e utilitários, como por exemplo, fornecendo modelos físicos.

Criado em 1993, sob o nome de FOAM (*Field Operation and Manipulation*), por Henry Weller e Hrvoje Jasak, então estudantes do *Imperial College*, o OpenFOAM[®] teve seu código aberto em 2004, quando tornou-se público através da GLP (*Gnu Pu-*

blic License). Nesta ocasião, o *software* adotou o nome atual e conquistou números cada vez maiores de usuários, principalmente, os do meio acadêmico.

No referido momento, o pacote já possuía uma grande quantidade de *solvers* padrões que permitiam a resolução de diversos problemas gerais de engenharia, como por exemplo escoamento compressível e incompressível, escoamento laminar e turbulento, escoamentos multifásicos e outros. Porém, a partir daí, o desenvolvimento de *solvers* específicos para diversos problemas de interesse da comunidade acadêmica tornou-se possível.

Dentre as muitas características do OpenFOAM[®] que despertaram tamanho interesse da comunidade acadêmica e que o tornam um *software* de grande importância na área de Fluidodinâmica Computacional, está o fato do mesmo ter sido programado em C++. Esta linguagem de programação por ser orientada a objeto permite a criação de novos códigos de forma simples visto que possui propriedades como abstração e encapsulamento de dados, herança, polimorfismo, que permitem a expansão do *software* de forma simplificada.

Outra grande característica é o fato de ser um *software* de código aberto. Isto, evita gastos com licenças, reduzindo os custos necessários no desenvolvimento de projetos. Contudo, a principal vantagem obtida desta característica é o total acesso ao código fonte do *software*. Esta liberdade de acesso permite não só a verificação do código pelo usuário como também sua expansão e manipulação. Além, disto, permite que o usuário tenha acesso aos métodos numéricos implementados, o que faz com que se conheça os verdadeiros limites do código.

O OpenFOAM[®] é um pacote bastante completo no sentido de permitir a simulação de sistemas complexos utilizando computação em paralelo, permite a utilização de malhas estruturadas e não-estruturadas, assim como permite a importação das mesmas de *softwares* livres e comerciais. Além de possuir uma grande variedade de esquemas de interpolação e bons *solvers* para resolução de sistemas lineares de equações.

O OpenFOAM[®] foi escrito de forma a correlacionar a linguagem matemática à linguagem da programação computacional. Desta forma, as equações diferenciais são representadas por uma estrutura de código que se assemelha à linguagem matemática. A Tabela 2.1 mostra como alguns dos operadores diferenciais são escritos no OpenFOAM[®]. Já o Código 2.1 apresenta a equação do transporte de um escalar genérico T , descrita a seguir, no OpenFOAM[®].

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{U}T) - \nabla \cdot (D_T \nabla T) = 0 \quad (2.18)$$

Tabela 2.1: Alguns operadores diferenciais no OpenFOAM®

Operação	Expressão	Estrutura de Código
Derivada temporal	$\frac{\partial \bullet}{\partial t}$	ddt
Gradient	$\nabla \bullet$	grad
Divergente	$\nabla \cdot \bullet$	div
Laplaciano	$\nabla^2 \bullet$	laplacian

Código 2.1: Trecho de código mostrando a implementação da Equação 2.18

```

1 solve
  (
3     fvm::ddt(T)
    + fvm::div(phi, T)
5     - fvm::laplacian(DT, T)
  );

```

Convém notar que a variável ϕ (**phi**) presente no Código 2.1, corresponde à velocidade interpolada para as faces do volume de controle, ou seja, ao fluxo volumétrico, conforme mostrado na equação abaixo:

$$\phi = \oint_A \mathbf{U} \cdot \mathbf{n} dA \quad (2.19)$$

As variáveis também são definidas de modo a se aproximarem o máximo possível da linguagem matemática. Da mesma forma que as equações diferenciais, as *classes* e os *templates*, que permitem que conceitos físicos, unidades, métodos de discretização e variáveis de campo sejam escritas em linguagem computacional similar à notação matemática. Por exemplo, pressão e temperatura, que são variáveis de campo do tipo escalar alocadas no centro do volume de controle, são definidas pelo OpenFOAM® como `volScalarField`, já a velocidade é definida como `volVectorField`, classe utilizada para alocar variáveis de campo vetoriais.

Assim como diversos outros pacotes CFD, o OpenFOAM® utiliza o método dos volumes finitos para discretização das equações diferenciais. Para realizar tal tarefa, o *software* possui duas bibliotecas: a `FVM.H` e a `FVC.H`. A primeira corresponde à classe *finiteVolumeMethod* e é encarregada de realizar operações implícitas de discretização. Os resultados obtidos pelo uso desta biblioteca são armazenados em um objeto do tipo `fvMatrix<Type>`. Desta forma, os termos discretizados por esta biblioteca pertencem à matriz que será resolvida durante o método dos volumes finitos.

Em contrapartida, ao ser tratado pela classe *finiteVolumeCalculus* (`FVC`), os termos da equação diferencial são tratados explicitamente. Os termos tratados por esta classe não são armazenados em uma matriz, mas sim, em um campo geométrico.

Esta classe é útil no tratamento de termos fonte e termos que podem diminuir ou aumentar a diagonalidade da matriz de a ser resolvida pelo Método dos Volumes Finitos.

Para a obtenção de maiores informações acerca do OpenFOAM® é recomendada a leitura do *User's Guide & Programmer's Guide*, que constituem a documentação básica do mesmo.

2.3 Trabalhos envolvendo resolução do transporte de massa multicomponente

2.3.1 Trabalhos oriundos do modelo proposto por Kerkhof e Geboers

SALCEDO-DÍAZ *et al.* (2008), resolveram o problema clássico do tubo de Stefan utilizando o modelo proposto por KERKHOF e GEBOERS (2005b). Para tal, foi utilizado o *software* **FEMLAB**®, pacote comercial (Comsol) capaz de resolver equações diferenciais parciais. O problema consiste na evaporação de água através de uma camada estagnante de nitrogênio e na abordagem clássica, resulta em um perfil ascendente e uniforme de vapor d'água. Foi utilizada uma geometria 2-D que representa, a porção do tubo em que ocorre a difusão em meio gasoso.

No trabalho, foram analisados dois tubos, um com $0,5 \mu m$ e outro com $50 \mu m$. Além disto, os autores avaliaram os perfis de composição e velocidade para ambas as geometrias, em diversos cortes. Os perfis de velocidade obtidos mostram a aceleração do vapor d'água ao longo do tubo causada pela recirculação do nitrogênio no interior do tubo. Tais resultados reafirmam a importância da consideração do tensor de tensão de cisalhamento ponderado nas viscosidades parciais dos componentes e do uso de condições de contorno de deslizamento de Maxwell, principalmente em poros muito estreitos, quando o movimento das espécies tentem a depender apenas de suas próprias propriedades.

Com base no desenvolvimento apresentado por KERKHOF e GEBOERS (2005b), BHATIA e NICHOLSON (2008) propuseram um modelo voltado para o transporte de massa em nanoporos. Uma abordagem baseada no centro de massa do componente ao invés do centro de massa da mistura como o todo é utilizada, o que torna o modelo próprio para misturas com perfis de densidade não uniforme. Além disto, a troca de *momentum* entre a parede e o fluido é levada em consideração.

Outro modelo recentemente desenvolvido é o proposto por PANT *et al.* (2011), que combinou a teoria proposta por KERKHOF e GEBOERS (2005b) com as modificações propostas por CHAKRABORTY e DURST (2007). Este último, verificou a

presença de transporte forético devido aos fortes gradientes de pressão e temperatura presentes em escala nanométrica. Assim, PANT *et al.* (2011) criou uma formulação voltada para as escalas micro e nanométricas que considera além do transporte forético, os efeitos de atrito entre espécies e paredes.

2.3.2 Trabalhos envolvendo transporte de massa no OpenFOAM®

O OpenFOAM® tem se mostrado amplamente capaz de resolver diversos tipos de problemas de campo. No tocante ao transporte de massa multicomponente, devido a facilidade de manipulação dos seus códigos para a criação de novos, capazes de resolver novos problemas, alguns trabalhos são encontrados na literatura utilizando o *software* para fins bastante aplicados.

Exemplo disto é a modelagem da transferência de massa em células combustíveis de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel-Cells*). Um novo modelo para transporte de massa multicomponente baseado no *Dust Gas Model* para SOFC bem como o algoritmo de solução numérica foi apresentado por GARCÍA-CAMPRUBÍ *et al.* (2010) e implementado em OpenFOAM®.

O mesmo *software* foi utilizado por NOVARESIO *et al.* (2012) no desenvolvimento de um conjunto de bibliotecas também voltado para a resolução de problemas de transferência de massa em SOFC, porém, desta vez, foram contemplados diversos modelos, dentre estes, pode-se citar a abordagem Fickiana, de Maxwell-Stefan e o *Dust Gas Model*. Além disto, o trabalho prevê a aplicação dos códigos tanto em escoamentos em meios porosos, quanto em domínios livres de porosidade, bem como para fluidos em diversos estados de agregação.

O OpenFOAM® foi utilizado por BANNARI *et al.* (2011) na otimização de biorreator do tipo *airlift* através do estudo da dispersão ar-líquido. A distribuição do tamanho das bolhas no tempo e no espaço foi descrita utilizando a técnica de balanço populacional enquanto o movimento do impelidor foi aproximado como sendo um MRF (*Multiple Rotating Frame*). Para o cálculo da transferência de massa neste problema, foi utilizado o modelo da penetração de HIGBIE (1935).

A avaliação da transferência de massa através de interfaces também é apresentada por MARSCHALL *et al.* (2012). Desta vez, a transferência de espécies através da interface de uma bolha em ascensão foi ricamente estudada a fim de determinar a estabilidade do método de transferências de espécies contínuas em situações tanto de grandes gradientes de concentração como em situações em que ocorre salto de concentração na interface devido às diferenças de solubilidade das espécies.

Outro trabalho, foi o realizado por JATOBA (2010), que utilizou o OpenFOAM® na simulação do escoamento de misturas contínuas usando quadratura adaptativa,

com o intuito de reduzir o número de pseudo-componentes necessários na representação fidedigna deste tipo de mistura e obteve sucesso.

Como observado nos exemplos acima, o OpenFOAM[®] é capaz de lidar com problemas de alta complexidade, sendo possível assim, a implementação do modelo proposto por KERKHOF e GEBOERS (2005b) neste *software*.

Capítulo 3

Metodologia

O presente capítulo apresenta o problema físico utilizado como caso teste durante o estudo dos modelos de transporte de massa multicomponente, a modelagem matemática requerida na implementação dos modelos de Maxwell-Stefan e de Kerkhof-Geboers e os detalhes da implementação propriamente dita destes modelos no OpenFOAM®. Detalhes sobre a escolha da geometria utilizada e a modelagem e implementação das condições de contorno requeridas também são contempladas neste capítulo.

3.1 Problema Físico

Por se tratar de um estudo inicial, optou-se por utilizar como problema físico um experimento bastante estudado na literatura. Assim, o experimento conduzido por DUNCAN e TOOR (1962) *apud* TAYLOR e KRISHNA (1993) foi eleito. Este experimento consiste na contra difusão ternária de gases, através de um capilar que conecta dois bulbos.

O aparato experimental utilizado é composto por dois bulbos de vidro, com $77,99 \text{ cm}^3$ e $78,63 \text{ cm}^3$, respectivamente, interligados por um capilar de $85,9 \text{ mm}$ de comprimento e $2,08 \text{ mm}$ de diâmetro, conforme esquematizado na Figura 3.1. O conteúdo dos bulbos encontra-se inicialmente separados por uma válvula. Além disto, admite-se que a composição nos bulbos é uniforme e que o volume do capilar é desprezível frente ao volume dos bulbos.

O experimento é conduzido a $32,5 \text{ °C}$ e $101,3 \text{ kPa}$. Os gases estudados são nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio (H_2). Neste trabalho, considera-se o experimento em que as composições iniciais em cada bulbo são as mostradas na Tabela 3.1.

No instante em que a válvula é aberta, o processo difusivo se inicia. Dada as condições apresentadas, é importante notar que o experimento é isotérmico. Uma vez que não há trocas de massa entre o sistema e a periferia, a massa de gás no

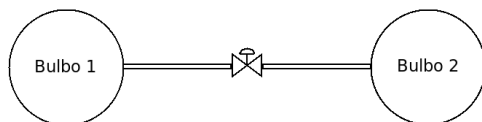


Figura 3.1: Esquema do aparato experimental utilizado por DUNCAN e TOOR (1962).

Tabela 3.1: Composições iniciais do experimento de DUNCAN e TOOR (1962).

	Espécie	Bulbo 1	Bulbo 2
ambiente figura	H_2	0	0,50121
	N_2	0,50086	0,49879
	CO_2	0,49914	0

interior do aparato é constante e o experimento foi montado de forma a não existir gradiente de pressão total. Desta forma, o problema em questão é isobárico. Além disso, dado que a pressão do sistema é de $101,3 \text{ kPa}$, o sistema pode ser tratado como constituído por gases ideais.

No decorrer do experimento, observa-se que tanto o H_2 quanto o CO_2 apresentam o comportamento esperado pela lei de Fick: as espécies difundem do bulbo em que sua concentração é maior para o bulbo que contém menor concentração.

Embora a composição de N_2 seja praticamente a mesma em ambos os bulbos, o que implica em ausência de gradiente de composição, e conseqüentemente, de força motriz, a espécie difunde de um bulbo para outro. Este fenômeno é denominado difusão osmótica. O N_2 segue difundindo para o Bulbo 2, gerando um acúmulo desta espécie neste bulbo, o que consiste no fenômeno de difusão reversa, dado que o gradiente de concentração aumenta. Esta prossegue até o momento em que o perfil de composição da espécie atinge um platô. Neste platô, não existe fluxo difusivo de N_2 , apesar de haver força motriz, o que caracteriza a barreira de difusão. A partir deste ponto, a difusão segue de acordo com o previsto por Fick.

A Figura 3.2 ilustra o processo difusivo explicitado acima, sendo este o comportamento que pretende-se reproduzir neste estudo.

3.2 Modelagem Matemática

A modelagem matemática empregada neste estudo resulta das simplificações admitidas no problema físico acima exposto. Sendo assim, para ambos os modelos estudados de transporte de massa multicomponente, o equacionamento considera: sistema isotérmico e isobárico; sistema fechado; aproximação por gás ideal; ausência de forças externas.

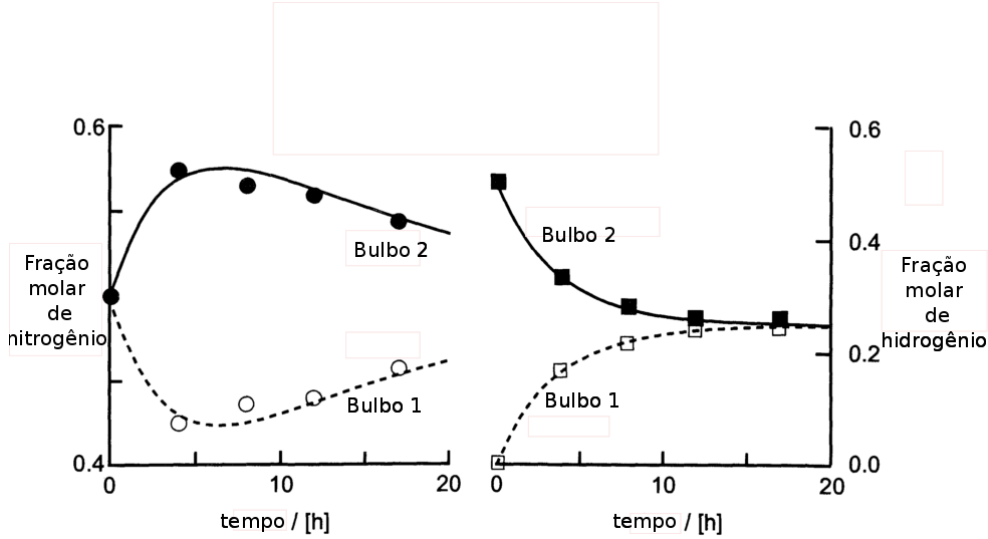


Figura 3.2: Perfis de composição obtidos por DUNCAN e TOOR (1962). Figura extraída de TAYLOR e KRISHNA (1993).

Esta seção apresenta o equacionamento utilizado durante o estudo.

3.2.1 Abordagem de Maxwell-Stefan

Dado que o problema físico em questão é o estudo transiente da contradifusão ternária estudada por TAYLOR e KRISHNA (1993), as equações de conservação das espécies foram utilizadas para garantir a evolução temporal, de acordo com a equação mostrada abaixo:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_i = 0 \quad (3.1)$$

A Equação 3.1 pode ser escrita de forma a explicitar o termo fonte, com o divergente dos fluxos difusivos do lado direito da equação, como segue:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{N}_i \quad (3.2)$$

Para que as Equações 3.2 possam ser resolvidas, o termo fonte deve ser previamente calculado. Este é obtido através da resolução do sistema de equações de Maxwell-Stefan, representados pelas equações a seguir:

$$\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i \mathbf{N}_j - x_j \mathbf{N}_i}{c_t \mathcal{D}_{ij}} \quad (3.3)$$

A força motriz generalizada (\mathbf{d}_i), para as hipóteses simplificadoras deste problema, consiste no gradiente de fração molar dos componentes (∇x_i). Além disto, o fluxo molar total é constituído por uma parcela advectiva e outra difusiva como a equação abaixo mostra:

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{J}_i + c_i \mathbf{v} = c_i \mathbf{u}_i \quad (3.4)$$

Com as hipóteses acima e a Equação 3.4, as Equações 3.2 e 3.3 podem ser reescritas da forma que segue:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (x_i \mathbf{u}_i) \quad (3.5)$$

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j \mathbf{u}_j - x_j x_i \mathbf{u}_i}{\mathfrak{D}_{ij}} \quad (3.6)$$

Desenvolvendo a Equação 3.6:

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j \mathbf{u}_j}{\mathfrak{D}_{ij}} - \sum_{j=1}^n \frac{x_j x_i \mathbf{u}_i}{\mathfrak{D}_{ij}} \quad (3.7)$$

$$\nabla x_i = x_i \sum_{j=1}^n \frac{x_j \mathbf{u}_j}{\mathfrak{D}_{ij}} - x_i \mathbf{u}_i \sum_{j=1}^n \frac{x_j}{\mathfrak{D}_{ij}} \quad (3.8)$$

Assim, o sistema de equações de Maxwell-Stefan pode ser escrito como na Equação 3.8. Uma vez que a soma dos gradientes dos componentes (∇x_i) é zero, apenas $n - 1$ equações deste sistema são linearmente independentes, tornando necessária uma equação para o fechamento. Sendo assim, o somatório dos fluxos totais é utilizado como n -ésima equação.

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{N}_i = \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{u}_i = c_t \mathbf{u} = \mathbf{N}_t \quad (3.9)$$

Visto que o processo é puramente difusivo, e de contradifusão ternária, \mathbf{u} é nulo e a concentração total do sistema é constante, a Equação 3.9 se reduz a:

$$\sum_{i=1}^n x_i \mathbf{u}_i = 0 \quad (3.10)$$

As Equações 3.8 e 3.10, formam então o sistema de equações de Maxwell-Stefan, elaborado para i componentes. O mesmo é esquematizado com o produto matricial a seguir:

$$\mathbf{B} \mathbf{u} = \mathbf{b} \quad (3.11)$$

Na Equação 3.11, \mathbf{B} é a matriz com os coeficientes das equações de Maxwell-Stefan e \mathbf{b} é o vetor formado pelos termos independentes. Considerando um sistema ternário, conforme o caso teste, a matriz e vetores são descritos como segue:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} -(x_1) \sum_{j=1}^3 \left(\frac{x_j}{\mathfrak{D}_{ij}} \right) & \left(\frac{x_1 x_2}{\mathfrak{D}_{12}} \right) & \left(\frac{x_1 x_3}{\mathfrak{D}_{13}} \right) \\ \left(\frac{x_1 x_2}{\mathfrak{D}_{21}} \right) & -(x_2) \sum_{j=1}^3 \left(\frac{x_j}{\mathfrak{D}_{ij}} \right) & \left(\frac{x_2 x_3}{\mathfrak{D}_{23}} \right) \\ (x_1) & (x_2) & (x_3) \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

$$\mathbf{u} = \left[(u_1) \quad (u_2) \quad (u_3) \right]^T \quad (3.13)$$

$$\mathbf{b} = \left[(\nabla x_1) \quad (\nabla x_2) \quad 0 \right]^T \quad (3.14)$$

A resolução do sistema de equações de Maxwell-Stefan representado pela Equação 3.11, gera um campo de velocidades que deve ser introduzido na Equação 3.5 a fim de promover a evolução temporal do problema.

3.2.2 Teoria Generalizada de Kerkhof e Geboers

As hipóteses simplificadores geradas pelo problema físico escolhido permitem que a Equação 2.12, referente ao balanço de quantidade de movimento de cada espécie, seja escrita a forma que segue:

$$\rho_i \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} + \rho_i [\mathbf{v}_i \cdot \nabla \mathbf{v}_i] = 2\nabla \cdot (\eta_i \mathbf{S}_i) - \nabla p_i + p \left[\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathfrak{D}_{ij}} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \right] \quad (3.15)$$

O lado direito da Equação 3.15, corresponde à derivada substantiva da velocidade. Esta, após algumas manipulações matemáticas pode ser escrita como:

$$\frac{\partial(\rho_i \mathbf{v}_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i) = 2\nabla \cdot (\eta_i \mathbf{S}_i) - \nabla p_i + p \left[\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathfrak{D}_{ij}} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \right] \quad (3.16)$$

Reescrevendo a Equação 3.16 em base molar, tem-se:

$$\frac{\partial(c_i M_i \mathbf{v}_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i M_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i) = 2\nabla \cdot (\eta_i \mathbf{S}_i) - \nabla p_i + p \left[\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathfrak{D}_{ij}} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \right] \quad (3.17)$$

Dado que para gases ideais, a pressão pode ser escrita como $p = \frac{c_t}{RT}$, $p_i = p x_i$ e que pressão total, concentração total e temperatura são mantidas constantes, pode-se escrever:

$$c_t M_i \frac{\partial(x_i \mathbf{v}_i)}{\partial t} + c_t M_i \nabla \cdot (x_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i) = 2 \nabla \cdot (\eta_i \mathbf{S}_i) - \frac{c_t}{RT} \nabla x_i + \frac{c_t}{RT} \left[\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathbb{D}_{ij}} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \right] \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial(x_i \mathbf{v}_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (x_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i) = \frac{2}{c_t M_i} \nabla \cdot (\eta_i \mathbf{S}_i) - \frac{1}{M_i RT} \nabla x_i + \frac{1}{M_i RT} \left[\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathbb{D}_{ij}} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \right] \quad (3.19)$$

Abrindo o termo de tensão de cisalhamento, conforme a Equação 2.13, e separando os termos fonte, tem-se, finalmente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(x_i \mathbf{v}_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (x_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i) - \frac{1}{c_t M_i} \nabla \cdot (\eta_i \nabla \mathbf{v}_i) - \frac{1}{c_t M_i} \nabla \cdot (\eta_i \nabla^T \mathbf{v}_i) - \frac{2}{3 c_t M_i} \nabla \cdot (\eta_i \nabla \cdot \mathbf{v}_i \mathbf{I}) = \\ - \frac{1}{M_i RT} \nabla x_i + \frac{1}{M_i RT} \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathbb{D}_{ij}} \mathbf{v}_j - \frac{1}{M_i RT} \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathbb{D}_{ij}} \mathbf{v}_i \end{aligned} \quad (3.20)$$

Para a obtenção dos perfis de velocidade e composição das espécies envolvidas no problema físico em questão, as Equações 3.20 devem ser resolvidas de forma acoplada às Equações 3.5. Estas últimas garantem a evolução temporal da composição das espécies.

3.2.3 Cálculo das propriedades físicas

3.2.3.1 Abordagem de Maxwell-Stefan

Para o cálculo do transporte de massa multicomponente utilizando a abordagem de Maxwell-Stefan, foi necessário calcular o coeficiente de difusão para os gases envolvidos no problema físico. Para tal, foi utilizada a correlação de FULLER *et al.* (1966), uma vez que esta é a correlação gera o menor erro médio (POLING *et al.*, 2004). A correlação é mostrada na equação a seguir:

$$\mathbb{D}_{ij} = \frac{0,00143 T^{1,75}}{p M_{ij}^{\frac{1}{2}} \left[(\sum_v)_i^{\frac{1}{3}} + (\sum_v)_j^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (3.21)$$

Na equação acima, \sum_v corresponde ao somatório dos volumes difusivos de cada átomo que compõe a molécula da espécie e M_{ij} é dado por $2 \left[\left(\frac{1}{M_i} \right) + \left(\frac{1}{M_j} \right) \right]^{-1}$, com M igual a massa molar.

3.2.3.2 Teoria Generalizada de Kerkhof-Geboers

O modelo proposto por KERKHOF e GEBOERS (2005b) faz uso das viscosidades parciais dos componentes, bem como de seus coeficientes de difusão. Como este modelo foi desenvolvido em nível molecular, ambas as propriedades físicas são calculadas a partir de integrais de colisão, dadas pela expressão a seguir (HIRSCHFELDER *et al.* (1964)).

$$\Omega^{(l,s)} = \Omega^{*(l,s)} \Omega_{rs}^{(l,s)} \quad (3.22)$$

De acordo com a Equação 3.22, as integrais de colisão são calculadas a partir de um termo adimensional ($\Omega^{*(l,s)}$) e um termo calculado para a esfera rígida ($\Omega_{rs}^{(l,s)}$). O primeiro termo é obtido diretamente através da expressão a seguir.

$$\Omega^* = a(T^*)^{-b} + c \exp(-dT^*) \quad (3.23)$$

As constantes necessárias ao ajuste da Equação 3.23 foram calculadas por KERKHOF e GEBOERS (2005b) a partir dos dados disponíveis em HIRSCHFELDER *et al.* (1964) e encontram-se no Apêndice A deste trabalho. Na equação acima, T^* é a temperatura adimensional definida como:

$$T^* = \frac{Tk}{\epsilon} \quad (3.24)$$

Já o termo relativo à integral de colisão da esfera rígida é dado pela expressão a seguir.

$$\Omega_{rs}^{(l,s)} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu}} \frac{(s+1)!}{2} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{1 + (-1)^l}{1+l} \right] \pi\sigma^2 \quad (3.25)$$

Os pares de constantes $\frac{k}{\epsilon}$ e σ foram extraídos de POLING *et al.* (2004).

Considerando a interação entre duas espécies, o diâmetro de colisão σ_{ij} é calculado pela média aritmética entre os diâmetros de colisão de cada uma das espécies, enquanto a energia característica ϵ_{ij} é calculada pela média geométrica entre as energias características de cada uma das espécies, como mostrado abaixo:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (3.26)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (3.27)$$

Estas integrais de colisão podem ser calculadas para diversas funções potencial (φ), desde que a função em questão seja parametrizada em termos de σ e ϵ . Conforme mostrado abaixo:

$$\varphi(r) = \epsilon f\left(\frac{r}{\sigma}\right) \quad (3.28)$$

Onde r é a distância entre as moléculas.

Uma vez que o potencial de Lennard-Jonnes é o potencial mais realistas para o cálculo de propriedades de transporte de moléculas apolares (HIRSCHFELDER *et al.*, 1964), este foi o potencial escolhido.

Tendo calculado as integrais de colisão, as viscosidades parciais dos componentes são obtidas através da resolução do sistema algébrico a seguir:

$$[P](\eta) = (r_\eta) \quad (3.29)$$

Onde os elementos da matriz P e do termo independente r_η são obtidos pelas expressões abaixo:

$$P_{ii} = \frac{2}{kT} \left[\frac{4}{5} \Omega_i^{(2,2)} + \sum_{j,j \neq i} \frac{x_j}{x_i} \frac{16}{15} \frac{m_j}{(m_i + m_j)^2} \left(5m_i \Omega_{ij}^{(1,1)} + \frac{3}{2} m_j \Omega_{ij}^{(2,2)} \right) \right] \quad (3.30)$$

$$P_{ij} = -\frac{2}{kT} \left[\frac{16}{15} \frac{m_i m_j}{(m_i + m_j)^2} \left(5m_i \Omega_{ij}^{(1,1)} - \frac{3}{2} m_j \Omega_{ij}^{(2,2)} \right) \right] \quad (3.31)$$

$$r_{\eta,i} = 1 \quad (3.32)$$

Vale ressaltar que a viscosidade da mistura é obtida através da soma das viscosidades parciais.

Por fim, os coeficientes de difusão são obtidos diretamente a partir da primeira aproximação do coeficiente de difusão binária, como segue.

$$\mathbb{D}_{ij} = \frac{3(m_i + m_j)}{16nm_i m_j} \frac{kT}{\Omega_{ij}^{(1,1)}} \quad (3.33)$$

3.3 Implementação no OpenFOAM[®]

A presente seção apresenta os principais aspectos da implementação de ambos os modelos de transporte de massa multicomponente, abrangidos no escopo, em OpenFOAM[®]. Todo o desenvolvimento foi realizado na versão 1.6-ext do *software*.

3.3.1 Abordagem de Maxwell-Stefan

Em linhas gerais, para que o modelo de Maxwell-Stefan seja implementado na forma de código, o seguinte algoritmo precisa ser satisfeito:

1. Leitura dos campos iniciais de composição (x_i);
2. Cálculo dos campos de velocidade dos componentes (\mathbf{v}_i) através da resolução do sistema algébrico formado pelas equações de Maxwell-Stefan;
3. De posse dos campos \mathbf{v}_i , resolução das equações de conservação das espécies para a obtenção de novos campos de x_i .
4. Evolução temporal do problema, que consiste na evolução da concentração das espécies nos bulbos. Retorna para a etapa 1.

O Código 3.1 a seguir, corresponde ao arquivo principal do *solver* para a resolução do transporte de massa multicomponente com o modelo de Maxwell-Stefan. Nele é possível ver o detalhamento das etapas acima expostas.

Código 3.1: Arquivo principal para o modelo de Maxwell-Stefan

```

#include "fvCFD.H"
2 #include "PtrList.H"
#include "simpleMatrix.H"
4 #include "scalarMatrices.H"
#include "RectangularMatrix.H"
6 #include "vector.H"
// * * * * *
8 int main(int argc, char *argv[])
{
10 # include "setRootCase.H"
#include "createTime.H"
12 # include "createMesh.H"
#include "createFields.H"
14 // * * * * *
Info<< "\nCalculating transport\n" << endl;

while (runTime.loop())
18 {
Info<< "Time = " << runTime.timeName() << nl << endl;
20 # include "MS.H"
#include "verificaSoma.H"

forAll(x, compI)
24 {
for (int nonOrth=0; nonOrth<=nNonOrthCorr; nonOrth++)
26 {
Info<< "Solving Transport " << nl << endl;
28 solve
(
30 fvm::ddt(x[compI])
+ fvc::div(u[compI], x[compI])

```

```

32         );
        }
34     }

36     # include "normalizaComp.H"
        # include "correctBulbos.H"
38     # include "normalizaComp.H"

40     runTime.write();
    }

    Info<< "End\n" << endl;
44     return 0;
}

```

O código em questão foi desenvolvido tendo como base o *solver* `scalarTransportFoam`, que resolve a equação de transporte para um escalar genérico. Dado que o problema tratado é multicomponente, o código foi estendido de modo a permitir a resolução de tantas equações de transporte quantos forem o número de componentes do sistema em questão.

Como é possível observar no Código 3.1, a programação inicia-se com a inclusão de algumas bibliotecas. A primeira delas, `fvCFD.H` é a principal biblioteca do OpenFOAM® e é responsável pela permissão de acesso a todas as classes existentes no conjunto de bibliotecas. Em seguida, são incluídas bibliotecas necessárias à extensão do número de componentes (`PtrList.H`) e às operações com matrizes (`simpleMatrix.H`, `scalarMatrices.H` e `rectangularMatrix.H`) e vetores (`vector.H`), requeridas pelo modelo de Maxwell-Stefan.

Após isto, inicia-se a função `main`, que contém o código principal do *solver* propriamente dito. Os primeiros comando da função `main` consistem na inclusão das bibliotecas de controle dos seus argumentos (`setRootCase.H`), e as bibliotecas responsáveis pelo armazenamento dos dados obtidos na simulação e referentes à malha, `createTimes.H` e `createMesh.H`, respectivamente.

A declaração e inicialização das variáveis de campo se dá em seguida, com o arquivo `createFields.H`. Neste arquivo, as variáveis de campo foram declaradas utilizando-se `PtrList<T>`. Este recurso foi utilizado para permitir a resolução de diversos campos similares. O `PtrList<T>` gera uma lista de ponteiros do tipo `T`, sendo `T` uma classe ou um *template*. Assim, para o código em questão, listas de ponteiros para os campos de composição e velocidade dos componentes foram geradas e alocadas sequencialmente na memória, fornecendo fácil acesso, armazenamento e manipulação destes campos. O Código 3.2 mostra a declaração dos campos de composição para N componentes utilizando `PtrList<T>`.

Código 3.2: Declaração de código usando PtrList

```
1 PtrList<volScalarField> x(N);
  forAll(x, i)
3 {
    word especie("x" + Foam::name(i+1));

    x.set
7     (
        i,
9     new volScalarField
        (
11     IOobject
        (
13     especie,
        runTime.timeName(),
15     mesh,
        IOobject::MUST_READ,
17     IOobject::AUTO_WRITE
        ),
19     mesh
        )
21 );
}
```

Dado isto, inicia-se o laço de tempo, no qual, o arquivo **MS.H** é incluído. Este arquivo é mostrado no Código 3.3. Nele, o sistema de equações formado pelas equações de Maxwell-Stefan, representado pela equação 3.11 é montado e resolvido para todas as faces do domínio e do contorno. O método de resolução utilizado na resolução do sistema de equações foi a decomposição LU.

Uma vez que o fluxo é uma grandeza que se conserva na face, o sistema linear formado pelas equações de Maxwell-Stefan deve ser resolvido para cada face do domínio. Sendo assim, todas as grandezas utilizadas no cálculo são interpoladas para as faces, inclusive as velocidades dos componentes, que após esta operação constituem campos escalares, representando o fluxo dos componentes através das faces dos volumes de controle.

Código 3.3: Declaração e resolução da sistema de equações de Maxwell-Stefan

```
forAll(x, compI)
2 {
    dGrad[compI] == fvc::snGrad(x[compI]);
4    xfi[compI] == fvc::interpolate(x[compI]);

6    sumMS[compI] == 0.0;

8    forAll(x, compJ)
```

```

10     {
        if(compI == compJ) continue;

12     k = compJ+N*compI;
        sumMS[compI] == sumMS[compI] + fvc::interpolate(x[compJ]/D[compI
            ][compJ]);
14     intD[k] == fvc::interpolate(x[compI]/x[compI]*D[compI][compJ]);
        }
16 }
    surfaceScalarField uf= fvc::interpolate(U) & mesh.Sf()/mesh.magSf();

    //Resolu o do sistema linear de M-S para cada face do dom nio:
20 forAll(xfi[0], faceI)
    {
22     forAll(x, compI)
        {
24         forAll(x, compJ)
            {
26             if(compI == compJ) //componentes da diagonal
                {
28                 B[compI][compJ] =
                    -xfi[compI][faceI]*sumMS[compI][faceI];
30             }
            else //demais termos
32             {
                k = compJ+N*compI;
34                 B[compI][compJ] =
                    xfi[compI][faceI]*xfi[compJ][faceI]/intD[k][faceI];
36             }
            }
38         B.source()[compI] = dGrad[compI][faceI];
        }

    forAll(x, compI)
42     {
        if(compI == N-1)
44         {
            forAll(x, compJ)
46             {
                B[compI][compJ] = xfi[compJ][faceI];
48             }
            B.source()[compI] = uf[faceI];
50         }
        }
52     resultado = B.LUSolve();

54     forAll(x, compI)

```

```

    {
56     u[compI][faceI] = resultado[compI]*mesh.magSf()[faceI];
    }
58 }
.
60 .
.

```

Feito isto, a condição de fechamento das composições é avaliada em `verificaSoma.H`, arquivo cabeçalho que testa se o somatório das composições de todos os componentes corresponde à unidade.

Tendo obtido os campo de velocidades, segue-se com a resolução das equações de transporte. Neste ponto encontra-se uma grande modificação do *solver* base, visto que a equação de transporte deste último foi alterada a fim de permitir a resolução da Equação 3.5 para cada um dos componentes. Para tal, um laço, com contador para todos os componentes foi inserido no código permitindo a resolução da equação de conservação para cada uma das espécies. Além disto, o código é provido de um laço de correção de não ortogonalidade para os casos em que a malha computacional é formada por volumes cujas faces não são ortogonais às linhas que unem os centros dos volumes adjacentes.

Após a resolução das equações de conservação das espécies, há a normalização das composições. Esta etapa tem por objetivo garantir que o somatório das composições seja igual a unidade, evitando a propagação de erros numéricos.

Em seguida, é feita a correção das composições nas faces do contorno relativas às entradas do capilar. Este cálculo corrige as composições considerando a quantidade de gás presente no interior dos bulbos. Uma vez que esta condição de contorno é comum à ambos os modelos e intrínseca ao caso teste escolhido, seu detalhamento será realizado em uma seção mais a frente no desenvolvimento deste trabalho.

Após a correção da condição de contorno das composições nas entradas do capilar, uma nova normalização das composições é realizada e os campos de velocidades e composições dos espécies são escritos em arquivos de saída, através do comando `runTime.write()`.

Em resumo, o algoritmo utilizado no cálculo do transporte utilizando a abordagem de Maxwell-Stefan, é mostrado na Figura 3.3.

3.3.2 Teoria Generalizada de Kerkhof e Geboers

O modelo proposto por KERKHOF e GEBOERS (2005b) prevê a resolução das equações de balanço de quantidade de movimento de cada componente juntamente com as equações de conservação de cada uma das espécies. Sendo assim, observa-se um acoplamento do tipo concentração velocidade. Para gases, este acoplamento

Leitura e inicialização dos campos

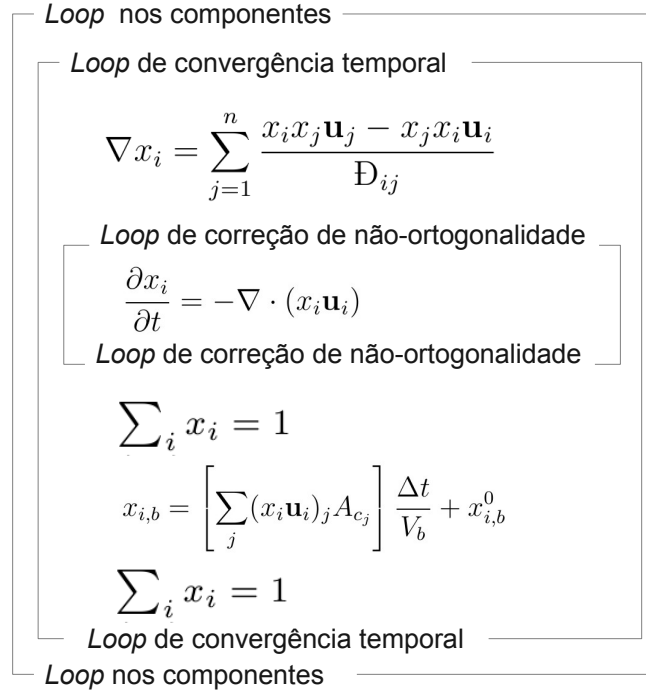


Figura 3.3: Algoritmo para o cálculo do transporte utilizando a abordagem de Maxwell-Stefan.

pode ser escrito como entre pressão parcial do componente e velocidade do componentes. Porém, para o problema físico estudado, dadas as hipóteses simplificadoras admitidas, o acoplamento reduz-se a um acoplamento composição-velocidade para cada um dos componentes.

Usualmente, para substâncias puras, a resolução da equação da continuidade e da conservação de quantidade de movimento, geram um acoplamento pressão-velocidade com apenas uma equação escrita para cada uma destas variáveis. No entanto, por se tratar de um sistema multicomponente, existem tantos campos de composição e de velocidade quantos são os componentes, o que gera um acoplamento diferente do usual.

Dada a multiplicidade de equações, o acoplamento em um sistema multicomponente torna-se parecido com o observado em sistemas multifásicos. No entanto, neste último tipo de sistema, há a resolução de apenas dois tipos de equações de transporte: uma para a fase contínua e outra para a fase dispersa, que engloba todos os componentes presentes na mesma (SILVA, 2008).

Uma vez que o problema físico estudado é um problema transiente, o método de correção pressão-velocidade PISO (*Pressure Implicit with Splitting Operators*) foi tomado como base para a construção do acoplamento composição-velocidade dos componentes. Este algoritmo foi adaptado para que a resolução de múltiplos campos de composição e velocidade fossem resolvidos.

A primeira etapa do algoritmo PISO, proposto por ISSA (1986), é o chamado *momentum predictor*. Nela, a equação de conservação de quantidade de movimento é resolvida, a fim de gerar um campo de velocidades que funcione como uma boa estimativa inicial, a fim de acelerar a convergência do cálculo da velocidade e reduzir o custo computacional. Esta etapa pode ou não ser omitida, dependendo do comportamento do sistema estudado.

Em seguida, dá se início ao laço do PISO propriamente dito, no qual utiliza-se a interpolação de RHIE e CHOW (1983) para a obtenção de uma expressão para a velocidade a partir dos coeficientes da matriz formada pelo sistema de equações. Para tal, o sistema algébrico formado pelas equações de balanço de quantidade de movimento discretizadas deve ser escrito na forma matricial, mostrada a seguir:

$$[a_p] [\mathbf{v}_i] = \left[\sum a_v \mathbf{v}_{i,v} \right] + \mathbf{S}_P \quad (3.34)$$

Na Equação 3.34, a_p são os coeficientes da diagonal principal; $\sum a_v \mathbf{v}_{i,v}$ são os coeficientes das células vizinhas e \mathbf{S}_P é o termo fonte das equações. Em seguida, a Equação (3.34) é dividida por $[a_p]$, e uma expressão para a velocidade é obtida sem a necessidade da resolução do sistema de equações, conforme apresentado abaixo. Nela, o termo $\frac{[\sum a_v \mathbf{v}_{i,v}]}{[a_p]}$ é comumente denominado \mathbf{v}_i^* .

$$[\mathbf{v}_i] = \frac{[\sum a_v \mathbf{v}_{i,v}]}{[a_p]} + \frac{\mathbf{S}_P}{[a_p]} \quad (3.35)$$

A expressão mostrada na Equação 3.35 é então inserida na equação da continuidade, que passa a ser função apenas da densidade, e por consequência, apenas da pressão. Desta forma, a continuidade é facilmente resolvida, gerando um novo campo de pressão, que permite a correção do campo de velocidade inicialmente aproximado pela interpolação de Rhie-Chow. Esta etapa é repetida até que o valor obtido para o campo de velocidade após a correção seja idêntico ao valor do campo de velocidade aproximado inicialmente.

Para o modelo proposto por KERKHOF e GEBOERS (2005b), esta derivação é aplicada à Equação 3.20, a fim de obter a seguinte discretização para as velocidades:

$$\mathbf{v}_i = \frac{[\sum a_v \mathbf{v}_{i,v}]}{[a_p]} - \frac{\nabla p_i}{[a_p]} + \frac{p_i}{[a_p]} \sum_{j=1}^n \frac{x_j}{\mathbb{D}_{ij}} \mathbf{v}_j - \frac{p_i}{[a_p]} \sum_{j=1}^n \frac{x_j}{\mathbb{D}_{ij}} \mathbf{v}_i \quad (3.36)$$

A Equação (3.36) é então substituída nas equações de conservação das espécies (Equação 3.5) de modo a obter a equação a seguir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_i}{\partial t} + \nabla \cdot \left[x_i \frac{[\sum a_v \mathbf{v}_{i,v}]}{[a_p]} \right] - \nabla \cdot \left[x_i \frac{\nabla(p x_i)}{[a_p]} \right] \\ + \nabla \cdot \left[\frac{p x_i^2}{M_i [a_p]} \sum_{j=1}^n \frac{x_j}{\mathbb{D}_{ij}} \mathbf{v}_j \right] - \nabla \cdot \left[\frac{p x_i^2}{M_i [a_p]} \sum_{j=1}^n \frac{x_j}{\mathbb{D}_{ij}} \mathbf{v}_i \right] = 0 \quad (3.37) \end{aligned}$$

Deste modo, são estes dois sistemas de equações (Equação 3.36 e Equação 3.37) que devem ser resolvidos para obter a evolução das velocidades e composições dos componentes pelo modelo de KERKHOF e GEBOERS (2005b).

Em linhas gerais, o procedimento necessário ao desenvolvimento do código para este modelo toma a seguinte forma:

1. Leitura dos campos iniciais;
2. Cálculo das integrais de colisão (Equação 3.22) necessárias ao cálculo das viscosidades parciais e coeficientes de difusão;
3. Cálculo dos coeficientes de difusão (Equação 3.33), que são constantes, dado que o problema é isotérmico e isobárico e consiste em um sistema de gases ideais;
4. Início do laço de temporal:
 - (a) Cálculo das viscosidades parciais (Equação 3.29), que variam no tempo por dependerem dos campos de composição;
 - (b) Declaração das equações de conservação de quantidade de movimento e sua resolução, correspondendo a etapa de *momentum predictor*;
 - (c) Início do laço de convergência do PISO:
 - i. Inicialização dos campos de velocidades \mathbf{v}_i^* (Equação 3.36).
 - ii. Substituição dos campos de \mathbf{v}_i^* aproximados nas equações de conservação das espécies (Equação 3.37);
 - iii. Resolução das equações de conservação;
 - iv. Normalização dos campos de fração molar obtidos;
 - v. Atualização dos campos de velocidade dos componentes.
 - (d) De posse dos novos campos de velocidade, o laço do PISO é repetido até convergência dos campos de velocidade e composição.
5. Dá-se início a um novo passo temporal e toda a sequência de cálculo contida neste laço é repetida.

O Código 3.4 a seguir corresponde ao arquivo principal do *solver* `kerkhofGeboersFoam`, que resolve o transporte de massa multicomponente de acordo com o modelo proposto por KERKHOF e GEBOERS (2005b). A seguir, um maior detalhamento da estrutura do código é apresentado.

Código 3.4: `kerkhofGeboersFoam.C`

```

1 #include "fvCFD.H"
  #include "directionMixedFvPatchField.H"
3 #include "basicRhoThermo.H"
  #include "turbulenceModel.H"
5 #include "bound.H"

7 #include "simpleMatrix.H"
  #include "scalarMatrices.H"
9 #include "RectangularMatrix.H"
  #include "vector.H"
11 #include "symmTensor.H"

13 #include "physicalConstants.H"
  // * * * * *
15 int main(int argc, char *argv[])
  {
17     #include "setRootCase.H"
     #include "createTime.H"
19     #include "createMesh.H"

21     #include "createFields.H"
     #include "initContinuityErrs.H"

     #include "collisionIntegral.H"
25     #include "diffusionCoef.H"

27     #include "acessoPatches.H"
  // * * * * *
29     Info<< "\nStarting time loop\n" << endl;

31     while (runTime.run())
    {
33         #include "partialViscosity.H"
         #include "readTimeControls.H"
35         #include "readPISOControls.H"

37         runTime++;
         Info<< "Time = " << runTime.timeName() << nl << endl;

         // — OUTER LOOP
41     for(int outerCorr = 1; outerCorr <= nOuterCorr; outerCorr++)

```

```

43     {
        #include "gleitmodulus.H"

45         // — Ui LOOP
        for (int Ucorr = 1; Ucorr <= nUiCorr; Ucorr++)
47         {
            #include "UEqns.H"
49         }

51         // — PISO LOOP
        Info<<"***** PISO LOOP"<<endl;
53         for(int corr = 1; corr <= nCorr; corr++)
        {
55             //— Xi LOOP
            for (int Xcorr = 1; Xcorr <= nXiCorr; Xcorr++)
57             {
                #include "updateCoef.H"
59                 #include "xiEqns.H"
                #include "normalizaComp.H"
61             }
            #include "UiCorrection.H"
63         }
        }

        #include "correctBoundaryBulbos.H"
67         runTime.write();

69         Info<< "ExecutionTime = " << runTime.elapsedCpuTime() << " s"
            << " ClockTime = " << runTime.elapsedClockTime() << " s"
71         << nl << endl;

73     }
    Info<< "End\n" << endl;

    return 0;
77 }

```

Assim como no código referente a implementação do modelo de Maxwell-Stefan (Código 3.1), as primeiras linhas constam de bibliotecas necessárias ao acesso de classes no OpenFOAM® e ao cálculo de algumas operações. No interior da função **main**, tem-se início ao desenvolvimento do solver propriamente dito.

Além das bibliotecas **setRootCase.H**, **createTime.H** e **createFields.H** já explicadas anteriormente, há a necessidade da inclusão da biblioteca **initContinuitErrs.H**, que é responsável pelo cálculo dos erros de continuidade.

As integrais de colisão são então calculadas na biblioteca **collisionIntegral.H**,

a partir da Equação 3.22. De posse das integrais de colisão, as difusividades dos componentes são calculadas na biblioteca `diffusionCoef.H` segundo a primeira aproximação dos coeficientes de difusão dada pela Equação 3.33. A biblioteca `acessoPatches.H`, identifica as faces do contorno que precisam ter seu valor corrigido pelas condições de contorno de conservação de massa dos bulbos e de deslizamento de Maxwell.

Dá-se então o início do laço temporal, o qual tem por primeira etapa o cálculo das viscosidades parciais na biblioteca `partialViscosity.H`. Os campos destas propriedades são calculados através da resolução do sistema de equações algébricas representado pela Equação 3.29. Os controles de tempo são então lidos na biblioteca `readTimeControls.H`, enquanto a biblioteca `readPISOControls.H` é responsável pela leitura dos controles das iterações necessárias ao algoritmo PISO.

Um laço de convergência externa (*outer loop*) é necessário para garantir a convergência de todas as equações. Além deste laço, um laço específico para as equações de velocidade (*Ui loop*) é necessário para a convergência dessas equações e outro laço é necessário para a convergência das equações de conservação das espécies (*Xi loop*), além do tradicional laço de convergência do PISO (*PISO loop*). A disposição destes laços de convergência pode ser observada no Código 3.4 mostrado acima. A presença dos laços extras de convergência é necessária visto que existem de dois conjuntos de sistemas de equações a serem resolvidos, dada a característica multicomponente do *solver*.

Na primeira etapa do laço externo, tem-se o cálculo da condição de deslizamento de Maxwell, que será abordada posteriormente, juntamente com as condições de contorno de conservação de massa nos bulbos. Em seguida, há a definição das equações de conservação de quantidade de movimento e sua resolução, conforme mostrado no trecho de código a seguir.

Código 3.5: Trecho do código contido na biblioteca `UEqns.H`

```

forall (UEqn, compI)
2 {
  .
4 .
  .

UEqn[compI] =
8 (
  fvm::ddt((Ct*x[compI]), u[compI])
10 + Ct*fvm::div(phiI[compI], u[compI], schemeU)
  - fvm::laplacian((eta[compI]/M[compI]), u[compI])
12 - fvc::div(gradUT)
  + fvc::grad(divU)
14 + fvm::Sp((p*x[compI]/M[compI]*scalarSum[compI]), u[compI])

```

```

);

solve
18  (
    UEqn[compI]
20  ==
    -fvc::grad(p*x[compI]/M[compI])
22  +p*x[compI]/M[compI]*soma2[compI]
    );
24  u[compI].relax();

26  .
    .
28  .
}

```

O Código 3.5 destaca que as equações de quantidade de movimento são declaradas para todos os componentes através do comando `forAll(UEqn, compI)`. Além disto é possível observar a implementação da Equação 3.20, no código, nomeadas como `UEqn[compI]`. Na declaração observa-se a utilização da forma implícita do método dos volumes finitos (`fvm::`), no cálculo do termo temporal, no cálculo do laplaciano oriundo do gradiente de velocidade do tensor tensão cisalhante, assim como na parte passível de discretização do termo fonte (`Sp`). Os demais termos referentes ao tensor tensão cisalhante, foram tratados de forma explícita (`fvc::`).

O objeto `soma2` presente na linha 22 do Código 3.5 refere-se a parte do termo de Maxwell-Stefan relativo ao somatório em j : $\sum_j \frac{x_j \mathbf{V}_j}{D_{ij}}$. O somatório em i , no código acima é dado por `scalarSum`, que corresponde a $\sum_j \frac{x_j}{D_{ij}}$. Este último termo é discretizado normalmente junto com os demais termos da equação `u[compI]` por estar relacionado à velocidade do componente i , ao contrário da `soma2`, que é tratado como termo independente por estar relacionado à velocidade do componente j .

Após a definição das equações de quantidade de movimento, as mesmas são resolvidas através do comando `solve()`. O termo fonte, nesta solução, é tratado de forma explícita. Além disso, é previsto o uso de relaxamento para a velocidades dos componentes (`u[compI]`).

Código 3.6: Trecho de código atualização dos coeficientes necessários aos termos de somatório de Maxwell-Stefan

```

forAll(x, compI)
2  {
    .
4  .
    .

```

```

    volVectorField sumMS
8   (
    IObject
10   (
        "nameSMS",
12     runtime.timeName(),
        mesh,
14     IObject::NO_READ,
        IObject::NO_WRITE
16   ),
    mesh,
18   dimensionedVector("sum", dimensionSet(0,-1,0,0,0,0,0), vector
        ::zero)
    );

//Monta os termos de somatorio de MS. Tanto o que vai pra
    discretiza o, quanto o termo fonte!!!!
22  forAll(x, compJ)
    {
24     if(compI == compJ) continue;

26     k = compJ + N*compI;

28     sumMS == sumMS + (x[compJ]/DD[k])*(u[compI] - u[compJ]);
    }

    msTerm[compI] == p*sumMS*x[compI]/M[compI];
32 }

```

O laço de convergência do PISO tem início, seguido do laço de convergência de composição. Neste ponto, os coeficientes necessários à implementação das equações de conservação são atualizados em `updateCoef.H`, conforme mostrado no Código 3.6 acima. Como se pode observar, os coeficientes consistem nos somatórios dos termos de Maxwell-Stefan.

Segue-se então o arquivo `xiEqns.H`, no qual a principal etapa do algoritmo PISO é realizada. É nesta biblioteca que a interpolação de Rhie-Chow é aplicada às equações de velocidade dos componentes (Equação 3.20), obtendo-se as aproximações para as velocidades dadas pela Equação 3.36 e conseqüentemente, as equações para a conservação das espécies (Equação 3.37). Estas últimas são as equações que é de fato a equação resolvida no arquivo `xiEqns.H`.

Código 3.7: Arquivo xiEqns.H

```

1  word schemeX("div(phi,x)");

3  forAll(xiEqn, compI)

```

```

{
5  volScalarField rUA = 1.0/UEqn[compI].A();

7      u[compI] = rUA*UEqn[compI].H();

9      phi[compI] =
        ( fvc::interpolate(u[compI]) & mesh.Sf() )
11     -( fvc::interpolate(rUA*msTerm[compI]) & mesh.Sf() )
        + (linearInterpolate(Ct)*fvc::ddtPhiCorr(rUA,u[compI],phi[compI]));

    xiEqn[compI] =
15        (
            fvm::ddt(x[compI])
17        +fvm::div(phi[compI], x[compI], schemeX)
            -fvm::laplacian(p*rUA*x[compI]/M[compI], x[compI])
19        );
            xiEqn[compI].solve();
21        x[compI].relax();
}

```

No Código 3.7, a Equação 3.37 é escrita como o objeto `xiEqn[compI]`. Vale notar que neste objeto, os termos referentes aos somatórios de Maxwell-Stefan (dois últimos termos do lado esquerdo da Equação 3.37) encontram-se definidos no fluxo `phi[compI]`. Este fluxo contém ainda o termo \mathbf{v}_i^* da discretização de Rhie-Chow e uma correção de não-ortogonalidade (`fvc::ddtPhiCorr`) do fluxo `phi[compI]`, como pode ser observado entre as linhas 9 e 12 do Código 3.7. Na equação `xiEqn[compI]` estes termos são resolvidos implicitamente na linha 17 do código.

Após a obtenção dos campos de fração molar com a resolução das equações de conservação das espécies, é feita a normalização das frações molares a fim de garantir o fechamento desta variável (somatório das frações molares igual à unidade em todo o domínio) através da biblioteca `normalizaComp.H`. Ao final do *loop* de convergência para os campos de fração molar é feita a correção do campo de velocidade na biblioteca `UiCorrection.H`.

No Código 3.8 observa-se a atualização do campo de velocidade através da contabilização dos termos fontes das equações de conservação de quantidade de movimento (Equações 3.20). Nesta etapa também é feita a correção dos campos de velocidade nas faces do contorno através da função `u[compI].correctBoundaryConditions()`.

Feitas estas correções, os cálculos são repetidos nos laços até convergência. Sem seguida, as condições de contorno de conservação de massa nos bulbos é feita em `correctBoundaryBulbos.H` e os campos são finalmente salvos em arquivos de saída.

A Figura 3.4 mostra o algoritmo para a resolução do transporte utilizando o equacionamento proposto por Kerkhof-Geboers.

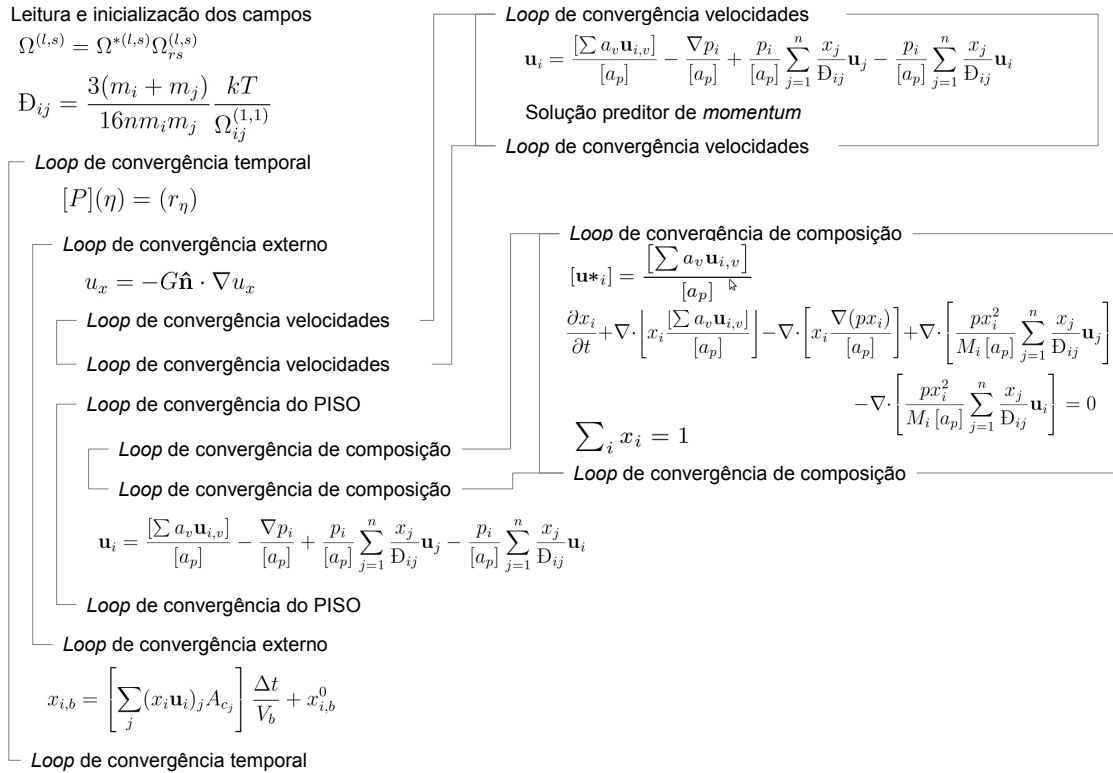


Figura 3.4: Algoritmo para o cálculo do transporte utilizando a abordagem de Kerkhof-Geboers.

Código 3.8: Trecho de código contendo correção dos campos de velocidade

```

forAll(xiEqn, compI)
2 {
    volScalarField rUA = 1.0/UEqn[compI].A();
4    u[compI] += - rUA*fvc::grad(p*x[compI]/M[compI]) - rUA*msTerm[compI]
        ];
    u[compI].correctBoundaryConditions();
6 .
.
8 .
}

```

3.4 Condições de contorno

3.4.1 Condição de contorno para a conservação de massa nos bulbos

Tendo em vista que a geometria escolhida não contempla os bulbos, faz-se necessária a representação dos mesmos através de condições de contorno a fim de garantir a inércia do problema físico.

Para tal, as composições das espécies nas faces do contorno referentes à entrada dos bulbos na geometria devem ser calculadas considerando-se os fluxos destes componentes provenientes dos bulbos, através da resolução da conservação das espécies (Equação 3.1) em cada um dos bulbos. Integrando a referida equação no volume de cada um dos bulbos e aplicando o teorema de Gauss, tem-se:

$$\frac{dn_{i,b}}{dt} + \oint_A \mathbf{N}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_b dA = 0 \quad (3.38)$$

Na Equação 3.38, $n_{i,b}$ é o número de mols do componente i contido no interior de um dos bulbos, $\hat{\mathbf{n}}_b$ é o vetor normal externa ao bulbo e N_i é o fluxo molar total da espécie.

Como não há fluxo através das paredes do bulbo, ou seja, há apenas difusão das espécies através da entrada do capilar, a integral de área mostrada na equação acima se reduz conforme mostrado a seguir:

$$\frac{dn_{i,b}}{dt} + \mathbf{N}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_b A_c = 0 \quad (3.39)$$

Dividindo a Equação 3.39 pelo volume do bulbo, considerando a definição de fluxo total dada pela Equação 3.4 e admitindo a concentração total constante, expressão para a evolução temporal da composição de cada componente toma a forma mostrada abaixo:

$$\frac{dx_{i,b}}{dt} = -x_i \mathbf{v}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_b \frac{A_c}{V_b} \quad (3.40)$$

Na Equação 3.40, A_c é a área de seção transversal do capilar e V_b é o volume do bulbo. Esta equação deve ser resolvida nas faces de contorno de entrada dos bulbos da geometria em cada passo de tempo para cada componente, atentando-se para o fato de que, para malhas 2-D, o somatório dos fluxos nas faces que compõem o contorno deve ser usado. Sendo assim, aplicando-se a aproximação por Euler Implícito, tem-se a seguinte equação a ser resolvida em cada um dos contornos de entrada:

$$x_{i,b} = \left[\sum_j (x_i \mathbf{v}_i)_j A_{c_j} \right] \frac{\Delta t}{V_b} + x_{i,b}^0 \quad (3.41)$$

Como esta condição de contorno é decorrente da geometria utilizada na resolução do problema, esta condição foi implementada em nível do *solver*, ou seja, não foi implementada uma nova classe de condição de contorno para a resolução da Equação 3.41. Todavia, utilizou-se a classe `fixedValue`, uma das classes básicas de condição de contorno do OpenFOAM[®]. Desta forma, a cada passo de tempo, a equação acima é resolvida, obtendo-se um valor de composição para o contorno que é admitido como

constante durante todo o passo de tempo.

Além disto, esta condição de contorno é utilizada no desenvolvimento de ambos os modelos de transporte de massa estudados, visto que é uma condição intrínseca do problema físico e não dos modelos estudados.

3.4.2 Condição de contorno de deslizamento de Maxwell

Uma vez que o problema estudado neste trabalho é isotérmico, a condição de deslizamento de Maxwell representada pela Equação 2.15, reduz-se a equação a seguir:

$$v_x = -G\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla u_x \quad (3.42)$$

Com $v_x = \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{t}}$ e $\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0$, conforme é mostrado na Figura 3.5 abaixo.

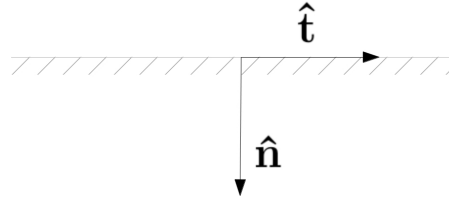


Figura 3.5: Vetores unitários tangente e normal à parede do capilar.

Para a resolução desta condição de contorno, optou-se por utilizar a classe básica de condição de contorno do OpenFOAM[®] `directionMixed`. Esta classe consiste na combinação de outros dois tipos de condição de contorno: `fixedValue` e `fixedGradient`, permitindo o ajuste de variáveis vetoriais no contorno.

No modo como a classe `directionMixed` está implementada, a ponderação entre os dois tipos de condição de contorno é feita através do parâmetro `valueFraction`. Para esta classe, o `valueFraction` é um tensor simétrico. Se o valor deste parâmetro é igual ao tensor identidade (\mathbf{I}), a condição de contorno torna-se puramente `fixedValue`, já para valor igual a zero, a condição de contorno passa a ser do tipo `fixedGradient`. Valores intermediários, geram uma condição de contorno mista.

Esta condição de contorno, permite ainda a decomposição direcional do campo em questão. Assim, a velocidade dos componentes, é decomposta em normal e tangencial ao contorno. É importante ressaltar que tal ponderação entre `fixedValue` e `fixedGradient` é feita apenas para a parte tangencial do vetor \mathbf{v} (u_x). A parte normal é tratada apenas como `fixedValue`, com valor zero.

Existem outros dois parâmetros a serem ajustados na utilização da classe `directionMixed`: o `refValue`, que é um valor fixo de referência e o `refGradient`, que é um valor de referência para o gradiente. A fim de utilizar o referido tipo de condição de contorno, estes três parâmetros devem ser ajustados.

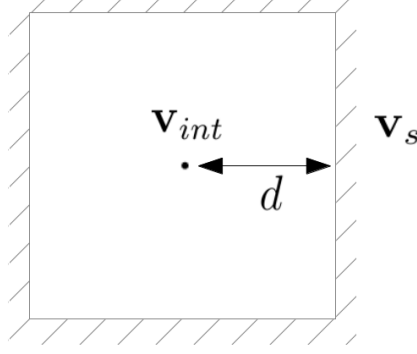


Figura 3.6: Esquema das variáveis para o cálculo da condição de contorno `directionMixed`.

Dentro da classe `directionMixed`, a condição de contorno mista é calculada da forma que segue:

$$\mathbf{v}_s = \mathbf{F}\mathbf{v}_{ref} + (\mathbf{I} - \mathbf{F}) [\mathbf{v}_{int} + (\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla)_{ref} d] \quad (3.43)$$

$$(\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \mathbf{v})_s = \mathbf{F}\mathbf{v}_{ref} + (\mathbf{I} - \mathbf{F}) [\mathbf{v}_{int} - (\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \mathbf{v})_{ref} d] - \mathbf{v}_{int} \quad (3.44)$$

Nas Equações 3.43 e 3.44, \mathbf{F} é o `valueFraction`, \mathbf{v}_s é o valor da velocidade no contorno, \mathbf{v}_{int} é o valor da velocidade no interior do volume, \mathbf{v}_{ref} é o valor de referência `refValue` para a velocidade escolhido pelo usuário, $(\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \mathbf{v})_{ref}$ é o gradiente de referência `refGradient`, também escolhido pelo usuário e d é a distância entre \mathbf{v}_{int} e o contorno. A Figura 3.6 apresenta o posicionamento destas variáveis em um volume de malha CFD.

As equações acima mostram a aproximação utilizada pela classe para o valor de uma variável no contorno e sua derivada. A fim de utilizar a classe `directionMixed` na reprodução da condição de deslizamento de Maxwell é necessário manipular as Equações 3.43 e 3.44 a fim de determinar os parâmetros da classe para que a Equação 3.42 seja ajustada.

Substituindo a Equação 3.43 na Equação 3.44 a fim de eliminar a variável \mathbf{v}_i e manipulando as equações, tem-se:

$$(\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \mathbf{v})_s = \frac{\mathbf{F}}{d(\mathbf{I} - \mathbf{F})} \mathbf{v}_{ref} - \frac{f}{d(\mathbf{I} - \mathbf{F})} \mathbf{v}_s + (\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \mathbf{v})_{ref} \quad (3.45)$$

Comparativamente, para que a Equação 3.45, torne-se semelhante à Equação 3.42, \mathbf{v}_{ref} (`refValue`) e $(\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \mathbf{v})_{ref}$ (`refGradient`) devem ser iguais a zero, o que reduz a Equação 3.45 a seguinte forma:

$$\mathbf{v}_s = -\frac{d(\mathbf{I} - \mathbf{F})}{\mathbf{F}} (\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \mathbf{v})_s \quad (3.46)$$

Como o objetivo é atualizar a componente tangencial à parede da velocidade do componente (u_x), apenas o componente \mathbf{xx} do tensor simétrico \mathbf{F} é calculado de modo a ser diferente de zero. Desta forma, a Equação 3.46, acima pode ser escrita como segue:

$$u_x = -\frac{d(1 - F_{xx})}{F_{xx}}(\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla u_x)_s \quad (3.47)$$

Observa-se que, por comparação, o coeficiente de deslizamento de Maxwell (*Gleitmodulus*) equiva-le a:

$$G_x = \frac{d(1 - F_{xx})}{F_{xx}} \quad (3.48)$$

O valor de F_{xx} , portanto, pode ser facilmente obtido, desde que o valor do coeficiente de deslizamento de Maxwell seja conhecido:

$$F_{xx} = \frac{d}{G_x + d} \quad (3.49)$$

A biblioteca `gleitmodulus.H` contida no *solver kerkhofGeboersFoam* tem por objetivo atualizar o valor de F_{xx} (`valueFraction`) a cada passo de tempo a fim de que a condição de contorno `directionMixed` reproduza a condição de deslizamento de Maxwell. O Código 3.9 mostra a implementação da condição de contorno.

Código 3.9: Implementação da condição de deslizamento de Maxwell

```

1  forAll(u, compI)
   {
3     directionMixedFvPatchField<vector>& upatch =
       refCast< directionMixedFvPatchField<vector> >(u[compI].
         boundaryField()[patchFW]);

       forAll(u[0].boundaryField()[patchFW], faceI)
7     {
         scalar G = 1.1866667 * eta[compI][faceI]/(p[faceI]*x[compI][
           faceI]) *
9         Foam::sqrt((8.0*R.value()*T[faceI])/(mathematicalConstant::
           pi*M[compI].value()));

11        upatch.valueFraction()[faceI].xx() = (1.0) / (1.0 + deltaCoeff[
           faceI] * G);
       }
13    upatch.evaluate();
   }

```

Para cada componente, os contornos são identificados. Em seguida, o módulo de deslizamento de Maxwell (G_x) é calculado para cada face do contorno referente

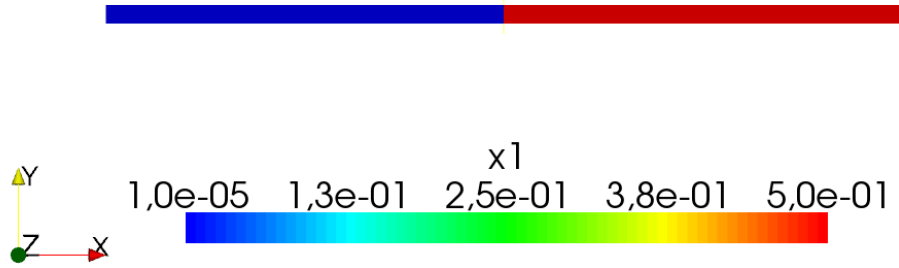


Figura 3.7: Geometria utilizada com campo de composição já inicializado para o hidrogênio.

à parede através da Equação 2.17. Finalmente, o valor de F_{xx} é atualizado através da função `upatch.valueFraction().xx()`. Vale observar que `deltaCoeff` corresponde ao inverso de d .

3.5 Geometria e inicialização dos campos

A geometria e a malha utilizadas nas simulações foram construídas através do utilitário `blockMesh`, que tem por princípio decompor o domínio da geometria em blocos hexaédricos. Para tal, todas as informações necessárias à construção da malha foram inseridas no arquivo `blockMeshDict`, para então serem lidas e executadas pelo utilitário acima citado.

Devido ao grande volume dos bulbos em relação ao capilar, a simulação do aparato completo demandaria um enorme custo computacional. Visto que a região capilar é a região de interesse, optou-se por simular apenas o capilar. Os bulbos são contemplados sob a forma de condição de contorno (`inlet`).

A fim de simular a presença da válvula fechada, a geometria foi construída com dois blocos. Em cada bloco, a composição dos componentes foi configurada utilizando-se a ferramenta `setFields`, de acordo com as composições iniciais dos bulbos mostradas na Tabela 3.1. Esta ferramenta permite a definição de diferentes valores para campos nas regiões do domínio.

A Figura 3.5 mostra a geometria utilizada, com os campos de composição já configurados com a ferramenta `setFields`, para a hidrogênio. O lado esquerdo foi configurado com a composição desta espécie no Bulbo 1 enquanto o lado recebeu a composição deste componente no Bulbo 2. Na figura, nota-se claramente a presença das duas regiões.

A ferramenta `blockMesh` gera apenas geometrias 3-D. Desta forma, para que seja possível realizar simulações com configurações 1-D e 2-D, é necessário configurar os contornos (`patches`) na terceira (ou segunda) direção como `empty`.

Embora a geometria seja composta por elementos hexaédricos e forme um paralelepípedo, a mesma consegue representar um capilar de seção transversal circular desde que a área de seção transversal seja idêntica à área de seção transversal do capilar, ou seja, corresponda a área de uma circunferência. Desta forma, a direção y foi mantida com $2,08\text{ mm}$, correspondendo ao diâmetro do capilar, enquanto a direção z teve seu comprimento ajustado para $1,63\text{ mm}$. Este artifício é válido uma vez que, o OpenFOAM[®] utiliza as dimensões da geometria nos cálculos de volume e área, mesmo que os casos executados sejam 1-D e 2-D.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para o problema físico de contra difusão ternária em um capilar para ambos os modelos estudados neste trabalho.

Tanto o desenvolvimento quanto o estudo do caso teste foram realizados em duas etapas. Devido à simplicidade do modelo, o problema físico foi inicialmente estudado com o modelo clássico de Maxwell-Stefan para em seguida ser abordado através da teoria generalizada de Kerkhof-Geboers.

4.1 Cálculo e validação das propriedades físicas

A viscosidade parcial (η_i) é uma propriedade muito importante na formulação proposta por KERKHOF e GEBOERS (2005b). Em vista disto, uma das etapas de depuração do código foi a validação dos resultados obtidos pelos trechos de código responsáveis pelo cálculo destas propriedades. Tanto, que o próprio artigo dos autores realiza a validação do modelo escolhido para esta propriedade (Equações 3.29) para uma mistura binária de hélio e argônio a $273,16 K$, uma mistura binária de Ar e Ne em três temperaturas diferentes ($293,16 K$, $373,16 K$ e $473,16 K$) e também para uma mistura ternária de gases ideais (Ar , He e Ne) em três temperaturas distintas: $293 K$, $373 K$ e $473 K$.

A Figura 4.1 reproduz os dados apresentados para o sistema binário Ar e Ne nas três temperaturas mostradas, tendo grande precisão na reprodução dos resultados.

Outra propriedade física importante para processos difusivos, o coeficiente de difusão (D_{ij}), que é obtido pela primeira aproximação do coeficiente de difusão binária, proveniente da teoria cinética dos gases, é mostrada na Equação 3.33. O cálculo dos coeficientes de difusão também foi alvo de verificação, para esta propriedade, utilizando um código em C, que usa equação de Lennard-Jones para o cálculo dos coeficientes.

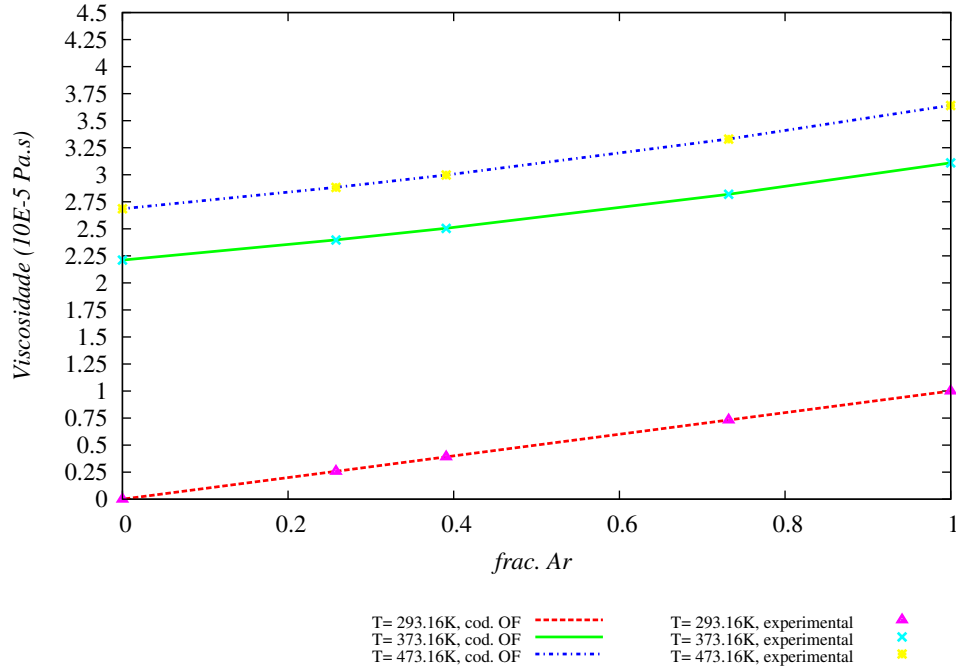


Figura 4.1: Viscosidades da mistura binária Ne-Ar a diferentes temperaturas

A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos no cálculo dos coeficientes de difusão para o sistema ternário de *Ar-Ne-He* a 293 K e 102000 Pa utilizando-se o código implementado em OpenFOAM segundo o proposto por KERKHOF e GEBOERS (2005b) e o código em C, assim como o erro relativo obtido entre os dois modelos. Observa-se que o erro máximo obtido entre os dois códigos é da ordem de 1%, considerado aceitável, dado que as duas equações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de difusão não são idênticas.

Já a Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos para os mesmos cálculos de coeficiente de difusão, no entanto, para os gases estudados e mesmas condições do problema físico em questão. Observa-se para este sistema, o erro máximo percentual entre os dois códigos é menor ainda, sendo da ordem de 0,3%.

Realizou-se ainda uma comparação entre os coeficiente de difusão obtidos através da correlação de FULLER *et al.* (1966), utilizados inicialmente nas simulações com o modelo de Maxwell-Stefan e os coeficientes de difusão obtidos através da teoria cinética dos gases. Os valores são mostrados na Tabela 4.1. Observa-se desvios consideráveis entre ambos os modelos, sendo o maior da ordem de 25%, para o coeficiente de difusão relativo ao hidrogênio e o nitrogênio, conforme descrito em POLING *et al.* (2004).

Tabela 4.1: Coeficientes de difusão para o sistema ternário de *Ar-Ne-He* a 293 K e 102000 Pa

	Neste trabalho	Cod. em C	Erro relativo (%)
D_{12}	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	0,00
D_{13}	$7,05 \cdot 10^{-5}$	$6,98 \cdot 10^{-5}$	-1,00
D_{23}	$3,04 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$	-1,33

Tabela 4.2: Coeficientes de difusão para o sistema ternário de *H₂-CO₂-N₂* a 305,66 K e 101325 Pa

	Neste trabalho	Cod. em C	Erro relativo (%)
D_{12}	$7,76 \cdot 10^{-5}$	$7,74 \cdot 10^{-5}$	-0,26
D_{13}	$6,50 \cdot 10^{-5}$	$6,48 \cdot 10^{-5}$	-0,31
D_{23}	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$	0,00

4.2 Abordagem de Maxwell-Stefan

Para o modelo de Maxwell-S Stefan, foram realizadas simulações 1-D. Sendo assim, os contornos relativos às direções *y* e *z* foram configurados como *empty*. A Tabela 4.4 mostra as condições adotadas nos contornos do domínio para as composições nos casos em questão. Nas faces de entrada, embora o valor no contorno conste como fixo durante um passo de tempo, trata-se de um artifício de implementação, dado que a biblioteca `correctBoundaryBulbos.H` atualiza este valor a cada passo de evolução temporal.

Foram testadas cinco malhas na avaliação deste modelo. Para a geração das malhas, foi utilizado um fator de multiplicação de 2, sendo os detalhes das malhas expostos na Tabela 4.5. Nesta tabela, também constam os passos de tempo necessários para a execução dos casos. Todas as malhas utilizadas nas simulações para o modelo de Maxwell-Stefan são do tipo uniforme.

Para convergência espacial, avaliou-se a composição de cada um dos componentes ao longo do capilar. As simulações foram realizadas até 20 *h*, uma vez que este é o tempo máximo dos dados experimentais disponíveis na literatura. Estes no entanto não atingem o estado estacionário.

Para todos os componentes, a malha encontra-se convergida com 80 volumes,

Tabela 4.3: Comparativo entre os coeficientes de difusão gerados pela teoria cinética dos gases e pela correlação de FULLER *et al.* (1966) para o sistema ternário de *H₂-CO₂-N₂* a 305,66 K e 101325 Pa

	Teoria Cinética (T.C.)	Fuller	Desvio T.C./Fuller (%)
D_{12}	$7,76 \cdot 10^{-5}$	$6,92 \cdot 10^{-5}$	10,78
D_{13}	$6,50 \cdot 10^{-5}$	$8,15 \cdot 10^{-5}$	-25,44
D_{23}	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-5}$	-4,57

Tabela 4.4: Condições de contorno para os casos com modelo de Maxwell-Stefan

Composição (x_i)	
Entrada dos bulbos	valor fixo
Paredes do capilar	<i>empty</i>

Tabela 4.5: Casos com o Modelo de Maxwell-Stefan

	Malha (N ^o Volumes)	Passo de tempo (s)
Caso A	10	10^{-3}
Caso B	20	10^{-3}
Caso C	40	10^{-3}
Caso D	80	10^{-4}
Caso E	160	10^{-4}

conforme pode ser observados na Figura 4.2 a seguir. O referido gráfico mostra a composição de dióxido de carbono ao longo do capilar para o tempo de 20 h (72000 s). Nele é possível observar que as linhas referentes às malhas de 80 e 160 volumes encontram-se sobrepostas indicando a convergência da malha.

Outra observação importante da avaliação de convergência de malha é a pequena dependência dos resultados de composição frente ao refino da malha. Embora no teste de convergência o número de volumes das malhas testadas varie significativamente, os valores de composição ao longo do capilar variam pouco. Este resultado pouco dependente da malha deve-se à formulação proposta por Maxwell-Stefan, que se baseia em valores médios.

Para a reprodução dos resultados experimentais, realizou-se a amostragem das composições nas faces dos contornos de entrada da geometria. Para tal, foi utilizado o comando `patchAverage`, um utilitário presente no OpenFOAM[®], que varre todas as faces do contorno e calcula o valor médio para a variável em questão. Uma vez que os bulbos são representados nos contornos, ao executar este utilitário obtém-se o valor médio de composição nos bulbos.

A Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 mostram, respectivamente, a composição de hidrogênio, dióxido de carbono e nitrogênio nos bulbos para a malha convergida. É possível, claramente, notar que o modelo de Maxwell-Stefan unidimensional se ajusta adequadamente aos dados.

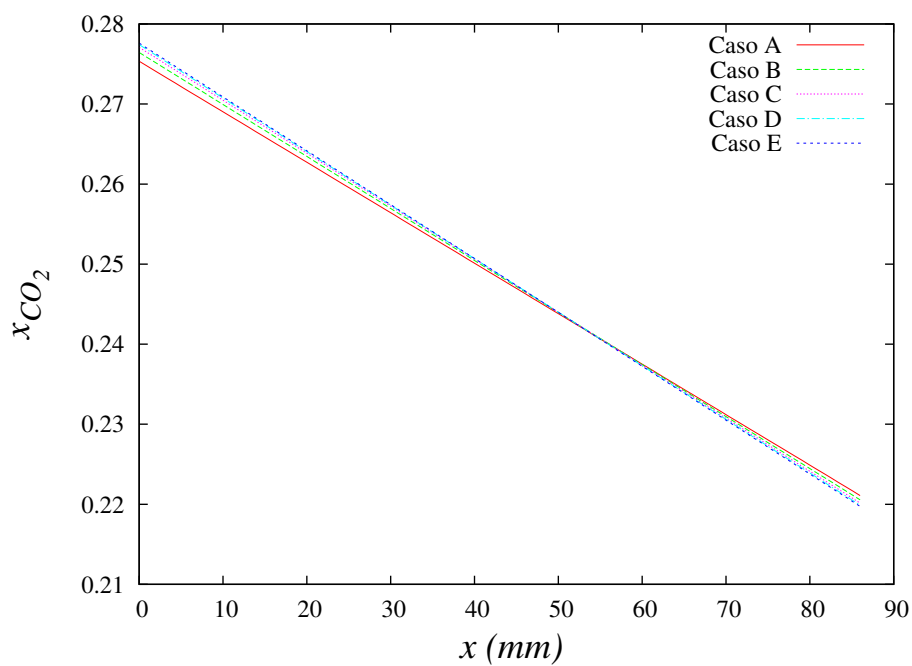


Figura 4.2: Convergência espacial para o CO_2 nos casos 1-D para o modelo de Maxwell-Stefan (20 h).

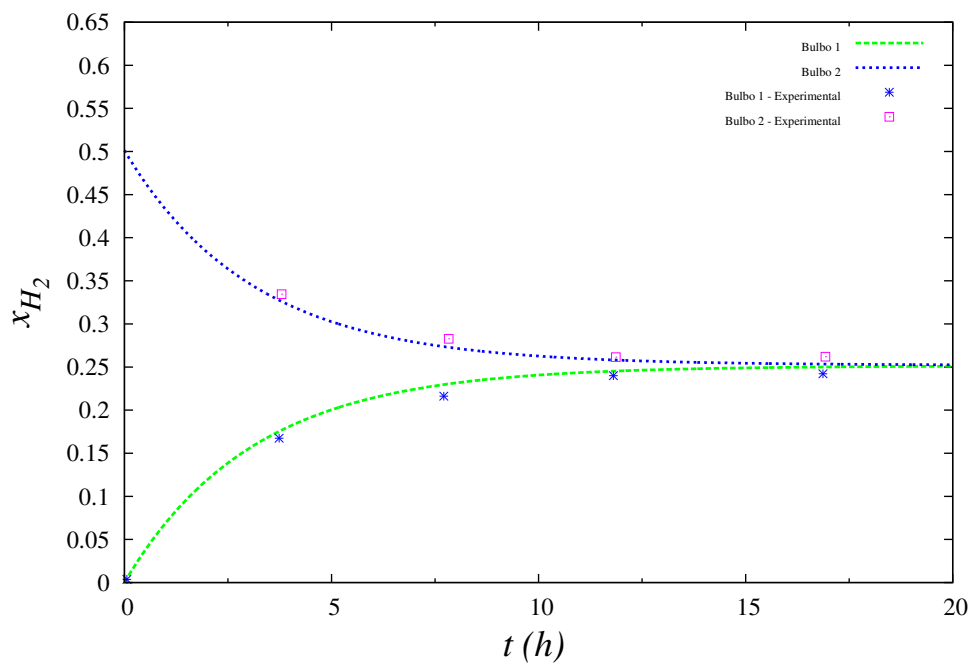


Figura 4.3: Evolução temporal do H_2 para o caso com 80 volumes para o modelo de Maxwell-Stefan.

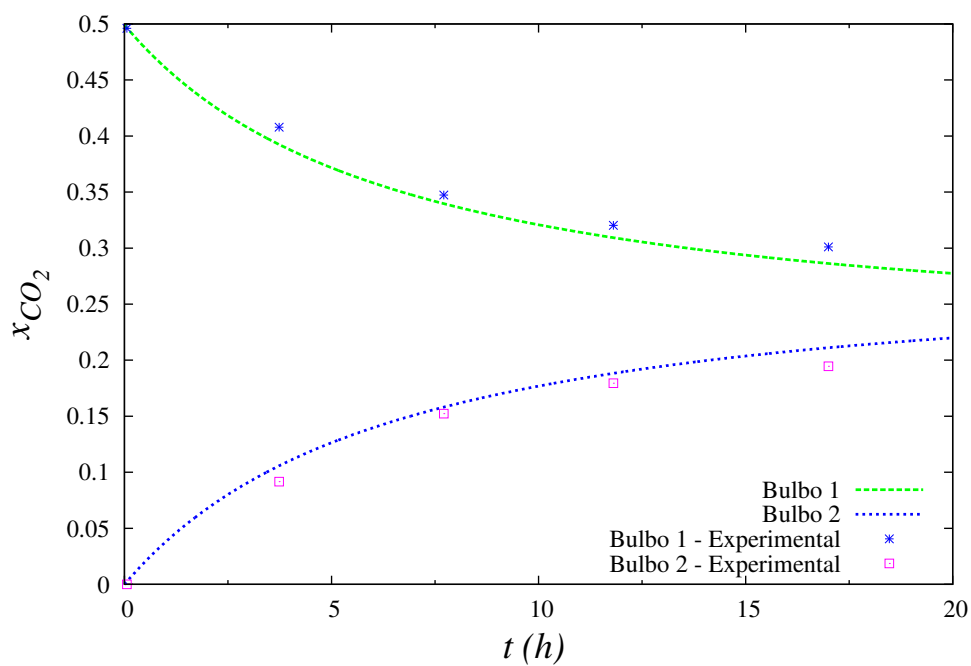


Figura 4.4: Evolução temporal do CO_2 para o caso com 80 volumes para o modelo de Maxwell-Stefan.

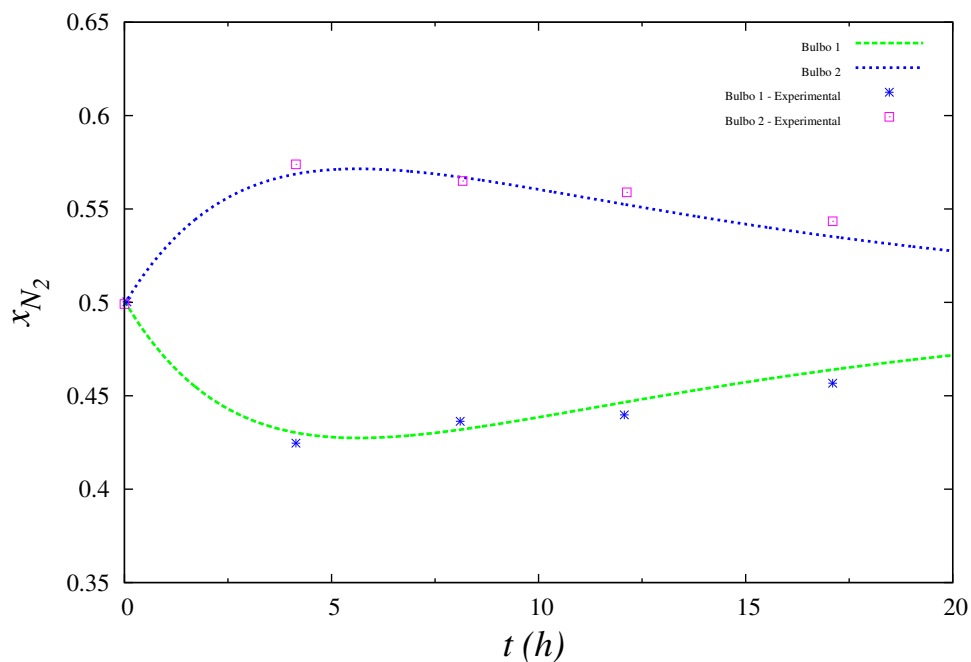


Figura 4.5: Evolução temporal do N_2 para o caso com 80 volumes para o modelo de Maxwell-Stefan.

4.3 Teoria Generalizada de Kerkhof e Geboers

Para as simulações com o modelo de Kerkhof-Geboers foi utilizada uma geometria bidimensional. Isto é necessário para a observação do efeito da parede. A Tabela 4.6 a seguir ilustra as condições de contorno utilizadas tanto para os campos de composição e velocidade dos componentes.

Tabela 4.6: Condições de contorno para os casos com modelo de Kerkhof-Geboers.

	Composição (x_i)	Velocidade (\mathbf{v}_i)
Bulbos	valor fixo	gradiente zero
Paredes do capilar	gradiente zero	deslizamento de Maxwell

Para o modelo de Kerkhof-Geboers, foi realizado um estudo com seis malhas distintas, mostradas na Tabela 4.7. A direção x consiste na direção do comprimento do capilar, enquanto a direção y é a direção axial. Foram testados dois conjuntos de malha: um com malha uniforme e outro com refino nas proximidades dos bulbos (direção x). Este último foi feito utilizando-se a função `simpleGrading` do utilitário `blockMesh`.

A razão de refino para as Malhas E, F e G foi de 10, que significa que o menor volume corresponde a um décimo do volume total do bloco, enquanto a Malha D, foi feita com uma razão de refino de 4.

O refino nas proximidades dos bulbos foi feito a fim de amenizar o erro dos fluxos dos componentes nesta região, dado que a condição de contorno de conservação nos bulbos é do tipo `fixedGradient`. Esta condição utiliza o mesmo valor da variável no volume e no contorno. Desta forma, quanto menor a tamanho do volume, menor será o erro embutido por esta aproximação.

Além disto, como o problema escolhido como caso teste apresenta no instante inicial uma grande descontinuidade na composição dos componentes no centro do domínio, há uma instabilidade numérica decorrente dos grandes gradientes de composição presentes nesta região e é preferível que os volumes nas proximidades sejam maiores a fim de amenizar estes gradientes.

Tabela 4.7: Malhas utilizadas para as simulações com o modelo de Kerkhof-Geboers

	Refino	Direção x	Direção y	Total de Volumes
Malha A	uniforme	4	3	12
Malha B	uniforme	10	5	50
Malha D	<code>simpleGrading</code>	4	3	12
Malha E	<code>simpleGrading</code>	10	3	30
Malha F	<code>simpleGrading</code>	20	10	200
Malha G	<code>simpleGrading</code>	20	20	400

Tabela 4.8: Laços de convergência necessários na simulação com o modelo de Kerkhof-Geboers

Laço	Número requerido
outerCorr	4 – 6
XCorr	3
PISOCorr	4
UCorr	6

Também em virtude desta descontinuidade, a solução do problema deve ser iniciada com passos de tempo bastante pequenos, da ordem de 10^{-4} s, a fim de permitir que não haja divergência. Após a simulação de alguns segundos, o passo de tempo pode ser aumentado gradativamente, até a ordem de 10^{-1} s.

Devido à instabilidade numérica e complexidade do código, foram utilizados 4 laços de convergência, conforme mostrado no Código 3.4. A Tabela 4.8 mostra o número de iterações necessárias em cada um dos *loops* de convergência utilizados.

No tocante aos resultados temporais, as Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, mostram as evoluções das simulações para o hidrogênio, o nitrogênio e o dióxido de carbono, respectivamente.

A Figura 4.6 apresenta a evolução temporal da composição de hidrogênio nos bulbos para diferentes malhas. Os pontos representam os dados experimentais enquanto as linhas consistem nos resultados obtidos pelas simulações. Para este componente, observa-se que o comportamento descrito se assemelha ao predito pelos dados experimentais, embora a composição no estado estacionário não seja idêntica valor predito pelo experimento. Além disto, observa-se que as malhas E, F e G apresentam resultados convergidos. Quanto ao efeito do uso do refino diferenciado nas proximidades dos bulbos, observa-se que este permite um resultado convergido com apenas 10 volumes na direção x , desde que a compactação nas extremidades seja utilizada. Note que a Malha B, que contém 10 volumes uniformes na direção x não produz um resultado acurado.

A Figura 4.7 mostra a evolução temporal para a malha convergida. Nela, observa-se que valores de composição esperados para o nitrogênio nos bulbos são atingidos. O desvio é bastante maior que o desvio apresentado pelo hidrogênio. O mesmo ocorre para o dióxido de carbono, conforme pode ser observado na Figura 4.8.

O desvio observado na composição final para estas espécies se deve, provavelmente, ao acúmulo de erro durante a integração temporal, sendo necessários passos de tempo menores para a minimização destes erros.

As simulações apresentadas até o momento, foram realizadas utilizando-se os coeficientes de difusão obtidos pela teoria cinética dos gases, conforme utilizado pelos autores (KERKHOF e GEBOERS, 2005b). Todavia, dado o grande desvio entre os

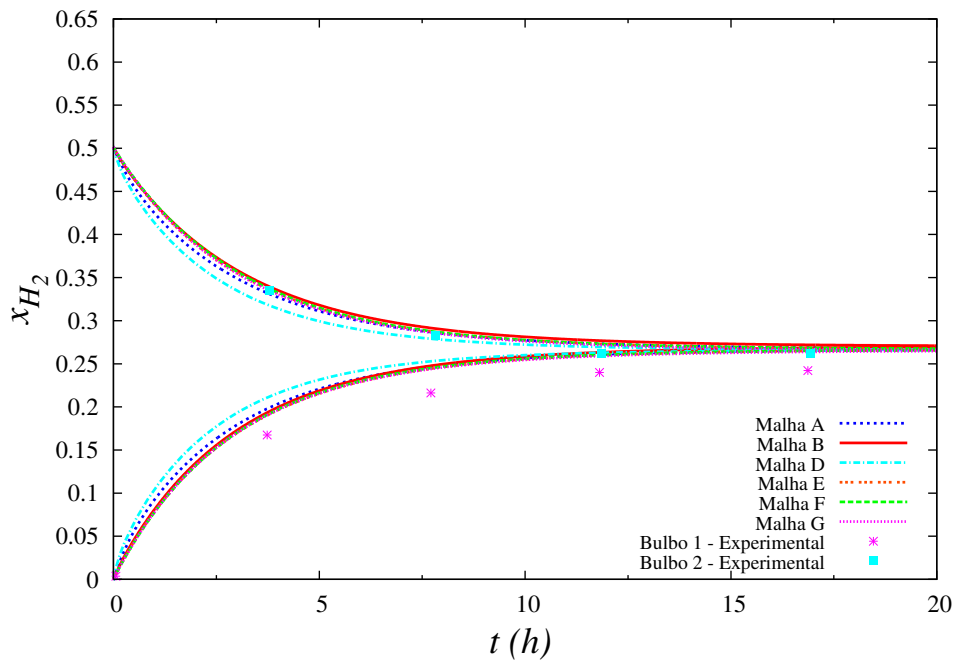


Figura 4.6: Evolução temporal do H_2 e convergência de malha para as simulações com o modelo de Kerkhof-Geboers.

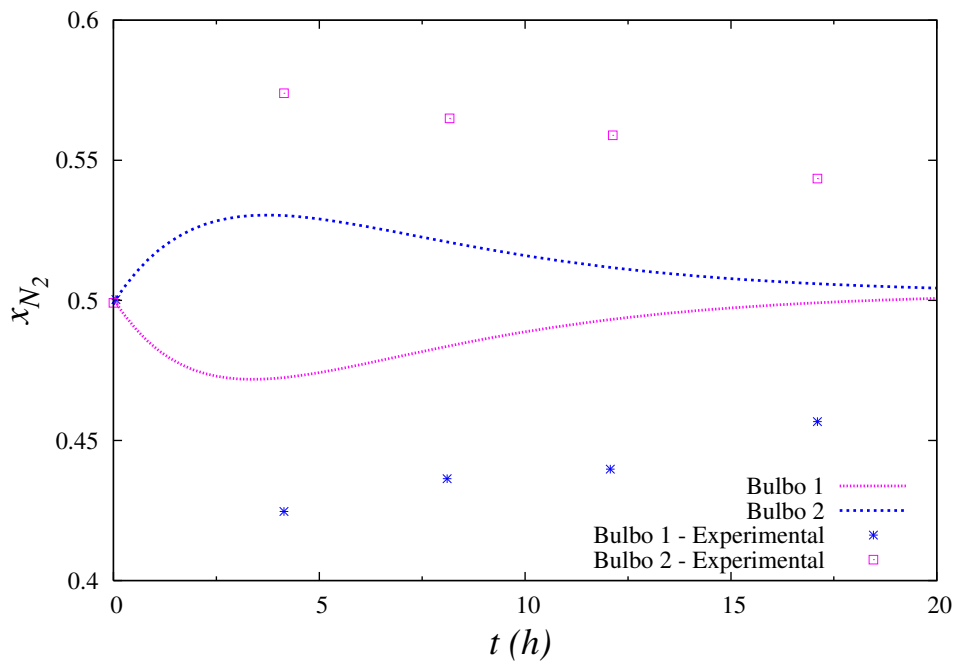


Figura 4.7: Evolução temporal do N_2 para a malha convergida com o modelo de Kerkhof-Geboers.

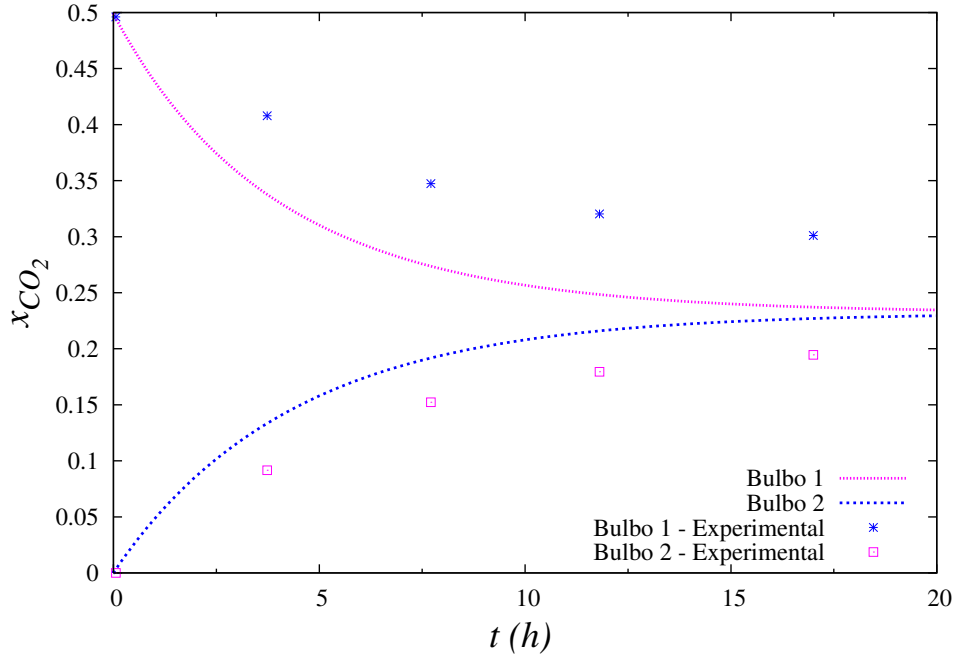


Figura 4.8: Evolução temporal do CO_2 para a malha convergida com o modelo de Kerkhof-Geboers.

coeficientes de difusão obtidos por esta teoria em relação aos coeficientes obtidos pela correlação de FULLER *et al.* (1966), realizou-se novas simulações, utilizando a última correlação para o cálculo das difusividades, objetivando observar o efeito do desvio dos coeficientes de difusão no perfil de evolução temporal das espécies.

As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 mostram o comparativo entre as evoluções temporais de composição para o hidrogênio, o nitrogênio e o dióxido de carbono, respectivamente, utilizando ambos os métodos de cálculo para o coeficiente de difusão.

Nas figuras acima citadas, o efeito do coeficiente de difusão na obtenção das composições é bastante grande, principalmente no que diz respeito ao nitrogênio, como pode-se observar na Figura 4.10, e, parte porque é para o coeficiente de difusão entre hidrogênio e nitrogênio que o desvio é maior. Uma aproximação dos resultados obtidos pela simulação também é observado para o dióxido de carbono.

Não obstante, observa-se que o desvio em relação à composição final é acentuado tanto para o dióxido de carbono quanto para o hidrogênio.

Outro ponto a se considerar é que dada a aproximação feitas pelo modelo de Maxwell-Stefan de regime permanente, este modelo descarta a dinâmica do fenômeno físico assumindo que a inércia do sistema é desprezível. Esta hipótese não é admitida pelo modelo de Kerkhof-Geboers, que considera os termos referentes à dinâmica do processo. Sendo assim, a abordagem clássica não possui meios de avaliar a dinâmica do processo.

Além disto, no problema físico estudado, os dados experimentais foram tomados

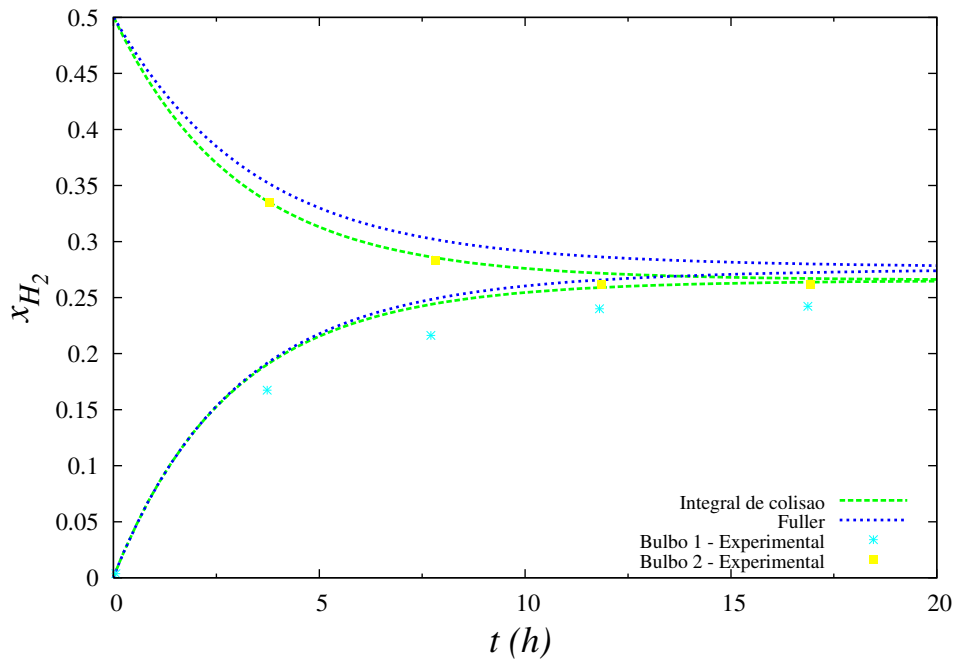


Figura 4.9: Comparação da evolução temporal do H_2 e convergência de malha para as simulações com o modelo de Kerkhof-Geboers.

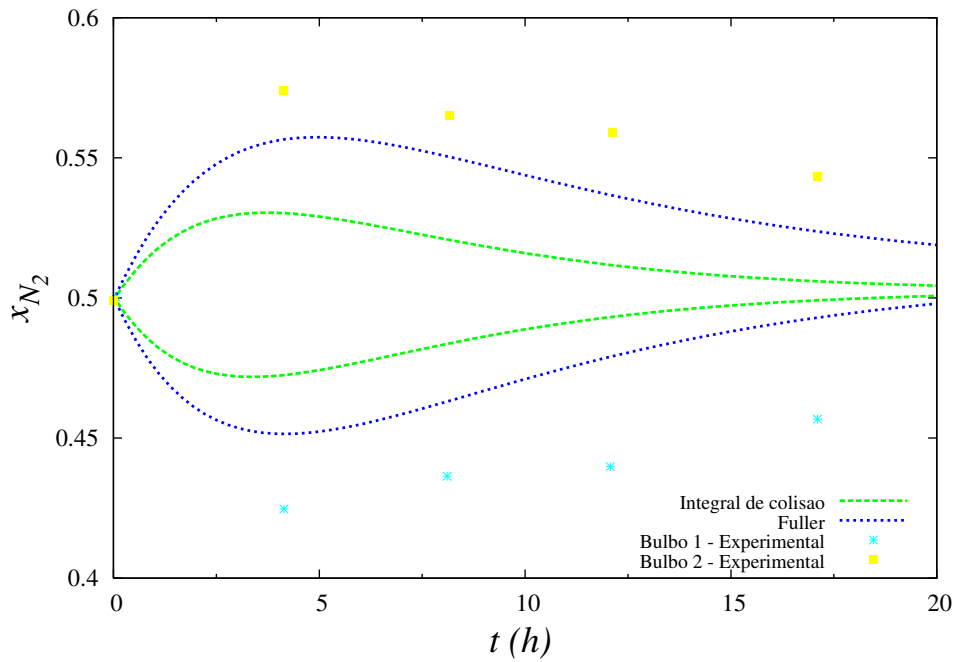


Figura 4.10: Evolução temporal do N_2 para a malha convergida com o modelo de Kerkhof-Geboers.

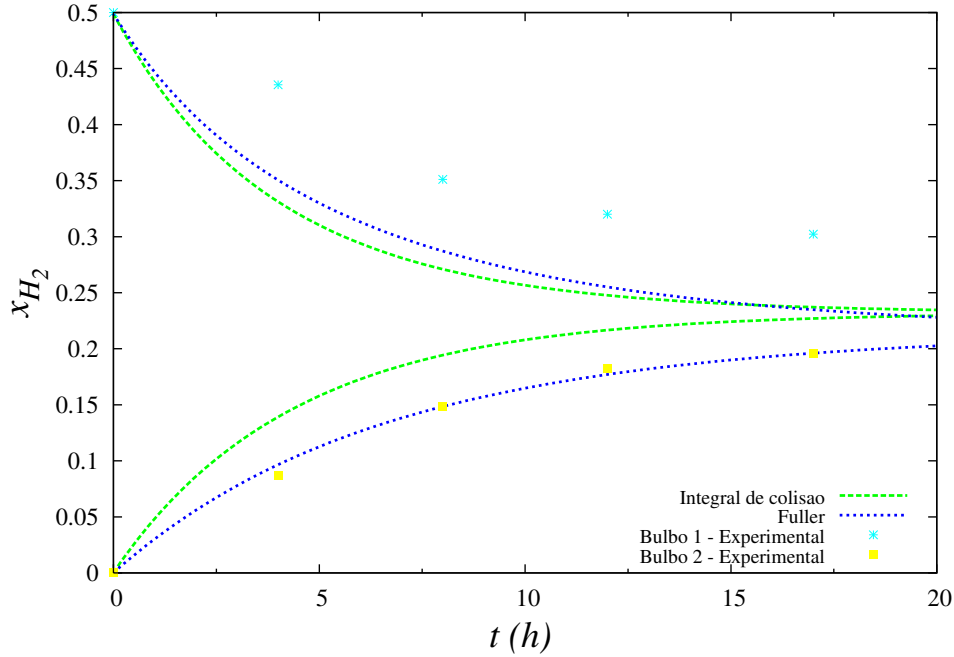


Figura 4.11: Evolução temporal do CO_2 para a malha convergida com o modelo de Kerkhof-Geboers.

no interior dos bulbos, sendo estes admitidos como as composições médias de cada componente no interior do bulbo. Nenhum estudo foi realizado até então acerca da dinâmica do transporte das espécies no interior do capilar. A Figura 4.12 mostra as curvas de composição e vetores de velocidade para o nitrogênio em alguns instantes de tempo relevantes à dinâmica no interior do capilar. Nela é possível observar o efeito da condição de deslizamento de Maxwell nas paredes: embora a velocidade do componente na parede seja menor que no interior do capilar ela existe. Convém ressaltar que nesta figura, o lado esquerdo corresponde ao Bulbo 1, enquanto o direito corresponde ao Bulbo 2. Nos vetores, observa-se o efeito da condição de contorno de Maxwell apenas nas faces das paredes uma vez que, para o efeito desta condição de contorno ser significativo, a geometria deveria ter dimensões da ordem do livre percurso médio das moléculas, fato este que não ocorre, uma vez que o diâmetro do capilar estudado é de $2,08 \text{ mm}$.

A dinâmica nos primeiros instantes do processo é bastante interessante. No instante zero da Figura 4.12, observa-se a composição uniforme do nitrogênio ao longo do capilar, com sua composição em $0,5$. Ao iniciar-se o processo difusivo, rapidamente ($t = 1 \text{ s}$), observa-se a formação de duas regiões no interior do capilar. A primeira, com uma baixa concentração de nitrogênio, na porção do capilar próxima ao Bulbo 1 e outra com um acúmulo deste componente em uma região do capilar próxima ao Bulbo 2. Através dos vetores mostrados na referida figura, observa-se a evasão do nitrogênio na primeira região e seu acúmulo na segunda região.

Aos 6 s é possível observar que toda a região esquerda do capilar apresenta composição de nitrogênio menor que a região direita. Em seguida, no tempo de 20 s, nota-se que o nitrogênio migra para o interior do Bulbo 1, deixando todo o capilar com composição de nitrogênio menor que sua composição inicial. Neste instante de tempo, observa-se que há uma reversão no escoamento do nitrogênio na região central do capilar. Em seguida, o escoamento retorna a sua direção inicial, conforme observado no próximo instante de tempo. A composição de nitrogênio continua significativamente mais baixa no interior do capilar em relação aos bulbos até cerca de 800 s. Neste último instante de tempo, já existe difusão de nitrogênio do Bulbo 2 de volta para o capilar, como se observa pelo sentido da velocidade deste componente.

O capilar volta a ser preenchido com o nitrogênio presente no Bulbo 2. Nos instantes de tempo 4000, 6000 e 12000 é possível observar com clareza este preenchimento. Com 6000 s já se nota a difusão de nitrogênio para o interior do Bulbo 1. Segue-se então a uniformização da composição de nitrogênio no interior do capilar. Com isto, observa-se também a redução da velocidade difusional desta espécie.

Em suma, o estudo deste problema físico com a teoria generalizada de Kerkhof-Geboers mostra que há toda uma dinâmica no interior do capilar a ser modelada, que até então tinha sido desconsiderada. Esta dinâmica, até então desconhecida, é o possivelmente é um motivo para a obtenção de resultados distintos entre a abordagem de Maxwell-Stefan e a de Kerkhof-Geboers.

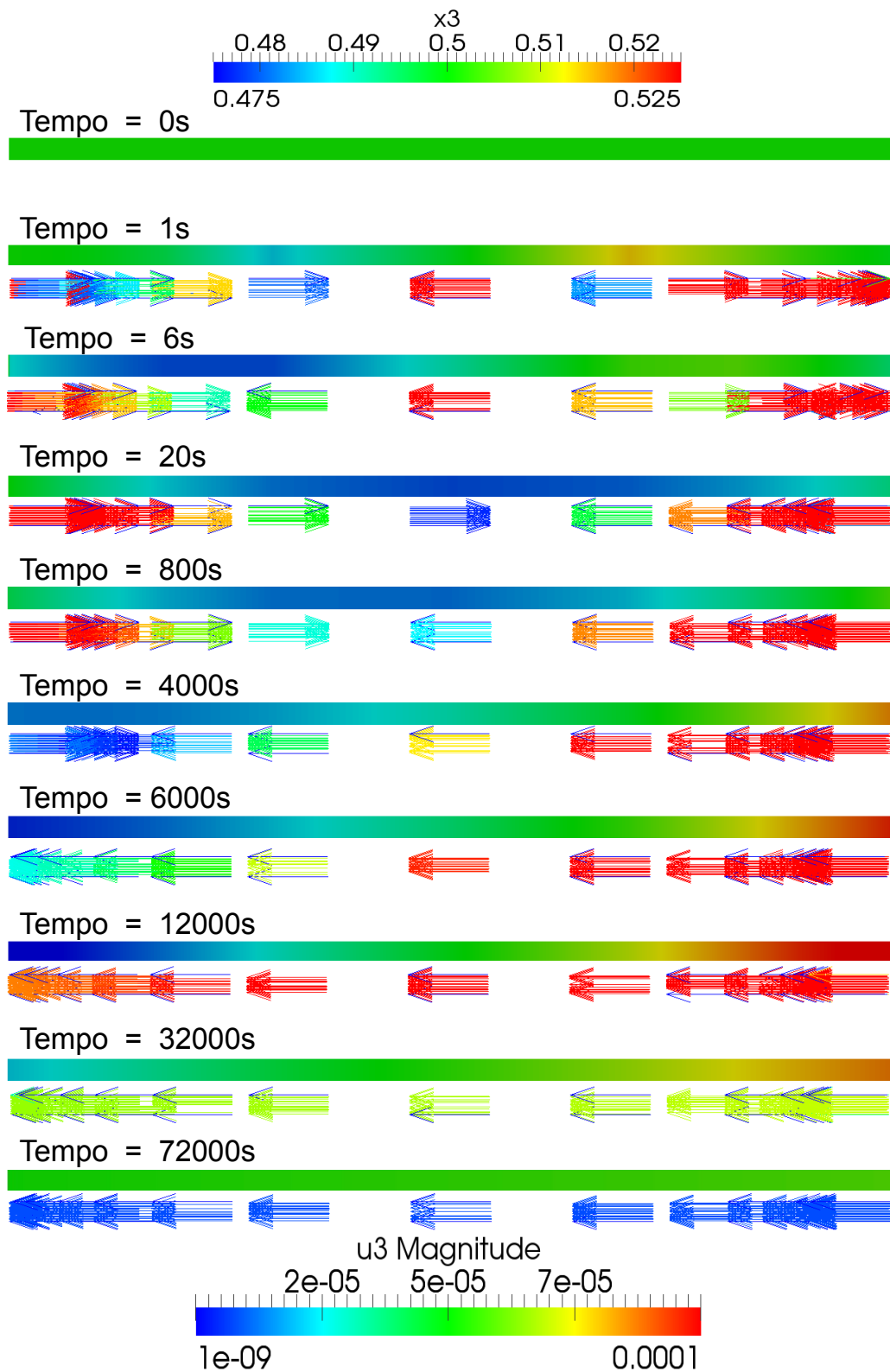


Figura 4.12: Curvas de contorno de composição para o N_2 e vetores de velocidade deste componente para a malha G.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

No presente trabalho, foi realizada a implementação de dois modelos de transporte de massa multicomponente em OpenFOAM[®]: a abordagem clássica de Maxwell-Stefan e a teoria generalizada de Kerkhof e Geboers. Ambos os modelos foram implementados para sistemas isotérmicos e isobáricos, assumindo a fase gasosa como gás ideal. Além disto, ambos os modelos foram testados utilizando-se o experimento de contra-difusão ternária em um capilar que conecta dois bulbos, realizado por DUNCAN e TOOR (1962).

O modelo de Maxwell-Stefan foi estudado com uma geometria 1-D, atingindo a convergência espacial de malha com 80 volumes. O código mostrou-se capaz na reprodução dos resultados experimentais, conforme mostrado na seção de resultados. Além disto, o OpenFOAM[®] permite obter os perfis de velocidade dos componentes ao longo do domínio e operar os campos calculados a fim de determinar os fluxos dos componentes.

Já para a teoria generalizada de Kerkhof e Geboers, o perfil de evolução temporal das composições das espécies apresentaram um comportamento próximo do esperado, embora não tivessem atingido os valores de composição previstos pelo experimento de DUNCAN e TOOR (1962).

Inicialmente não eram esperados desvios do resultado experimental visto que os efeitos de parede deveriam ser desprezíveis devido ao diâmetro do capilar consideravelmente grande. Todavia, uma vez que a abordagem de Maxwell-Stefan desconsidera a inércia do sistema, através da hipótese de regime permanente, toda a dinâmica no interior do capilar é desprezada pela abordagem clássica.

No estudo do modelo proposto por Kerkhof e Geboers, observou-se uma dinâmica bastante rica no interior do capilar, mostrada na Figura 4.12. Tal dinâmica, ao ser considerada, provavelmente gera a alteração no valor de composição obtida para os

bulbos.

Em suma, este trabalho consiste na primeira etapa para a implementação da teoria generalizada de Kerkhof e Geboers no OpenFOAM[®] bem como para o estudo deste modelo. Ambos os códigos implementados o foram de forma simplificada, dada a estado inicial de pesquisa. O desenvolvimento de códigos com o elevado grau de complexidade apresentado pelo modelo de Kerkhof-Geboers não é trivial, necessitando inclusive da implementação de um novo esquema de acoplamento entre as equações, realizado neste trabalho. Foi analisado um estudo de caso simples, no qual foi possível observar o efeito da inclusão dos termos relativos à dinâmica no equacionamento do transporte de massa multicomponente. Não obstante, maiores estudos sobre o tema e problema físico precisam ser realizados, bem como uma depuração mais detalhada do código precisa ser feita.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Tendo em vista o curto período disponível para a realização de um trabalho com este nível de complexidade, não foi possível a implementação de um código genérico capaz de resolver problemas não-isotérmicos e não-isobáricos. Nem com estrutura que siga completamente a filosofia de programação orientada a objeto presente no OpenFOAM[®]. Desta forma, ambos os códigos desenvolvidos neste trabalho ainda apresentam arestas a serem aparadas.

Inicialmente, é necessário generalizar os códigos para que estes sejam capazes de resolver campos em sistemas com variação de temperatura de pressão. Bem como estruturá-los em classes de modo que os códigos tenham total compatibilidade com as bibliotecas do OpenFOAM[®]. Ainda no tocante à compatibilidade, sugere-se que futuramente, os códigos sejam capazes de utilizar as bibliotecas de modelos termofísicos do OpenFOAM[®], a fim de determinar as propriedades físicas dos componentes utilizando-se do próprio *software*.

Do ponto de vista computacional, é necessário ainda realizar a otimização dos códigos a fim de diminuir o custo computacional das simulações e reduzir as instabilidades numéricas ainda presentes no código do modelo de Kerkhof-Geboers.

A condição de deslizamento de Maxwell merece atenção diferenciada, sendo portanto sugerida a implementação desta em uma classe específica para esta condição de contorno, que possa ser utilizada por outros *solvers*.

Finalmente, convém testar a teoria de Kerkhof e Geboers em microcanais, ou seja, canais com diâmetro na ordem de micrômetros a fim de avaliar os efeitos de parede neste tipo de sistema. Para que esta etapa seja realizada é necessária a garantia do perfeito funcionamento do código para este modelo.

Referências Bibliográficas

- ANSYS, I., 2009a, *ANSYS CFX-Solver Manager User's Guide*. Relatório técnico, Pennsylvania, a.
- ANSYS, I., 2009b, *ANSYS FLUENT 12.1*. Relatório técnico, Pennsylvania, b.
- BANNARI, R., BANNARI, A., SELMA, B., et al., 2011, “Mass transfer and shear in an airlift bioreactor: Using a mathematical model to improve reactor design and performance”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 10 (maio), pp. 2057–2067.
- BEARMAN, R. J., KIRKWOOD, J. G., 1958, “Statistical Mechanics of Transport Processes. XI. Equations of Transport in Multicomponent Systems”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 28, n. 1, pp. 136.
- BHATIA, S., NICHOLSON, D., 2008, “Modeling Mixture Transport at the Nanoscale: Departure from Existing Paradigms”, *Physical Review Letters*, v. 100, n. 23 (jun.), pp. 11–14.
- BIRD, R. B., LIGHTFOOT, E. N., STEWART, W. E., 2002, *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons.
- CHAKRABORTY, S., DURST, F., 2007, “Derivations of extended Navier-Stokes equations from upscaled molecular transport considerations for compressible ideal gas flows: Towards extended constitutive forms”, *Physics of Fluids*, v. 19, n. 8.
- CHAM, 2011, *Documentation for PHOENICS*. Relatório técnico, Pennsylvania.
- COMPUTATIONAL ENGINEERING INTERNATIONAL, I., 2011, *EnSight User Manual*. Relatório técnico, USA.
- DUNCAN, J. B., TOOR, H. L., 1962, “An experimental study of three component gas diffusion”, *AIChE Journal*, v. 8, n. 1, pp. 38–41.

- EVANS, R. B., WATSON, G. M., MASON, E. A., 1962, “Gaseous Diffusion in Porous Media. II. Effect of Pressure Gradients”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 36, n. 7, pp. 1894.
- FICK, A., 1845, “Ueber Diffusion”, *Annalen der Physik*, v. 94, pp. 59 – 86.
- FULLER, E. N., SCHETTLER, P. D., GIDDINGS, J. C., 1966, , *Ind. Eng. Chem.*, v. 58.
- GARCÍA-CAMPRUBÍ, M., SÁNCHEZ-INSA, A., FUEYO, N., 2010, “Multimodal mass transfer in solid-oxide fuel-cells”, *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 5 (mar.), pp. 1668–1677.
- GEBOERS, M. A. M., PTASINSKI, K. J., 2001, “On the isothermal binary mass transport in a single pore”, *Chemical Engineering Journal* 83, v. 83, pp. 107–121.
- HIGBIE, R., 1935, “The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure”, *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, , n. 31, pp. 365–389.
- HIRSCHFELDER, J., CURTISS, C. F., BIRD, R. B., 1964, *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley.
- ISSA, R. I., 1986, “Solution of the implicitly discretised fluid flow equations by operator-splitting”, *Journal of Computational Physics*, v. 62, n. 1, pp. 40 – 65.
- JATOBÁ, L. F. C., 2010, *Simulação do escoamento de misturas contínuas usando quadratura adaptativa*. Tese de Doutorado.
- KERKHOF, P. J. A. M., 1996, “A modified Maxwell–Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model”, *Chemical Engineering Journal*, v. 64, pp. 319 – 343.
- KERKHOF, P. J. A. M., GEBOERS, A. M., 2005a, “Analysis and extension of the theory of multicomponent fluid diffusion”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 12 (jun.), pp. 3129–3167.
- KERKHOF, P. J. A. M., GEBOERS, M. A. M., 2005b, “Toward a unified theory of isotropic molecular transport phenomena”, *AIChE Journal*, v. 51, n. 1 (jan.), pp. 79–121.
- KITWARE, I., LABORATORY, S. N., LABORATORY, L. A. N., 2012, *ParaView User’s Guide (v3.14)*. Relatório técnico.

- KNUDSEN, M., 1909, “Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren”, *Annalen der Physik*, v. 333, n. 1, pp. 75–130.
- KRISHNA, R., WESSELINGH, J. A., 1997, “The Maxwell-Stefan approach to mass transfer”, *Chemical Engineering Science*, v. 52, n. 6, pp. 861–911.
- MARSCHALL, H., HINTERBERGER, K., SCHÜLER, C., et al., 2012, “Numerical simulation of species transfer across fluid interfaces in free-surface flows using OpenFOAM”, *Chemical Engineering Science*, v. 78 (ago.), pp. 111–127.
- MASON, E. A., 1967, “Flow and Diffusion of Gases in Porous Media”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 46, n. 8, pp. 3199.
- MAXWELL, J. C., 1860, “On the dynamical theory of gases”, *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell (1890)*. Dover Publications, v. 2.
- MAXWELL, J. C., 1879, “On stresses in rarified gases arising from inequalities of temperature”, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. 11, pp. 231–256.
- NOVARESIO, V., GARCÍA-CAMPRUBÍ, M., IZQUIERDO, S., et al., 2012, “An open-source library for the numerical modeling of mass-transfer in solid oxide fuel cells”, *Computer Physics Communications*, v. 183, n. 1 (jan.), pp. 125–146.
- PANT, L. M., SECANELL, M., MITRA, S. K., 2011, “Modified multi-component gas transport formulation with phoretic effects”, *Microfluidics and Nanofluidics*, v. 11, n. 6 (jul.), pp. 725–742.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, M., REID, R. C., 2004, *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill.
- REMICK, R. R., GEANKOPLIS, C. J., 1974, “Ternary diffusion of gases in capillaries in the transition region between Knudsen and molecular diffusion”, *Chemical Engineering Science*, v. 29, pp. 1447–1455.
- RHIE, C. M., CHOW, W. L., 1983, “Numerical study of the turbulent flow past an airfoil with trailing edge separation”, *AIAA Journal*, v. 21, n. 11, pp. 1523 – 1532.
- SALCEDO-DÍAZ, R., RUIZ-FEMENIA, R., KERKHOF, P., et al., 2008, “Velocity profiles and circulation in Stefan-diffusion”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 19 (out.), pp. 4685–4693.

- SILVA, L. F. L. R., 2008, *Desenvolvimento de Metodologias para Simulação de Escoamentos Polidispersos Usando Código Livre*. Tese de Doutorado.
- SNELL, F. M., 1967, “Statistical-Mechanical Derivation of the Partial Molecular Stress Tensors in Isothermal Multicomponent Systems”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, n. 12, pp. 4959.
- STEFAN, J., 1871, “Ueber das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasgemengen”, *Akademie der Wissensch*, v. 63, n. 11, pp. 63 – 124.
- TAYLOR, R., KRISHNA, R., 1993, *Multicomponent Mass Transfer*. Wiley.
- TEC PLOT, I., 2013, *Tecplot 360 2013*. Relatório técnico, Washington.
- V. SMOLUCHOWSKI, M., 1910, “Zur kinetischen Theorie der Transpiration und Diffusion verdünnter Gase”, *Annalen der Physik*, v. 338, n. 16, pp. 1559–1570.
- VERSTEEG, H. K., MALALASEKERA, W., 1995, *An introduction to computational fluid dynamics - The finite volume method*. Longman Scientific & Technical.

Apêndice A

Constantes de ajuste para as integrais de colisão

Tabela A.1: Constantes para o ajuste da integral de colisão adimensional, calculadas por KERKHOF e GEBOERS (2005b).

Variável	Regiões					
	1	2	1	2	1	2
	$\Omega^{*(1,1)}$	$\Omega^{*(1,1)}$	$\Omega^{*(1,2)}$	$\Omega^{*(1,2)}$	$\Omega^{*(1,3)}$	$\Omega^{*(1,3)}$
<i>a</i>	1,340794	1,066993	1,741422	1,003297	1,545882	0,962972
<i>b</i>	0,326244	0,157384	0,464673	0,155509	0,486775	0,155179
<i>c</i>	1,546648	0,424013	-0,919037	0,242573	-1,030862	0,166330
<i>d</i>	2,768179	0,698873	0,539680	0,861931	0,782950	1,069524
	$\Omega^{*(2,2)}$	$\Omega^{*(2,2)}$	$\Omega^{*(2,3)}$	$\Omega^{*(2,3)}$	$\Omega^{*(2,4)}$	$\Omega^{*(2,4)}$
<i>a</i>	26,425725	1,151508	3,330643	1,108727	1,952370	1,075110
<i>b</i>	0,045563	0,145812	0,289203	0,145671	0,438902	0,145389
<i>c</i>	-25,232304	0,437374	-2,260093	0,335694	-1,106327	0,251811
<i>d</i>	0,016075	0,670219	0,155237	0,845834	0,472274	0,981188
	$\Omega^{*(2,5)}$	$\Omega^{*(2,5)}$	$\Omega^{*(2,6)}$	$\Omega^{*(2,6)}$	$\Omega^{*(4,4)}$	$\Omega^{*(4,4)}$
<i>a</i>	1,130542	1,047606	1,088304	1,025857	1,268624	1,105170
<i>b</i>	0,218753	0,145060	0,207307	0,145043	0,252000	0,140801
<i>c</i>	2,298589	0,153173	2,369669	0,134687	2,028933	0,324439
<i>d</i>	4,064280	1,000631	4,642174	1,162116	2,945438	0,842279