



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARLON LEMOS DE SOUZA

Modelagem Numérica da Absorção e Dessorção de CO₂ em Água Usando OpenFOAM

Vitória-ES

2021

MARLON LEMOS DE SOUZA

Modelagem Numérica da Absorção e Dessorção de CO₂ em Água Usando OpenFOAM

Versão Original

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Métodos Matemáticos e Computacionais Aplicados à Ciência e Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Juan Sérgio Romero Saenz

Coorientador: Prof. Dr. Bruno Venturini Loureiro

Vitória-ES

2021

Marlon Lemos de Souza

Modelagem Numérica da Absorção e Dessorção de CO₂ em Água Usando Open-FOAM. Vitória-ES, 2021.

89p. : il.; 30 cm.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Juan Sérgio Romero Saenz; Coorientador: Prof. Dr. Bruno Venturini Loureiro

1. Absorção. 2. Dessorção. 3. DFC. 4. Escoamento Multifásico. 5. Modelagem Matemática.

Marlon Lemos de Souza

Modelagem Numérica da Absorção e Dessorção de CO₂ em Água Usando OpenFOAM

Modelo canônico de trabalho monográfico acadêmico em conformidade com as normas ABNT.

Trabalho aprovado. Vitória–ES, 17 de dezembro de 2021:

Prof. Dr. Juan Sergio Romero Saenz
Orientador (PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Bruno Venturini Loureiro
Coorientador (DEM/UFES)

Prof. Dr. Daniel da Cunha Ribeiro
Examinador Externo (PGEN/UFES)

Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira
Examinador Interno (PPGEM/UFES)

Vitória–ES
2021

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus pelo dom da vida.

Agradeço aos meus pais, Edelte e Cláudia, e às minhas irmãs, Brenda e Ester, por todo incentivo e palavras positivas, me fazendo sempre acreditar que era possível atingir esse objetivo.

Agradeço à Leonardo Vaccari pela confiança de que um dia eu chegaria nesse dia.

Agradeço aos amigos que construí durante minha jornada, mesmo não me fazendo tão presente, sempre me estimularam a continuar nesse caminho que, por vezes, era extremamente exaustivo.

Agradeço aos meus colegas parceiros do Centro Tecnológico que certamente foram essenciais para minha chegada até aqui e que me mantiveram com a certeza que eu seria capaz de concluir essa etapa.

Agradecimentos aos meus professores por todo o conhecimento transmitido em especial ao meu orientador Prof. Dr. Juan Sergio Romero Saenz e meu coorientador Prof. Dr. Bruno Venturini Loureiro sempre dispostos a ajudar e elucidar qualquer dúvidas.

E por fim, deixo minha gratidão a Petrobrás pelo incentivo por meio de bolsa de estudos.

*“Por vezes, sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”
(Madre Teresa de Calcutá)*

Resumo

O petróleo compõe a maior parte da matriz energética do mundo e, dessa forma, é necessário entender os mecanismos que envolvem seus processos de produção e extração. A incrustação salina de origem carbonática é um dos principais problemas relacionado à garantia de escoamento, sendo o principal fator que favorece a sua cristalização é a variação da concentração do gás dióxido de carbono ($\text{CO}_{2(g)}$) no meio, contribuindo entre 60% a 90% do conteúdo total precipitado. Com isso em mente, este trabalho objetiva utilizar a Dinâmica dos Fluidos Computacional (DFC) com a ferramenta OpenFOAM para analisar os mecanismos de absorção e dessorção gasosa em água pura e estimar parâmetros importantes como solubilidade, coeficiente de transferência de massa volumétrico, tempo de residência, etc.

A solubilidade de $\text{CO}_{2(g)}$ em água em condições termodinâmicas conhecidas foi obtida com intuito de validar a aplicação da Lei de Henry. Os resultados numéricos foram comparados com o modelo de Diamond e Ankinfiev (2003) apresentando uma grande concordância entre os valores, com máximo erro relativo de 0,41%. A evolução temporal da concentração de $\text{CO}_{2(g)}$ em uma coluna d'água foi construída para uma faixa pressão e comparados com o modelo teórico da dinâmica de absorção do $\text{CO}_{2(g)}$ em água desenvolvido por Tokumura et al. (2007), com as duas curvas apresentando um comportamento semelhante e com o modelo teórico mostrando-se adequado com erros relativos menores que 25,00% em relação ao coeficiente de transferência de massa volumétrico. A curva de absorção e de fração volumétrica e o tempo de residência também foram extraídos para o escoamento gás-líquido paralelo em tubulação horizontal em função do comprimento e do tempo. Os coeficientes de transferência de massa volumétricos para o caso de injeção em deficit foram colhidos e comparados com o estudo de Jepsen (1979), com erros dentro da faixa de 15,00%.

O estudo também mostrou a influência de determinados parâmetros no processo de absorção. O aumento na taxa de absorção é diretamente proporcional ao aumento da velocidade superficial do gás e da dissipação de energia e a solubilidade, como esperado, é diretamente proporcional à pressão.

Palavras-chave: Absorção. Dessorção. DFC. Escoamento Multifásico. Modelagem Matemática.

Abstract

Oil composes most of the world's energy matrix and, therefore, it is necessary to understand the mechanisms that involve its production and extraction processes. Salt fouling of carbonate origin is one of the main problems related to the flow guarantee and the main factor that favors its crystallization is the solubility change of gaseous carbon dioxide ($\text{CO}_{2(g)}$) in dissolving medium, contributing between 60% to 90% of the total precipitated content. With that in mind, this work aims to use Computational Fluid Dynamics (CFD) techniques with OpenFOAM software to analyze gaseous absorption and desorption mechanisms in plain water and estimate important parameters such as solubility, volumetric mass transfer coefficient, residence time, etc.

The $\text{CO}_{2(g)}$ concentration in water under known thermodynamic conditions was obtained in order to validate the application of Henry's Law. The numerical results were compared with the Diamond and Ankinfiev (2003) model, revealing great agreement between the values, with maximum relative error of 0.41%. The time evolution of $\text{CO}_{2(g)}$ concentration in a water column was built for a pressure range and compared with theoretical model of the dynamics of $\text{CO}_{2(g)}$ absorption in water developed by Tokumura et al. (2007), with the two curves presenting similar behavior and with the theoretical model revealing adequate with a maximum residual error less than 25,00% related to volumetric mass transfer coefficient. The concentration and volume fraction curve was also extracted for the co-current two-phase gas-liquid flow in horizontal pipes. Absorption and volume fraction of gas curve and residence time were also extracted for the co-current gas-liquid flow in horizontal pipe as a function of pipe length and time. The volumetric mass transfer coefficient was collected for the case of injection in deficit and compared with the study by Jepsen (1979), with errors within the range of 15,00%.

The study also shows the influence of certain parameters on the absorption process. The increase in absorption rate is directly proportional to the increase in gas superficial velocity and energy dissipation and the solubility, as expected, is directly proportional to pressure.

Keywords: Absorption. Desorption. CFD. Multiphase Flow. Mathematical Modeling.

Lista de figuras

Figura 1 – Aproveitamento de energia mundial por fonte em 2018.	15
Figura 2 – Incrustação de CaCO_3 com elevado grau de pureza.	16
Figura 3 – Modelo de Dois Filmes.	27
Figura 4 – Esquema do Modelo de Penetração.	28
Figura 5 – Esquema do Modelo de Renovação da Superfície.	29
Figura 6 – Absorção monocomponente isotérmica regida pela Lei de Henry.	30
Figura 7 – Grau de modelagem e custo computacional dos modelos de turbulência.	33
Figura 8 – Limites de fase definidos para as fases no subdicionário padrão.	46
Figura 9 – Correlação entre números adimensionais e formas das partículas.	48
Figura 10 – Estrutura de Caso no OpenFOAM.	55
Figura 11 – Domínio, campo inicial e discretização do Cenário 1 proposto.	57
Figura 12 – Esquema do Cenário 2 proposto.	58
Figura 13 – Influência da pressão na solubilidade do CO_2 na água.	61
Figura 14 – Efeito da pressão e velocidade de injeção na absorção do CO_2 na água pura.	62
Figura 15 – Comparação entre o Modelo de Tokumura e resultados numéricos.	64
Figura 16 – Efeito da pressão na solubilidade do CO_2 na água pura ao longo do tempo ($P_{inicial} = 10$ bar).	65
Figura 17 – Efeito da pressão na solubilidade do CO_2 na água pura ao longo do tempo ($P_{inicial} = 50$ bar).	65
Figura 18 – Comparação dos valores de variação de solubilidade teóricos e numéricos.	66
Figura 19 – Liberação de gás durante a queda de pressão para $P_{inicial}=10\text{bar}$	66
Figura 20 – Liberação de gás durante a queda de pressão para $P_{inicial}=50\text{bar}$	67
Figura 21 – Comparação dos valores de liberação de massa teóricos e numéricos.	68
Figura 22 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção otimizada de gás em função do comprimento.	70
Figura 23 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção otimizada de gás em função do tempo.	70
Figura 24 – Curva de fração volumétrica para o Cenário 2 - Injeção otimizada de gás em função do comprimento.	71
Figura 25 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção otimizada de gás em função do tempo.	71
Figura 26 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção em excesso de gás em função do comprimento.	73
Figura 27 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção em excesso de gás em função do tempo.	73

Figura 28 – Curva de fração volumétrica para o Cenário 2 - Injeção em excesso de gás em função do comprimento.	74
Figura 29 – Curva de fração volumétrica para o Cenário 2 - Injeção em excesso de gás em função do tempo.	74
Figura 30 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção em deficit de gás em função do comprimento.	76
Figura 31 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção em deficit de gás em função do tempo.	76
Figura 32 – Curva de fração volumétrica para o Cenário 2 - Injeção em deficit de gás em função do comprimento.	77
Figura 33 – Curva de fração volumétrica para o Cenário 2 - Injeção em deficit de gás em função do tempo.	77

Lista de tabelas

Tabela 1 – Relação de k_i com a difusividade.	29
Tabela 2 – Constantes da Lei de Henry para a água como solvente.	31
Tabela 3 – Sumário dos estudos de absorção pelo método do tipo direto em colunas borbulhantes.	39
Tabela 4 – Definição do sistema bifásico.	44
Tabela 5 – Definição do modelo de continuidade e de diâmetro médio.	45
Tabela 6 – Definição da fase contínua e dispersa no sistema bifásico.	46
Tabela 7 – Definição do modelo de tensão superficial.	47
Tabela 8 – Definição do modelo de razão de aspecto.	47
Tabela 9 – Definição do modelo de arrasto.	49
Tabela 10 – Definição do modelo de massa virtual.	50
Tabela 11 – Definição do modelo de transferência de massa.	50
Tabela 12 – Definição do modelo de composição de interface.	51
Tabela 13 – Definição do modelo de transferência de calor.	52
Tabela 14 – Definição do modelo de turbulência.	53
Tabela 15 – Modelo para definição das propriedades físicas dos materiais.	53
Tabela 16 – Variáveis definidas do diretório 0.	56
Tabela 17 – Constantes adimensionais de Henry*.	59
Tabela 18 – Erro obtido na comparação dos valores simulados e teóricos.	61
Tabela 19 – Tempo de residência para vazão mássica constante.	63
Tabela 20 – Coeficiente de transferência de massa volumétrico: comparação entre o modelo de Tokumura e numérico.	63
Tabela 21 – Valores de solubilidade teóricos e numéricos.	68
Tabela 22 – Valores de massa de gás liberada teóricos e numéricos.	68
Tabela 23 – Arranjos pressão vs. vazão de água escolhidos para o Cenário 2.	69
Tabela 24 – Configurações analisados para o Cenário 2 com vazão ótima de gás.	69
Tabela 25 – Resultados de tempo de residência e fração volumétrica de gás para o Cenário 2 - Injeção otimizada de gás.	72
Tabela 26 – Resultados de tempo de residência e fração volumétrica de gás para o Cenário 2 - Injeção em excesso de gás.	72
Tabela 27 – Configurações analisados para o Cenário 2 com vazão em deficit de gás.	75
Tabela 28 – Resultados de tempo de residência e fração volumétrica de gás para o Cenário 2 - Injeção em deficit de gás.	75
Tabela 29 – Coeficiente de transferência de massa volumétrico - Injeção em deficit de gás.	78

Tabela 30 – Coeficiente de transferência de massa volumétrico - Injeção otimizada e em excesso de gás.	78
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Motivação e Justificativa	17
1.2	Objetivos	18
1.3	Organização da Dissertação	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Escoamento Multifásico e suas Abordagens	21
2.2	Absorção Gasosa	23
2.3	Teoria da Transferência de Massa	24
2.4	Lei de Henry	29
2.5	Turbulência	31
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
4	MODELAGEM	40
4.1	Equações Governantes	41
4.1.1	Equação de Conservação de Massa e Momento	41
4.1.2	Equação de Conservação de Energia	41
4.1.3	Equação de Transporte de Espécie	42
4.2	Modelos de Transferência de Massa	43
4.2.1	Modelo de Frössling	43
4.2.2	Modelo de Esférico	44
4.3	Propriedades das Fases	44
4.4	Propriedades da Turbulência	51
4.5	Propriedades Termofísicas dos Fluidos	53
4.6	Solução e controle de algoritmo	54
5	CRIAÇÃO DO CASO	55
6	RESULTADOS	59
6.1	Solubilidade	59
6.2	Absorção: Coluna D'água	62
6.3	Dessorção: Coluna D'água	64
6.4	Absorção: Tubo Horizontal com Injeção de Gás Ótima	69
6.5	Absorção: Tubo Horizontal com Injeção de Gás Em Excesso	72
6.6	Absorção: Tubo Horizontal com Injeção de Gás Em Deficit	75

7	CONCLUSÃO	79
7.1	Trabalhos Futuros	80

	Referências	81
--	------------------------------	-----------

	ANEXOS	85
--	---------------	-----------

ANEXO A	– FVSOLUTION	86
---------	------------------------	----

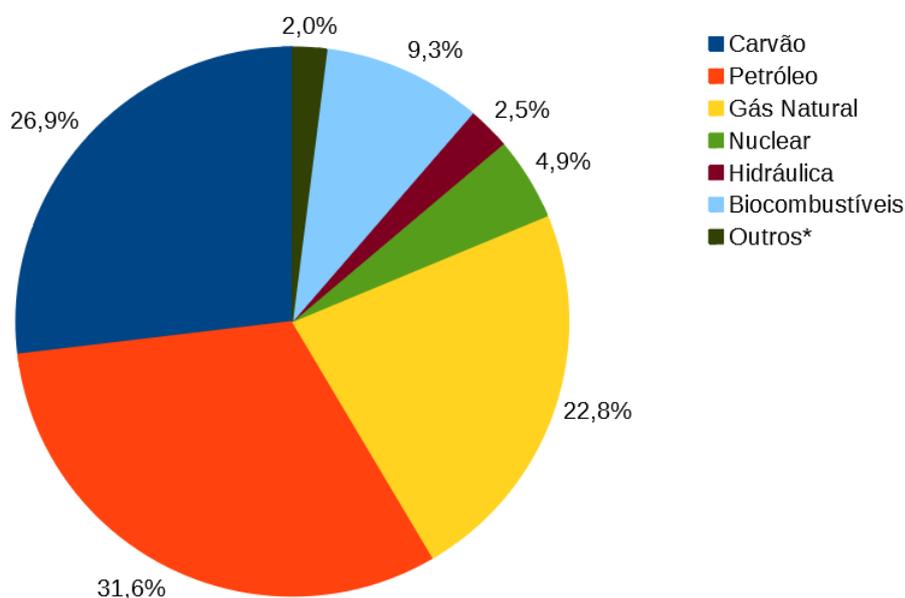
ANEXO B	– FVSCHEMES	88
---------	-----------------------	----

Introdução

O planeta Terra possui uma matriz energética diversificada, entretanto ainda persiste na sua composição principal as fontes não renováveis, onde o petróleo possui a maior participação global de abastecimento total de energia, correspondendo cerca de 31,6% (IEA, 2020).

A Figura 1 ilustra o fornecimento de energia mundial por fonte no ano de 2018.

Figura 1 – Aprovisionamento de energia mundial por fonte em 2018.



Fonte: (IEA, 2020). * Fontes renováveis como solar, eólica e geotérmica

Entender os mecanismos de formação, extração e produção do petróleo é necessário para manter e otimizar o suprimento da demanda mundial por se tratar de um combustível consumível e limitado. Como qualquer processo produtivo, a extração de petróleo apresenta problemas característicos a ela. A compreensão e mitigação desses problemas são necessidades que resultam na redução de custos, perdas de produção e no melhor aproveitamento da commodity petróleo (COSMO, 2013).

Um dos principais inconvenientes no processo produtivo desse recurso é a incrustação. Estima-se que as perdas associadas a ela alcançam, em escala global, a ordem de 1,4 bilhão de dólares ao ano somente na indústria petrolífera (FRENIER; ZIAUDDIN, 2008). A incrustação é o acúmulo de materiais em superfícies e que pode causar a redução do fluxo nas linhas de produção, bloqueio de válvulas de segurança e tubulações, podendo, em casos extremos, levar à inviabilização econômica da produção de petróleo ou até mesmo sua completa interrupção. Nos ambientes de produção de petróleo as deposições mais comuns por sais insolúveis são: sulfato de cálcio (CaSO_4), carbonato de cálcio (CaCO_3), sulfato de bário (BaSO_4), sulfato de estrôncio (SrSO_4), carbonato de ferro (FeCO_3) e hidróxido de ferro II (Fe(OH)_2) (LIN; THOMSEN; HEMPTINNE, 2007), sendo o mineral o CaCO_3 mais nocivo dentre esses (COSMO, 2013). Incrustações de CaCO_3 são as mais comuns e amplamente difundidas entre todos os tipos de incrustações, possuindo grande importância industrial (COWAN; WEINTRITT, 1976).

A Figura 2 apresenta um trecho de uma tubulação incrustada onde se observa a obstrução parcial do seu diâmetro (COWAN; WEINTRITT, 1976).

Figura 2 – Incrustação de CaCO_3 com elevado grau de pureza.



Fonte: (COWAN; WEINTRITT, 1976).

São fatores determinantes para a formação de partículas de CaCO_3 : a saturação com íons carbonato (HCO_3^-) e íons cálcio (Ca^{2+}) e a perda de CO_2 da solução aquosa, pois esses fatores provocam um desequilíbrio no sistema que favorece a formação da incrustação carbonática (COSMO, 2013). A depressurização do sistema é o principal responsável por forçar o CO_2 dissolvido ($\text{CO}_{2(aq)}$) a passar para a fase gasosa ($\text{CO}_{2(g)}$). Para um ambiente de produção de petróleo a queda de pressão estará sempre ocorrendo devido ao escoamento do fluido, desde os limites do reservatório até os vasos de separação e tratadores. A incrustação é induzida porque, antes do início da perfuração e produção, as altas pressões solubilizam o gás na água e no óleo e as espécies dissolvidas nos fluidos

estão em equilíbrio com o ambiente do reservatório. As reações de precipitação começam a ocorrer quando forças externas atuam sobre os fluidos. Com o escoamento e a consequente despressurização, o CO_2 imediatamente sai do estado aquoso e passa ao estado gasoso (MOGHADASI et al., 2004), o que é conhecido como flashing de CO_2 (SATMAN; UGUR; ONUR, 1999), desequilibrando o sistema e favorecendo a formação dos sais carbonáticos, principalmente o CaCO_3 . Essas forças externas são devidas principalmente ao escoamento e suas consequências e à mistura de fluidos — principalmente a mistura da água do reservatório com outras águas, como a de injeção, incompatíveis em termos de espécies químicas — (COSMO, 2013).

Em resumo, a perda de CO_2 proporciona a força motriz para a precipitação de CaCO_3 (AUERBACH et al., 1983) e é preponderante para a sua formação (LIPUS; DOBERSEK, 2007), e a verificação do aumento ou surgimento da fração volumétrica de CO_2 na corrente de gás produzido dos poços de petróleo pode ser um indicativo operacional de que a deposição de CaCO_3 está ocorrendo (DUEDALL; WEYL, 1967).

Estudos termodinâmicos estimaram que a desgaseificação de CO_2 é responsável de 60% a 90% da precipitação do carbonato de cálcio (COSMO, 2013). Vale ressaltar que os custos para remover uma incrustação são extremamente altos (CRABTREE et al., 1999), portanto, entender seus mecanismos de formação se torna de extrema importância para o aprimoramento das técnicas de prevenção e remoção.

1.1 Motivação e Justificativa

Nesse contexto de compreensão dos processos envolvidos na produção do petróleo entra a Dinâmica dos Fluidos Computacional (CFD), uma ferramenta que tem ganhado cada vez mais relevância nos estudos atuais devido sua capacidade de prever com boa acurácia, campos importantes dos escoamentos como os de concentração, velocidade, pressão e temperatura, além das propriedades turbulentas. O surgimento de supercomputadores que possibilitaram soluções mais rápidas e precisas de problemas complexos e grandes domínios também favoreceu o uso do CFD.

O CFD é a análise de sistemas envolvendo escoamento de fluidos, transferência de calor e fenômenos associados, como reações químicas, por meio de simulação baseada em computador. A técnica é muito poderosa e abrange uma ampla gama de áreas de aplicação industrial e não industrial (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007), ou seja, qualquer problema que possa ser descrito através de equações diferenciais parciais e ordinárias pode ser solucionado por essa técnica.

Existem diversos programas comerciais desenvolvidos para a utilização do CFD, mas apresentam como principal desvantagem o custo elevado (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007). Desse modo, a utilização de programas gratuitos de CFD torna-se mais

atrativo .

O OpenFOAM (Open Field Operator and Manipulator) é uma ferramenta gratuita e com código GPL (Licença Pública Geral) que usa uma biblioteca escrita em C++ com ferramentas para a solução de problemas a partir do Método de Volumes Finitos (MVF) (OPENFOAM, 2020). Por ser uma ferramenta de código aberto, permite criar novos métodos, possuindo adaptabilidade em relação ao código fonte e potencial de personalização na construção de solucionadores. Possui eficiência em cálculos de conceitos abstratos, pois a técnica de orientação a objetos usada pelo OpenFOAM permite ao usuário criar tipos de dados muito próximos aos utilizados na mecânica do contínuo, que usa equações com conceitos de escalares, vetores, tensores, álgebra, cálculo e sistemas de unidades. Tem um ambiente de desenvolvimento colaborativo, permitindo que linhas de pesquisa avancem em conjunto. Além disso, o programa proporciona análises e estudos aprofundados, já que viabiliza que os usuários simulem situações físico-químicas não previstas. Ao contrário, nos softwares comerciais os cálculos e situações são pré-formatadas (OPENFOAM, 2020).

O desenvolvimento de um programa para a simulação de um determinado fenômeno físico nesse sistema dá-se por meio de aplicações que usam as classes preexistentes no ambiente. O ambiente possui aplicações implementadas para a maioria dos fenômenos de dinâmica dos fluidos. Nesse cenário, a realização de simulações multifásicas com o software possibilita a investigação de inúmeros mecanismos, inclusive os de absorção e dessorção gasosa em meio líquido aqui em estudo, e permite avaliar e validar alguns aspectos da fluidodinâmica do processo em questão (OPENFOAM, 2020).

1.2 Objetivos

Essa dissertação tem como objetivo geral entender o processo de absorção e dessorção do gás CO_2 na água através de simulações CFD no ambiente OpenFOAM utilizando a aplicação *multiphaseEulerFoam*, fazendo o estudo do funcionamento da ferramenta OpenFOAM, da formulação matemática e dos fenômenos envolvidos e comparar com os dados encontrados em literatura. Como objetivos específicos tem-se:

- (a) avaliar a solubilidade do sistema e os parâmetros que a influenciam;
- (b) estimar o tempo de residência e coeficientes de transferência de massa volumétrico para a completa solubilização do gás em colunas d'água e tubos horizontais e a influência da pressão e velocidade superficial das fases;
- (c) gerar curvas de concentração e fração volumétrica para diferentes valores de pressão e velocidade das fases e explorar o seu comportamento;
- (d) avaliar a liberação de gás em função da variação de pressão em colunas d'água e em trechos com obstruções de área.

1.3 Organização da Dissertação

Além da introdução apresentada no Capítulo 1, esta dissertação é composta por sete capítulos:

- O Capítulo 2 apresenta os aspectos relativos a fundamentação teórica relevante para o trabalho;
- O Capítulo 3 apresenta a revisão bibliográfica de trabalhos associados ao mecanismo de absorção e dessorção gasosa em escoamentos de fluidos;
- O Capítulo 4 apresenta o detalhamento do modelo matemáticos do solucionador escolhido para execução dos casos;
- O Capítulo 5 apresenta as configurações de pré-processamento (geometria, discretização do domínio, condições iniciais e de contorno, propriedades dos fluidos, etc) dos casos;
- O Capítulo 6 apresenta os resultados obtidos das simulações realizadas e as discussões realizadas sobre eles;
- O Capítulo 7 apresenta as considerações finais da dissertação.

Fundamentação Teórica

Um grande número de problemas encontrados na engenharia e na natureza compreendem em escoamentos de mistura de fases e/ou componentes. As fases físicas da matéria são gás, líquido e sólido e o escoamento multifásico pode ser classificado segundo suas fases constituintes, seja escoamento bifásico sólido-líquido, sólido-gás, líquido-gás, escoamento trifásico sólido-líquido-gás, líquido-líquido-gás, dentre outros (BRENNEN, 2006).

As espécies químicas presentes na mistura são denominadas componentes. O conceito de fase em um sistema de escoamento multifásico é aplicado em um sentido mais amplo. No escoamento multifásico, uma fase pode ser definida como uma classe identificável de material que possui uma resposta inercial específica e interação com o fluxo e o campo potencial em que está imerso. Por exemplo, partículas sólidas de tamanhos diferentes do mesmo material podem ser tratadas como fases diferentes, porque cada coleção de partículas com o mesmo tamanho terá uma resposta dinâmica semelhante ao campo de fluxo (BRENNEN, 2006).

Quando duas ou mais fases se movem uma em relação à outra, essas fases podem exibir um grande número de regimes de escoamentos possíveis. Existem várias maneiras de classificar esses fluxos multifásicos. A classificação mais simples é de acordo com o presença de fases termodinâmicas, como citado anteriormente. Cada componente dessas classes pode ser agrupado de acordo com os regimes de escoamento. Em termos gerais, os regimes de escoamentos são classificados como escoamentos dispersos, de mistura e separados (ISHII; HIBIKI, 2006).

No escoamento disperso uma única fase, dentre todas, é composta de partículas dispersas (descontínuas) fluindo através do fluido contínuo. Exemplos deste regime de fluxo incluem bolhas no líquido, partículas sólidas em gás ou líquido e gotículas de líquido em gás ou outro líquido imiscível. Em fluxos separados, nenhuma das fases existe na forma de partícula descontínua. Todas as fases se movem em modo semicontínuo com interfaces entre as diferentes fases. Exemplos deste regime de fluxo incluem fluxo de filme, fluxo anular e fluxo de jato. No regime de escoamentos de mistura, partículas dispersas

e interfaces semicontínuas existem juntos. Exemplos deste regime incluem fluxo anular de gotícula (onde o líquido escoar na forma de um filme anular sobre o tubo, bem como gotículas suspensas no núcleo de gás), fluxo anular borbulhante (onde algumas bolhas de gás fluem através do filme líquido anular) e etc (RANADE, 2001).

2.1 Escoamento Multifásico e suas Abordagens

A escolha do método para determinado problema depende muito da resolução exigida do objetivo, das características do problema em análise, das interações que ocorrem entre elas e o entendimento de cada método se torna peça fundamental no desenvolvimento de um projeto de simulação. A evolução do CFD forneceu uma concepção mais aprofundada de escoamentos multifásicos. De modo geral, existem duas abordagens para o cálculo numérico de escoamentos multifásicos: a abordagem Euler-Lagrange (E-L) e a abordagem Euler-Euler (E-E) (BAKKER, 2008).

Vale lembrar que a especificação Lagrangiana ocorre quando o observador segue uma parcela individual de fluido ou partículas enquanto ela se move através do tempo ou espaço. Já a especificação Euleriana foca em uma localização específica no espaço na qual o fluido escoar no transcorrer do tempo. Sendo que a última especificação citada requer muitos requisitos e modelos para simulação, onde o fechamento das equações de conservação pode ser obtido por relações constitutivas ou empíricas (BAKKER, 2008).

A seguir é feita uma breve explicação das duas abordagens de modelagem de escoamentos multifásicos.

a) Abordagem E-L

Na abordagem Euleriana-Lagrangiana, o movimento explícito da interface não é modelado. Essa abordagem trata a fase dispersa como entidades discretas presentes no escoamento de uma fase contínua (BAKKER, 2008). Utiliza uma malha fixa (Euleriana) para o fluido e a fase dispersa, geralmente com dimensão menor que o tamanho da discretização, é acompanhada segundo um referencial Lagrangiano, isto é, as trajetórias das partículas da fase dispersa são simuladas resolvendo uma equação de movimento para cada partícula da fase dispersa.

A fase contínua é resolvida através das equações de Navier-Stokes enquanto a fase dispersa é resolvida por um balanço de forças através do rastreamento de um grande número de partículas, bolhas ou gotas, dessa forma, o número dos elementos a serem considerado pela modelagem deve ser suficiente para representar o número real presente

no sistema. No caso de escoamentos turbulentos, é necessário simular um grande número de trajetórias de partículas para obter médias significativas. Portanto, quando o número de partículas a serem simuladas aumenta, os recursos computacionais começam a se tornar limitados. Dessa forma, uma suposição fundamental feita neste modelo é que a fase dispersa ocupe uma baixa fração volumétrica (<10-12%), pois mesmo com alta carga de massa as trajetórias de partículas, bolhas ou gotas são calculadas individualmente em intervalos especificados durante o cálculo da fase do fluido (BAKKER, 2008).

O principal termo que atua no balanço de forças da partícula é a força de arrasto, mas também podem ser incluídos outras forças nesse balanço, como a força da gravidade, da massa virtual, termoforética, browniana e sustentação.

Para uma aplicação geral, a predição da trajetória da partícula p é feita através de um equilíbrio de força geral sobre uma única partícula da fase dispersa (AUTON, 1983):

$$m_p \frac{dU_p}{dt} = F_p + F_D + F_{VM} + F_L + F_G + F_{ext} \quad (2.1)$$

onde m_p e U_p representam a massa e velocidade da partícula p , respectivamente. O lado direito da equação representa a força total que atua na partícula da fase dispersa. F_p representa a força devido o gradiente de pressão da fase contínua, F_D representa a força de arrasto, F_{VM} a força devido a massa virtual, F_L a força de sustentação, F_G a força devido a gravidade e F_{ext} representa qualquer outra força externa atuante nas partículas.

Essa abordagem é adequada para casos em que a interação entre as partículas possa ser desconsiderada frente à influência da fase contínua sobre elas, como escoamentos de jato de spray, combustão de carvão e combustível líquido e alguns fluxos carregados de partículas, etc, mas inapropriado para a modelagem de misturas líquido-líquido, leitos fluidizados ou qualquer aplicação onde a fração de volume da fase discreta não possa ser negligenciada.

b) Abordagem E-E

Esta abordagem é a mais difícil para entender conceitualmente, exigindo extensos esforços de modelagem. As fases são tratadas matematicamente como meios contínuos interpenetrantes, isto é, em um ponto material podem coexistir duas ou mais fases e a quantidade relativa presente de cada um é dada pelo valor da fração volumétrica nesse ponto. Presume-se que essas frações de volume, α , para cada fase, i , sejam contínuas e funções de espaço e tempo e sua soma seja igual a unidade.

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1 \quad (2.2)$$

As equações de conservação para cada fase são derivadas para obter um conjunto de equações, que possuem estrutura semelhante para todas as fases. Essas equações estão

fechadas por relações constitutivas obtidas a partir de informações empíricas (BAKKER, 2008).

O software OpenFOAM disponibiliza três modelos multifásicos com abordagem E-E para simulação de escoamento multifásico: o modelo de Mistura, o modelo Volume de Fluidos (VOF) e o modelo Euleriano.

A abordagem de Euler-Euler às vezes se torna uma necessidade em casos como difusão, evaporação e condensação, onde há calor e/ou massa transferida entre as fases. Por exemplo, para modelar a transferência de calor entre as fases, é necessário resolver as equações de entalpia separadas para cada fase. Isso é possível apenas na Abordagem E-E (OPENFOAM, 2020).

É apropriado para sedimentação, *fluidized beds* e escoamentos no qual a fase, seja ela separada ou dispersa, ultrapasse 10% de fração volumétrica. Como dito anteriormente, a modelagem de transferência de calor ou massa só é possível nessa abordagem, pois é necessário resolver as equações de entalpia e transporte de espécie separadamente para cada fase.

2.2 Absorção Gasosa

A operação de absorção gasosa é um dos processos mais comuns que ocorrem em aplicações de engenharia. De modo geral, abrange o transporte de espécies entre a fase gasosa (soluto) para a fase líquida (solvente) por meio do mecanismo de difusão (absorção física) e/ou reações químicas (absorção química) em uma operação unitária especial (reator), permitindo que a mistura gasosa se dissolva e se obtenha uma solução destes componentes (TREYBAL, 1980).

No processo de absorção gasosa, as moléculas de gás são transferidas da fase gasosa para a fase líquida, sendo que o movimento na direção contrária é chamado de dessorção e, apesar da transferência de massa ocorrer em direções opostas, os princípios físicos para a absorção e dessorção são os mesmos. Os dados existentes indicam explicitamente que na maioria dos casos até agora investigados a taxa de absorção de um soluto de uma fase gasosa para uma fase líquida é limitado pelo processo de difusão. Qualquer outra reação que possa ocorrer é muito mais rápida em relação a velocidade da difusão de forma que não tem nenhum efeito considerável sobre a taxa de difusão (WHITMAN, 1923).

Um processo onde uma única substância sofre o processo de absorção esse é classificado como monocomponente. Se mais de uma substância sofre esse processo é classificado como multicomponente.

Como citado anteriormente, o processo de absorção pode ser dividido em duas classes: absorção física e absorção química. Na absorção física, o soluto não interage quimicamente com o solvente, sendo possível a recuperação do soluto (TREYBAL, 1980).

Já na absorção química, o soluto interage quimicamente com o solvente, onde pode ser obtido até a remoção total do soluto de mistura gasosa. Então, quando o componente é absorvido, uma fração não fica dissolvida no líquido, como ocorre na absorção física. Essas reações internas do sistema que ocorrem na classe de absorção química favorecem o aumento do gradiente de concentração na fase líquida e consequente aumento de transferência de massa (FILHO, 2013).

Em escoamentos multifásicos, a taxa de absorção das espécies é controlada não apenas pela pressão e temperatura do sistema, mas também pela resistência à transferência de massa, gradientes de concentração, cinética de reação, energia de ativação, etc. Vale ressaltar que uma vez atingido o equilíbrio, não há mais transferência efetiva de massa (TREYBAL, 1980).

Nesse contexto, a compreensão do comportamento de transferência de massa em sistemas multifásicos requer, entre outros, o conhecimento preciso de todos os aspectos que afetam a taxa de transferência de massa global.

2.3 Teoria da Transferência de Massa

Um número substancial de operações industriais e de engenharia depara com problemas de mudança da composição de soluções e misturas em métodos que podem envolver ou não reações químicas. Essas operações são conhecidas como operações de transferência de massa e é caracterizado pela transferência de uma substância através de outra em uma escala molecular, sendo resultado de um gradiente de concentração, que move a substância de uma região de baixa concentração para uma de alta concentração (TREYBAL, 1980).

A operação mais comum e a avaliada nesse estudo é a operação de contato direto de duas fases imiscíveis. Inicialmente, quando as duas fases do sistema entram em contato um movimento relativamente lento dos constituintes pelo processo de difusão ocorre afim de alcançar a condição de equilíbrio (TREYBAL, 1980).

A difusão é o processo de movimento de moléculas individuais através de uma substância em virtude da sua energia térmica. A Teoria Cinética dos Gases fornece um meio de visualizar o que ocorre nesse mecanismo. Uma molécula é imaginada atravessando um percurso retilíneo em velocidade constante até colidir com outra molécula, por conseguinte, alterando a magnitude e direção da velocidade. Ou seja, a molécula atravessa um caminho altamente sinuoso e a distância líquida que ela percorre em uma direção sem sofrer colisão é apenas uma pequena fração do caminho total, por isso essa operação é muito lenta. Através da Teoria Cinética também é esperado que a taxa de difusão aumente com a diminuição de pressão, pois reduz o número de colisões e aumente com a elevação da temperatura, pois amplia a velocidade das moléculas (TREYBAL, 1980).

A taxa em que um soluto se move em qualquer ponto e qualquer direção depende do gradiente de concentração nesse ponto e nessa direção. Essa taxa é convenientemente descrita em termos do fluxo molar da substância s , J_s , na direção normal à área de difusão através da Lei de Fick:

$$J_s = -D_{s,i} \nabla C_{s,i} \quad (2.3)$$

onde $D_{s,i}$ é o coeficiente de difusão do constituinte s na fase i e $C_{s,i}$ a concentração da espécie s na fase i . O sinal negativo enfatiza que a difusão ocorre na direção de queda na concentração. O coeficiente de difusão é uma característica do constituinte e do seu ambiente (pressão, temperatura, concentração, etc) (TREYBAL, 1980).

A dimensão para o coeficiente de difusão em líquidos é comprimento²/tempo e varia apreciavelmente com a concentração. Para soluções não-eletrólíticas diluídas, a correlação empírica de Wilke e Chang é recomendada:

$$D_{s,i} = \frac{(117,3 \times 10^{-18})(\varphi MW_i)^{0,5} T}{\mu \nu_s^{0,6}} \quad (2.4)$$

onde $D_{s,i}$ é difusividade (em m²/s) de s em uma solução extremamente diluída no solvente i , MW_i é o peso molecular (em kg/kmol) do solvente, T é a temperatura (em K), μ é a viscosidade da solução (em kg/ms), ν_s é o volume molal do soluto (em m³/kmol) no ponto de ebulição e φ é o fator de associação do solvente ($\varphi=2,26$ para água como solvente).

Os três estados de agregação, gás, líquido e sólido, permitem seis possibilidades de contato de fase. Aqui é enfatizado apenas o contato gás-líquido.

A maioria das situações práticas de engenharia envolvem o escoamento turbulento e devido a isso geralmente não é possível computar os coeficientes de transferência de massa pois não é possível descrever as condições do escoamento matematicamente. Ao invés disso são utilizados principalmente dados experimentais que, muitas vezes, são limitados pelo escopo do estudo assim como as condições das propriedades dos fluidos. Portanto é importante estender a aplicabilidade a situações que não são englobadas experimentalmente.

Para contornar esses problemas, algumas teorias foram desenvolvidas com intuito de interpretar e explicar o comportamento dos coeficientes de transferência de massa e para avaliar o fluxo de soluto transferido entre a fase gasosa e a fase líquida. Os mais conhecidos são:

- Modelo de Dois Filmes (WHITMAN, 1923);
- Modelo da Penetração (HIGBIE, 1935);
- Modelo da Renovação de Superfície (DANCKWERTS, 1951).

O modelo de transferência de massa de dois filmes (WHITMAN, 1923) é o mais antigo e difundido para modelar sistemas gás-líquido devido sua simplicidade.

Tornou-se generalizado que sempre que um líquido e um gás entram em contato, existe no lado gasoso dessa interface uma camada de gás em que o movimento por convecção é suave em comparação com a porção principal do gás fora dessa camada e, de forma semelhante, no lado líquido da interface há uma camada superficial de líquido que é praticamente livre de mistura por convecção. Este fenômeno é frequentemente expresso assumindo a existência de filmes estacionários de gás e líquido, respectivamente, nos dois lados da interface. A seguir é feita uma revisão dos três modelos mais difundidos.

a) Modelo de Dois Filmes

A Teoria dos Dois Filmes (WHITMAN, 1923) propõe que na superfície da interface haja a formação de dois filmes ou zonas de espessura infinitesimal, δ_i , para cada fase, isto é, uma líquida e outra gasosa, que são praticamente livres de correntes de convecção e, conseqüentemente, qualquer transferência de soluto através desses filmes deve ser efetuado pelo processo relativamente lento de difusão, onde a concentração varia linearmente. Fora das camadas superficiais a mistura por convecção é tão rápida que a concentração de soluto nos fluidos é essencialmente uniforme em todos os pontos. Nestas zonas de espessura infinitesimal que se encontra a resistência à transferência de massa.

A diferença da pressão parcial do soluto s , $p_{s,g}$, na fase gasosa e a diferença de concentração do soluto na fase líquida, $C_{s,l}$, altera proporcionalmente a intensidade de transferência de massa por área, k_i , que é definida como:

$$k_i = \frac{D_{s,i}}{\delta_i} \quad (2.5)$$

$D_{s,i}$ é a difusividade da espécie ou soluto s na fase i . Neste caso, o índice l refere-se à fase líquida, o índice g à fase gasosa e o índice f à interface.

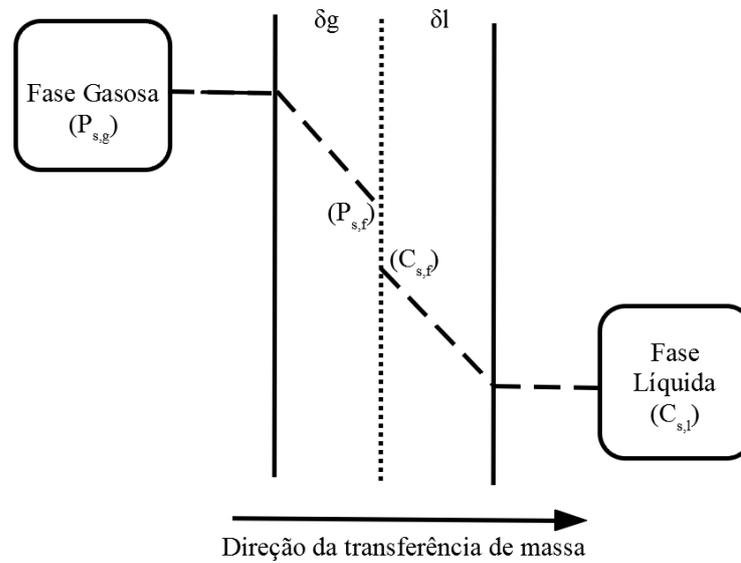
A Figura 3 representa o modelo de Dois Filmes, mostrando a existência das camadas interfaciais e as zonas livres de convecção.

A quantidade de soluto absorvido por unidade de tempo por difusão através dos dois filmes é dm/dt . A quantidade de difusão é obviamente proporcional à superfície da interface, A , e, portanto, é conveniente referir-se à taxa de absorção como $dm/dt/A$. Esta quantidade é igual a intensidade de transferência de massa por área (k_g para um filme de gás ou k_l , para um filme de líquido) multiplicado pela diferença de concentração disponível como força motriz, isto é,

$$\frac{dm/dt}{A} = k_g(C_{s,g} - C_{s,f}) = k_l(C_{s,f} - C_{s,l}) \quad (2.6)$$

A partir da descrição acima fica evidente o efeito da solubilidade do gás e da intensidade de transferência de massa na taxa de absorção. Quaisquer fatores que tendem a reduzir a espessura das películas de superfície aumenta a intensidade de transferência de

Figura 3 – Modelo de Dois Filmes.



Fonte: (WHITMAN, 1923).

massa e, portanto, acelera a taxa de absorção. Assim, a agitação do líquido intensifica a difusão através do filme líquido, enquanto velocidades mais altas do gás além da superfície causam difusão mais rápida através do filme de gás (WHITMAN, 1923).

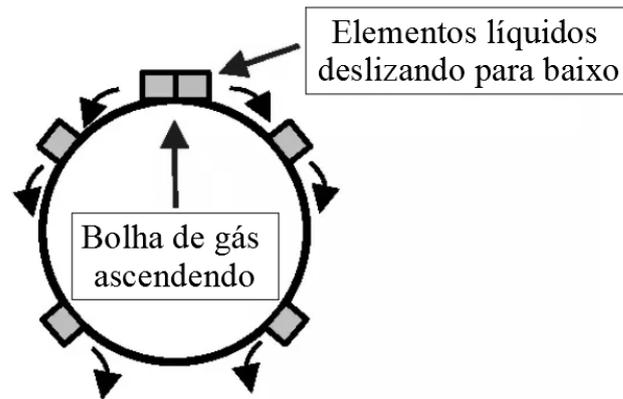
O aumento da temperatura torna o gás menos solúvel, o que tende a diminuir a taxa de absorção, porém os próprios coeficientes de difusão podem ser aumentado ou diminuído pela temperatura, dependendo das mudanças na espessura do filme e na difusividade específica. Nesse mesmo contexto, a diminuição da pressão ocasiona na queda de solubilidade do gás, reduzindo a taxa de absorção, contudo também é um fator que altera as propriedades dos fluidos (WHITMAN, 1923).

b) Modelo de Penetração

A Teoria da Penetração ou Modelo de Higbie (HIGBIE, 1935) assume que cada elemento líquido na interface gás-líquido é exposto ao gás por um curto período de tempo, conforme esquematicamente mostrado na Figura 4. Os pressupostos básicos da teoria são: a transferência de massa do gás para um elemento líquido ocorre em condições de estado instável, uma vez que eles estão em contato; cada um dos elementos líquidos permanece em contato com o gás pelo mesmo período de tempo e o equilíbrio existe na interface gás-líquido. A Teoria de Penetração expressa o coeficiente de transferência de massa do lado do líquido em termos do tempo de contato (θ) e da difusividade molecular do gás no líquido de acordo com a equação abaixo (MORSI; BASHA, 2015).

$$k_i = 2 \left(\frac{D_{s,i}}{\pi \theta} \right)^{0,5} \quad (2.7)$$

Figura 4 – Esquema do Modelo de Penetração.



Fonte: (HIGBIE, 1935).

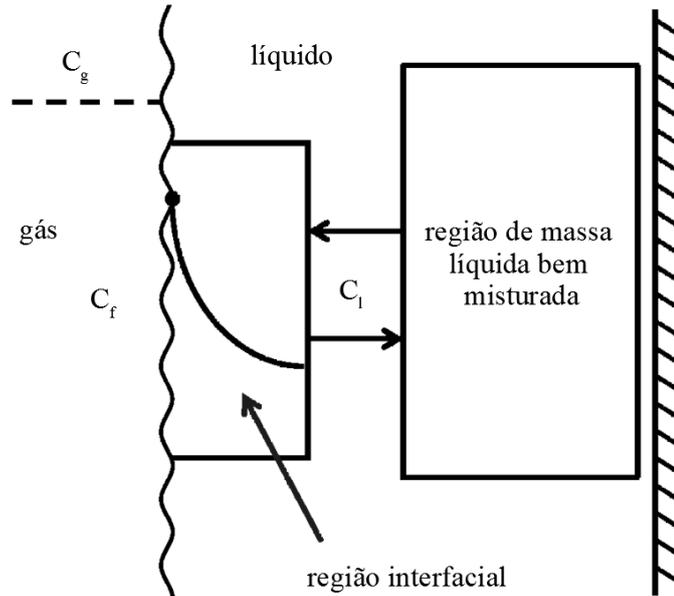
c) Modelo de Renovação da Superfície

A teoria de renovação de superfície (DANCKWERTS, 1951) retrata o líquido em duas regiões: uma grande região de massa bem misturada e uma região interfacial, que é renovada tão rapidamente que se comporta como um filme espesso, conforme mostrado na Figura 5. Os pressupostos básicos da teoria são: os elementos líquidos na interface estão sendo trocados aleatoriamente por elementos novos do volume; a qualquer momento cada um dos elementos líquidos na interface tem a mesma probabilidade de ser substituído por um novo elemento e a transferência de massa do gás para o elemento líquido durante sua permanência na interface ocorre em condições de estado instável. Assim, em vez de usar um tempo de contato constante, θ , o volume de líquido diferencial na interface gás-líquido é renovado devido à turbulência em torno da interface, referida como frequência de renovação de superfície, f . A teoria da renovação da superfície expressa o coeficiente de transferência de massa do lado do líquido em termos da frequência de renovação da superfície e a difusividade molecular do gás no líquido de acordo com a equação a seguir (MORSI; BASHA, 2015):

$$k_i = (D_{s,i}^f)^{0,5} \quad (2.8)$$

Em todas as três teorias, $D_{s,i}$ é a difusividade do gás no líquido em diluição infinita (até 5% molar do soluto no solvente). No entanto, deve-se ter em mente que a difusividade depende em grande parte da temperatura, da viscosidade do solvente, bem como da composição e natureza do solvente. Uma série de investigações relacionou k_i a $D_{s,i}$ na forma $k_i \propto D_{s,i}^m$, conforme dado na Tabela 1.

Figura 5 – Esquema do Modelo de Renovação da Superfície.



Fonte: (DANCKWERTS, 1951).

Tabela 1 – Relação de k_i com a difusividade.

Autor	Variável	Expoente de Difusividade (m)
VERSTEEG et al., 1987	k_i	0.33-0.50
DAVIES et al., 1974	k_i	0.46-0.60
KUTHAN; BRO, 1988	k_i	0.51-0.64
KOZINSKI; KING, 1966	k_i	0.50-0.60
LINEK et al., 1987	k_i	0.46-0.66

Fonte: (MORSI; BASHA, 2015).

2.4 Lei de Henry

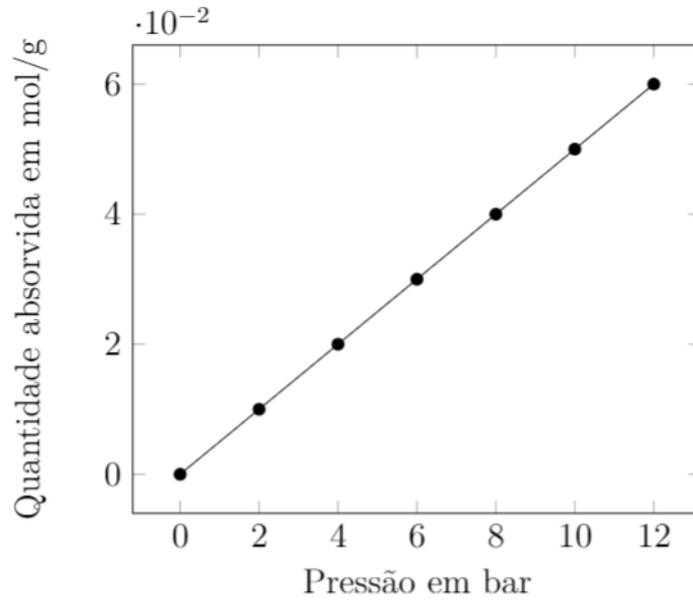
A absorção física de um gás é função das propriedades termodinâmicas, sendo que a solubilidade do gás, isto é, a capacidade da substância se dissolver em um dado líquido, aumenta em temperaturas mais baixas e pressões mais baixas. A Lei de Henry é uma das mais pertinentes para descrever essa dependência e define a relação entre a pressão parcial dos gases que recobrem uma solução e a capacidade dos gases de se dissolverem nessa solução (FERRARO; JADHAV; BARIGOU, 2020). É representada pela equação abaixo:

$$p_{s,l}^* = HC_{s,l} \quad (2.9)$$

onde $p_{s,l}^*$ é a pressão parcial da espécie s na fase líquida i , H é a constante de solubilidade da lei de Henry e $C_{s,l}$ é a concentração da espécie s na fase líquida i . Através da equação anterior é possível perceber que a quantidade de componente absorvido pelo líquido varia

linearmente com a pressão parcial. A Figura 6 representa a curva característica do conteúdo absorvido em função da pressão parcial através da Lei de Henry.

Figura 6 – Absorção monocomponente isotérmica regida pela Lei de Henry.



Fonte: (ATKINS, 1986).

Existem muitas variantes da constante de Henry e podem ser classificados em dois tipos fundamentais: uma possibilidade é colocar a fase aquosa no numerador e a fase gasosa no denominador, ou seja, definir a constante como o quociente

$$H^{cp} = \frac{C_{s,aq}}{C_{s,g}RT} \quad (2.10)$$

Aqui, $C_{s,aq}$ e $C_{s,g}$ são quantidades que descrevem a composição de equilíbrio do soluto (em diluição infinita) da fase aquosa e da fase gasosa, respectivamente, R é a constante universal dos gases. Alternativamente, constante de Henry pode ser definida como

$$K^{pc} = \frac{C_{s,g}RT}{C_{s,aq}} \quad (2.11)$$

que resulta no valor inverso. Não há vantagem ou desvantagem em usar um ou outro; os dois tipos existem puramente por razões históricas e afim de ter consistência terminológica, o nome constante de solubilidade da lei de Henry se refere a constante da Equação 2.10. Já para a constante da Equação 2.11 o termo utilizado é constante de volatilidade da lei de Henry.

A constante de Henry não é fortemente afetada pela pressão em pressões abaixo de 15 bar. Variações na pressão na ordem de 10 bar alteram o valor da constante em menos que 1,5% nessa faixa mais baixa, sendo considerada, na maioria das vezes, desprezível (ATKINS, 1986). Porém a constante é significativamente afetada pela temperatura . A

expressão a seguir foi criada para demonstrar essa dependência baseado no valor de H^\ominus que é o valor da constante de Henry na temperatura $T^\ominus = 298,15K$.

$$H(T) = H^\ominus \exp \left(\frac{d \ln(H)}{d(1/T)} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus} \right) \right) \quad (2.12)$$

os valores de H^\ominus e $\frac{d \ln(H)}{d(1/T)}$ são tabulados.

A Tabela 2 mostra alguns dados compilados dos valores da constante de Henry para o CO_2 . Todos os dados referem-se a soluções aquosas, ou seja, as constantes referem-se a água pura como solvente (no S.I. H^\ominus tem unidade de $\frac{mol}{m^3 Pa}$ e $\frac{d \ln(H)}{d(1/T)}$ tem a unidade de K).

Tabela 2 – Constantes da Lei de Henry para a água como solvente.

Substância Analisada	H^\ominus	$\frac{d \ln(H)}{d(1/T)}$	Referência Teórica
	3.3×10^{-4}	2400	(SANDER et al., 2011)
	3.3×10^{-4}	2300	(FERNÁNDEZ-PRINI et al., 2003)
	3.4×10^{-4}	2300	(CARROL et al., 1991)
	3.4×10^{-4}	2400	(CROVETTO, 1991)
	3.4×10^{-4}	2300	(YOO; LEE; LEE, 1986)
	3.4×10^{-4}	2400	(EDWARDS et al., 1978)
Dióxido de Carbono (CO2)	3.3×10^{-4}	2400	(WILHELM et al., 1977)
	3.4×10^{-4}	2400	(WEISS, 1974)
	3.6×10^{-4}	2200	(ZHENG; GUO; KNAPP, 1997)
	3.5×10^{-4}	2400	(BOHR, 1899)
	3.4×10^{-4}	2400	(CHEN et al., 1979)
	3.1×10^{-4}	2400	(CHAMEIDES, 1984)
	3.5×10^{-4}	2300	(SCHARLIN, 1996)
	3.4×10^{-4}	2400	(PANDIS; SEINFELD, 1989)
	3.4×10^{-4}	2400	(SEINFELD, 1986)
	3.3×10^{-4}	2400	(HOFFMANN; JACOB, 1984)
	3.4×10^{-4}	2400	(DEAN, 1992)

Fonte: (SANDER, 2005).

2.5 Turbulência

Todos os escoamentos encontrados na prática de engenharia, desde os mais simples, como jatos bidimensionais, escoamentos em tubos e camadas de limite de placa plana, até os mais complexos, tornam-se instáveis acima de um certo número de Reynolds. Em baixos números de Reynolds os escoamentos são considerados laminares. Em escoamentos de números de Reynolds mais altos são observados escoamentos turbulentos. Um estado de movimento caótico e aleatório se desenvolve aonde a velocidade e a pressão mudam continuamente com o tempo dentro de regiões substanciais de escoamento (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

Soluções analíticas e numéricas para problemas de escoamento turbulento podem ser conseguidas através de vários níveis de aproximação, adotando-se maior ou menor descrição no detalhamento das características do escoamento (PIOMELLI, 1999).

Em relação aos processos com transferência de massa, existe uma tendência dos fluidos em escoamento turbulento dispersar massa, energia, momento ou outras propriedades. Em escoamentos turbulentos multifásicos, a transferência de calor e/ou massa ocorrem através dos efeitos combinados de difusão molecular e difusão turbulenta ou mistura. Esta mistura é produzida e promovida pela não uniformidade da velocidade dos vários elementos fluidos, causando vórtices que reúnem várias porções de fluido com temperaturas e concentrações diferentes (SEAGRAVE, 1961). Portanto, a presença de turbulência em um fluido aumentará as propriedades de transporte do fluxo. Isso significa que a viscosidade de campo médio, difusividade e condutividade podem ser aumentadas drasticamente de seus valores laminares (ERLAND et al., 2018).

Atualmente existe uma grande quantidade de modelos de turbulência disponível. Porém, apesar de muita pesquisa no campo da turbulência, não há nenhum modelo de turbulência que possa ser aplicado adequadamente a todos os tipos de escoamento. A modelagem da turbulência pode ser dividida nos seguintes campos primários (ordenados de acordo com a exigência computacional):

a) Simulação Numérica de Escoamentos Turbulentos via Equações de Médias de Reynolds (RANS - Reynolds Averaged Navier-Stokes): As equações da técnica RANS são obtidas através de um conjunto de médias das equações do Navier-Stokes e da continuidade. O elemento crítico da modelagem RANS é a representação das tensões de Reynolds ou tensões turbulentas que descrevem os efeitos das flutuações turbulentas de pressão e velocidades;

b) Simulação de Grandes Escalas (LES – Large Eddy Simulation): Nesta técnica, as grandes escalas, consideradas como os turbilhões que contém energia, são calculadas diretamente e para as pequenas escalas utilizam-se modelos de escalas sub-malha (PIOMELLI, 1999). Neste caso, a formulação é necessariamente transiente e tridimensional;

c) Simulação Numérica Direta (DNS – Direct Numerical Simulation): Aqui as equações de Navier-Stokes tridimensionais e transientes são resolvidas sem modelagem, em malhas bastante refinadas com passos de tempo bem pequenos, a fim de capturar toda a gama de escalas turbulentas (PIOMELLI, 1999).

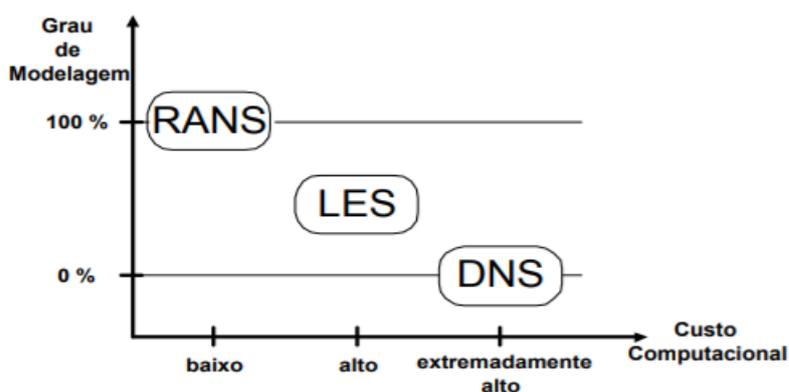
A simulação numérica direta da turbulência é a técnica mais natural para resolver o escoamento turbulento. Na DNS as equações de Navier-Stokes são discretizadas diretamente e resolvidas numericamente. A malha deve ser suficientemente refinada para a solução das menores escalas do movimento, resultando no campo completo do escoamento turbulento, tridimensional, transiente, o qual é livre de qualquer tipo de modelagem, possuindo somente os erros da aproximação numérica. Porém, devido às grandes exigências de resolução espacial e temporal, a utilização prática da DNS limita-se aos escoamentos com baixo ou moderado número de Reynolds (PIOMELLI, 1999).

Uma vez que a turbulência é qualificada por um grande número de escalas temporais e espaciais, as quais aumentam rapidamente com o número de Reynolds, a simulação direta DNS torna-se inviável do ponto de vista prático e as simulações RANS e LES tornam-se as melhores alternativas de predição numérica. Estas técnicas fazem à decomposição das equações governantes em um campo médio ou filtrado e um campo de flutuações (PIOMELLI, 1999).

Esta decomposição das equações de Navier-Stokes provoca o aparecimento de momentos de segunda ordem ou mais, os quais envolvem flutuações, obtendo-se mais incógnitas que equações. Este é o conhecido problema de fechamento da turbulência. É exatamente sobre este problema que a maior parte das pesquisas reside, ou seja, na investigação por melhores modelos de turbulência que solucionem o problema de fechamento. Métodos experimentais e a simulação direta são instrumentos utilizados neste esforço, para validar as modelagens propostas.

Assim, o RANS e o LES são as duas abordagens para predição de escoamentos turbulentos que possuem o problema de fechamento da turbulência. Na modelagem RANS todas as informações espectrais são perdidas. As quantidades estatísticas são médias sobre todas as escalas de turbulência. Já a metodologia LES é intermediária tanto em custo como em esforço computacional entre o DNS e a modelagem RANS, uma vez que prediz a dinâmica das grandes escalas (Figura 9).

Figura 7 – Grau de modelagem e custo computacional dos modelos de turbulência.



Fonte: (ERLAND et al., 2018).

Revisão Bibliográfica

As correlações para interfaces fluido-fluido são as mais importantes, uma vez que são bases para os mecanismos de absorção de gás, extrações líquido-líquido, destilação não-ideal e etc. Essas correlações normalmente não têm ligações paralelas na transferência de calor, onde as interfaces fluido-fluido são incomuns (ELHAJJ; AL-HINDI; AZIZI, 2014).

O contato gás-líquido favorece a transferência de massa na interface principalmente devido à dispersão de pequenas bolhas que possuem grandes áreas de contato interfacial, ou seja, aumentam a superfície para a transferência de massa. A taxa de transferência de massa é geralmente expressa como um coeficiente de transferência de massa volumétrico, $k_{s,i}a$, onde o efeito diversas variáveis são refletidas no valor do coeficiente de transferência de massa, $k_{s,i}$. Enquanto a área de contato interfacial é controlada pelo sistema hidrodinâmico e forças interfaciais que determinam a taxa de quebra e coalescência, o valor do coeficiente de transferência de massa é dependente da hidrodinâmica da fase contínua, tamanho das gotas/bolhas, a mobilidade da interface, velocidade de deslizamento e as propriedades físicas do sistema (ELHAJJ; AL-HINDI; AZIZI, 2014).

Como dito anteriormente, existe um ampla gama de mecanismos complexos e de variáveis que governam a transferência de um componente ou uma fase para outra, tais como gradientes de concentração, difusividades, condições de mistura, reologia interfacial, reações químicas, temperatura e pressão. As infinitas e complexas condições hidrodinâmicas encontradas na indústria levaram a um grande número de correlações de transferência de massa específicas seja de um equipamento ou de um sistema, de forma que essas correlações se aplicam apenas a condições muito estreitas e particulares. A precisão dessas correlações é normalmente da ordem de trinta por cento, mas erros elevados não são incomuns, pois incluem uma vasta quantidade de produtos químicos e propriedades físicas com alta variação. Por exemplo, o número de Reynolds pode variar 10000 vezes por fase. O número de Schmidt é aproximadamente 1 para gases, mas cerca de 1000 para líquidos. Acima de um intervalo mais moderado, os dados experimentais podem ser confiáveis. Ainda assim, embora as correlações sejam úteis para o projeto preliminar de um pequeno piloto de

plantas, eles não devem ser usados para o projeto de equipamentos em grande escala sem verificações dos sistemas químicos específicos envolvidos (ELHAJJ; AL-HINDI; AZIZI, 2014).

Dito isso, essa seção visa fazer uma breve revisão dos coeficientes de transferência de massa volumétrico, $k_{s,i}a$, obtidos experimentalmente sob diferentes condições de operação. Além disso, os fatores que influenciam o coeficiente geral de transferência de massa e a cinética da dissolução são mencionadas, e correlações empíricas que descrevem os vários experimentos são apresentados. Toda essa seção abrange o estudo de absorção pelo Método Dispersivo ou Tipo Direto.

O efeito do recheio de telas cilíndricas na retenção de gás e na taxa de transferência de massa em colunas de bolha gás-líquido em contra-corrente foi estudado por Chen e Vallabh (CHEN; VALLABH, 1970). Foi usada uma mistura de proporções conhecidas de ar e CO₂ e, em seguida, determinaram a taxa de absorção de CO₂ por titulação. Os autores relataram que o recheio reduziu a flutuação na superfície do líquido e aumentaram a faixa de vazão de gás sobre a qual as colunas de bolha operam. O coeficiente de transferência de massa volumétrica foi obtido a partir de alterações na composição da fase líquida. No entanto, os valores resultantes foram muito conservadores, porque negligenciaram o efeito do escoamento não ideal, que é típico para colunas de bolha, uma vez que os padrões de escoamento ficam entre nenhuma mistura de retorno e mistura completa. No entanto, isso não os impediu de observar um aumento em $k_{s,i}a$ com o aumento da vazão de gás no qual, após um certo valor, $k_{s,i}a$ se estabiliza e permanece constante. Além disso, o recheio também impactou a taxa de transferência de massa, onde uma tela de menor área de abertura resultou em um aumento em $k_{s,i}a$, devido a diminuição do tamanho das bolhas.

Jeng et al. (JENG; MAA; YANG, 1986) usaram uma coluna de bolha para estudar os efeitos dos surfactantes sulfonato de dodecilbenzeno de sódio (SDBS) e cloreto de dodeciltrimetil amônio (DTMAC) na absorção de CO₂ sob vazão de gás fixas. Eles compararam o desempenho de dois distribuidores de gás diferentes: a sparger de aço com 21 furos de 1 mm de diâmetro e outro feito de pó de vidro sinterizado de 100 μm . A concentração de CO₂ dissolvido foi calculado a partir do valor de pH das amostras líquidas. Jeng et al. (JENG; MAA; YANG, 1986) observaram que a adição de materiais tensoativos suprimiu a expansão e compressão da superfície da bolha, levando a uma diminuição no valor de $k_{s,i}$; o número de bolhas de gás por unidade de volume aumentou, levando a um aumento na área de interface gás-líquido. Isso está de acordo com a maioria dos estudos de transferências de massa gás-líquido onde surfactantes são conhecidos por retardar a coalescência da bolha levando a um aumento na área interfacial de contato entre as fases. Por causa desses fatores opostos, os valores máximos de $k_{s,i}a$ ocorreram com concentrações de surfactante muito baixos. Além disso, os experimentos executados usando pó de vidro sinterizado como distribuidor de gás resultou em valores de $k_{s,i}$ mais elevados do que aqueles com o distribuidor de gás de aço.

Alvarez et al. (ALVAREZ et al., 2000) estudaram a absorção de CO₂ em soluções de meio aquoso de sacarose e surfactante lauril sulfato de sódio (SLS) em uma coluna de bolha sob condições de batelada. Os experimentos foram conduzidos com CO₂ puro e umidificado a uma vazão constante, e a taxa de absorção foi calculada como a diferença entre a concentração de entrada e saída de CO₂. Eles também presumiram que a difusividade de CO₂ e a solubilidade não é afetada pela presença de surfactantes na água e, por causa da mistura contínua e baixa viscosidade da fase líquida, a concentração de CO₂ no líquido foi assumida constante em qualquer momento. Os autores observaram que os valores experimentais de $k_{s,i}a$ aumentaram com a velocidade superficial do gás e diminuíram com o aumento na concentração de lauril sulfato de sódio (SLS), $k_{s,i}a$ também diminuiu com aumento da viscosidade e com aumento no tamanho dos poros do dispersor de gás. Os valores numéricos de $k_{s,i}a$ para o sistema SLS-sacarose-CO₂ foram então correlacionados com a velocidade superficial de gás do sistema e as propriedades físicas da fase líquida e reproduziram seus dados experimentais em $\pm 10\%$.

Mais tarde, Alvarez et al. (ALVAREZ et al., 2008) investigaram o efeito do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) na absorção de CO₂ usando a mesma configuração experimental anterior operando em regime contínuo. Os autores observaram um aumento em $k_{s,i}a$ com um aumento na vazão de gás devido ao conseqüente aumento na área de contato interfacial entre as fases. No entanto, altas vazões de gás induzem a coalescência das bolhas e diminuição do $k_{s,i}a$. A presença de surfactantes teve um efeito positivo na transferência de massa em níveis muito baixos de concentrações, mas um efeito negativo em níveis mais elevados. Isto está em de acordo com o estudo acima mencionado de Jeng et al. (JENG; MAA; YANG, 1986). Enquanto os autores atribuíram o aumento de transferência em massa em baixas concentrações à turbulência interfacial (efeito Marangoni), a diminuição em concentrações mais altas foi explicada por um aumento na resistência à transferência de massa devido ao acúmulo de moléculas de surfactante na interface (efeito de barreira).

Thaker e Rao (THAKER; RAO, 2007) estudaram a hidrodinâmica da absorção de CO₂ em água destilada em reator de coluna de bolha. O gás de alimentação estava saturado com vapor de água e passava por um dispersor de leito fixo. Titulação foi usada para analisar as amostras de água. O aumento em $k_{s,i}a$ foi observado com um aumento da velocidade da fase gasosa. Os autores estudaram o efeito de preparar a coluna adicionando uma placa de redispersão em uma altura quatro vezes seu diâmetro. Esta redispersão aumentou o retenção de gás na segunda fase e, posteriormente, a área de contato entre as fases, em 5% -10% e a potência requerida em 2,5%; no entanto, um aumento de 20% a 40% em $k_{s,i}a$ foi observado. Os autores estimaram então $k_{s,i}a$ obtido no segundo estágio e correlacionou suas descobertas com apenas um parâmetro, velocidade do gás. Notou-se que eles relataram valores mais elevados de $k_{s,i}a$ sob condição de dessorção, em comparação com as condições de absorção.

Tokumura et al. (TOKUMURA; BABA; KAWASE, 2007) conduziu uma série

de experimentos onde a absorção de oxigênio na água do mar e água pura foi medida e a correlação resultante para $k_{s,i}a$ de oxigênio foi corrigido, de acordo com a teoria de penetração de Higbie, para derivar uma correlação para a dessorção / absorção de CO_2 em sistemas de água. Os autores descobriram que $k_{s,i}a$ aumentou com o aumento da vazão de gás e salinidade. Os resultados experimentais foram então comparados com um modelo (que incluiu a transferência de massa e constantes de taxa cinéticas). As previsões do modelo e os resultados experimentais foram considerados de boa concordância.

Jepsen obteve dados sobre a taxa de transferência de massa controlada pela fase líquida em escoamento bifásico gás-líquido em tubulações horizontais (JEPSEN, 1970). Estudos foram feitos sobre o efeito vazão média de gás e líquido, diâmetro do tubo e orientação do tubo no valor de $k_{s,i}a$, o coeficiente de transferência de massa do filme em fase líquida. Estudos experimentais foram feitos em 1 e 4 pol.; em tubos verticais de 4 pol de razão altura/diâmetro = 2; e em tubos espirais de 16/3, 16/5 e 16/7 pol. em fluxo ascendente. Uma correspondência geral foi apresentada para $k_{s,i}a$ como uma função da dissipação de energia de fricção de duas fases (ϵ), propriedades físicas da fase líquida e diâmetro do tubo:

$$k_{s,i}a D_{s,i}^{-0,5} \sigma^{-0,5} \mu_l^{-0,05} \phi^{0,68} = 3,47\epsilon^{0,40}; \epsilon < 5kN/m^2s \quad (3.1)$$

$$k_{s,i}a D_{s,i}^{-0,5} \sigma^{-0,5} \mu_l^{-0,05} = 18,75\epsilon^{0,79}; \epsilon > 5kN/m^2s \quad (3.2)$$

Shukla avaliou a transferência de massa em escoamentos bifásicos gás-líquido em tubulações horizontais sem e com inserções de fitas torcidas (SHUKLA, 1976). As investigações levaram em conta a hidrodinâmica do escoamento assim como o regime de escoamento (nesse caso do tipo slug). Perda de carga, vazão das fases e reações químicas foram levadas em conta:

$$k_{s,i}a = 0,0331\epsilon^{0,515}; \epsilon < 4kN/m^2s \quad (3.3)$$

$$k_{s,i}a = 0,0234\epsilon^{0,765}; \epsilon > 4kN/m^2s \quad (3.4)$$

Tortopidis e Bontozoglou obtiveram dados sobre a taxa de transferência de massa controlada pela fase líquida em um tubo de pequeno diâmetro (diâmetro interno de 4mm) (TORTOPIDIS; BONTOZOGLU, 1997). A motivação foi modelar o desempenho de dispositivos de contato compacto consistidos em passagens curtas e estreitas. O coeficiente de transferência de massa volumétrica média foi medido para uma ampla gama de velocidades superficiais de gás e líquido.

NIU et al. estudaram o padrão de escoamento, a queda de pressão e as características de transferência de massa para o escoamento bifásico gás-líquido em um microcanal

circular de 1mm de diâmetro interno (NIU et al., 2009). Uma mistura de CO₂, N₂ e éter dimetílico de polietilenoglicol foi usado para representar as fases gasosa e líquida, respectivamente. O coeficiente de transferência de massa volumétrica do lado líquido aumentou com um aumento da velocidade superficial do gás do líquido e suas influências foram demonstradas.

$$k_{s,i}a = 0,017 \left(\frac{dp}{dz} \right)_{tp}^{0,9} \quad (3.5)$$

Roudet et al. avaliaram a hidrodinâmica e a transferência de massa em regimes de escoamento bifásico gás inerte-líquido em canal quadrado reto e sinuoso (ROUDET et al., 2011). Um método original para verificar a relevância do padrão de escoamento em pistão e a determinação precisa de $k_{s,i}a$ foi usado (medições de concentrações de oxigênio dissolvido ao longo do comprimento do canal - l). Para o regime de escoamento de Taylor, $k_{s,i}a$ aumentou coerentemente ao aumentar a velocidade superficial do gás, e a geometria sinuosa teve uma pequena influência. Porém, este efeito não foi mais considerado desprezível para o regime de fluxo anular. L_{uc} é o comprimento da célula unitária e L_b o comprimento da bolha:

$$k_{s,i}a = 2\sqrt{\frac{2}{L_{uc}}} \sqrt{\frac{D_{s,i}U_b}{l}} + 2\sqrt{\frac{\pi(L_b - l)}{L_{uc}l}} \sqrt{\frac{D_{s,i}U_b}{(L_b - l)}} \quad (3.6)$$

Valiorgue estudou a transferência de massa em escoamento horizontal intermitente de gás-líquido e aplicação a fotobiorreatores e desenvolveu um modelo unidimensional de transferência de massa em escoamentos gás-líquido horizontais aplicado a fotobiorreatores (VALIORGUE, 2012). Foi desenvolvido um modelo para a previsão de área de interface em escoamentos horizontais de gás-líquido. Simulações foram desenvolvidas com intuito de validar os resultados teóricos obtidos.

Doyle et al. investigaram o impacto da vazão dos fluidos, geometria do canal e a presença de surfactantes no regime de escoamento gás-líquido (bolha, slug, anular), queda de pressão e coeficiente de transferência de massa na interface ($k_{s,i}a$) em um microrreator, que foi originalmente projetado para sistemas líquidos imiscíveis (DOYLE et al., 2020). $k_{s,i}a$ foi ajustado a um modelo de dissipação de energia baseado na ruptura isotrópica e turbulenta da bolha. O modelo Lockhart – Martinelli forneceu boas previsões de queda de pressão para toda a gama de dados experimentais, mas os parâmetros de ajuste dependem da geometria da unidade de mistura e das propriedades da fase de fluido. A correlação de $k_{s,i}a$ com a taxa de dissipação de energia forneceu um bom ajuste para os dados experimentais no regime de escoamento em bolhas. Os valores de β_i são obtidos empiricamente.

$$k_{s,i}a = \beta_3 \epsilon^{\beta_4} \left(\frac{u_g}{u_l} \right)^{\beta_5} \quad (3.7)$$

Tabela 3 – Sumário dos estudos de absorção pelo método do tipo direto em colunas borbulhantes.

Autores	Correlação $k_{s,i}a$	Condições
(CHEN; VALLABH, 1970)	$= N'_{CO_2} / (A_c Z_o \rho_l \Delta c_l)$	$0.003 < G < 0.18 \text{ kgs}^{-1} \text{m}^{-2}$; $L = 12 \text{ kgs}^{-1} \text{m}^{-2}$; 0.5 packing
(JENG; MAA; YANG, 1986)	$= - \left(\frac{1-\epsilon}{t} \right) \ln \left(\frac{c^* - c_{CO_2}}{c^* - c_0} \right)$	$0 < [\text{SDBS}/\text{DTMAC}] < 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
(ALVAREZ et al., 2000)	$= k_1 u_g^{2/3} \sigma^{2/3} \mu^{-3/4} \rho^{3/2}$	$0 < [\text{SLS}] < 5 \times 10^{-3} \text{ mass \%}$; $0 < [\text{sucrose}] < 85.7 \text{ g/L}$
(THAKER; RAO, 2007)	$= 1.87 u_g^{0.56} (Z_0/d)^{-1.68}$	$0.3 < u_g < 4.5 \text{ cm/s}$; $3 < h/d < 7$; $0 < u_l < 1.1 \text{ cm/s}$
(ALVAREZ et al., 2000)	$= \frac{N_{CO_2}}{c_{CO_2}} \ln \left(\frac{c^*}{c^* - c_{CO_2}} \right)$	$0.8 \times 10^{-3} < u_g < 1.8 \times 10^{-3} \text{ m/s}$; $7 < Q_l < 25 \text{ L/h}$; $0 < [\text{SDS}] < 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
(TOKUMURA et al., 2007)	$= \left(\frac{D_{CO_2}}{D_{O_2}} \right)^{0.5} (0.19 u_g^{0.44})$	$d = 0.098 \text{ m}$; $h = 1.52 \text{ m}$; $V = 5 \text{ L}$; $1 \text{ LPM} \leq Q_g \leq 4 \text{ LPM}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$; pH 4.5

Fonte: (ELHAJJ; AL-HINDI; AZIZI, 2014)

Modelagem

Os avanços no CFD forneceram a base para uma visão mais aprofundada da dinâmica dos escoamentos multifásico, pois são processos complexos e não são completamente entendidos. A natureza complexa do escoamento multifásico é devido: presença de dois ou mais fluidos, o comportamento transiente dos escoamentos, a existência de interfaces que mudam dinamicamente, descontinuidades significativas (propriedades dos fluidos e separação dos fluidos), campo de escoamento complicado próximo a interface, interação de estruturas de pequena escala (bolhas e partículas), diferentes escalas espaço-temporais, presença de fases dispersas e interações partícula-partícula, transferência de massa e mudança de fase, turbulência e a existência de vários modelos envolvidos (arrasto, sustentação, transferência de calor, dispersão de turbulência, atrito, colisões, teoria cinética, etc) (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

Nos últimos anos, o CFD tornou-se uma ferramenta útil para analisar os escoamentos multifásicos em várias aplicações industriais. Em particular, a técnica fornece a capacidade de reduzir um número de experimentos necessários para descrever padrões de escoamento dentro de geometrias complexas, sua fluidodinâmica e interações com outros meios (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

O *multiphaseEulerFoam* é o único solucionador da ferramenta CFD utilizada que permite avaliar a transferência de massa em escoamentos multifásicos, além de possibilitar fases compostas por mais de uma espécie. A habilitação é feita escolhendo o tipo de sistema bifásico como *interfaceCompositionPhaseChangeTwoPhaseSystem* que adiciona o efeito de transferência de massa ao modelo multifásico básico do OpenFOAM. A transferência de massa entre as fases é calculada de acordo com o modelo de composição de interface, onde a força motriz para a transferência de massa é o gradiente de concentração (OPENFOAM, 2020).

Esse solucionador é baseado no Modelo Euleriano para descrever o sistema, onde ambas as fases são tratadas como contínuas interpenetrantes (RUSHE, 2002). A descrição do solucionador com as propriedades médias do escoamento de cada fase i é detalhada

a seguir através das equações de conservação de massa, de momento, de energia e de transporte de espécie (RUSHE, 2002).

4.1 Equações Governantes

4.1.1 Equação de Conservação de Massa e Momento

A equação de conservação de massa e de momento são apresentadas a seguir para cada fase i , respectivamente:

$$\frac{\partial(\alpha_i \rho_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_i \rho_i U_i) = (\dot{m}_{in,i} - \dot{m}_{out,i}) \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial(\alpha_i U_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_i U_i U_i) + \nabla \cdot (\alpha_i R_i^{eff}) = -\frac{\alpha_i}{\rho_i} \nabla p + \alpha_i g + \frac{M_i}{\rho_i} \quad (4.2)$$

onde U é a velocidade de cada fase, \dot{m} é a taxa de transferência de massa, in denota entrando na fase e out saindo da fase, R^{eff} é o tensor viscoso e de Reynolds combinado, p é a pressão, g é a constante gravitacional ($g = 9,81 m/s^2$), M_i é o termo de transferência momento médio entre fases (aqui entram o arrasto, empuxo, massa virtual, dispersão turbulenta, tensão superficial, etc) e são necessários para garantir a conservação de momento e ρ é a densidade.

No entanto, no caso de transferência de massa, um termo extra é adicionado a equação de conservação de momento. Este termo leva em consideração o momento entrando e saindo da fase durante o mecanismo e é definido pela equação abaixo:

$$M_{TM_i} = \dot{m}_{in} U_{i^-} + \dot{m}_{out} U_i \quad (4.3)$$

onde o subscrito i^- denota a outra fase.

Em um escoamento bifásico, cada fase terá sua própria equação de conservação de momento e haverá um único valor de transferência de momento entre as fases, contanto, o sinal do termo variará dependendo da direção da transferência de momento.

4.1.2 Equação de Conservação de Energia

A equação de conservação de energia é descrita abaixo também para cada fase i .

$$\frac{\partial(\alpha_i \rho_i (E_i))}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_i \rho_i (E_i) U_i) - \nabla \cdot (\alpha_i \chi_{eff} \nabla h_i) = \alpha_i \frac{\partial p}{\partial t} + \alpha_i g U_i + \alpha_i \dot{Q}_r + \dot{Q}_e + \dot{Q}_t \quad (4.4)$$

sendo,

$$\dot{Q}_e = \dot{m}_{in} (e_{i^-} - e_i) \quad (4.5)$$

$$\dot{Q}_t = c_{s,i}(T_f - T_i) \quad (4.6)$$

onde E é a energia, χ_{eff} é a difusividade térmica efetiva, h é a entalpia, \dot{Q}_r , \dot{Q}_e e \dot{Q}_t são as taxas de transferência de calor devido a reação, a variação de energia cinética (e) e variação na temperatura, respectivamente, $c_{s,i}$ denota o coeficiente de transferência de calor da espécie s na fase i , T_f a temperatura da interface e T_i a temperatura da fase.

A temperatura da interface muda como resultado da mudança de fase e depende do calor latente espécie s (λ_s) que muda de fase.

A temperatura da interface é calculada partindo do pressuposto de que a taxa de transferência de calor na interface deve ser igual ao calor latente consumido na interface.

$$c_{s,i}(T_i - T_f) + c_{s,i^-}(T_i^- - T_f) = \dot{m}_{in}\lambda_s \quad (4.7)$$

4.1.3 Equação de Transporte de Espécie

Como resultado da transferência de massa que ocorre no sistema, a equação de transporte de espécies é necessária para descrever a concentração de uma espécie dentro de uma fase.

$$\frac{\partial(\alpha_i \rho_i Y_s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_i U_i \rho_i Y_s) - \nabla \cdot (\alpha_i D_{s,i} \nabla(Y_s)) = \dot{R}_i + \frac{dm_s}{dt} \quad (4.8)$$

onde o subscrito s denota a espécie, Y_s denota a concentração da espécie em kg/kg ($Y_s = \frac{C_s}{\rho_i}$), $D_{s,i}$ denota o coeficiente de difusão mássico da espécie s na fase i , \dot{R}_i representa a taxa de variação da espécie s devido a reação e dm_s/dt é a transferência de massa da espécie s pra dentro ou fora da fase.

Em um caso bifásico onde cada fase possui dois componentes, cada fase terá duas equações de transporte de espécie, no total tendo quatro equações de transporte de espécie.

O coeficiente de difusão de massa do componente s para a fase i não é calculado diretamente. É calculado através do número adimensional de Schmidt (Sc). A substituição é demonstrada abaixo.

$$D_{s,i} = \frac{\mu_i}{\rho_i Sc_{s,i}} \quad (4.9)$$

sendo μ_i a viscosidade da fase i .

A taxa de transferência de massa da espécie s dm_s/dt é descrita pela equação abaixo:

$$\frac{dm_s}{dt} = k_{s,i} a (Y_s^* - Y_s) \quad (4.10)$$

onde $k_{s,i}$ denota a intensidade de transferência de massa da espécie s na fase i , chamado também de coeficiente de transferência de massa, a denota a área interfacial para transferência de massa e Y_s^* a concentração de saturação da espécie s na interface das entre

as duas fases. O produto $k_{s,i}a$ é normalmente chamado de coeficiente de transferência de massa volumétrico.

A concentração de saturação é dependente da pressão e temperatura do sistema e pode ser prevista através de modelos de saturação ou de composição de interface.

Esses modelos também irão prever a pressão de saturação p^* de um componente na interface de fase. Esta pressão de saturação é convertida para a concentração de saturação usando a seguinte equação:

$$Y_s^* = \frac{MW_s p^*}{MW_i p} \quad (4.11)$$

sendo MW_s a massa molar da espécie e MW_i a massa molar da fase.

4.2 Modelos de Transferência de Massa

Os modelos de transferência de massa descrevem a transferência de massa entre as fases na interface. Os modelos calculam o produto do coeficiente de transferência de massa pela área de superfície. Os modelos atualmente suportados pelo solucionador são o Modelo de Frössling e o Modelo Esférico (OPENFOAM, 2020).

4.2.1 Modelo de Frössling

Baseado na transferência de massa turbulenta entre a superfície de uma esfera e o fluido circundante. É feita uma correlação para se obter o número de Sherwood (Sh):

$$Sh = 2 + 0,552Re_i^{1/2}Sc_{s,i}^{1/3} \quad (4.12)$$

onde Re_i é o número de Reynolds da fase i e $Sc_{s,i}$ é o número de Schmidt. O número de Schmidt é obtido por:

$$Sc_{s,i} = Le_{s,i}Pr_i \quad (4.13)$$

$Le_{s,i}$ é o número de Lewis e é um parâmetro de entrada e Pr_i é o número de Prandtl e é uma propriedade da fase em função da pressão e temperatura.

$$Le_{s,i} = \frac{\chi_i}{D_{s,i}} \quad (4.14)$$

sendo χ a difusividade térmica da fase i .

A partir do número de Sherwood é possível calcular o coeficiente de transferência de massa $k_{s,i}$:

$$Sh = \frac{k_{s,i}Ds}{D_{s,i}} \quad (4.15)$$

sendo Ds o diâmetro de Sauter.

A área interfacial para transferência de massa é definido como:

$$a = \frac{6\alpha_d}{D_s} \quad (4.16)$$

sendo α_d a fração volumétrica da fase dispersa.

Dessa forma, o fluxo de massa pela área de transferência A é:

$$\frac{dm_s}{dt} = \frac{6ShD_{s,i}\alpha_d}{D_s^2}(Y_s^* - Y_s) \quad (4.17)$$

4.2.2 Modelo de Esférico

Assume o escoamento laminar, adotando o número de Sherwood $Sh=10$. Desta forma:

$$\frac{dm_s}{dt} = \frac{60D_{s,i}\alpha_d}{D_s}(Y_s^* - Y_s) \quad (4.18)$$

4.3 Propriedades das Fases

Nesta seção é mostrada como é feita a definição das fases, descreve como as fases interagem entre si e estabelecem os modelos usados para transferência de calor e massa. O diretório *constant/phaseProperties* define o sistema, aqui nesse estudo, de duas fases e os modelos de fase para cada fase.

A seleção do sistema bifásico é realizada através da seleção do tipo *type interfaceCompositionPhaseChangeTwoPhaseSystem* na linha 1 da Tabela 4. Os nomes das fases são definidos na linha 2 - *phases (gas liquid)* - também da Tabela 4. É evidente que, neste caso, os nomes são gás e líquido, respectivamente, para definir o CO₂ gasoso e a água líquida.

Tabela 4 – Definição do sistema bifásico.

1.	<code>type interfaceCompositionPhaseChangeTwoPhaseSystem;</code>
2.	<code>phases (gas liquid);</code>

Fonte: (OPENFOAM, 2020)

Posteriormente, os modelos de fase para cada fase devem ser definidos. Os modelos de fase ditam qual será a equação de continuidade de fase. Neste caso, ambas as fases do sistema são modeladas como multicomponentes, isto é, mais de uma espécie possível dentro da fase, observado nas linhas de 3 e 13 da Tabela 5 como *type multiComponentPhaseModel*. São definidos os modelos para os diâmetros médios das fases nas linhas de 4 a 9 para a fase gasosa e das linhas 14 a 18 para a fase líquida na Tabela 5.

Nesse trabalho, para a fase líquida o modelo diâmetro médio é definido como constante (linha 14) e para a fase gasosa é definido como isotérmico (linha 4), que assume

Tabela 5 – Definição do modelo de continuidade e de diâmetro médio.

1.	gas
2.	{
3.	type multiComponentPhaseModel;
4.	diameterModel isothermal;
5.	isothermalCoeffs
6.	{
7.	d0 3e-3;
8.	p0 1e5;
9.	}
10.	}
11.	liquid
12.	{
13.	type multiComponentPhaseModel;
14.	diameterModel constant;
15.	constantCoeffs
16.	{
17.	d 1e-4
18.	}
19.	}

Fonte: (OPENFOAM, 2020)

que o diâmetro das bolhas variam diretamente com a pressão e é descrito pela equação abaixo:

$$d = d_0 \left(\frac{p_0}{p} \right)^{1/3} \quad (4.19)$$

onde d_0 e p_0 são o diâmetro de referência e pressão de referência, respectivamente.

Blending é um método usado para determinar a fase contínua e dispersa. À medida que o sistema se torna mais complexo, isto é, com mais fases, torna-se difícil diferenciar entre a fase contínua e a fase dispersa, porém, é extremamente útil para a análise do escoamento de duas fases (OPENFOAM, 2020). O "minFullyContinuous" corresponde à fase contínua e o "minPartlyContinuous" corresponde à fase dispersa, de acordo com a Tabela 6. Os fatores de mistura para os modelos de transferência de massa e transferência de calor são explicitamente descritos abaixo. Caso qualquer outro modelo exija um coeficiente de mistura, ele usará os coeficientes definidos no subdicionário modelo de mistura padrão linear (linha 3).

Esses dois valores definem o limites para a fase dispersa, mista e contínua. Por exemplo, a Figura 8 considera as configurações no subdicionário padrão linear na linha três.

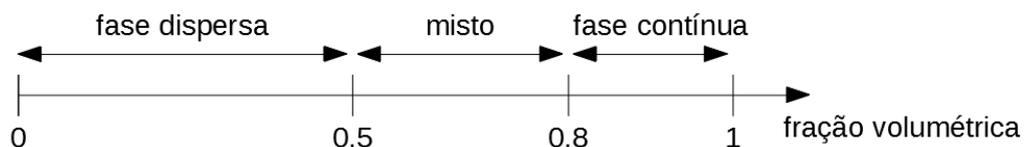
O modelo de tensão superficial *surfaceTension* descreve a tensão superficial na interface. O solucionador atualmente apenas suporta um modelo de tensão superficial constante, mostrado na linha 5 da Tabela 7 e seu valor é definido na linha 6 da mesma

Tabela 6 – Definição da fase contínua e dispersa no sistema bifásico.

1.	blending
2.	{
3.	default
4.	{
5.	type linear;
6.	minFullyContinuousAlpha.gas 0.8;
7.	minPartlyContinuousAlpha.gas 0.5;
8.	minFullyContinuousAlpha.liquid 0.8;
9.	minPartlyContinuousAlpha.liquid 0.5;
10.	}
11.	heatTransfer
12.	{
13.	type linear;
14.	minFullyContinuousAlpha.gas 1;
15.	minPartlyContinuousAlpha.gas 0;
16.	minFullyContinuousAlpha.liquid 1;
17.	minPartlyContinuousAlpha.liquid 0;
18.	}
19.	massTransfer
20.	{
21.	type linear;
22.	minFullyContinuousAlpha.gas 1;
23.	minPartlyContinuousAlpha.gas 0;
24.	minFullyContinuousAlpha.liquid 1;
25.	minPartlyContinuousAlpha.liquid 0;
26.	}
27.	}

Fonte: (OPENFOAM, 2020)

Figura 8 – Limites de fase definidos para as fases no subdicionário padrão.



Fonte: (OPENFOAM, 2020).

tabela. Deve-se notar que o modelo de tensão superficial é válido para um par de fases e, nesse caso, é evidente que o par é gás-líquido (linha 3).

A razão de aspecto *aspectRatio* se refere à proporção da bolha, que descreve a forma da bolha, nesse caso é assumida como 1 (esférica), como visto na linha .

O número de Eötvös (Eo) representa a razão entre as forças gravitacionais e tensões

Tabela 7 – Definição do modelo de tensão superficial.

1.	surfaceTension
2.	{
3.	(gas and liquid)
4.	{
5.	type constant;
6.	sigma 0.072;
7.	}
8.	}

Fonte: (OPENFOAM, 2020)

Tabela 8 – Definição do modelo de razão de aspecto.

1.	aspectRatio
2.	{
3.	(gas in liquid)
4.	{
5.	type constant;
6.	E0 1.0;
7.	}
8.	(liquid in gas)
9.	{
10.	type constant;
11.	E0 1.0;
12.	}
13.	}

Fonte: (OPENFOAM, 2020)

superficiais e é definido como:

$$Eo = \frac{g\Delta\rho d_b^2}{\sigma} \quad (4.20)$$

onde g é a aceleração da gravidade, σ é a tensão superficial, d_b é o diâmetro da bolha e $\Delta\rho$ é a diferença entre as densidade das fases.

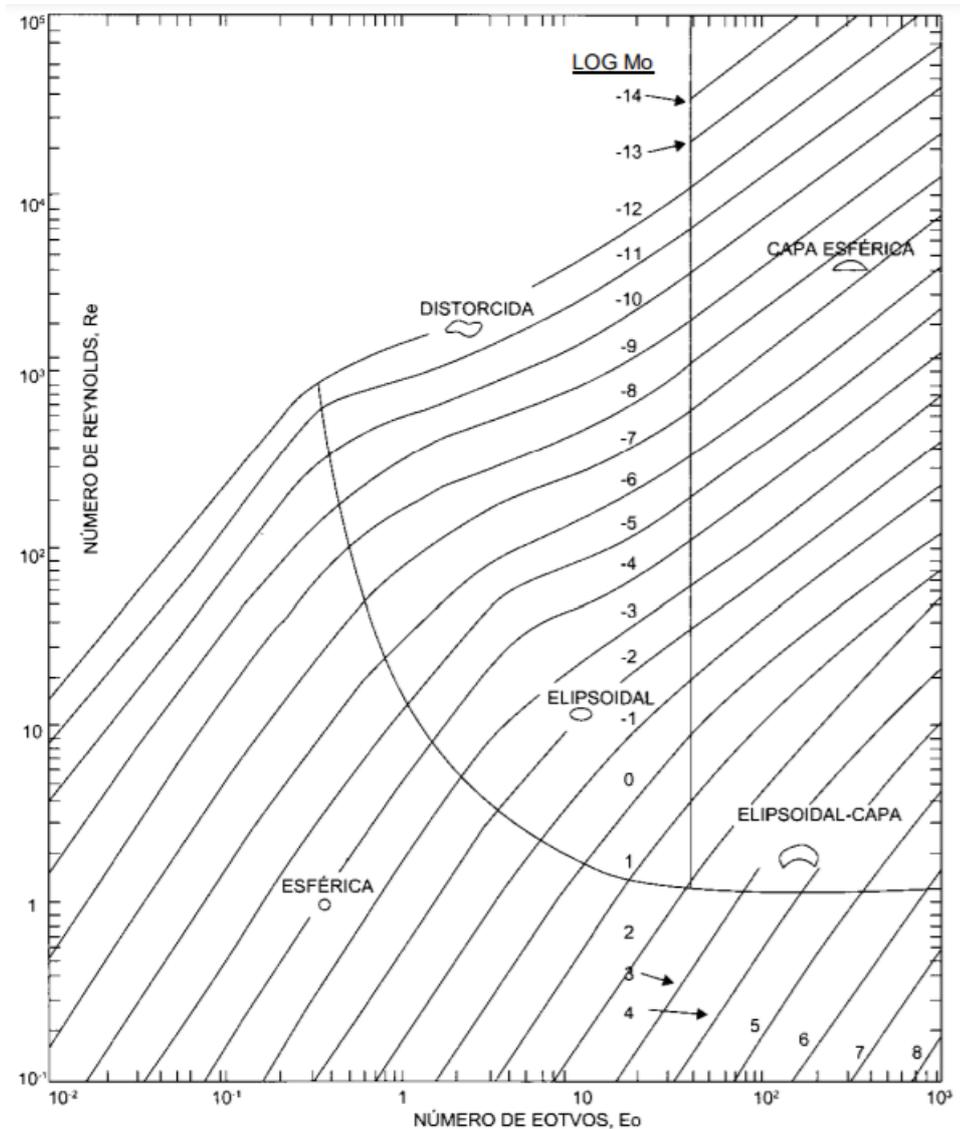
O número de Morton (Mo) representa a razão entre o produto de forças gravitacionais e viscosas pelo produto entre a força de inércia e tensão superficial:

$$Mo = \frac{g\mu_l^4\Delta\rho}{\rho_l^2\sigma^3} \quad (4.21)$$

onde μ_l é a viscosidade do líquido e ρ_l é a densidade do fluido. Os números de Eötvös são muito baixo para os casos aqui estudados ($< 0,15$) devido aos pequenos diâmetros de bolhas resultantes das altas pressões de análise, definidos no modelo de diâmetro médio e os logarítimos dos números de Morton ficam em torno de -10,8. Dessa forma, é possível verificar uma correlação gráfica generalizada para as formas das partículas em termos do Número de Eötvös, Eo , e do número de Morton, Mo , versus número de Reynolds, Re , e

definir a razão de aspecto como esférica. A figura abaixo também mostra esboços dos formatos das bolhas.

Figura 9 – Correlação entre números adimensionais e formas das partículas.



Fonte: (CLIFT; GRACE-JOHN; WEBER, 1978).

O modelo de arrasto descreve os efeitos de arrasto que as fases transmitem umas às outras. O modelo calcula os coeficientes de arrasto C_D para cada fase quando contínua. O modelo de arrasto requer a definição de quando a fase líquida é a fase contínua e a fase gasosa é a fase dispersa (linha 3 da Tabela 9) e vice-versa (linha 12 da Tabela 9). O modelo de arrasto é definido entre as linhas 5 e 14. Nesse caso, o modelo *SchillerNaumann* é definido para ambas as condições uma vez que os números de Morton de Eötvös esperados não devem ultrapassar o valor de 1 e os efeitos da deformação podem ser desprezados.

O modelo *SchillerNaumann* é usado para modelagem de arrasto entre fases fluidas

Tabela 9 – Definição do modelo de arrasto.

1.	drag
2.	{
3.	(gas in liquid)
4.	{
5.	type SchillerNaumann;
6.	residualRe 1e-3;
7.	swarmCorrection
8.	{
9.	type none;
10.	}
11.	}
12.	(liquid in gas)
13.	{
14.	type SchillerNaumann;
15.	residualRe 1e-3;
16.	swarmCorrection
17.	{
18.	type none;
19.	}
20.	}
21.	}

Fonte: (OPENFOAM, 2020)

em escoamento multifásico. O coeficiente de arrasto f é definido como:

$$C_D = \begin{cases} 24(1 + 0,15Re^{0,687})/Re & , \text{ se } Re \leq 1000 \\ 0,44 & , \text{ se } Re \geq 1000 \end{cases} \quad (4.22)$$

nesse caso, Re é o número de Reynolds relativo e é calculado tanto para a fase primária dispersa na secundária quanto a secundária na primária.

O modelo de massa virtual descreve o efeitos inerciais que as fases têm umas sobre as outras. O modelo calcula os coeficientes de massa virtual para cada fase. O modelo de massa virtual também requer definição para ambas as condições de fase (linha 1 a 13, Tabela 10). O modelo *constantCoefficient* é usado neste caso e o coeficiente de massa virtual é definido como 0,5.

O modelo de transferência de massa descreve a transferência de massa entre as fases na interface. O modelo calcula o produto do coeficiente de transferência de massa pela área de superfície, como explicado anteriormente. Os modelos de transferência de massa atualmente suportados pelos solvers multiphaseEulerFoam são o Modelo Esférico e o Modelo Frossling. A transferência de massa nas fases líquida e gasosa é explicitamente definida para situações em que cada fase seja contínua e dispersa. O modelo de transferência de massa usado é modelo Frossling (devido a transferência de massa turbulenta) com

Tabela 10 – Definição do modelo de massa virtual.

1.	virtualMass
2.	{
3.	(gas in liquid)
4.	{
5.	type constantCoefficient;
6.	Cvm 0.5;
7.	}
8.	(liquid in gas)
9.	{
10.	type constantCoefficient;
11.	Cvm 0.5;
12.	}
13.	}

Fonte: (OPENFOAM, 2020)

número de Lewis (Le) de acordo com as condições p-T das fases em análise.

Tabela 11 – Definição do modelo de transferência de massa.

1.	massTransfer.gas
2.	{
3.	(gas and liquid)
4.	{
5.	type Frossling;
6.	Le 76.22;
7.	}
8.	}
1.	massTransfer.liquid
2.	{
3.	(gas and liquid)
4.	{
5.	type Frossling;
6.	Le 76.22;
7.	}
8.	}

Fonte: (OPENFOAM, 2020)

O modelo de composição de interface descreve a interação entre as fases na interface. Para a versão atual do OpenFOAM, apenas o modelo *Saturated* e o modelo *Henry* são suportados. É evidente a partir da linha 5 da Tabela 12 que o modelo utilizado é do tipo Henry, que utiliza a Lei de Henry, e a espécie a ser transportada é gás (linha 6 da Tabela 12). A constante de solubilidade de Henry k (linha 7 da Tabela 12) é determinada através de dados de literatura e experimentos embutidos no *software* CO2SOL. A seção do código abaixo define quanto CO₂ será transferido da fase gasosa dispersa para a fase líquida contínua e vice-versa.

Tabela 12 – Definição do modelo de composição de interface.

1.	interfaceComposition
2.	{
3.	(liquid and gas)
4.	{
5.	type Henry;
6.	species (gas);
7.	k (0.6015);
8.	Le 76.22;
9.	}
10.	}

Fonte: (OPENFOAM, 2020)

O modelo de transferência de calor descreve a transferência de calor entre as fases na interface. O modelo calcula o produto do coeficiente de transferência de calor K pela área de superfície. Os modelos de transferência de calor atualmente suportados pelos solucionadores *multiphaseEulerFoam* são os modelos Esférico e RanzMarshall. A transferência de calor deve ser definida para ambas as fases e, por ser o único modelo, é decidido usar a configuração padrão (vide Tabela 13).

O Modelo Esférico de transferência de calor define K como:

$$K = 60 \left(\frac{\kappa_d \alpha_c}{d^2} \right) \quad (4.23)$$

sendo κ_d a condutividade térmica da fase dispersa.

Já o Modelo de *RanzMarshall* é definido como:

$$K = 6 \left(\frac{\kappa_d Nu}{d^2} \right) \quad (4.24)$$

e nesse caso o número de Nusselt (Nu) é descrito pela equação abaixo:

$$Nu = 2 + 0,6Re^{1/2}Pr^{1/3} \quad (4.25)$$

4.4 Propriedades da Turbulência

O diretório *constant/momentumTransport* define o modelo de turbulência para cada fase. O solucionador *multiphaseEulerFoam* inclui suporte para os seguintes tipos de modelagem de turbulência: RANS e LES. Neste trabalho, o modelo SST de duas equações é adotado, uma vez que combina as vantagens do modelo $k-\epsilon$ perto das paredes e o modelo $k-\omega$ longe delas. É uma modelagem do tipo RANS, que possui um alto grau de modelagem e um menor custo computacional, considerando a elevada quantidade de equações governantes a serem resolvidas pelo solucionador (OPENFOAM, 2020). A definição do modelo é feita para cada fase de acordo com a Tabela 14.

Tabela 13 – Definição do modelo de transferência de calor.

1.	heatTransfer.gas
2.	{
3.	(gas in liquid)
4.	{
5.	type spherical;
6.	residualAlpha 1e-4;
7.	}
8.	(liquid in gas)
9.	{
10.	type RanzMarshall;
11.	residualAlpha 1e-4;
12.	}
13.	}
14.	heatTransfer.liquid
15.	{
16.	(gas in liquid)
17.	{
18.	type RanzMarshall;
19.	residualAlpha 1e-4;
20.	}
21.	(liquid in gas)
22.	{
23.	type spherical;
24.	residualAlpha 1e-4;
25.	}
26.	}

Fonte: (OPENFOAM, 2020)

A equação da taxa de dissipação específica turbulenta é dada por:

$$\frac{D}{Dt}(\rho\omega) = \nabla \cdot (\rho D_\omega \nabla \omega) + \frac{\rho\gamma G}{\nu} - \frac{2}{3}\rho\gamma\omega(\nabla \cdot U) - \rho\beta\omega^2 - \rho(F_1 - 1)CD_{k\omega} + S_\omega \quad (4.26)$$

e a energia cinética turbulenta por:

$$\frac{D}{Dt}(\rho k) = \nabla \cdot (\rho D_k \nabla k) + \rho G - \frac{2}{3}\rho k(\nabla \cdot U) - \rho\beta^*\omega k + S_k \quad (4.27)$$

A viscosidade turbulenta é obtida usando:

$$\nu_t = a_1 \frac{k}{\max(a_1\omega, b_1 F_{23} S)} \quad (4.28)$$

onde os coeficientes por pré-definição são: $a_{k1} = 0,85$, $a_{k2} = 1,0$, $a_{\omega1} = 0,50$, $a_{\omega2} = 0,856$, $\beta_1 = 0,075$, $\beta_2 = 0,0828$, $\gamma_2 = 5/9$, $\gamma_2 = 0,44$, $\beta^* = 0,09$, $a_1 = 0,31$, $b_1 = 1,0$, $c_1 = 10,0$.

A inicialização é feita da seguinte forma: para turbulência isotrópica, a energia cinética turbulenta pode ser estimada por

$$k = \frac{3}{2}(I|u_{ref}|)^2 \quad (4.29)$$

onde I é a intensidade turbulenta e u_{ref} é a velocidade de referência. A taxa de dissipação turbulenta específica pode ser definida como

$$\omega = \frac{k^{0,5}}{C_\mu^{0,25}L} \quad (4.30)$$

onde C_μ é uma constante igual a 0,09 e L é a escala de comprimento de referência.

Tabela 14 – Definição do modelo de turbulência.

1.	simulationType RAS;
2.	RAS
3.	{
4.	model kOmegaSST;
5.	turbulence on;
6.	}

Fonte: (OPENFOAM, 2020)

4.5 Propriedades Termofísicas dos Fluidos

O diretório *constant/thermophysicalProperties* são usados para descrever casos onde a energia térmica, compressibilidade ou transferência de massa são importantes. O OpenFOAM permite que as propriedades termofísicas sejam constantes, ou funções de temperatura, pressão e composição. O subdicionário *thermophysicalProperties* é lido por qualquer solucionador que usa a biblioteca de modelos termofísicos (OPENFOAM, 2020).

As propriedades físicas da água e do $\text{CO}_2(g)$ foram obtidas do NIST (*National Institute of Standards and Technology*) na temperatura e pressão inicial consideradas. A Tabela abaixo destaca os modelos e utilizados para determinar as propriedades físicas dos materiais.

Tabela 15 – Modelo para definição das propriedades físicas dos materiais.

Propriedade	Modelo
μ_l, μ_g, Pr_l, Pr_g	Modelo de Transporte Constante
cp_l, cp_g, cv_l, cv_g	Modelo Termodinâmico Constante
ρ_l	Equação de Estado - Valor - Constante
ρ_g	Equação de Estado - Modelo de Peng-Robinson

Fonte: (OPENFOAM, 2020).

Nesse diretório também define-se que cada fase pode derivar uma mistura baseada em vários componentes e que o cálculo do modelo termofísico geral é baseado na entalpia ou energia interna e densidade .

4.6 Solução e controle de algoritmo

O dicionário *controlDict* é usado para especificar os controles do caso principal. Isso inclui, por exemplo, informações de tempo (controle do tempo inicial e final de simulação, passo de tempo), formato de gravação (formato e precisão) e bibliotecas opcionais que podem ser carregadas em tempo de execução (número de Courant, ajuste de passo de tempo, etc) (OPENFOAM, 2020).

O acoplamento pressão-velocidade é feito pelo algoritmo PIMPLE que se mostra muito eficaz para casos complexos e grandes, para casos mal inicializados e casos com configuração de contorno fraca. Além disso, acelera a simulação e permite alcançar boas taxas de convergência ao usar relaxamento entre os passos de tempo. Logo no início de uma simulação transitória, é comum que o algoritmo não converta os primeiros passos de tempo dentro das correções externas fornecidas com base nos campos iniciais incorretos. Isso deve mudar após alguns passos de tempo (OPENFOAM, 2020).

O número de Courant Co é mantido sempre abaixo de 0,25, adotando uma abordagem em LTS (*local time step*) através da modificação do passo de tempo afim de promover a aceleração da convergência das equações. Para cada caso é realizado um tempo total de simulação específico dependendo da velocidade dos fluidos. Todos os procedimentos da solução, equações dos solucionadores, tolerâncias e algoritmos são encontrados no diretório (*fvSolutions*) e esquemas numéricos de discretizações (*fvSchemes*) são os já pré-definidos pelo programa da aplicação utilizada (vide Anexo A e B).

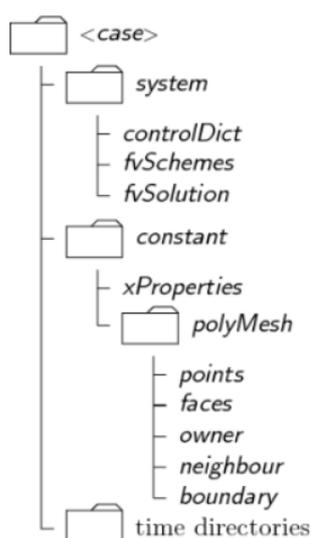
Criação do Caso

Um diretório é criado contendo os arquivos que servirão de entrada para a aplicação utilizada. Esses diretórios são organizados segundo o padrão do OpenFOAM. As aplicações desenvolvidas usando as classes desse sistema modelam problemas tridimensionais podendo ser usadas para resolver problemas unidimensionais e bidimensionais.

O pré-processamento do problema na plataforma OpenFOAM é feito através de diretórios. Olhando-se para os arquivos no diretório do caso tem-se três diretórios: *time directories*, *constant* e *system*. Como os dados são geralmente apresentados em condições iniciais, ou seja, as simulações se iniciam no tempo $t = 0$, o diretório *time directories* é comumente renomeado como 0.

A Figura 10 apresenta a estrutura de um caso construído no OpenFOAM.

Figura 10 – Estrutura de Caso no OpenFOAM.



Fonte: (OPENFOAM, 2020).

O diretório *time directories*, nesse caso tratado como diretório 0, contém os arquivos que definem as condições iniciais dos campos e os valores das variáveis que dependem do

tempo, como velocidade e pressão. Nesse arquivo, também encontra-se a definição das condições de contorno que são impostas segundo palavras-chave e que são associadas a contornos da geometria com nomes definidos no arquivo *blockMesh* com a geometria do problema. No OpenFOAM são possíveis diferentes tipos de condições de contorno que podem ser impostas, como exemplo, pode-se citar: *fixedValue*, *zeroGradient*, *empty*, etc.

A tabela abaixo descreve todas as variáveis utilizadas para a execução da simulação.

Tabela 16 – Variáveis definidas do diretório 0.

Variável	Significado
CO2.gas	fração mássica de CO ₂ na fase gasosa
CO2.liquid	fração mássica de CO ₂ na fase líquida
alpha.gas	fração volumétrica da fase gasosa
alpha.liquid	fração volumétrica da fase líquida
k.gas	energia cinética turbulenta da fase gasosa
k.liquid	energia cinética turbulenta da fase líquida
omega.gas	taxa de dissipação turbulenta específica da fase gasosa
omega.liquid	taxa de dissipação turbulenta específica da fase líquida
nut.gas	viscosidade turbulenta da fase gasosa
nut.liquid	viscosidade turbulenta da fase líquida
p	pressão
p_rgh	pressão sem a pressão hidrostática
T.gas	temperatura da fase gasosa
T.liquid	temperatura da fase líquida
U.gas	velocidade da fase gasosa
U.liquid	velocidade da fase líquida
H2O.gas	fração mássica de H ₂ O na fase gasosa
H2O.liquid	fração mássica de H ₂ O na fase líquida

Fonte: (O AUTOR, 2021).

No diretório *constant* encontra-se a descrição completa da malha do caso, e os arquivos que especificam as propriedades físicas da aplicação, por exemplo, os modelo de turbulência e as propriedades dos materiais.

O arquivo que gera o domínio do problema e sua discretização encontra-se no diretório *blockMesh*, que neste caso está inserido no diretório *system*. Esse diretório configura os parâmetros associados ao procedimento da solução do problema. Ele contém pelo menos os seguintes 3 arquivos: *controlDict* onde os parâmetros de controle de execução são definidos, incluindo tempo de início e término da simulação, passo de tempo e parâmetros para a saída de dados; *fvSchemes* onde podem ser selecionados os esquemas de discretização usados na solução no tempo de execução; e *fvSolution* onde os solucionadores de equação, tolerâncias e outros controles de algoritmo são definidos para a execução. Todo esse detalhamento é mostrado no capítulo 4.

Os casos são desenvolvidos no OpenFOAM através do solucionador multifásico *multiphaseEulerFoam*. Neste trabalho são definidos dois cenários para entender mais

detalhadamente todas as características envolvidas no processo de absorção e dessorção.

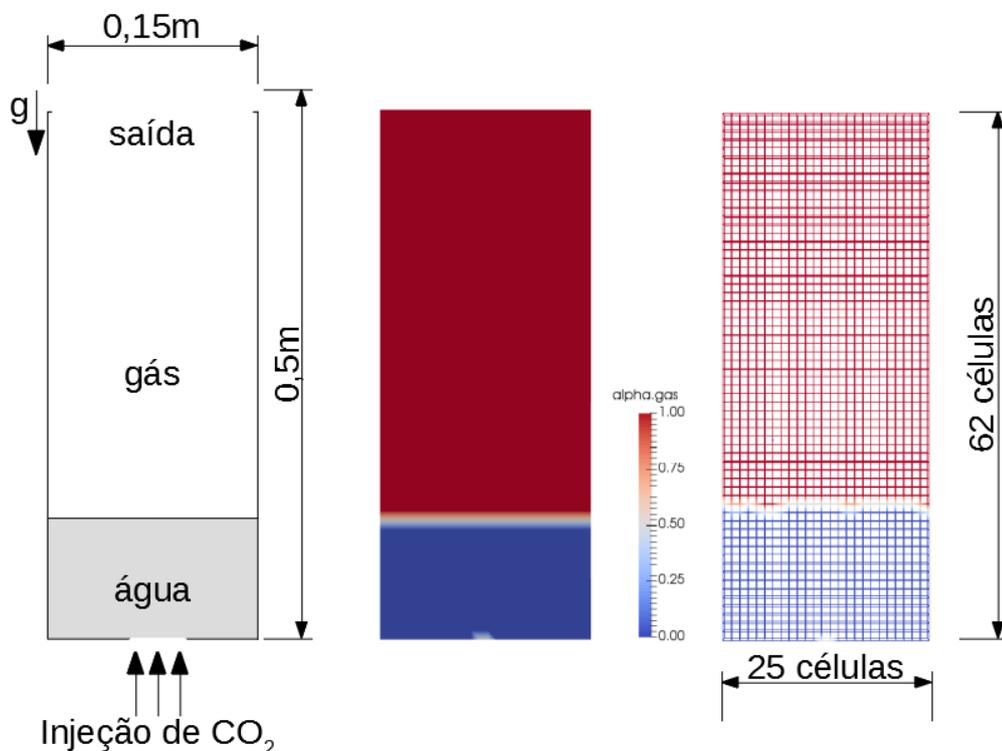
a) Cenário 1: Volume de água estacionária com injeção de CO_2

O problema é definido em uma coluna vertical com uma porção de líquido estacionário composto de 100% de água. A coluna tem 0,5m de altura e 0,15m de largura (a espessura de 0,01m é definida somente para determinar a massa de água na coluna) e 25% do seu volume é ocupado pela fase líquida. É feita uma injeção constante de gás CO_2 na parte inferior da coluna através de um orifício ($A_o = 0,8\text{cm}^2$), no sentido vertical ascendente (sentido oposto a gravidade). O domínio possui 1550 células e é discretizado com 25 células na direção da largura e 62 células na direção z da altura.

Ambas as fases são tratadas como multicomponentes e é esperado que, durante o progresso da simulação, a água se torne mais saturada com o gás.

A Figura 11 abaixo apresenta o esquema básico, a malha de discretização do problema e a condição inicial das superfícies, respectivamente.

Figura 11 – Domínio, campo inicial e discretização do Cenário 1 proposto.



Fonte: (O Autor, 2021).

b) Cenário 2: Volume de água em movimento com injeção de CO₂

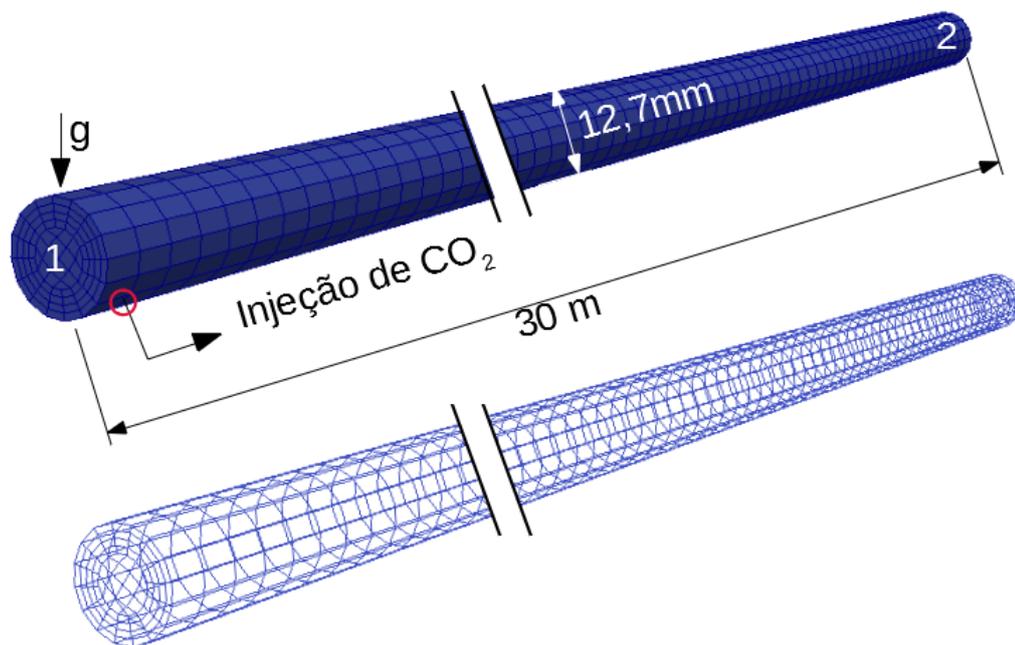
Aqui, a fase líquida entra pela seção 1 e flui através do domínio até alcançar a seção de saída 2. Por um orifício no inferior do tubo é feita a injeção de gás. Esse domínio é definido como uma tubulação de 12,7mm de diâmetro e 30m de comprimento. A orifício de injeção de CO₂ possui área constante ($A_o = 9cm^2$) e o gás escoa no sentido vertical ascendente (sentido oposto a gravidade).

O domínio possui 60000 células e é discretizado com 3750 células na direção do comprimento e o plano que corta a entrada do líquido tem 16 células.

Ambas as fases são tratadas como multicomponentes e é esperado que, durante o progresso da simulação, a água se torne mais saturada com o gás.

A Figura 12 apresenta o esquema básico do Cenário 2 descrito anteriormente e sua discretização.

Figura 12 – Esquema do Cenário 2 proposto.



Fonte: (O Autor, 2021).

Resultados

6.1 Solubilidade

Primeiramente, serão apresentados os resultados numéricos obtidos para o Cenário 1. Todos os valores de solubilidade foram comparados com os valores do *software CO2SOL*, fruto do artigo: A solubilidade do CO₂ na água de -1.5 a 100°C e 0,1 a 100MPa: uma avaliação dos dados de literatura e modelagem termodinâmica (DIAMOND; ANKINFIEV, 2003).

O primeiro objetivo da simulação consiste em avaliar a aplicação da Lei de Henry. Desta forma, a mesma configuração de sistema foi rodada variando a pressão de 5 a 50 bar. A Tabela a seguir mostra os valores da constante adimensional de Henry para as pressões analisadas.

Tabela 17 – Constantes adimensionais de Henry*.

Pressão (bar)	Constante de Henry (-)
5,00	0,8214
10,00	0,7959
25,00	0,7205
50,00	0,6015

Fonte: (DIAMOND; ANKINFIEV, 2003). *Medido a 298.15 K.

Os dados acima são obtidos através do modelo básico da solubilidade do CO₂ aquoso (CO_{2(aq)}). A solubilidade do CO₂ em água é modelada de acordo com a seguinte reação de equilíbrio (DIAMOND; ANKINFIEV, 2003):



onde CO_{2(g,l)} representa o vapor ou o líquido rico em dióxido de carbono, e CO_{2(aq)} denota todas espécies aquosas agrupadas de CO₂. A influência dos produtos da hidrólise de CO₂, isto é, HCO₃⁻ e CO₃²⁻, na solubilidade de CO_{2(aq)} é insignificante na região de pressão e temperatura de interesse.

A solubilidade implícita pela reação acima pode ser expresso, como tradicionalmente abordado por muitos outros trabalhos, em termos da constante da lei de Henry da seguinte forma:

$$x_{CO_2(aq)} = \frac{f_{CO_2(p,T)}^0 y \gamma_y}{K_{(p,T)}^{pc} \gamma_{CO_2(aq)}} \quad (6.2)$$

onde $x_{CO_2(aq)}$ e y são as frações molares de CO_2 nas fases aquosa e não aquosa, respectivamente, $K_{p,T}^{pc}$ (em MPa) é a constante de volatilidade de Henry para o CO_2 em água pura em uma base de fração molar em condições de pressão e temperatura especificadas, $f_{CO_2(p,T)}^0$ é a fugacidade (em MPa) do CO_2 puro nas condições de pressão e temperatura especificadas, $\gamma_{CO_2(aq)}$ é o coeficiente de atividade assimétrica, para a lei de Henry, de $CO_2(aq)$, de modo que $\gamma_{CO_2(aq)} \rightarrow 1$ quando $x_{CO_2(aq)} \rightarrow 0$, e γ_y é o coeficiente de atividade simétrico, pela lei de Raoult, de CO_2 na fase não aquosa, de modo que $\gamma_y \rightarrow 1$ quando $y \rightarrow 1$ (entenda-se o símbolo \rightarrow como tender-se à). Observe que, como kH inclui a dependência da pressão, nenhuma correção de Poynting é necessária. As solubilidades são calculadas a partir da Eq. (6.2) usando os seguintes métodos e premissas:

- γ_y e $\gamma_{CO_2(aq)}$ são iguais a unidade;
- $f_{CO_2(p,T)}^0$ calculado através da equação de estado de Span e Wagner, com acurácia de 0,05% dentro das regiões de pressão e temperatura de interesse;
- y é estimado através da lei de Lewis-Randall, com incerteza estimada de 0,2% dentro do limite de pressão e temperatura adotado no estudo;
- $K_{p,T}^{pc}$ é calculado através da equação virial de Ankinfiev e Diamond:

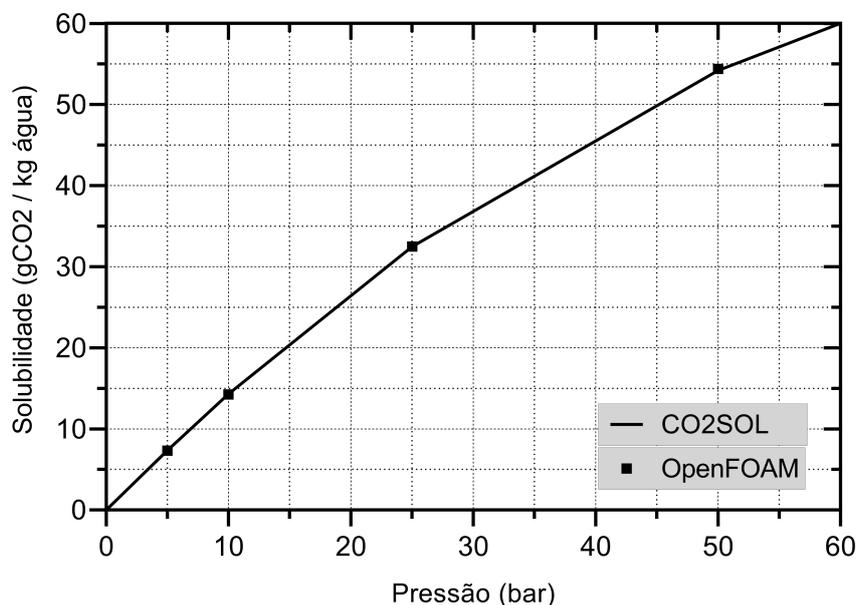
$$\ln(K^{pc}) = (1 - \xi) \ln f_{H_2O}^0 + \xi \ln \left(\frac{RT \rho_{H_2O}^0}{MW} \right) + 2(\rho_{H_2O}^0) \left[a + b \left(\frac{1000}{T} \right)^{0.5} \right] \quad (6.3)$$

onde $f_{H_2O}^0$ é a fugacidade (em MPa) e $\rho_{H_2O}^0$ é a densidade (em g/cm^3) de água pura e ξ , a e b são parâmetros empíricos de ajuste. No caso presente, ξ é um fator de escala para o volume das moléculas dissolvidas. Os valores dos parâmetros a e b para misturas de CO_2 - H_2O foram derivados por Akinfiev e Diamond (DIAMOND; ANKINFIEV, 2003) a partir de constantes de Henry determinadas experimentalmente, abrangendo uma ampla variedade de temperatura.

O erro relativo da solubilidade do CO_2 associado com o modelo básico acima é de 2,4%.

A Figura 13 é um gráfico que expressa os valores de solubilidade (em g CO_2 / kg H_2O) obtidos pela simulação computacional e os valores extraídos do *software CO2SOL*.

A Figura 13 evidencia a relação linearmente proporcional do conteúdo absorvido em função da pressão do sistema até aproximadamente 15 bar acordando com a teoria tradicional da Lei de Henry para absorção isotérmica monocomponente mostrada no Capítulo 2. Acima desse valor, esse comportamento linear deixa de existir devido as altas pressões que comprimem as moléculas próximas umas das outras, tornando o volume das

Figura 13 – Influência da pressão na solubilidade do CO₂ na água.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

próprias moléculas uma fração significativa do volume do sistema, invalidando o primeiro postulado da Teoria Cinética dos Gases e, conseqüentemente, da Lei de Gases ideais. A utilização da fugacidade ao invés da pressão na Equação 6.2 se deve a isso. Em pressões mais baixas onde o gás pode ser considerado próximo da idealidade, a fugacidade se aproxima do valor da pressão e o coeficiente de fugacidade (razão da fugacidade pela pressão) fica próxima de 1 e as variações nessa faixa de pressão não são expressivas. Com aumento da pressão o coeficiente de fugacidade decresce de forma não linear e significativa. Por isso que em pressões mais elevadas o comportamento da curva de solubilidade deixa de apresentar linearidade.

A seguir é mostrada uma tabela que destaca os valores utilizados para a construção da Figura 13 e a diferença alcançada entre os dois resultados.

Tabela 18 – Erro obtido na comparação dos valores simulados e teóricos.

Pressão (bar)	Solubilidade		Erro (%)
	Teórica(g/kgH ₂ O)	Numérica (g/kgH ₂ O)	
5,00	7,337	7,322	0,204
10,00	14,316	14,258	0,405
25,00	32,492	32,496	0,012
50,00	54,193	54,405	0,391

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Os resultados salientados abaixo validam a aplicação da modelagem da Lei de Henry pelo OpenFOAM, pois alcança um erro entre os resultados numéricos e resultados

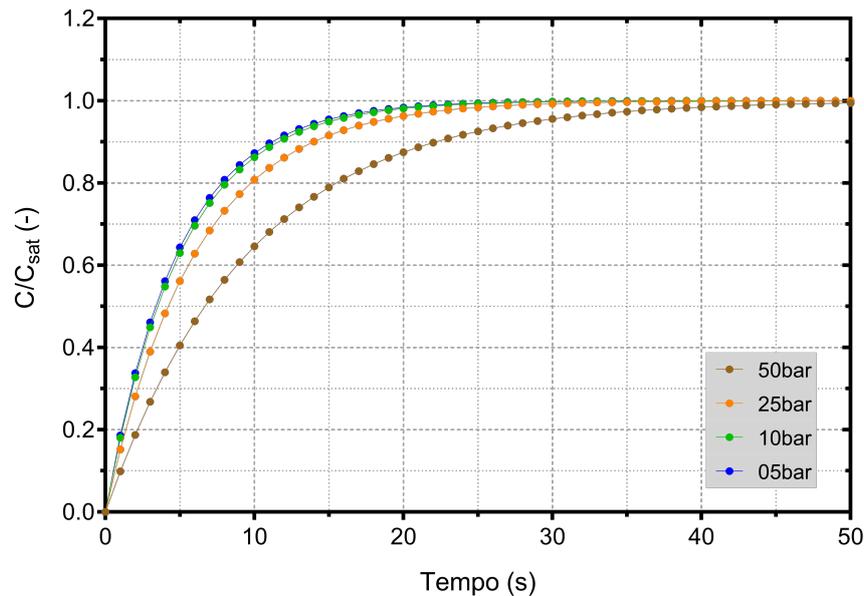
teóricos menor que 0,5% para os valores de solubilidade do CO_2 na água pura em todas as pressões analisadas.

6.2 Absorção: Coluna D'água

O segundo objeto de análise desse cenário foi avaliar o tempo total de dissolução do componente gasoso na fase líquida levando em conta o fluxo de massa por difusão através da Lei de Fick. Esse tempo também é conhecido como tempo de residência. Na definição, tempo de residência é a quantidade média de tempo que uma substância demora para atingir o estado adsorvido, suspenso ou dissolvido. Esta medida varia diretamente com a quantidade de substância que está presente no sistema. Nesse trabalho, o tempo de residência é entendido como o tempo decorrido até a fase líquida atingir a condição de saturação.

A Figura 14 mostra o comportamento da curva de solubilização em condição isotérmica em função da pressão e velocidade. A vazão mássica é mantida constante em $\dot{m} = 60\text{kg/h}$. Seguindo a Lei de Gases Reais, o aumento da pressão acarreta no aumento da densidade do gás e, por conseguinte, preservando a área do orifício de injeção, a velocidade diminui. Portanto, a velocidade é inversamente proporcional à pressão.

Figura 14 – Efeito da pressão e velocidade de injeção na absorção do CO_2 na água pura.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

O comportamento da curva do tempo de residência é completamente previsto pelo modelo de transferência de massa: a redução da pressão provoca o aumento da velocidade. Esse crescimento de velocidade causa a agitação das fases reduzindo a espessura das

películas das zonas interfaciais e, como explicado no Capítulo 2, todo fenômeno que traz como consequência a redução da película dos filmes interfaciais ocasiona no aumento da intensidade de transferência de massa ou taxa de absorção.

A seguir é evidenciado os tempos de residência para atingir 99% do valor de saturação previsto para cada pressão e as respectivas velocidades de injeção de gás. Vale destacar que os valores do tempo de solubilização são relativamente baixos devido a baixa quantidade de massa de água na coluna.

Tabela 19 – Tempo de residência para vazão mássica constante.

Pressão (bar)	Velocidade do Gás (m/s)	Tempo de residência (s)
5,00	3,05	22,33
10,00	1,73	23,18
25,00	0,65	27,93
50,00	0,32	44,32

Fonte: (O AUTOR, 2021).

A última análise para esse cenário é verificar se o modelo proposto por Tokumura se ajusta aos resultados obtidos via CFD para validar os resultados de absorção do gás. Desta forma, os dados extraídos numericamente são comparados com a curva gerada pela solução da equação da taxa de transferência de massa da Eq.(4.10)

$$\frac{Y(t)}{Y^*} = 1 - e^{-k_{s,i}at} \quad (6.4)$$

onde o coeficiente $k_{s,i}a$ é obtido pela correlação de Tokumura. A comparação é mostrada na Figura 15. A solução numérica é também ajustada a solução da Eq.(4.10) para obtenção do $k_{s,i}a$ numérico e são comparados com os resultados teóricos da correlação de Tokumura (Tabela 20).

É possível perceber que as curvas tem um comportamento semelhante e apresentam valores de tempo de residência próximos, com erro relativo menores que 25%. As variações entre as duas curvas podem ocorrer devido algumas simplificações (gás e água puras, sem reações químicas, a consideração do CO₂ como única forma dissolvida e ao fluxo de gás na simulação ultrapassar a faixa do estudo teórico.

Tabela 20 – Coeficiente de transferência de massa volumétrico: comparação entre o modelo de Tokumura e numérico.

Pressão (bar)	$k_{s,i}a$ numérico (s ⁻¹)	$k_{s,i}a$ teórico (s ⁻¹)	Erro relativo (%)
05,00	0,208	0,277	24,91
10,00	0,199	0,220	9,55
25,00	0,165	0,143	15,38
50,00	0,104	0,105	0,92

Fonte: (O AUTOR, 2021).

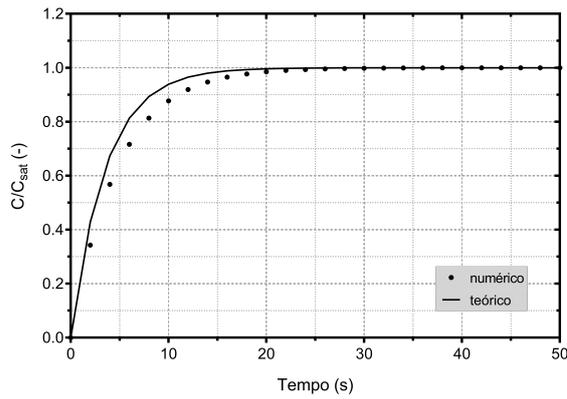
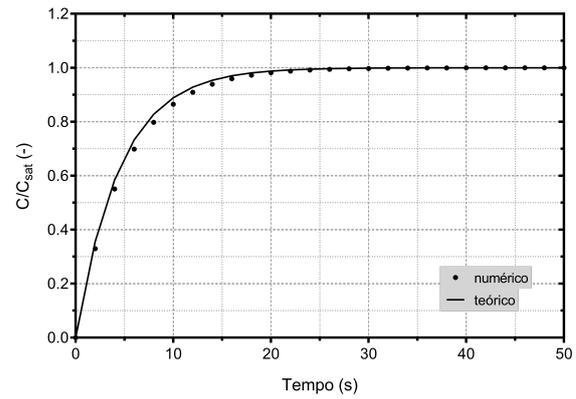
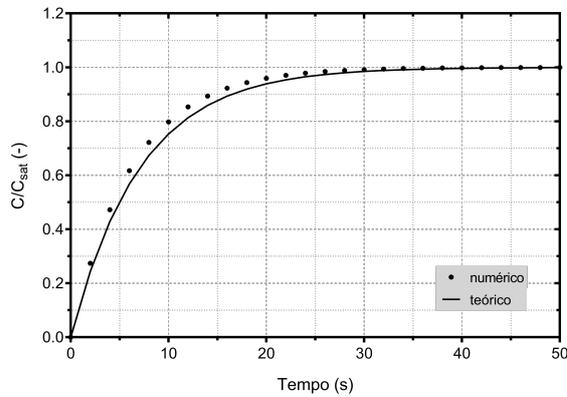
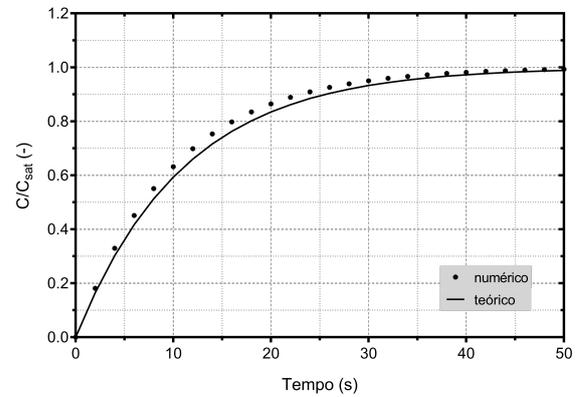
(a) $p = 05 \text{ bar}$; $v_g = 3,05 \text{ m/s}$ (b) $p = 10 \text{ bar}$; $v_g = 1,48 \text{ m/s}$ (c) $p = 25 \text{ bar}$; $v_g = 0,54 \text{ m/s}$ (d) $p = 50 \text{ bar}$; $v_g = 0,21 \text{ m/s}$

Figura 15 – Comparação entre o Modelo de Tokumura e resultados numéricos.

6.3 Dessorção: Coluna D'água

Outra configuração de simulação foi realizada no tocante a análise do mecanismo de dessorção, ou seja, da liberação do gás dissolvido na água. Neste caso, uma porção de $\text{CO}_{2(aq)}$, na condição de saturação, foi submetida a uma queda brusca de pressão (entre o instante $t = 4$ e 5 s). Dessa forma, a condição de contorno de pressão é uma função do tempo. São avaliadas duas pressões iniciais do sistema: $P_{inical} = 10 \text{ bar}$ e 50 bar e foram avaliadas 4 valores de queda de pressão percentual: $dp = 5\%$, 10% , 25% e 50% :

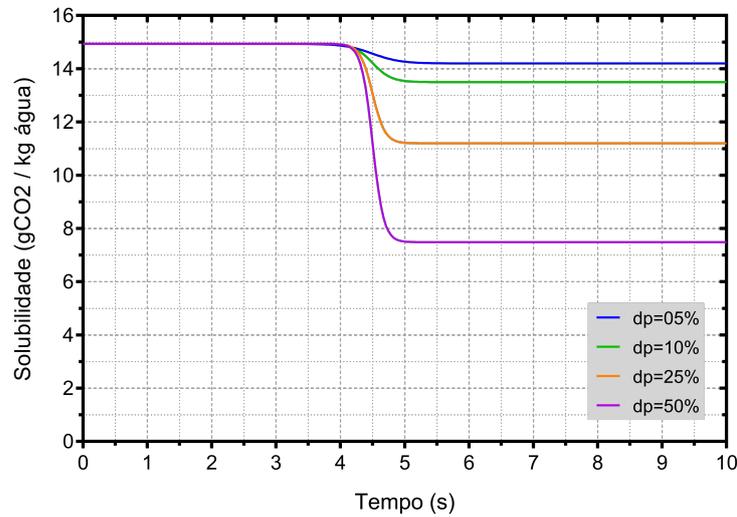
$$dp = 100 \left(\frac{P_{inical} - P_{final}}{P_{inical}} \right) \quad (6.5)$$

A Figura 16 e 17 mostra graficamente o efeito da pressão nas curvas de solubilidade ao longo do tempo para $P_{inical} = 10 \text{ bar}$ e $P_{inical} = 50 \text{ bar}$, respectivamente.

A Figura 18 mostra o gráfico dos valores de variação de solubilidade, ΔC , previstos no modelo teórico versus valores obtidos numericamente.

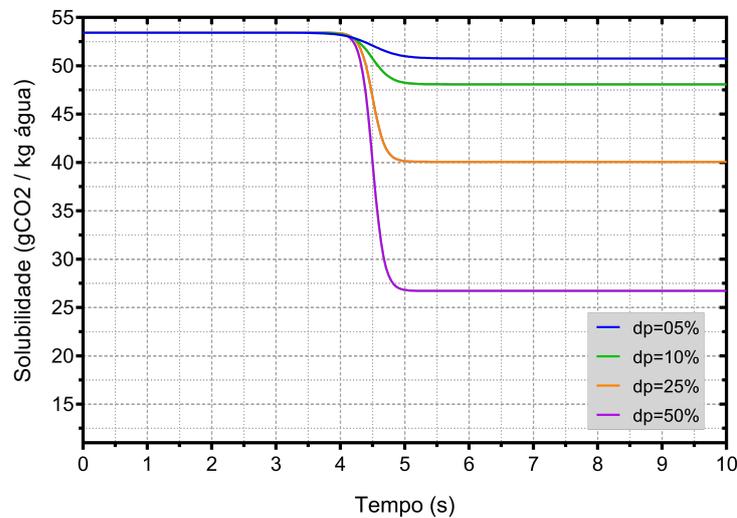
Na aplicação *multiphaseEulerFoam* a constante de Henry é fixa, desta forma é

Figura 16 – Efeito da pressão na solubilidade do CO₂ na água pura ao longo do tempo ($P_{inicial} = 10$ bar).



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 17 – Efeito da pressão na solubilidade do CO₂ na água pura ao longo do tempo ($P_{inicial} = 50$ bar).



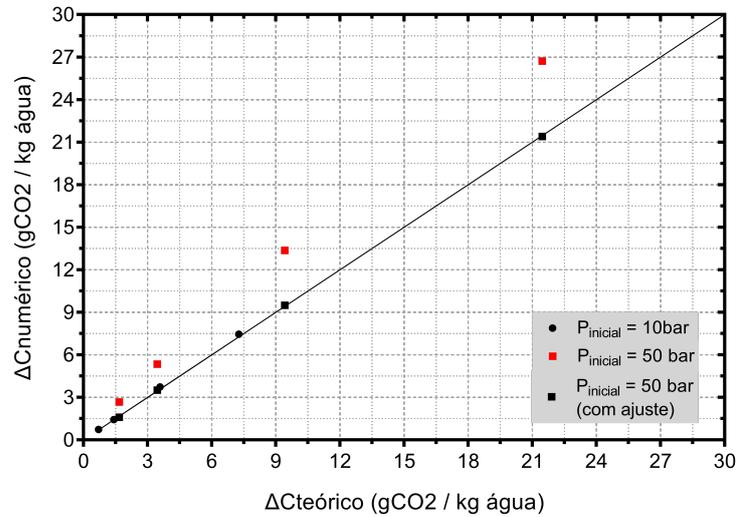
Fonte: (O AUTOR, 2021).

necessário fazer um ajuste de pós-processamento na variação de solubilidade devido a variação da constante de Henry (H) durante a queda de pressão:

$$\Delta C_{ajustado} = \Delta C_{numérico} - P_{final} \left(\frac{1}{H_2} - \frac{1}{H_1} \right) \quad (6.6)$$

Como visto na equação acima, o termo é função da pressão final e das constantes de Henry inicial e final. Portanto, em maiores quedas de pressão percentual onde a variação das constantes de Henry são significativas e em pressões finais mais elevadas, é necessário fazer o ajuste (como no caso de $P_{inicial} = 50$ bar). Dessa forma, pode-se observar as

Figura 18 – Comparação dos valores de variação de solubilidade teóricos e numéricos.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

previsões do modelo teórico se adequando aos resultados observados, com erros relativos absolutos menores que 5%.

A Figura 19 e 20 revela o aparecimento de fase gasosa no meio líquido no momento em que a queda de pressão ocorre para $P_{inicial} = 10 \text{ bar}$ e $P_{inicial} = 50 \text{ bar}$, respectivamente.

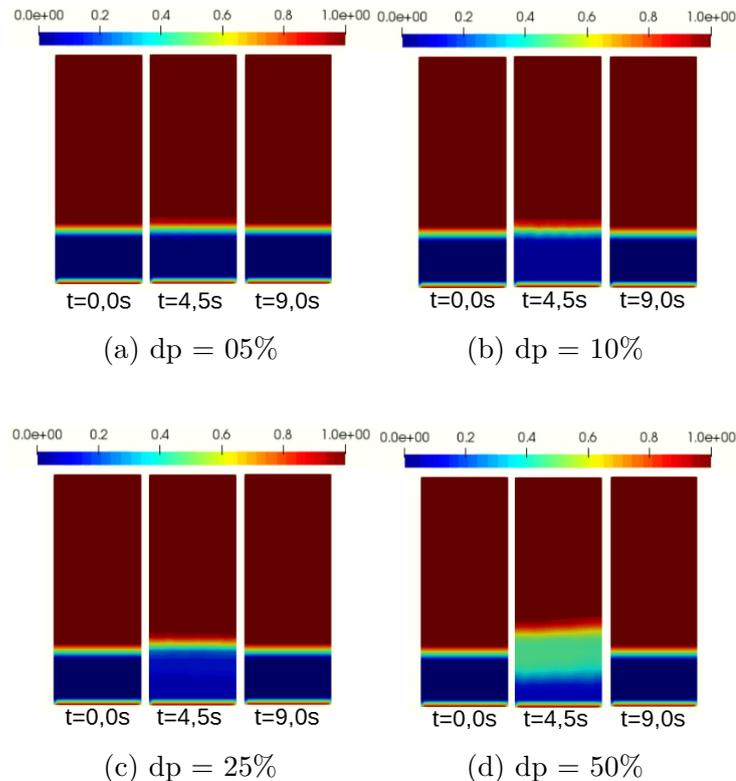


Figura 19 – Liberação de gás durante a queda de pressão para $P_{inicial}=10\text{bar}$.

O produto da diferença entre as solubilidade, ΔC , pela massa de água, m_l , é a

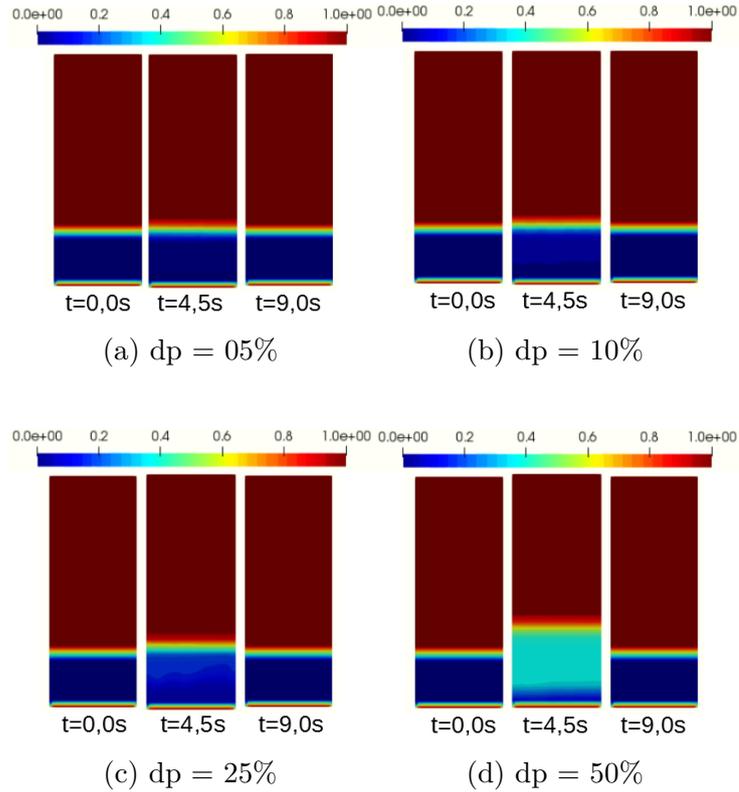


Figura 20 – Liberação de gás durante a queda de pressão para $P_{inicial}=50\text{bar}$.

quantidade de massa de gás liberado, $m_{g,lib}$.

$$m_{g,lib} = \Delta C m_l \quad (6.7)$$

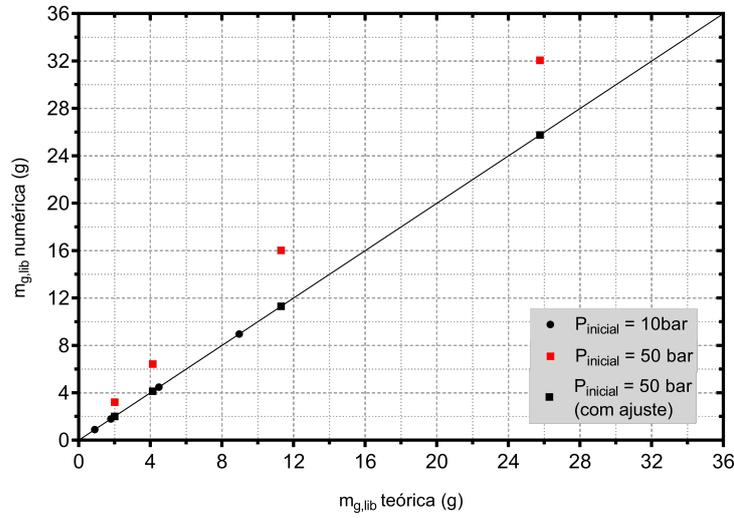
A Figura 21 mostra o gráfico dos valores de massa de gás liberada teórica versus valores obtidos numericamente. O ajuste de pós-processamento devido a variação da constante de Henry também é feito:

$$m_{g,lib} \text{ ajustado} = \Delta C_{ajustado} m_l \quad (6.8)$$

Da mesma forma que no caso de variação de solubilidade, em maiores quedas de pressão percentual e em pressões finais mais elevadas, é necessário fazer o ajuste de pós processamento.

As tabelas abaixo evidenciam os valores das Figuras 18 e 21. As unidades para C é $\text{gCO}_2/\text{kgH}_2\text{O}$ e de m_{lib} é gCO_2 .

Figura 21 – Comparação dos valores de liberação de massa teóricos e numéricos.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Tabela 21 – Valores de solubilidade teóricos e numéricos.

dp (%)	$m_{lib,numérico}$	$m_{lib,teórico}$	$m_{lib,numérico}$	$m_{lib,teórico}$
	$P_{inicial}=10\text{bar}$	$P_{inicial}=10\text{bar}$	$P_{inicial}=50\text{bar}$	$P_{inicial}=50\text{bar}$
5	14,2005	14,2210	50,6671	51,7750
10	13,4549	13,5100	48,0939	49,9950
25	11,2155	11,3480	40,0789	44,0290
50	07,4997	06,9060	26,7214	31,9810

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Tabela 22 – Valores de massa de gás liberada teóricos e numéricos.

dp (%)	$C_{numérico}$	$C_{teórico}$	$C_{numérico}$	$C_{teórico}$
	$P_{inicial}=10\text{bar}$	$P_{inicial}=10\text{bar}$	$P_{inicial}=50\text{bar}$	$P_{inicial}=50\text{bar}$
5	1,1243	1,1226	4,1594	4,0703
10	2,2427	2,2335	8,0192	7,7142
25	5,6018	5,5363	20,0417	18,2436
50	11,2055	12,1363	40,0779	33,4867

Fonte: (O AUTOR, 2021).

6.4 Absorção: Tubo Horizontal com Injeção de Gás Ótima

Agora são mostrados os resultados relativos ao Cenário 2 constituído de uma tubulação com escoamento de água e com injeção de gás. São avaliados 4 arranjos de pressão e vazão de água destacadas na tabela a seguir.

Tabela 23 – Arranjos pressão vs. vazão de água escolhidos para o Cenário 2.

Arranjo	Pressão (bar)	Vazão de água (l/h)
1	25	100
2	25	500
3	50	100
4	50	500

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Primeiramente é feita uma injeção otimizada de gás, de tal forma que a sua massa seja completamente absorvida e não haja nenhum excesso de gás na saída da tubulação. As configurações analisadas estão descritos na tabela abaixo e a vazão de gás é determinada através da relação entre a vazão de água e concentração de saturação.

Tabela 24 – Configurações analisados para o Cenário 2 com vazão ótima de gás.

Arranjo	Concentração de Saturação (g/kgH ₂ O)	Vazão CO ₂ (kg/h)
1	32,492	3,38
2	32,492	17,28
3	54,193	8,15
4	54,193	40,77

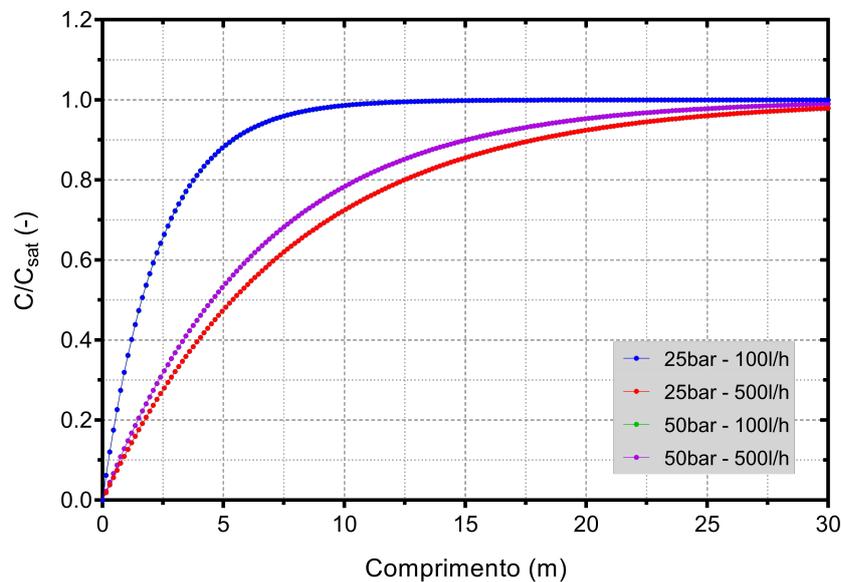
Fonte: (O AUTOR, 2021).

A Figura 20 e 21 mostra a curva de solubilização do Cenário 2 com injeção otimizada de gás para todos os arranjos analisados em função do comprimento e função do tempo, respectivamente.

É possível verificar que o aumento na vazão do líquido afeta positivamente a absorção do gás, tornando o processo mais rápido, pois a agitação dos fluidos promove redução do filme interfacial. De modo semelhante, o aumento da pressão permite o incremento na taxa de absorção, porém de forma menos substancial.

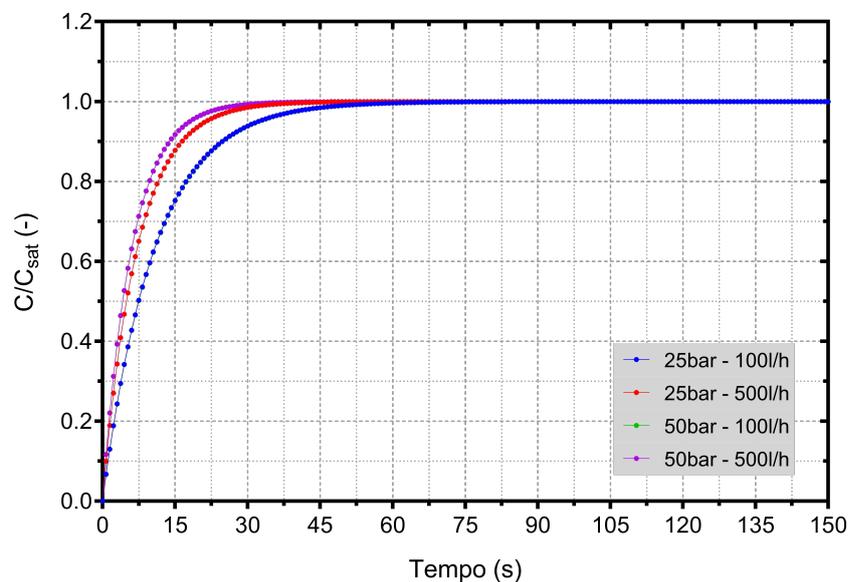
A Figura 22 e 23 mostra a fração volumétrica de gás presente para os 4 arranjos em função do comprimento e do tempo, respectivamente, com injeção otimizada de gás. Como esperado, a fase volumétrica gasosa apresenta uma curva exponencial decrescente ao longo do comprimento da tubulação devido ao processo de absorção do gás na fase líquida.

Figura 22 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção otimizada de gás em função do comprimento.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

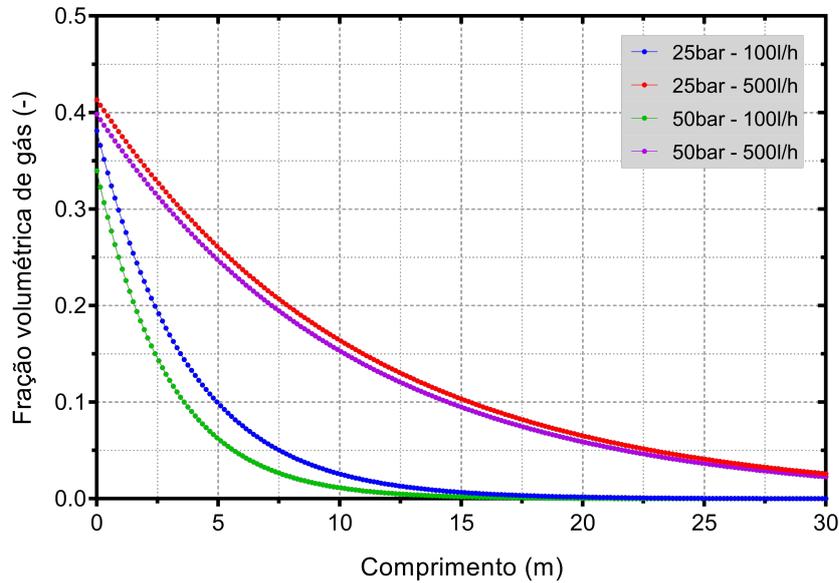
Figura 23 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção otimizada de gás em função do tempo.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

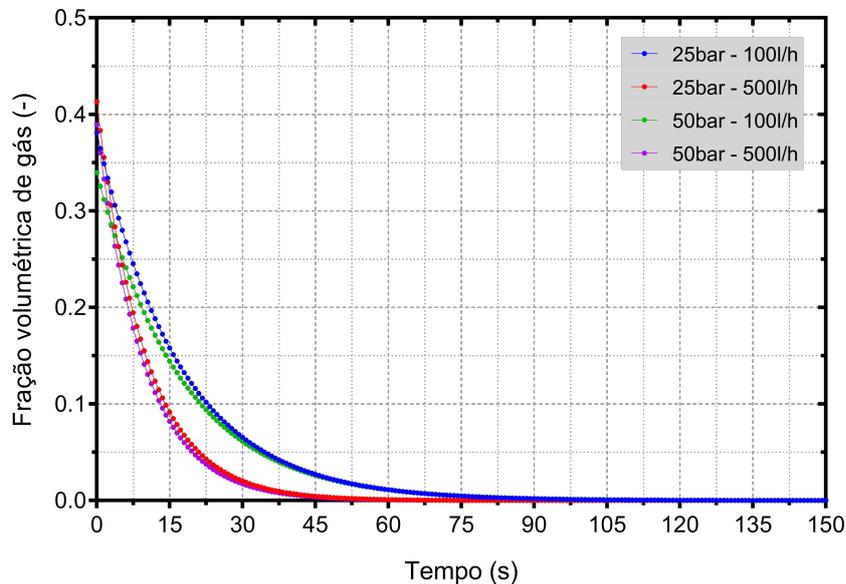
É perceptível a relação de proporcionalidade entre a absorção de gás e a queda na fração volumétrica do gás, isto se deve ao mecanismo de transferência de massa que ocorre do $\text{CO}_{2(g)}$ para a água na fase líquida, já que a massa absorvida pela água é aquela que sai da porção de gás existente na fração gasosa. A explicação para o excedente de gás no final da tubulação mesmo com o valor da concentração de saturação ter sido atingido deve-se

Figura 24 – Curva de fração volumétrica para o Cenário 2 - Injeção otimizada de gás em função do comprimento.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 25 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção otimizada de gás em função do tempo.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

às variações de temperaturas devido às taxas de transferências de calor intrínsecas ao processo e em virtude da perda de carga ao longo da tubulação. A seguir, são ressaltados em qual comprimento (x) e tempo (t) o ponto de 95% de saturação é atingido para cada arranjo e a fração volumétrica de CO_2 presente na água nesse ponto de saturação.

Tabela 25 – Resultados de tempo de residência e fração volumétrica de gás para o Cenário 2 - Injeção otimizada de gás.

Arranjo	x p/95% sat. (m)	t p/95% sat. (s)	α_g c/ 95%sat. (%)
1	10,35	47,59	3,32
2	22,35	24,31	3,86
3	9,68	44,51	4,78
4	20,85	22,67	7,90

Fonte: (O AUTOR, 2021).

6.5 Absorção: Tubo Horizontal com Injeção de Gás Em Excesso

Agora é feita uma injeção constante de gás, com intuito de avaliar o comportamento da taxa de absorção com uma vazão de gás de $\dot{m} = 60\text{kg/h}$ (valor máximo especificado no Projeto Experimental da UFES: "Estudo De Aspectos De Incrustação Carbonática Em Sistemas Pressurizados"). A adição desse valor de vazão de gás sempre estará acima da capacidade de absorção do sistema, dessa forma haverá fase gasosa presente em todo o comprimento da tubulação. Pode-se notar a influência da vazão do gás e, conseqüentemente, da sua velocidade que tem um efeito importantíssimo na taxa de absorção. Como dito anteriormente, o aumento da velocidade aumenta a capacidade de mistura e agitação entre os fluidos devido a turbulência. A Figura 24 e 25 mostra a curva de absorção para essa situação de excesso de gás em função do comprimento e do tempo, respectivamente. A Figura 26 e 27 revela que ao atingir a concentração de saturação a fração volumétrica se mantém constante, pois o sistema atingiu o ponto de saturação.

A Tabela 25 explicita os resultados obtidos para o comprimento e tempo para atingir 95% da concentração de saturação e o respectivo valor da fração volumétrica gasosa nesse ponto para os 4 arranjos estudados nesse cenário.

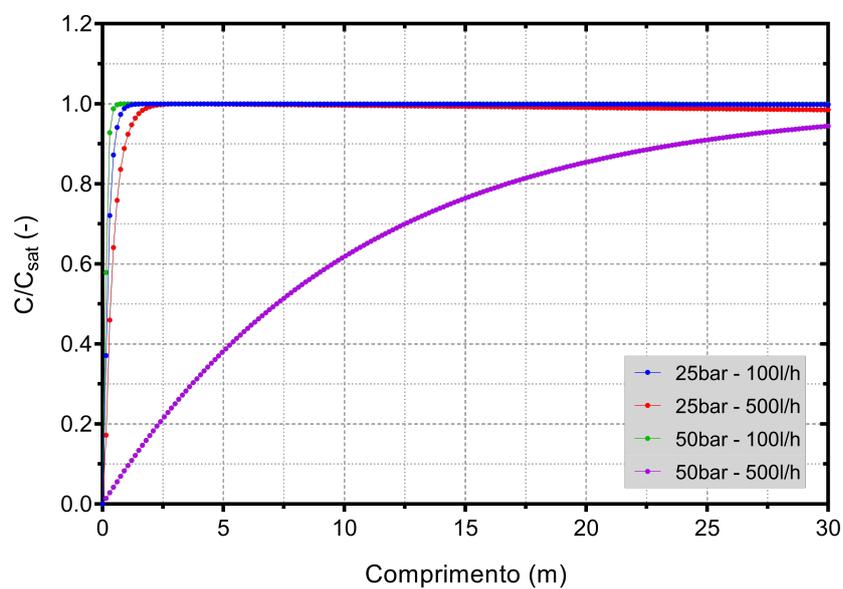
Tabela 26 – Resultados de tempo de residência e fração volumétrica de gás para o Cenário 2 - Injeção em excesso de gás.

Arranjo	x p/95% sat. (m)	t p/95% sat. (s)	α_g c/ 95%sat. (%)
1	0,62	2,85	93,01
2	1,25	1,15	67,30
3	0,35	1,61	80,35
4	21,84	20,08	29,48

Fonte: (O AUTOR, 2021).

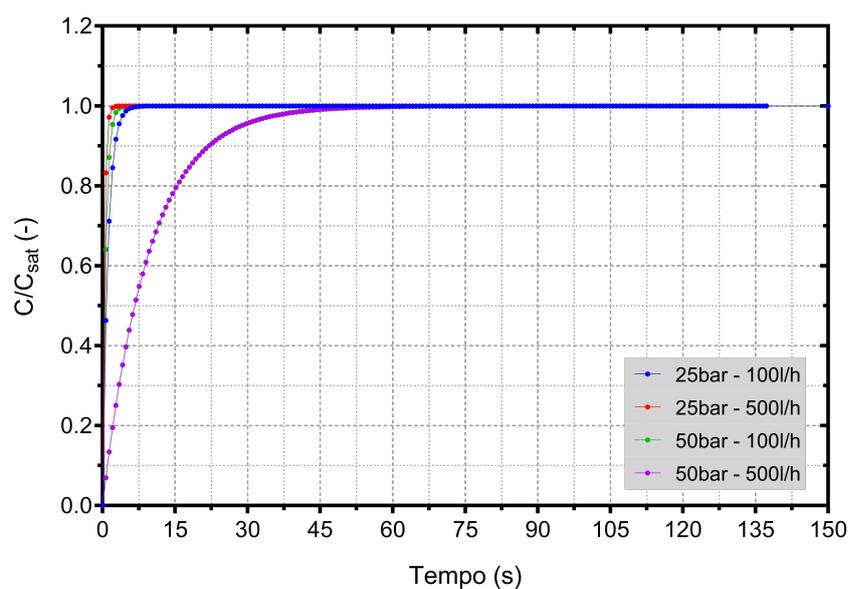
Nota-se para o Arranjo 4 a absorção não ocorre tão rapidamente como os outros arranjos, isto se deve a proximidade da vazão injetada com a vazão ótima.

Figura 26 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção em excesso de gás em função do comprimento.



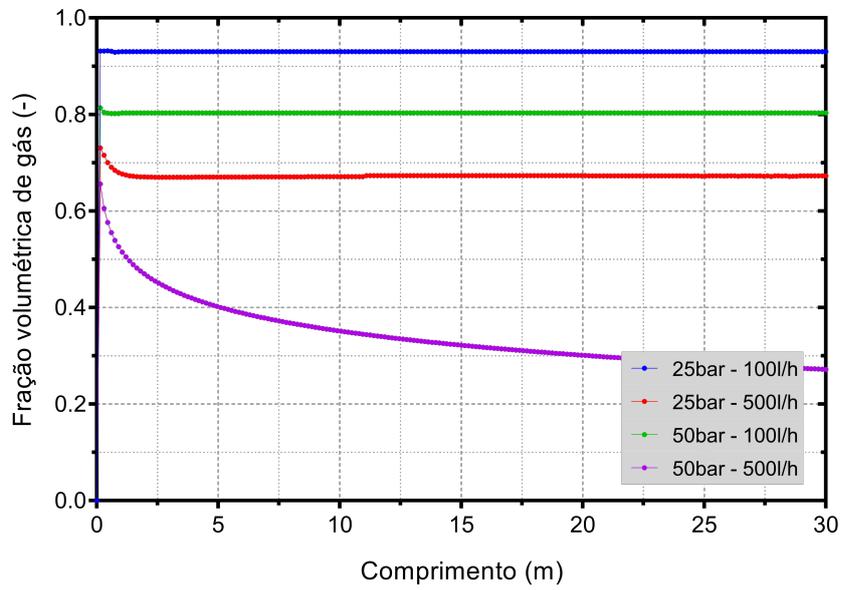
Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 27 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção em excesso de gás em função do tempo.



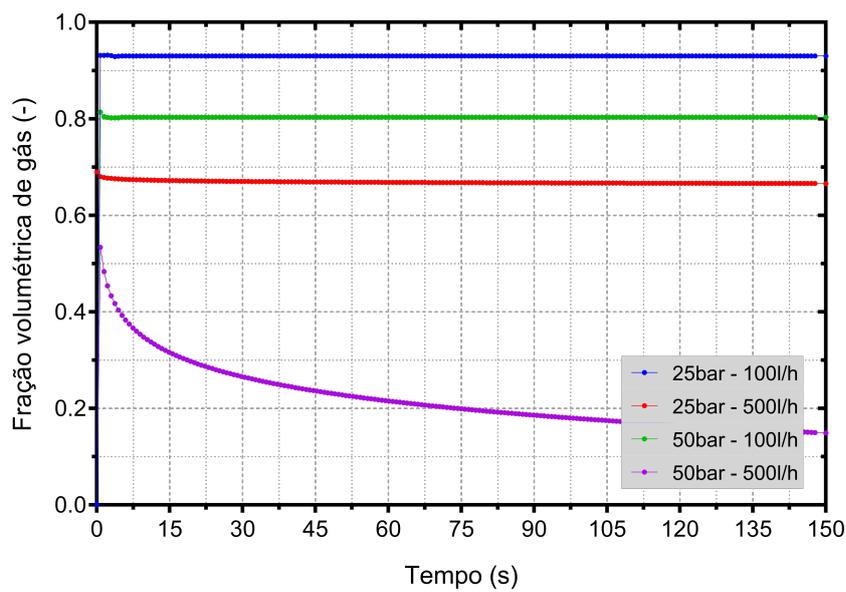
Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 28 – Curva de fração volumétrica para o Cenário 2 - Injeção em excesso de gás em função do comprimento.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 29 – Curva de fração volumétrica para o Cenário 2 - Injeção em excesso de gás em função do tempo.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

6.6 Absorção: Tubo Horizontal com Injeção de Gás Em Deficit

Finalmente é feita uma adição de gás em deficit, com metade da capacidade otimizada, ou seja, metade do valor da vazão de CO₂ apresentada na Tabela 26. Ao atingir a completa absorção do gás a fase líquida ainda é capaz de acumular gás em seu sistema, pois não alcançou a concentração de saturação. Esse panorama examinado está descrito na tabela abaixo.

Tabela 27 – Configurações analisados para o Cenário 2 com vazão em deficit de gás.

Arranjo	Concentração de Saturação (g/kgH ₂ O)	Vazão CO ₂ (kg/h)
1	32,492	1,69
2	32,492	8,64
3	54,193	4,08
4	54,193	20,39

Fonte: (O AUTOR, 2021).

A Figura 28 e 29 mostra o comportamento da taxa de absorção para esse cenário em função do comprimento e do tempo, respectivamente. Como dito anteriormente, o valor da razão da concentração atual pela concentração de saturação está abaixo da unidade, revelando a capacidade de reter mais quantidade de gás no sistema. As curvas de vazão de água de 100l/h possuem um comportamento diferente das curvas de 500l/h devido a constante de transferência de massa volumétrico. A Figura 30 e 31 revela que, ao absorver toda a quantidade de gás, a fração volumétrica se reduz à zero, mantendo-se nula, em função do comprimento e do tempo, respectivamente. Esse processo ocorre de forma mais rápida do que o caso com injeção otimizada devido a menor quantidade de massa para se absorver durante o escoamento.

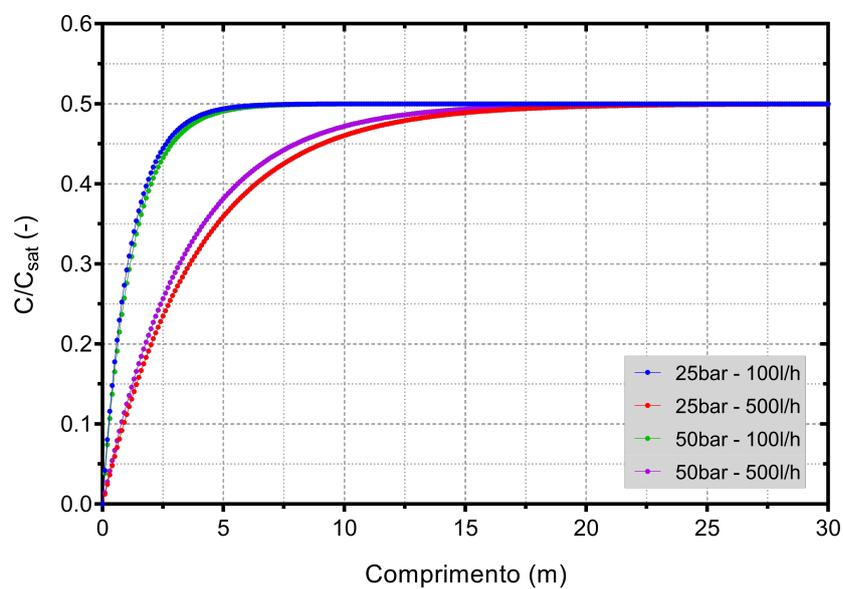
Os dados são explicitados na Tabela a seguir, mostrando o comprimento em que o conteúdo total de massa de gás é absorvido pela água e qual a concentração obtida ao atingir esse ponto.

Tabela 28 – Resultados de tempo de residência e fração volumétrica de gás para o Cenário 2 - Injeção em deficit de gás.

Arranjo	x p/ 0% α_g (m)	t p/ 0% α_g (s)	Concentração p/ 0% α_g (g/KgH ₂ O)
1	5,94	27,31	16,246
2	19,62	18,04	16,246
3	6,74	30,99	27,097
4	21,80	20,05	27,097

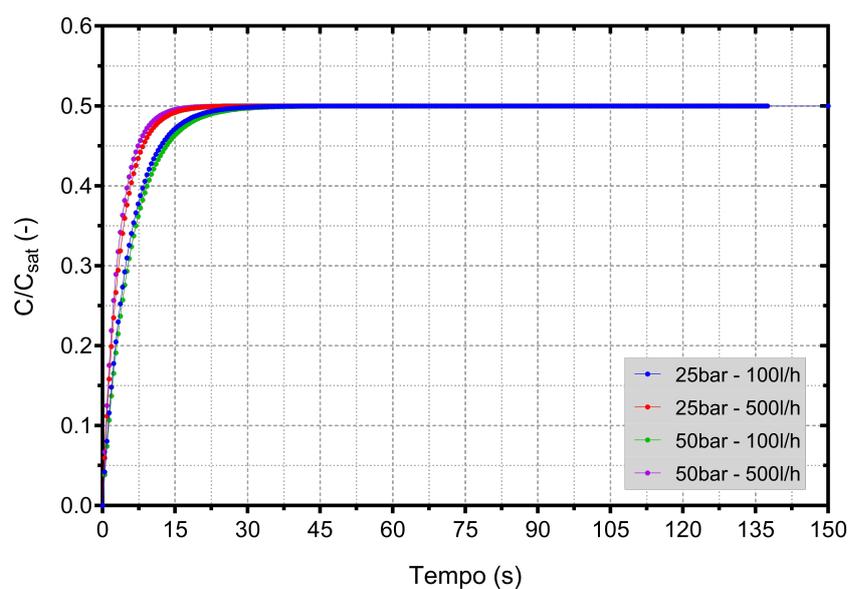
Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 30 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção em deficit de gás em função do comprimento.



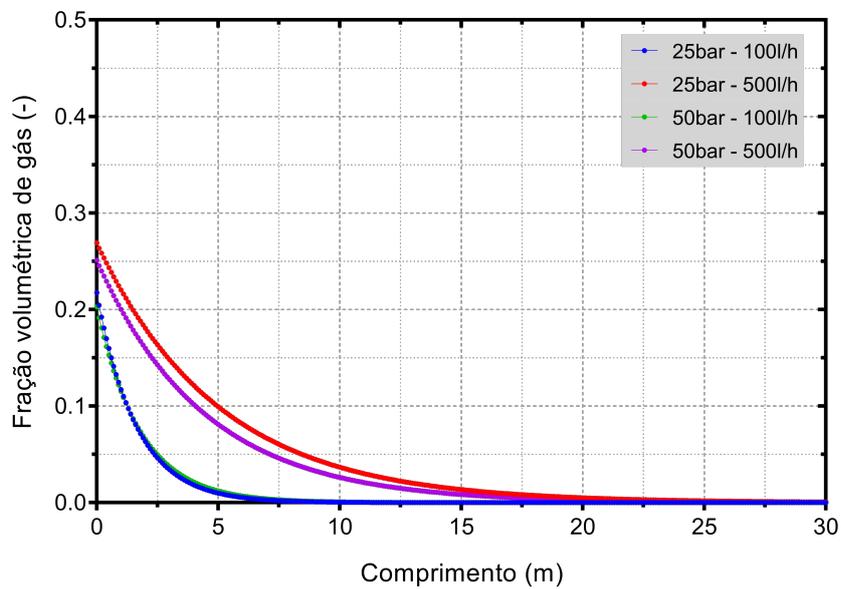
Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 31 – Curva de absorção para o Cenário 2 - Injeção em deficit de gás em função do tempo.



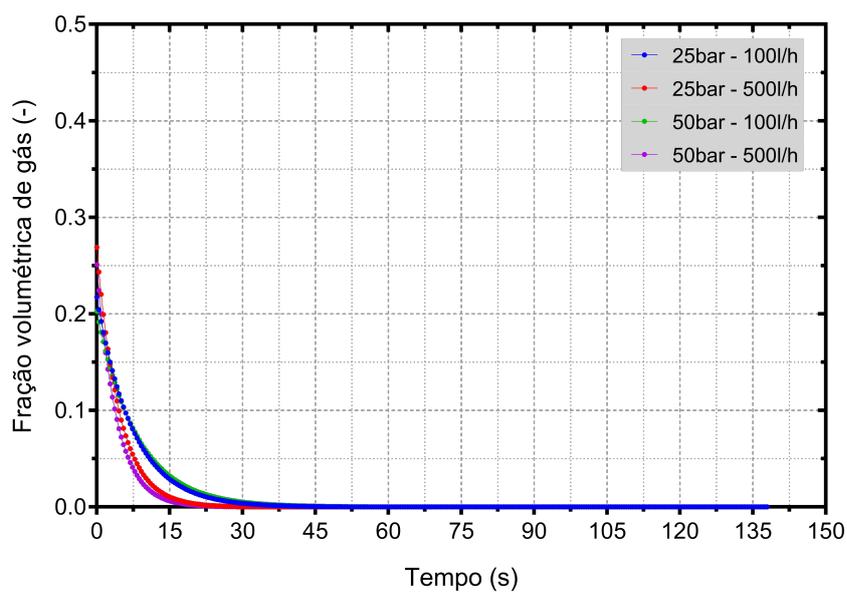
Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 32 – Curva de fração volumétrica para o Cenário 2 - Injeção em deficit de gás em função do comprimento.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 33 – Curva de fração volumétrica para o Cenário 2 - Injeção em deficit de gás em função do tempo.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

O modelo de Jepsen (JEPSEN, 1970) tem como faixa de condição a razão da vazão volumétrica de gás pela vazão volumétrica de líquido entre 0,3 a 0,5. Nos três estudos de absorção em tubo horizontal apenas o caso com injeção em deficit está dentro dessa faixa (0,31 a 0,33). Dessa forma, o coeficiente de transferência de massa volumétrico, $k_{s,i}$, pode ser previsto pelo modelo teórico. A tabela abaixo mostra essa comparação entre os valores teóricos e numéricos.

Tabela 29 – Coeficiente de transferência de massa volumétrico - Injeção em deficit de gás.

Arranjo	$k_{s,i}$ numérico (s^{-1})	$k_{s,i}$ teórico (s^{-1})	Erro relativo (%)
1	0,191	0,171	12,19
2	0,276	0,271	1,85
3	0,175	0,183	4,76
4	0,313	0,313	0,27

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Para os outros dois casos a razão entre vazões volumétricas fica acima da faixa de estudo (0,62 a 11,67). Segundo Doyle et al. (2020), o coeficiente de transferência de massa volumétrico pode de ser modelado como uma função da dissipação de energia, ϵ , e a razão das velocidades superficiais. Segundo Whitman (1923), o gradiente de concentração também afeta a taxa de absorção. Nessa faixa de estudo não existe relatada ainda na literatura uma correlação definida. É visto uma relação com os dois parâmetros do estudo de Doyle: quanto maior a razão de velocidades e a dissipação de energia maior é o coeficiente de transferência de massa volumétrico. São mostrados a seguir os valores obtidos para esses dois casos.

Tabela 30 – Coeficiente de transferência de massa volumétrico - Injeção otimizada e em excesso de gás.

Arranjo	$k_{s,i}$ (s^{-1}) - Injeção Otimizada	$k_{s,i}$ (s^{-1}) - Injeção em Excesso
1	0,093	0,902
2	0,140	2,594
3	0,092	1,486
4	0,166	0,188

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Conclusão

No OpenFOAM é possível desenvolver aplicações que imitem o funcionamento de certos tipos de operações e processos do mundo real a fim de obter um estudo ou a solução de problemas em um intervalo mais reduzido de tempo. Além de ser uma ferramenta para compreensão de problemas, ela serve como um sistema de planejamento de operações de trabalhos, tarefas e recursos, auxiliando em projeções de situações e suporte à decisão. O programa dispõe de muitas ferramentas que possibilitam o reuso de código para realizar adaptações em problemas. Nesse trabalho, o software foi utilizado como ferramenta para estudar os mecanismos de absorção e dessorção gasosa de CO₂ em água.

O emprego do solucionador *multiphaseEulerFoam* apresentou bons resultados para a determinação da solubilidade do gás em água resultando em valores numéricos com erros relativos inferiores a 0,50% comparados aos valores teóricos.

A curva de absorção em colunas borbulhantes exibiu o comportamento esperado: tendência exponencial com função da velocidade superficial do gás. A correlação de Tokumura utilizada para fins comparativos mostrou-se adequada para descrever os resultados numéricos exibindo um máximo erro residual de 24,91% em relação aos valores de $k_{s,i}$.

Sobre a dessorção, foi possível observar a liberação de gás com a queda de pressão e os resultados numéricos mostraram uma boa qualidade em pressões mais baixas, já em pressões mais altas foi necessário aplicar um ajuste devido a variação mais significativa da constante de Henry.

A curva de absorção e de fração volumétrica em tubulações também apresentou comportamento coerente para todos os casos: vazão de gás otimizada, em excesso e em deficit. A taxa de absorção é mais rápida em processos que reduzam a espessura filme interfacial, principalmente devido a agitação das fases. A razão da vazão mássica injetada pela vazão mássica otimizada mostrou-se um fator que afeta a taxa de absorção, quanto mais perto da quantidade otimizada, mais devagar é a absorção.

Foi possível extrair os valores de $k_{s,i}$ para os casos com escoamento em tubulação, sendo um deles dentro da faixa do estudo teórico de Jepsen, onde mostrou uma concordância

dos valores, com máximo erro relativo de 12,49%.

Portanto, o solver é apropriado para resolver problemas de absorção e dessorção de gases em líquidos desde que usado com certa parcimônia.

7.1 Trabalhos Futuros

A fim de dar continuidade a este trabalho, seguem algumas sugestões para futuras investigações:

- Realizar testes similares aos analisados com uma gama maior de variáveis independentes: área da coluna e/ou da tubulação, área de injeção de gás, vazões de gás e líquido e pressões do sistema com intuito de avaliar uma amplitude maior de resultados;
- Correlacionar parâmetros adimensionais aos resultados de absorção e dessorção;
- Avaliar o processo de dessorção com fluido em movimento por elementos que promovam a queda de pressão, tais como: válvulas, placas de orifício e meios porosos;
- Implementar uma aplicação que permita a constante de Henry variar em função da pressão para evitar ajustes de pós processamento;
- Avaliar a aplicação de outros modelos de propriedades de fase e de turbulência;
- Comparar os resultados obtidos com resultados experimentais;

Referências

ALVAREZ, E. et al. Continuous removal of carbon dioxide by absorption employing a bubble column. *Chem. Eng. J.*, v. 137, n. 1, p. 251–256, 2008.

ALVAREZ, E. et al. Mass transfer and influence of physical properties of solutions in a bubble column. *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 78, n. 1, p. 889–893, 2000.

ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. [S.l.]: Oxford University Press, 1986.

AUERBACH, M. H. et al. A calcium carbonate scale inhibitor for direct-contact binary geothermal service. *Journal of Petroleum Technology (JPT)*, p. 1546–1552, 1983.

BAKKER, A. *Lectures on Applied Computational Fluid Dynamics*. [S.l.]: Thayer School of Engineering at Dartmouth College, 2008.

BOHR, C. Definition und Methode zur Bestimmung der Invasionsund Evasionscoefficienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Werthe der genannten Constanten sowie der Absorptionscoefficienten der Kohlensäure bei Auflösung in Wasser und in Chlornatriumlösungen. *Wied. Ann.*, v. 68, p. 500–525, 1899.

BRENNEN, C. E. *Fundamentals of Multiphase Flow*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006.

CHAMEIDES, W. L. The photochemistry of a remote marine stratiform cloud. *J. Geophys. Res.*, v. 89D, p. 4739—4755, 1984.

CHEN, B. H.; VALLABH, R. Holdup and mass transfer in bubble columns containing screen cylinders. *Ind. Eng. Chem.*, v. 9, p. 121–126, 1970.

CHEN, C. C. et al. Extension and application of the Pitzer equation for vapor-liquid equilibrium of aqueous electrolyte systems with molecular solutes. *AIChE J.*, v. 25, p. 820—831, 1979.

CLIFT, R.; GRACE-JOHN, R.; WEBER, E. M. Bubbles, drops and particles. *Academic Press(Reprint)*, 1978.

COSMO, R. P. *Modelagem e simulação termodinâmica da precipitação de calcita em condições de poço*. [S.l.]: Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, 2013.

COWAN, J. C.; WEINTRITT, D. J. *Water-formed scale deposits*. [S.l.]: Houston: Gulf Publishing Company, 1976.

CRABTREE, M. et al. Fighting scale — removal and prevention. In: . [S.l.: s.n.], 1999.

CROVETTO, R. Evaluation of solubility data for the system CO₂-H₂O from 273 K to the critical point of water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 20, p. 575–589, 1991.

DANCKWERTS, P. V. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Indust. and Eng. Chem.*, v. 43, n. 6, p. 1460–1467, 1951.

DEAN, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*. [S.l.]: McGraw-Hill, Inc., 1992.

DIAMOND, L. W.; ANKINFIEV, N. N. Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100°C and from 0.1 to 100 MPa: Evaluation of literature data and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilibria*, v. 208, p. 101–172, 2003.

DOYLE, B. J. et al. Gas-Liquid Flow and Interphase Mass Transfer in LL Microreactors. *fluids*, v. 5, n. 223, p. 1–15, 2020.

DUEDALL, I. W.; WEYL, P. K. The partial equivalent volumes of salts in seawater. *Limnology and Oceanography*, v. 12, n. 1, p. 52–59, 1967.

EDWARDS, T. J. et al. Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. *AIChE J.*, v. 24, p. 966–976, 1978.

ELHAJJ, J.; AL-HINDI, M.; AZIZI, F. A Review of the Absorption and Desorption Processes of Carbon Dioxide in Water Systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 1, p. 2–22, 2014.

ERLAND, N. L. H. et al. The effect of turbulence on mass transfer rates of small inertial particles with surface reactions. *Journal of Fluid Mechanics*, v. 836, p. 932–951, 2018.

FERRARO, G.; JADHAV, A. J.; BARIGOU, M. A Henry's law method for generating bulk nanobubbles. *Nanoscale*, v. 2020, n. 12, p. 15869–15879, 2020.

FILHO, L. F. S. *Avaliação e modelagem da absorção de H₂S do gás natural em coluna de leito estagnado*. [S.l.]: Tese (Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, 2013.

FRENIER, W. W.; ZIAUDDIN, M. *Formation, removal and inhibition of inorganic scale in the oilfield environment*. [S.l.]: Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers (SPE Books), 2008.

HIGBIE, R. Rate of absorption of a gas into a still liquid during short periods of exposure. *Transactions AIChE*, v. 31, n. 2, p. 365–388, 1935.

HOFFMANN, M. R.; JACOB, D. J. Kinetics and mechanisms of the catalytic oxidation of dissolved sulfur dioxide in aqueous solution: An application to nighttime fog water chemistry, in: SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations. *Butterworth Publishers*, p. 101–172, 1984.

IEA. *World Energy Balance: Overview*. 2020. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview>>.

ISHII, M.; HIBIKI, T. Two-Fluid Model. In: Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow. *Springer, Boston, MA*, 2006.

JENG, J. J.; MAA, J. R.; YANG, Y. M. Surface effects and mass transfer in bubble column. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, v. 25, p. 974–978, 1986.

- JEPSEN, J. C. Mass Transfer in Two-Phase Flow in Horizontal Pipelines. *AIChE Journal*, v. 16, n. 5, p. 705–711, 1970.
- LIN, Y.; THOMSEN, K.; HEMPTINNE, J. D. Multicomponent Equations of State for Electrolytes. *JAICHE J*, v. 53, p. 989, 2007.
- LIPUS, L. C.; DOBERSEK, D. Influence of magnetic field on the aragonite precipitation. *Chemical Engineering Science*, v. 62, p. 2089–2095, 2007.
- MOGHADASI, J. et al. Formation damage due to scale formation in porous media resulting from water injection. *Society of Petroleum Engineers, SPE*, 2004.
- MORSI, B. I.; BASHA, O. M. Mass Transfer in Multiphase Systems. *IntechOpen Limited*, v. 1, n. 1, p. 1–30, 2015.
- NIU, H. et al. Flow Pattern, Pressure Drop, and Mass Transfer in a Gas-Liquid Concurrent Two-Phase Flow Microchannel Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 59, n. 48, p. 1621–1628, 2009.
- OPENFOAM. *User Guide*. 2020. Disponível em: <<https://www.openfoam.com/documentation/user-guide/userch1.php#x3-20001>>.
- PANDIS, S. N.; SEINFELD, J. H. Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry. *J. Geophys. Res.*, v. 94D, p. 1105–1126, 1989.
- PIOMELLI, U. Large-eddy simulation: achievements and challenges. *Progress Aero. Sci.*, v. 35, p. 335, 1999.
- RANADE, V. *Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering*. [S.l.]: Academic Press, 2001.
- ROUDET, M. et al. Hydrodynamic and mass transfer in inertial gas–liquid flow regimes through straight and meandering millimetric square channels. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 13, 2011.
- RUSHE, H. *Computational fluid dynamics of dispersed two-phase flows at high phase fractions*. [S.l.]: Imperial College London (University of London), 2002. ISBN 9780198520115.
- SANDER, R. Compilation of Henry’s law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmos. Chem. Phys.*, v. 15, p. 4399–4981, 2005.
- SANDER, S. P. et al. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. *JPL Publication*, v. 15, p. 10–6, 2011.
- SATMAN, A.; UGUR, Z.; ONUR, M. The effect of calcite deposition on geothermal well inflow performance. *Geothermics*, v. 28, p. 425–444, 1999.
- SCHARLIN, P. *IUPAC Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Solutions Data Series*. [S.l.]: Oxford University Press, 1996.
- SEAGRAVE, R. C. Turbulent mass transfer in liquid streams. *Digital Repository @ Iowa State University*, 1961.

- SEINFELD, J. H. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. [S.l.]: Wiley-Interscience Publication, NY., 1986.
- SHUKLA, N. P. *Mass transfer in cocurrent gas-liquid flow in a horizontal tube with and without twisted tape inserts*. [S.l.]: Tese – Roorke University, Department of Chemical Engineering, India, 1976.
- THAKER, K.; RAO, D. P. Effects of gas redispersion and liquid height on gas-liquid hydrodynamics in a multistage bubble column. *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 85, n. 1, p. 1362–1374, 2007.
- TOKUMURA, M.; BABA, M.; KAWASE, Y. Dynamic modeling and simulation of absorption of carbon dioxide into seawater. *Chem. Eng. Sci.*, v. 62, n. 1, p. 7305–7311, 2007.
- TORTOPIDIS, P.; BONTOZOGLOU, V. Mass transfer in gas-liquid flow in small-diameter tubes. *Chemical Engineering Science*, v. 52, n. 14, p. 2231–2237, 1997.
- TREYBAL, R. E. *Operaciones de Transferencia de Masa*. [S.l.]: Mc-Graw-Hill Publishing Co., 1980.
- VALIORGUE, P. *Mass transfer in intermittent horizontal gas-liquid flow and application to photobioreactors*. [S.l.]: Tese (Mestrado em Mecânica dos Fluidos) – Université Claude Bernard Lyon 1, França, 2012.
- VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*. [S.l.]: Pearson Education Limited, 2007.
- WEISS, R. F. : Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.*, v. 2, p. 203—215, 1974.
- WHITMAN, W. G. *Nanoscale*, v. 5, n. 29, p. 429–433, 1923.
- YOO, K. P.; LEE, S. Y.; LEE, W. H. Ionization and Henry's law constants for volatile, weak electrolyte water pollutants. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 3, p. 67–72, 1986.
- ZHENG, D. Q.; GUO, T.; KNAPP, H. Experimental and modeling studies on the solubility of CO₂, CHCl₃, CHF₃, C₂H₂F₄ and C₂H₄F₂ in water and aqueous NaCl solutions under low pressures. *Fluid Phase Equilib*, v. 129, p. 197—209, 1997.

Anexos



fvSolution

```
        solvers
    {
        "alpha.*"
        {
            nAlphaCorr      1;
            nAlphaSubCycles 1;
        }
        p_rgh
        {
            solver          GAMG;
            smoother        DIC;
            tolerance       1e-8;
            relTol          0.01;
            maxIter         20;
            minIter         2;
        }
        p_rghFinal
        {
            $p_rgh;
            relTol          0;
        }
        "U.*"
        {
            solver          smoothSolver;
            smoother        symGaussSeidel;
            tolerance       1e-6;
            relTol          0;
            minIter         1;
        }
        "(e|h).*"
        {
            solver          smoothSolver;
            smoother        symGaussSeidel;
            tolerance       1e-12;
            relTol          0.001;
            minIter         1;
            maxIter         20;
        }
    }
```

```

        "(k|epsilon|omega|Theta).*"
    {
        solver          smoothSolver;
        smoother        symGaussSeidel;
        tolerance       1e-8;
        relTol          0;
        minIter         1;
    }
    "Yi.*"
    {
        solver          smoothSolver;
        smoother        symGaussSeidel;
        tolerance       1e-12;
        relTol          0;
        minIter         1;
        residualAlpha   1e-8;
    }
}

PIMPLE
{
    nOuterCorrectors  1;
    nCorrectors        1;
    nNonOrthogonalCorrectors 0;
    nEnergyCorrectors  1;
    faceMomentum      yes;
}

relaxationFactors
{
    fields
    {
        thermalPhaseChange:dmdtf 1.0;
    }
    equations
    {
        ".*"          1;
    }
}
}

```

fvSchemes

```
ddtSchemes
{
    default Euler;
}
gradSchemes
{
    default Gauss linear;
    limited cellLimited Gauss linear 1;
}
laplacianSchemes
{
    default Gauss linear corrected;
}
interpolationSchemes
{
    default linear;
}
snGradSchemes
{
    default corrected;
}
fluxRequired
{
    default no;
}
wallDist
{
    method meshWave;
    nRequired yes;
}
```

```

divSchemes
{
default          none;

"div\(\phi,alpha.*\)\"      Gauss vanLeer;
"div\(\phi_r,alpha.*\)\"    Gauss vanLeer;

"div\(\alpha\rho\phi.*,U.*\)\"  Gauss linearUpwind limited;
"div\(\phi.*,U.*\)\"          Gauss linearUpwind limited;

"div\(\alpha\rho\phi.*,Y_i\)\"  Gauss linearUpwind limited;
"div\(\alpha\rho\phi.*,h|e).*\)\" Gauss linearUpwind limited;
"div\(\alpha\rho\phi.*,f.*\)\"  Gauss upwind;
"div\(\alpha\rho\phi.*,K.*\)\"  Gauss linearUpwind limited;
"div\(\alpha\phi.*,p\)\"        Gauss linearUpwind limited;
"div\(\phi.*,kappa.*\)\"       Gauss linearUpwind limited;
"div\(\alpha\rho\phi.*,k|\epsilon|\omega).*\)\" Gauss upwind;
"div\(\phi_m,(k|\epsilon)m\)\"   Gauss upwind;

"div\(\(\(\(\alpha.*\text{thermo:rho}.*\)\)\nu\text{Eff}.*\)\)\*\text{dev2}
\(\tau\(\text{grad}\(U.*\)\)\)\)" Gauss linear;
}

```