



# **Análise da saturação de um tanque com e sem selo flutuante**

Ivan Tonon

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof.<sup>a</sup> Carla Luciane Manske Camargo, D.Sc.

Prof. Rafael Pereira do Carmo, M.Sc.

Fevereiro de 2020

# Análise da saturação de um tanque com e sem selo flutuante

*Ivan Tonon*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Prof.<sup>a</sup> Raquel Massad Cavalcante, D.Sc..

---

Fernando de Souza Pereira Leite, Engenheiro Químico

Orientado por:

---

Prof.<sup>a</sup> Carla Luciane Manske Camargo, D.Sc.

---

Prof. Rafael Pereira do Carmo, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2020

Tonon, Ivan.

Análise da Saturação de um tanque com e sem Selo Flutuante/Ivan Tonon. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

xv, 69 p.: il.; 29,7 cm

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.  
Orientadores: Rafael Pereira do Carmo e Carla Luciane Manske Camargo.

1. Selo flutuante. 2. Modelagem termodinâmica. 3. Transferência de massa. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Rafael Pereira do Carmo. 6. Carla Luciane Manske Camargo. I. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha família e amigos por me dar todo o suporte necessário para conseguir levar esse trabalho adiante.

Agradeço à Prof.<sup>a</sup> Carla Manske e Prof. Rafael Pereira do Carmo por todo suporte, confiança, orientações e sugestões, e por terem abraçado a ideia desse trabalho.

Aos meus colegas do corpo técnico da PROTEGO Brasil, que inspiraram esse trabalho e deram sugestões para que este amadurecesse.

A minha companheira Gabriela, que com todo o seu carinho e compreensão, me ajudaram a concluir esse trabalho.

Por fim, agradeço aos membros da banca examinadora pela disponibilidade de avaliar este projeto final.

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

# **Análise da Saturação de um tanque com e sem Selo Flutuante**

Ivan Tonon

Fevereiro, 2020

Orientadores: Prof<sup>a</sup> Carla Luciane Manske Camargo, D.Sc

Prof. Rafael Pereira do Carmo, M.Sc

Em muitos processos industriais, combustíveis são estocados em tanques de grandes dimensões. Devido a fenômenos associados com a evaporação do fluido, esse tanque acaba sendo suscetível a incêndios e danos estruturais devido ao aumento de pressão, gerando não apenas riscos de segurança, mas também desperdício do fluido evaporado. Para conter esse problema, existem no mercado diversas soluções para manter a economia e a segurança dos tanques: Dentre elas, os selos flutuantes, grandes estruturas de vedação do contato do fluido com o gás. Uma avaliação do desempenho da segurança e economia do selo flutuante em função da sua área de vedação foi realizada utilizando modelos termodinâmicos e modelos de transferência de massa por difusão. Neste estudo, foram avaliadas diferenças entre modelos termodinâmicos e diferentes modelos de transferência de massa para que fosse possível calcular a performance do selo flutuante em relação ao tanque sem selo. Também foram debatidos neste trabalho a eficiência e os riscos da aplicação da norma API 650 para a implementação de selos flutuantes, que sugere a criação de janelas de ventilação no tanque para que o ar atmosférico dessature o ar de dentro do tanque, minimizando assim os riscos associados com a formação de atmosfera explosiva.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Tecnologias de selagem de tanques .....	3
2.2. Modelagem termodinâmica .....	5
2.2.1. Modelos Termodinâmicos .....	5
2.2.2. Cálculos de equilíbrio .....	9
2.3. Modelagem dos fenômenos de transporte.....	13
2.3.1. Transferência de massa.....	13
2.3.2. Condições de Contorno .....	15
2.3.3. Soluções possíveis e aplicáveis para a EDP .....	17
2.3.3.1. Solução analítica aproximada – Sólido semi-infinito.....	18
2.3.3.2. Solução analítica aproximada – Expansão por série de Fourier .....	18
2.3.3.3. Solução numérica – Discretização via diferenças finitas .....	22
2.3.4. Cálculo da Difusividade .....	24
3. METODOLOGIA .....	27
3.1. Termodinâmica .....	28
3.1.1. Equilíbrio via lei de Raoult.....	30
3.1.2. Equilíbrio via flash com Peng-Robinson.....	30
3.2. Modelagem de transferência de massa via difusão.....	32
3.2.1. Cálculo da difusividade .....	32
3.2.2. Modelagem da solução via expansão por série de Fourier .....	34
3.2.3. Modelagem da solução via diferenças finitas.....	35
3.2.4. Acoplamento da equação de estado.....	37
3.2.5. Acoplamento do cálculo da difusão com o tempo.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
4.1. Resultados de avaliação dos modelos termodinâmicos .....	40

4.1.1.	Sistema ar + etanol .....	40
4.1.2.	Sistema ar + gasolina.....	43
4.1.3.	Discretização Numérica – Modelo de Fick .....	46
4.1.4.	Solução analítica.....	47
4.1.5.	Modelo de Sólido Semi-Infinito.....	50
4.2.	Resultados de performance: Tanque com selo flutuante .....	53
4.2.1.	Selo com 90% de cobertura da interface líquida .....	54
4.2.2.	Selo com 95% de cobertura da interface líquida .....	57
4.2.3.	Selo com 99% de cobertura da interface líquida .....	60
5.	CONCLUSÃO .....	66
6.	SUGESTÕES .....	66
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67
8.	ANEXOS.....	69

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1 – Esquema do funcionamento de um Selo Flutuante com as colunas de sustentação e apoios
- Figura 2- Representação das condições de contorno do sistema
- Figura 3 – Condições de contorno aplicáveis para o caso com selo flutuante
- Figura 4 – Representação visual da discretização da fase gasosa utilizando o método de diferenças finitas
- Figura 5 - Fluxograma das etapas do trabalho
- Figura 6 - Fluxograma do processo iterativo para cálculo de pressão de bolha e orvalho
- Figura 7 - Fluxograma do processo iterativo para cálculo do equilíbrio líquido vapor
- Figura 8 - Fluxograma do processo de determinação do número de termos adequados
- Figura 9 - Fluxograma do processo iterativo para cálculo da difusão em um tanque discretizado
- Figura 10 - Fluxograma do procedimento para determinar a pressão nos nós difusão em um tanque discretizado
- Figura 11 - Fluxograma do processo de determinação do número de termos adequados
- Tabela 8 – Difusividade do etanol no ar para cada pressão no interior do tanque
- Figura 12 – Diagrama de fases para o etanol puro com a curva de pressão de saturação para o etanol puro calculada utilizando a correlação de Antoine
- Figura 13 – Diferença de comportamento de pressão (Pa) pelo logaritmo do volume molar ( $\log(m^3)$ ) da equação de Peng-Robinson e da equação da lei dos gases ideais para o sistema de ar (79% Nitrogênio, 21% Oxigênio) com etanol, a temperatura constante de 303 K. Os losangos delimitam o envelope de fases e alinha tracejada marca a pressão atmosférica de 101325 Pa
- Figura 14 – Diagrama de Pressão por composição do Etanol no sistema, a temperatura constante de 303 K. O sistema é composto por três compostos – Etanol, Nitrogênio e Oxigênio. Todas as composições foram elaboradas mantendo a relação de composição do Ar – 21% Oxigênio e 79% Nitrogênio. O Diagrama apresenta as curvas de ponto de bolha e orvalho variando a composição de etanol. As



curvas pretas se referem ao uso da equação de estado de Peng-Robinson considerando fugacidade do gás e fator de Poynting e as curvas cinzas foram calculadas usando a equação de estado de gás ideal.

- Figura 15 – Diagrama de fases para n-pentano puro com a curva de pressão de saturação para o mesmo puro calculada utilizando a correlação de Antoine
- Figura 16 – Diferença de comportamento de pressão (Pa) pelo logaritmo do volume molar ( $\log(m^3)$ ) da equação de Peng-Robinson e da equação da lei dos gases ideais para o sistema ar (79% Nitrogênio, 21% Oxigênio) com n-pentano, a temperatura constante de 303 K. Os losangos delimitam o envelope de fases e a linha tracejada marca a pressão atmosférica (101325 Pa)
- Figura 17 – Diagrama de Pressão por composição do n-Pentano no sistema, a temperatura constante de 303 K. O sistema é composto por três compostos – n-Pentano, Nitrogênio e Oxigênio. Todas as composições foram elaboradas mantendo a relação de composição do Ar – 21% Oxigênio e 79% Nitrogênio. O Diagrama apresenta as curvas de ponto de bolha e orvalho variando a composição de n-pentano. As curvas pretas se referem ao uso da equação de estado de Peng-Robinson considerando fugacidade do gás e fator de Poynting e as curvas cinzas foram calculadas usando a equação de estado de gás ideal.
- Figura 18 – Variação da fração molar de etanol no teto do tanque considerando: Caso 1 - a variação da difusividade conforme a difusão de etanol ocorre e Caso 2 – valor médio entre as difusividades inicial e de equilíbrio constante durante a difusão
- Figura 19 - Variação da fração molar de n-pentano abaixo do teto do tanque considerando: Caso 1 - a variação da difusividade conforme a difusão de n-pentano ocorre e Caso 2 – valor médio entre as difusividades inicial e de equilíbrio constante durante a difusão
- Figura 20 – Gráficos gerados aplicando-se a solução analítica resultada da solução do problema de Stürm-Liouville para o etanol, representando a fração molar nos pontos de superfície do líquido, meio do tanque e topo do tanque para cada tempo calculado
- Figura 21 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do etanol logo abaixo do teto do tanque, utilizando o modelo de discretização com 100 nós e o modelo analítico com 1000 termos
- Figura 22 – Gráficos gerados aplicando-se a solução analítica resultada da solução do problema de Stürm-Liouville para o n-pentano, representando a fração molar nos pontos de superfície do líquido, meio do tanque e topo do tanque para cada tempo calculado

- Figura 23 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do n-pentano, utilizando o modelo de discretização com 100 nós e o modelo analítico com 1000 termos
- Figura 24 – Diagrama de evolução com o tempo da concentração de etanol em três partes do tanque: Logo acima do líquido, no meio da altura de fase gasosa do tanque e logo abaixo do teto do tanque utilizando o modelo de sólido semi-infinito, se utilizando do valor de difusão de etanol em ar puro ( $1,1038 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ) e da concentração de equilíbrio de etanol como concentração da superfície ( $4,1939 \text{ mol/m}^3$ )
- Figura 25 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do etanol, utilizando o modelo de discretização com 100 nós, o modelo de sólido semi-infinito e o modelo analítico com 1000 termos
- Figura 26 – Diagrama de evolução com o tempo da concentração de n-pentano em três partes do tanque: Logo acima do líquido, no meio da altura de fase gasosa do tanque e logo abaixo do teto do tanque utilizando o modelo de sólido semi-infinito, se utilizando do valor de difusão de n-pentano em ar puro ( $4,0365 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ) e da concentração de equilíbrio de n-pentano como concentração da superfície ( $33,64 \text{ mol/m}^3$ )
- Figura 27 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do n-pentano, utilizando o modelo de discretização com 100 nós, o modelo de sólido semi-infinito e o modelo analítico com 1000 termos
- Figura 28 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do etanol (em cinza) e do n-pentano (e preto) para três partes em um tanque sem selo
- Figura 29 – Gráficos comparativos entre as curvas obtida para o caso do etanol, comparando-se as a evolução média da concentração de etanol na fase gasosa em porcentagem e o aumento médio da pressão dentro do tanque
- Figura 30 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do etanol, comparando-se as curvas pretas (Sem selo) e as curvas cinzas (Com selo) para três partes do tanque
- Figura 31 – Gráficos comparativos entre as curvas obtida para o caso do n-pentano, comparando-se as a evolução média da concentração de n-pentano na fase gasosa em porcentagem e o aumento médio da pressão dentro do tanque
- Figura 32 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do n-pentano, comparando-se as curvas pretas (Sem selo) e as curvas cinzas (Com selo) para três partes do tanque
- Figura 33 – Gráficos comparativos entre as curvas obtida para o caso do etanol, comparando-se as a evolução média da concentração de etanol na fase gasosa em porcentagem e o aumento médio da pressão dentro do tanque
- Figura 34 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do etanol, comparando-se as curvas pretas (Sem selo) e as curvas cinzas (Com selo) para três partes do tanque

- Figura 35 – Gráficos comparativos entre as curvas obtida para o caso do n-pentano, comparando-se as a evolução média da concentração de n-pentano na fase gasosa em porcentagem e o aumento médio da pressão dentro do tanque
- Figura 36 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do n-pentano, comparando-se as curvas pretas (Sem selo) e as curvas cinzas (Com selo) para três partes do tanque
- Figura 37 – Gráficos comparativos entre as curvas obtida para o caso do etanol, comparando-se as a evolução média da concentração de etanol na fase gasosa em porcentagem e o aumento médio da pressão dentro do tanque
- Figura 38 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do etanol, comparando-se as curvas pretas (Sem selo) e as curvas cinzas (Com selo) para três partes do tanque
- Figura 39 – Gráficos comparativos entre as curvas obtida para o caso do n-pentano, comparando-se as a evolução média da concentração de n-pentano na fase gasosa em porcentagem e o aumento médio da pressão dentro do tanque
- Figura 40 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do n-pentano, comparando-se as curvas pretas (Sem selo) e as curvas cinzas (Com selo) para três partes do tanque

## ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1 – Relação de parâmetros para diferentes equações de estado cúbicas
- Tabela 2 – Potenciais de Lennard-Jones de integral de colisão tabelados com o argumento  $T_{ast} = kT/\epsilon$
- Tabela 3 – Propriedades dos compostos segundo SMITH, ET AL. 2007
- Tabela 4 – Parâmetros para correlação de Antoine para o etanol segundo SMITH, ET AL. 2007
- Tabela 5 – Parâmetros para correlação de Antoine para os demais compostos segundo ACREE, ET AL.
- Tabela 6 – Pressões de saturação a 303 K para todos os compostos, calculadas com as correlações de Antoine anteriores.
- Tabela 7 – Difusividade do etanol no ar para cada pressão no interior do tanque
- Tabela 9 – Tabela comparativa entre as emissões brutas de cada caso
- Tabela 10 – Tabela mostrando os limites de explosividade do etanol e do n-pentano. Valores apresentados em % de volume segundo CROWL, et al (2011) e FISPQ USP
- Tabela 11 – Tabela comparativa com os tempos para atingir os limites superior e inferior de explosividade para cada caso em horas

## NOMENCLATURA

$a$	parâmetro da equação de estado para composto puro
$A_{trans}$	área transversal do tanque
$A_{exp}$	área exposta do selo flutuante
$b$	parâmetro da equação de estado para composto puro
$B_{mistura}$	parâmetro de mistura da equação de estado para mistura
$C_i$	concentração ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
$C_x$	concentração no ponto $x$ no momento $t$ ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
$C_0$	concentração no ponto $x$ no momento inicial ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
$C_s$	concentração na superfície ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
$C_{eq}$	concentração de equilíbrio ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
$\overrightarrow{Coef}$	vetor de coeficientes da equação de estado de Peng-Robinson
$D$	diâmetro do tanque (m)
$D_{ij}$	difusividade do composto $i$ em $j$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$D_{im}$	difusividade do composto $i$ na mistura ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$\mathfrak{D}_{ij}$	difusividade de stefan maxwell do composto $i$ no composto $j$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$F$	fator área exposta do selo flutuante (adimensional)
$\overrightarrow{Func}$	vetor contendo as variáveis polinomiais da equação de Peng-Robinson
$H$	altura do tanque (m)
$L$	distância do teto do tanque para o selo flutuante (m)
$K_i$	razão entre $y_i$ e $x_i$ do componente $i$
$MM$	massa molar ( $\text{g}/\text{mol}$ )
$n$	número de mols totais
$n_i$	número de mols do componente $i$

$\overline{N}_i^{\vec{n}}$	fluxo mássico da espécie i
$N_c$	número total de componentes
$P$	pressão total ou ambiente (Pa)
$P_i^{PAR}$	pressão parcial do componente i (Pa)
$P_{c_i}$	pressão crítica do componente i (Pa)
$P^{ORV}$	pressão de orvalho do sistema (Pa)
$P^{BOL}$	pressão de bolha do sistema (Pa)
$R$	constante universal dos gases ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
$r$	coordenada radial
$R_i$	taxa de reatividade
$T$	temperatura (K)
$t$	tempo (s)
$T_{c_i}$	temperatura crítica do componente i (K)
$V$	volume ( $m^3$ )
$V_m$	volume molar ( $m^3/mol$ )
$V_i^L$	volume molar da fase líquida do composto i puro ( $m^3$ )
$x_i$	número de mols do componente i na fase líquida
$y_i$	número de mols do componente i na fase gasosa
$z$	coordenada cilíndrica referente a altura
$\Delta z$	tamanho do nó discretizado
$z_i$	número de mols totais do sistema do componente i

### **Letras Gregas**

$\alpha$	parâmetro da equação de estado
$\beta$	fração vaporizada

$\gamma$	coeficiente de atividade
$\delta_{ij}$	parâmetro da equação de estado de interação entre dois compostos para mistura
$\sigma$	parâmetro da equação de estado para composto puro e mistura
$\sigma_{ij}$	diâmetro de colisão (m)
$\varepsilon$	parâmetro da equação de estado para composto puro e mistura
$K$	parâmetro da equação de estado para composto puro
$\rho_i$	densidade do composto i (kg/m <sup>3</sup> )
$\theta_{mistura}$	parâmetro de mistura da equação de estado de mistura
$\theta_i$	parâmetro de mistura da equação de estado para composto puro
$\theta'_i$	parâmetro de mistura da equação de estado para composto puro
$\bar{\theta}_i$	parâmetro para cálculo de fugacidade de um composto na mistura
$\Psi$	parâmetro para cálculo de fugacidade de um composto na mistura
$\hat{\phi}_i$	coeficiente de fugacidade do composto i na mistura
$\varphi_i^{SAT}$	coeficiente de fugacidade do composto i puro nas condições de saturação
$\mu_{i,Liq}$	potencial químico da espécie i no líquido
$kT/\varepsilon$	argumento da função integral de colisão
$\mu_{i,Vap}$	potencial químico da espécie i no gás
$\omega$	fator acêntrico
$\Omega$	integral de colisão

### Sobrescritos

<i>sat</i>	condição de saturação
<i>orv</i>	condição de orvalho
<i>bol</i>	condição de bolha

## Subscritos

<i>eq</i>	propriedade no equilíbrio
<i>trans</i>	transversal ao tanque
<i>exp</i>	exposta pelo selo flutuante
<i>0</i>	propriedade relativa ao momento inicial
<i>s</i>	propriedade relativa á superfície
<i>x</i>	propriedade relativa ao ponto x
<i>i</i>	propriedade referente ao componente i
<i>ij</i>	propriedade referente aos componentes i e j
<i>im</i>	propriedade do componente i na mistura
<i>mistura</i>	propriedade de mistura



# 1. INTRODUÇÃO

Tanques de armazenamento ou tanques pulmão são comumente encontrados em plantas industriais. Esses tanques são utilizados na estocagem de produtos e, normalmente, têm grandes dimensões com o propósito de suprir a demanda de armazenamento gerado pelo processo industrial.

Por motivos estruturais, porém, nem todo o volume do tanque é aproveitável. Devido à pressão hidrostática realizada pelo fluido dentro do tanque em suas paredes laterais, a estrutura das paredes do tanque não é capaz de suportar o enchimento total. Portanto mesmo em tanques fechados, existe uma fase gasosa composta inicialmente de ar atmosférico na pressão atmosférica.

Este sistema fechado, composto inicialmente por uma fase líquida pura e uma fase gasosa pura, sofre mudanças nas composições sob a ação de uma força motriz: a diferença de potenciais químicos. Em outras palavras, existe uma força termodinâmica agindo para que haja uma maior dispersão dos compostos da fase gasosa na líquida e dos compostos da fase líquida na gasosa. Essa força é sensível à pressão, à temperatura e à própria concentração das espécies e para de agir quando não há mais mudanças macroscópicas no sistema (SMITH, 2007).

Um tanque exposto ao meio ambiente é suscetível a diversos agentes climatológicos que aumentam a transferência do produto para a fase gasosa, gerando diversos problemas que envolvem a segurança do processo. Por exemplo o fluido evaporado pode ser inflamável e, ao evaporar para a fase gasosa em uma determinada concentração, forma uma mistura explosiva. Essa mistura explosiva exposta ao meio ambiente é muito suscetível a alguma deflagração atmosférica que, ao atingir a mistura, pode causar uma explosão. Além disso, o fluido evaporado aumenta a pressão na fase gasosa do tanque e, conseqüentemente, sobre a parede lateral do tanque. Essa pressão pode ultrapassar a pressão máxima suportada pelo tanque e gerar danos estruturais no equipamento comprometendo a segurança do processo.

Para resolver esse problema, o mercado dispõe de diferentes tecnologias, dentre elas o selo flutuante, que consiste em uma estrutura que separa a fase líquida da fase gasosa. O objetivo desse estudo é avaliar o desempenho de um selo flutuante com a ótica da segurança e economia utilizando modelos termodinâmicos para descrever o equilíbrio do

sistema. Os equacionamentos teóricos conhecidos para determinar o equilíbrio termodinâmico, porém, não são capazes de determinar o tempo necessário para que tais concentrações de equilíbrio sejam atingidas. Para complementar esse processo, utilizou-se a base teórica referente aos fenômenos de transporte de massa via difusão e convecção.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Tecnologias de selagem de tanques**

Tanques são equipamentos amplamente utilizados, desde indústrias até comércio, cuja função é armazenar determinados compostos em fase gasosa ou líquida. Quando se trata de compostos em fase líquida, as limitações físicas das bordas dos tanques não permitem seu total enchimento, com o risco de ruptura das placas das paredes dos tanques. Portanto, nem todo o volume do tanque é de fato um volume útil de enchimento.

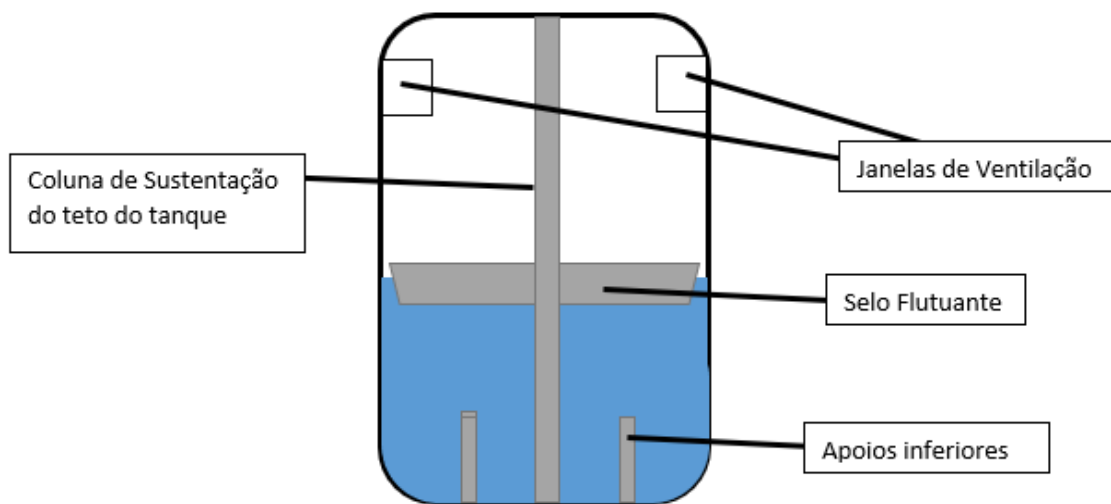
A parte não preenchível do tanque, para equalizar com a pressão exterior e evitar maiores estresses mecânicos sobre as bordas, é normalmente preenchida por ar atmosférico. Dependendo da volatilidade do fluido e do grau de saturação do ar atmosférico que preenche o espaço livre do tanque, o ar pode vir a tornar-se saturado com o vapor do fluido. Tal fenômeno é conduzido pela diferença de potencial químico do composto estocado entre as fases líquido e vapor, que favorece a evaporação do fluido para a fase vapor. Para alguns fluidos inflamáveis, esse fenômeno mostra um risco de segurança, pois a mistura do vapor do fluido com o ar pode gerar uma atmosfera explosiva. (CROWL et al., 2011)

Tendo em mente este fenômeno, é de interesse da indústria a aplicação de tecnologias que protejam os equipamentos das consequências das atmosferas explosivas e que também evitem o máximo de evaporação possível, por razões econômicas. Uma das tecnologias aplicáveis com esses objetivos é o chamado selo flutuante, cuja ideia principal do equipamento é de isolar a fase gasosa contendo ar da fase líquida estocada, não havendo, portanto, uma força motriz conduzindo a evaporação. O selo flutuante é um equipamento interno a um tanque de teto fixo, que flutua sobre a fase líquida estocada (FLOAT TEK) (Figura 1). Porém, devidos a algumas características operacionais que requerem o livre movimento do equipamento durante operações de enchimento ou esvaziamento, a vedação do selo para o contato entre o ar e o fluido no tanque não é perfeita, permitindo sua evaporação. Para evitar os efeitos de atmosfera explosiva, é requerido normalmente janelas de inspeção no tanque para que o ar interno ao tanque não atinja o limite inferior de explosividade do fluido vaporizado (API 650).

Atmosfera explosiva, segundo CROWL et al. (2011) é quando a proporção entre vapor saturado de algum composto inflamável com o ar é suficiente para que uma chama possa ser criada. Os limites dessa proporção são: a) limite inferior de explosividade,

abaixo do qual a proporção é de uma mistura muito pobre para manter uma chama e b) limite superior de explosividade, a partir do qual a mistura se torna muito rica de vapor saturado e, portanto, não permite a propagação de uma chama.

Figura 01 – Esquema do tanque de armazenamento com selo flutuante, colunas de sustentação e apoios



Selos flutuantes necessitam de apoios inferiores no fundo do tanque para a sustentação do selo em caso de esvaziamento do tanque. Sem os mesmos, o selo pode ficar em uma altura menor que o bocal de alimentação do tanque causando complicações operacionais como, por exemplo, bombeamento de fluido sobre (e não sob) o selo durante novo enchimento do tanque (API 650).

Colunas de sustentação são também necessárias para tanques de grandes diâmetros, não apenas para a sustentação do teto do tanque, mas para evitar os efeitos da turbulência do líquido sobre o selo. Essa turbulência pode causar a rotação do selo e, por decorrência, afundá-lo ou chocá-lo contra a parede do tanque. Para que a coluna tenha passagem pelo selo e seja ancorada tanto no fundo como no teto do tanque, é necessário que o selo disponha de uma área vazada em sua estrutura para permitir a passagem da coluna (BARGHLAME, et al 2005).

Segundo a norma API 650, a instalação de janelas de inspeção deve ser feita nas proximidades do topo do tanque. Tais janelas são para que a ventilação seja efetiva e não haja formação de atmosfera explosiva, tampouco elevação da pressão da fase gasosa e a consequente danificação da estrutura do tanque. Segundo a norma, devem ser instaladas

quatro janelas de ventilação ou mais de tal forma que sempre exista uma abertura de 0.2 m<sup>2</sup> a cada 10 m de circunferência do tanque.

Como o selo não consegue cobrir toda a área do fluido do contato com a fase gasosa há evaporação de fluido para o ar, cuja taxa é proporcional à sua volatilidade e à eficiência na vedação do selo. As propriedades e a composição das fases no equilíbrio podem ser determinadas com auxílio da modelagem termodinâmica de sistemas multicompostos.

## **2.2. Modelagem termodinâmica**

A teoria termodinâmica permite que, a partir das propriedades e das condições a que o sistema é submetido, consiga-se calcular o estado de equilíbrio termodinâmico do sistema. Modelos e metodologias termodinâmicas podem ser muito complexos e, para isso, é uma boa prática escolher um modelo que não necessite de um custo computacional muito elevado para que seja calculado. Por outro lado, tal modelo deve ser suficientemente robusto para que represente a realidade de uma forma adequada. Portanto, para que uma escolha de um modelo seja adequada, algumas comparações devem ser efetuadas.

### **2.2.1. Modelos Termodinâmicos**

O modelo mais simples e linear da termodinâmica é a chamada lei dos gases ideais. Essa lei prevê linearidade entre as variáveis pressão, temperatura, volume e número de mol totais (SMITH et al., 2007), conforme a Equação 1.

$$PV = nRT \quad (1)$$

em que  $P$  é a pressão,  $V$  é o volume,  $n$  é o número de mols,  $T$  é a temperatura e  $R$  é a chamada constante universal dos gases.

Por ser um modelo idealizado, a lei dos gases ideais considera as seguintes aproximações:

- Baixa densidade do fluido;
- Baixa pressão e alta temperatura do sistema;
- Moléculas são maciças e pontuais;

- Moléculas não são capazes de interagir entre si.

Portanto, o modelo de gás ideal sempre prevê linearidades na relação da contribuição da pressão parcial dos compostos com a pressão total do gás, como mostra a Lei de Dalton (Equação 2) (CASTELLAN, 2007):

$$P = \sum_{i=1}^{Nc} P_i^{PAR}(T) \quad (2)$$

Onde  $Nc$  representa o número de componentes e  $P_i^{PAR}(T)$  representa a pressão parcial do componente  $i$  na temperatura  $T$ .

A pressão de saturação, por sua vez, pode ser calculada por uma correlação empírica chamada correlação do tipo Antoine (Equação 3) (CASTELLAN, 2007):

$$\ln P_i^{SAT} = A - \frac{B}{C + T} \quad (3)$$

na qual os fatores  $A$ ,  $B$  e  $C$  são constantes empíricas que tem valor definido quanto as propriedades dos fluidos e as unidades de temperatura e pressão de saturação.

A coerência da lei de Dalton com a lei dos gases ideais se dá como o número total de mols sendo a soma de todos os números de mols dos compostos no gás (Equação 4) (CASTELLAN, 2007):

$$n = \sum_{i=1}^{Nc} n_i \quad (4)$$

em que  $n_i$  representa o número de mols do componente  $i$  e  $n$  representa o número de mols totais no sistema.

Portanto, se todos os compostos forem gases ideais nas condições trabalhadas, tem-se que o volume ocupado pelas moléculas de gás é o mesmo em uma mesma temperatura. No entanto, a pressão exercida por aquele composto é diferente, então o número de mols pode ser calculado pela Equação 5 (CASTELLAN, 2007):

$$n = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{P_i^{VAP} V}{RT} \quad (5)$$

Como todos os gases são ideais na mistura, a própria mistura é um gás ideal, portanto o número de mols é relacionado pela Equação 6 (CASTELLAN, 2007):

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (6)$$

Logo, tem-se a Equação 7 (CASTELLAN, 2007):

$$\frac{PV}{RT} = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{P_i^{VAP} V}{RT} = \frac{V}{RT} \sum_{i=1}^{Nc} P_i^{VAP} \quad (7)$$

em que  $V, R, T$  são os mesmos da mistura, portanto a Equação 7 se torna a Equação 8 (SMITH et al., 2007):

$$P = \sum_{i=1}^{Nc} P_i^{VAP} \quad (8)$$

Portanto, a lei dos gases ideais é linear e condizente com a Lei de Dalton. Ou seja, seguindo a lei dos gases ideais, a pressão parcial do gás é diretamente proporcional a sua composição molar na mistura. Além disso, existe uma dependência linear entre a fração molar do composto com relação a pressão total e sua pressão de vapor, como expressa a Lei de Raoult (Equação 9) no equilíbrio termodinâmico (SMITH et al., 2007):

$$y_i P = x_i P_i^{VAP} \quad (9)$$

em que  $y_i$  é a fração molar do composto  $i$  na fase gasosa e  $x_i$  é a fração molar do composto  $i$  na fase líquida. Para um sistema com a fase líquida pura, no equilíbrio termodinâmico, o equilíbrio fornecido pelo modelo dos gases ideais é dado pela Equação 10 (SMITH et al., 2007):

$$y_i = \frac{P_i^{VAP}}{P} \quad (10)$$

BARDON et al. (1987) sugere uma modelagem que apresente desvios da idealidade, isto é, a consideração de fugacidades no cálculo de equilíbrio líquido-vapor; portanto, é importante a consideração de outros modelos para que cálculos comparativos possam ser executados.

Um modelo mais robusto do que o da lei dos gases ideais ou perfeitos é a equação de Peng-Robinson, que pertence a uma classe de equações que consegue mimetizar mais perfeitamente o comportamento do fluido em diversas pressões e temperaturas. Chamadas equações de estado cúbicas, as equações de van der Waals, de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong, apresentam uma dependência polinomial cúbica do volume com a pressão. Uma equação de estado cúbica genérica tem a forma da Equação 11 (SMITH et al., 2007).

$$P = \frac{RT}{Vm - b} - \frac{\theta(T)}{(Vm + \sigma b)(Vm + \varepsilon b)} \quad (11)$$

Esta equação relaciona as variáveis  $P$  (pressão),  $R$  (constante universal dos gases),  $Vm$  (volume molar da mistura) e  $T$  (temperatura). Os parâmetros  $\theta(T)$ ,  $\sigma$ ,  $b$  e  $\varepsilon$  são calculados para cada equação de estado da forma descrita na Tabela 1, para fluidos puros:

Tabela 1 – Relação de parâmetros para diferentes equações de estado cúbicas

	Van der Waals	Redlich-Kwong	Soave	Peng-Robinson
$\sigma$	0	0	0	$1+2^{1/2}$
$\varepsilon$	0	1	1	$1-2^{1/2}$
$a$	$27R^2T_c^2/(64P_c)$	$0,42748R^2T_c^{5/2}/P_c$	$0,42748R^2T_c^2/P_c$	$0,45724R^2T_c^2/P_c$
$b$	$RT_c/(8P_c)$	$0,08664RT_c/P_c$	$0,08664RT_c/P_c$	$0,07780RT_c/P_c$
$K$	---	---	$0,48508+1,55171\omega$ $-0,15613\omega^2$	$0,37464+1,54226\omega$ $-0,26992\omega^2$
$\theta(T)$	$a$	$aT^{-1/2}$	$a(1+K-K(T/T_c)^{1/2})^2$	$a(1+K-K(T/T_c)^{1/2})^2$
$\theta'(T)$	0	$-0,5aT^{-3/2}$	$-aK((1+K)(T/T_c)^{1/2}-K)/T_c$	$-aK((1+K)(T/T_c)^{1/2}-K)/T_c$

Para uma mistura, os parâmetros utilizados nestas equações são obtidos a partir das regras de mistura clássica de Van der Waals segundo as Equações 12 e 13 (SMITH et al., 2007):

$$B_{mistura} = \sum_{i=1}^{Nc} y_i b_i \quad (12)$$

$$\theta_{mistura} = \sum_{i=1}^{Nc} \sum_{j=1}^{Nc} y_i y_j (\theta_i \theta_j)^{0.5} (1 - \delta_{ij}) \quad (13)$$

em que  $B_{mistura}$  e  $\theta_{mistura}$  são referentes, respectivamente, aos termos  $b$  e  $\theta$  da equação de Peng-Robinson após o cálculo das propriedades de mistura. Já  $\delta_{ij}$  é um termo de interação entre o componente  $i$  e  $j$ .

Para conseguir calcular o volume molar da mistura, se utiliza a equação de estado cúbica para mistura. Por ser uma equação de terceiro grau, é interessante trata-la de uma



forma vetorizada (Equações 14, 15 e 16) para que se possa utilizar mais facilmente um método numérico apropriado de cálculo das raízes para uma dada pressão (SMITH et al., 2007):

$$\overrightarrow{Coef} = \begin{bmatrix} 1 \\ (\sigma + \varepsilon - 1) \left( B_{mistura} - \frac{RT}{P} \right) \\ (\sigma \varepsilon B_{mistura}^2) - \left( B_{mistura} + \frac{RT}{P} \right) (\sigma + \varepsilon) B_{mistura} + \frac{\theta_{mistura}}{P} \\ - \left( \frac{RT}{P} + B_{mistura} \right) \sigma \varepsilon B_{mistura}^2 - \frac{B_{mistura} \theta_{mistura}}{P} \end{bmatrix} \quad (14)$$

$$\overrightarrow{Func} = \begin{bmatrix} Vm^3 \\ Vm^2 \\ Vm^1 \\ Vm^0 \end{bmatrix}^T \quad (15)$$

$$\overrightarrow{Coef} \cdot \overrightarrow{Func} = 0 \quad (16)$$

Nestas equações,  $\overrightarrow{Coef}$  é o vetor de coeficientes e  $\overrightarrow{Func}$  é o vetor de variáveis. Para que o produto escalar entre os vetores resulte na equação cúbica que se deseja resolver (ou seja, na equação de estado de Peng-Robinson), utiliza-se o vetor  $\overrightarrow{Coef}$  na forma transposta.

### 2.2.2. Cálculos de equilíbrio

Uma mistura é composta por diversas espécies químicas que podem ter propriedades diferentes, tais como temperatura e pressão críticas e massa molecular. Portanto, para determinadas pressões, temperaturas e composições de tal sistema, pode ocorrer a formação de fases diferentes. Como exemplo, pode-se pensar na atmosfera terrestre, onde para uma mesma temperatura (ambiente) e pressão (atmosférica) coexistem as fases: gasosa do ar, líquida da água e sólidas como as das rochas.

Para determinar a concentração das frações molares no equilíbrio, se utiliza, da termodinâmica de misturas, a hipótese de que, no equilíbrio, o potencial químico de cada espécie é o mesmo em toda a parte do sistema, como evidencia a Equação 17 (SEADER, et al. 2011):

$$\mu_{i,Liq} = \mu_{i,Vap} \quad (17)$$

Na equação anterior  $\mu_{i,Liq}$  denota o potencial químico da espécie  $i$  na fase líquida e  $\mu_{i,Vap}$  denota o potencial químico da espécie  $i$  na fase vapor.

Essa equação consegue relacionar, no equilíbrio, as fugacidades de cada composto em cada fase. Como o sistema é bifásico, pode-se expandir as fugacidades na fase vapor e na fase líquida em função, respectivamente, da pressão e da pressão de saturação de cada composto.

Procedendo a desenvolver a expressão, se chega até à Equação 18 (SEADER, et al. 2011):

$$y_i \hat{\varphi}_i P = x_i \gamma_i P_i^{SAT} e^{\left(\frac{V_i^L(P - P_i^{SAT})}{RT}\right)} \varphi_i^{SAT} \quad (18)$$

em que  $\hat{\varphi}_i$  é o coeficiente de fugacidade da espécie  $i$  na mistura gasosa,  $\varphi_i^{SAT}$  é o coeficiente de fugacidade da fase gasosa da espécie  $i$  pura em condições de saturação e  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade da espécie  $i$  na mistura líquida.

Essa equação de equilíbrio tem aplicação também para gas ideal, onde todos os termos de não idealidade são simplificados a um, resultando na lei de Raoult.

Portanto, a Equação 18 pode ser reescrita como a Equação 19 (SMITH et al., 2007):

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{SAT} e^{\left(\frac{V_i^L(P - P_i^{SAT})}{RT}\right)} \varphi_i^{SAT}}{\hat{\varphi}_i P} \quad (19)$$

Onde o coeficiente de fugacidade do composto na mistura é calculado como mostrado na Equação 20 (SMITH et al., 2007):

$$\ln(\hat{\varphi}_i) = \frac{B_{mistura}}{b_i} \left(\frac{PV}{RT} - 1\right) - \ln\left(\frac{P(Vm - B_{mistura})}{R * T}\right) - \frac{\theta_{mistura}}{RT} \left(\frac{2\bar{\theta}_i}{\theta_{mistura}} - \frac{B_{mistura}}{b_i}\right) \Psi \quad (20)$$

em que  $\bar{\theta}_i$  e  $\Psi$  são parâmetros obtidos a partir das equações (22) e (23) respectivamente.

Já para o coeficiente de fugacidade de um composto puro em condições de saturação é calculado como na Equação 21 (SMITH et al., 2007):

$$\ln(\varphi_i^{SAT}) = \left(\frac{PV}{RT} - 1\right) - \ln\left(\frac{P(Vm - b_i)}{RT}\right) - \frac{\theta_i}{RT} \left(\frac{2\bar{\theta}_i}{\theta_i} - 1\right) \Psi \quad (21)$$

Onde, os coeficientes  $\Psi$  e  $\bar{\theta}_i$  são calculados para a equação de estado de Peng Robinson pelas Equações 22 e 23 (SMITH et al., 2007):

$$\bar{\theta}_i = \sqrt{\theta_i} \sum_{j=1}^{Nc} x_j \sqrt{\theta_j} (1 - \delta_{ij}) \quad (22)$$

$$\psi = \frac{1}{b(\varepsilon - \sigma)} \ln \left( \frac{V + \varepsilon b}{V + \sigma b} \right) \quad (23)$$

Utiliza-se este modelo que considera não idealidades em um cálculo de equilíbrio mais geral, expresso pela Equação 24 e chamado de equação de Rachford-Rice (WANKAT, 2012):

$$\sum_{i=1}^{Nc} \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0 \quad (24)$$

Na equação de Rachford-Rice,  $z_i$  indica a fração molar total da espécie  $i$  no sistema,  $\beta$  indica a fração vaporizada de mols e  $K_i$  é uma razão entre as frações molares da espécie  $i$  na fase gasosa e na fase vapor, dada pela Equação 25 (WANKAT, 2012):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (25)$$

Onde cada fração molar no líquido e no vapor são calculadas como evidenciado nas Equações 26 e 27 (WANKAT, 2012):

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (26)$$

$$y_i = K_i x_i \quad (27)$$

Com essas equações, tem-se um modelo matemático que consegue descrever a concentração de cada componente em cada uma das fases, assim como a fração de mols vaporizados depois de atingir o equilíbrio. Sua precisão está atrelada diretamente às equações de estado utilizadas, considerações com o fator de Poynting e modelos de fugacidade e atividade utilizados.

O cálculo de Flash, porém, apenas é válido para um sistema que se apresenta dentro do envelope de fases de equilíbrio líquido-vapor. Para configurações de sistema fora da faixa de validade, o cálculo apresenta erros e problemas de convergência.

Uma vez fixadas a temperatura e a composição, é possível avaliar os valores de pressão que limitam a região na qual há equilíbrio líquido-vapor. O valor de pressão de fronteira do sistema totalmente liquefeito com o sistema em equilíbrio chama-se pressão

de bolha. Já o valor de pressão de fronteira entre o sistema totalmente gaseificado com o sistema em equilíbrio de fases chama-se pressão de orvalho. Para determinar esses dois pontos é preciso se realizar um cálculo de tais curvas, utilizando do modelo adequado. Partindo da equação para o ponto de orvalho, a composição da fase gasosa é a mesma da composição global do sistema; portanto, nessas condições, a Equação 28 se mostra válida (SMITH et al., 2007):

$$z_i = y_i \quad (28)$$

Logo, da equação de equilíbrio de fases, dada pela Equação 18 (SMITH et al., 2007):

$$P y_i \hat{\phi}_i = \gamma_i P_i^{SAT} \varphi_i^{SAT} \exp \frac{v_{liq}(P - P_i^{SAT})}{RT} x_i \quad (18)$$

Sabendo-se que o sistema, em seu equilíbrio, encontrará traços de oxigênio e nitrogênio no líquido, pode-se assumir com uma boa aproximação solução ideal. Portanto,  $\gamma_i = 1$ .

Isolando-se a pressão e as frações molares de líquido consegue-se obter a Equação 29 (SMITH et al., 2007):

$$\frac{x_i}{P} = \frac{y_i \hat{\phi}_i}{P_i^{SAT} \varphi_i^{SAT} \exp \frac{v_{liq}(P - P_i^{SAT})}{RT}} \quad (29)$$

Realizando-se um somatório de todos os compostos em ambos os lados da equação, é obtida a Equação 30 (SMITH et al., 2007):

$$\sum_{i=1}^{Nc} \frac{x_i}{P} = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{y_i \hat{\phi}_i}{P_i^{SAT} \varphi_i^{SAT} \exp \frac{v_{liq}(P - P_i^{SAT})}{RT}} \quad (30)$$

Como  $P$  é constante, pode ser evidenciada da equação. Também, a soma de todas as frações molares no líquido totaliza a unidade. Portanto, aplicando a equação (28), no ponto de orvalho obtém-se a Equação 31 (SMITH et al., 2007):

$$\frac{1}{P^{ORV}} = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{z_i \hat{\phi}_i}{P_i^{SAT} \varphi_i^{SAT} \exp \frac{v_{liq}(P - P_i^{SAT})}{RT}} \quad (31)$$

Onde  $P^{ORV}$  representa a pressão de orvalho do sistema a uma composição  $z_i$  e temperatura  $T$ .

Para o ponto de bolha, se parte da mesma equação (18). Porém, no ponto de bolha, o sistema está praticamente todo liquefeito, portanto, segue a seguinte conformação de composições, como dado pela Equação 32 (SMITH et al., 2007):

$$z_i = x_i \quad (32)$$

Logo, se configura a equação de tal forma a realizar um somatório para todas as espécies da maneira da Equação 33 (SMITH et al., 2007):

$$P \sum_{i=1}^{Nc} y_i = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{x_i P_i^{SAT} \varphi_i^{SAT} \exp \frac{v_{liq}(P-P_i^{SAT})}{RT}}{\hat{\varphi}_i} \quad (33)$$

A equação se simplifica a Equação 34 (SMITH et al., 2007):

$$P^{BOL} = \sum_{i=1}^{Nc} \frac{x_i P_i^{SAT} \varphi_i^{SAT} \exp \frac{v_{liq}(P-P_i^{SAT})}{RT}}{\hat{\varphi}_i} \quad (34)$$

Onde  $P^{BOL}$  representa a pressão de bolha do sistema naquela determinada composição e temperatura.

### 2.3. Modelagem dos fenômenos de transporte

O tanque exposto a um ambiente dinâmico gera alterações nas condições termodinâmicas do sistema e, portanto, há uma mudança de um estado anterior perturbado para um novo estado de equilíbrio. A transição de um estado de equilíbrio para outro pode ser descrita por modelos de transporte, dependendo das propriedades de transição. Normalmente, em tanques expostos às intempéries da atmosfera, os fenômenos de transferência de massa, calor e momento ocorrem simultaneamente.

#### 2.3.1. Transferência de massa

Um dos fenômenos de propriedade é baseado na transição de massa de uma ou mais espécies de um ponto a outro de um sistema. A transferência de massa ocorre quando há um gradiente de um ou mais potenciais químicos em diferentes partes do sistema, que é uma força motriz para gerar uma transferência de propriedades.

Por se tratar de um movimento em escala microscópica, a difusão é um fenômeno que atinge o equilíbrio termodinâmico de forma mais lenta do que a convecção, mesmo em fases menos densas como gases.

BECKMAN et al. (1985) e BONVINI et al. sugerem modelagens de transferência de massa para o caso aplicado com três termos derivativos parciais: um derivativo temporal, um divergente convectivo e um laplaciano difusivo. Para o caso analisado, será considerado apenas, por hipótese, transferência de massa difusiva, ou seja, sem influência de transferência convectiva proporcionado por transferência de momento e unidimensional, ou seja, apenas no sentido da altura do tanque.

Um balanço de massa em uma porção infinitesimal de fluido fornece a seguinte equação de balanço para uma espécie química (Equação 35) (WELTY et al., 2007):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_i'' + R_i \quad (35)$$

em que  $C_i$  é a concentração da espécie  $i$ ,  $t$  é o tempo,  $\vec{N}_i''$  é o vetor fluxo mássico total da espécie  $i$ ,  $\vec{\nabla}$  é o operador nabla e  $R_i$  é a taxa de reação da espécie  $i$ . O operador derivada parcial com o tempo aplicado à variável  $C_i$  é representado por  $\frac{\partial C_i}{\partial t}$ .

Para a utilização dessa equação, pode-se ser utilizado um modelo de fluxo considerando apenas o fluxo difusivo. Um modelo possível, se tratando de um sistema envolvendo dois componentes é a chamada primeira lei de Fick, como mostra a equação 36 (TAYLOR et al.):

$$\vec{N}_i'' = -D_{ij} \vec{\nabla} C_i + y_i (\vec{N}_i'' + \vec{N}_j'') \quad (36)$$

Onde  $D_{ij}$  é a difusividade do composto  $i$  no componente  $j$ . Abrindo o operador Nabla para coordenadas cilíndricas (Equação 37) (TAYLOR et al.)

$$\vec{N}_i'' = -D_{ij} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\partial}{\partial z} \right) C_i + y_i (\vec{N}_i'' + \vec{N}_j'') \quad (37)$$

Onde  $r$ ,  $\phi$  e  $z$  são as coordenadas de um sistema cilíndrico. As coordenadas  $r$ ,  $\phi$  e  $z$  se referem às direções radial, angular e vertical do sistema, respectivamente.

Se o sistema consiste ns espécie  $b$  estagnado, ou seja, que o fluxo total da espécie  $b$  é nula, e que a direção de transferência de propriedade é unidimensional, a lei de Fick pode ser simplificada para a Equação 38 (TAYLOR et al.):

$$\vec{N}_i'' = -D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial z} + y_i (\vec{N}_i'') \quad (38)$$

Se for considerado que a concentração do composto  $a$  nunca atinge valores de fração molar altos o suficiente no meio para que o termo advectivo tenha um valor

expressivo, a equação 36 pode ser mais simplificada para a forma da Equação 39 (TAYLOR et al.):

$$\overline{N}_i'' = -D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (39)$$

Aplicando a primeira lei de Fick simplificada na equação de balanço, sabendo-se que não há reação no meio, se obtém a seguinte equação diferencial parcial, também chamada de segunda lei de Fick (Equação 40) (TAYLOR et al.):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (40)$$

Existem diversos tipos de solução para tal equação, algumas mais simplificadas e analíticas, como o sólido semi-infinito. Outras mais rigorosas e ainda analíticas, como a expansão por séries de Fourier e, por fim, as soluções numéricas por meio de métodos de integração numérica.

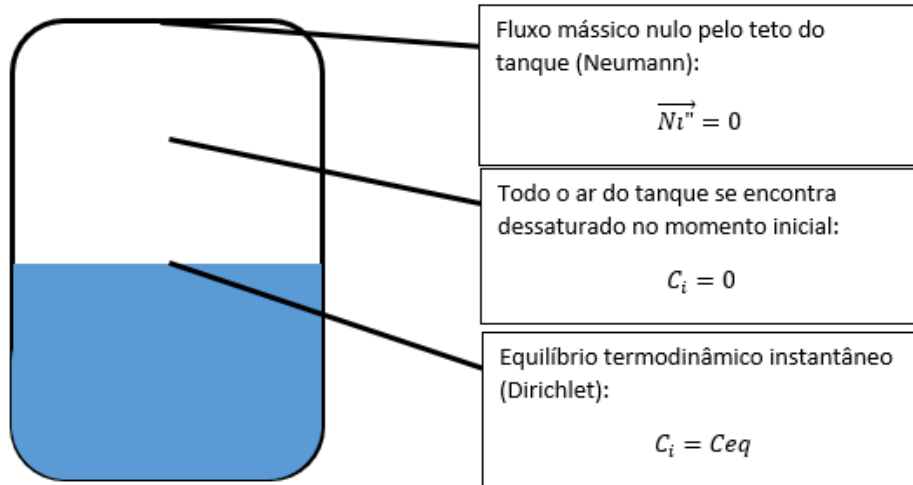
### 2.3.2. Condições de Contorno

Condições de contorno são, em problemas matemáticos, dados sobre o sistema que permitem inferir certas informações para que o sistema possa ser modelado. A quantidade de condições estipuladas está diretamente ligada ao número de derivadas presentes na EDO ou EDP. Existem dois tipos principais de condições de contorno:

As condições do tipo de Neumann são condições de contorno que expressam o valor da derivada da variável de uma equação diferencial ordinária ou parcial naquele determinado ponto no espaço ou no tempo. Já condições do tipo de Dirichlet são do tipo que informam o valor da variável presente na equação diferencial ordinária ou equação diferencial parcial em determinado ponto no espaço ou no tempo (CHENG et al., 2005)

O caso analisado de uma equação diferencial parcial (EDP) para um tanque fechado sem o selo flutuante pode ser avaliado utilizando os dois casos clássicos de condições de contorno espaciais: uma condição de Neumann e uma condição de Dirichlet, além de uma condição inicial (Figura 2).

Figura 2- Representação das condições de contorno do sistema



Explicitando a primeira condição de contorno pela Equação 41 para o teto do tanque (quando a altura é igual a distância da superfície do fluido até o teto do tanque):

$$\overline{N}_i^n = D_{ij} \frac{dC_i}{dz} \Big|_{z=H} = 0 \quad (41)$$

Portanto, como a difusividade é não nula, é obtida a Equação 42:

$$\frac{dC_i}{dz} \Big|_{z=H} = 0 \quad (42)$$

Já para a superfície do tanque tem-se a Equação 43:

$$C_i(Z = 0) = C_{eq} \quad (43)$$

Para a condição temporal, que enfatiza que todo o ar está inicialmente isento de saturação, tem-se a Equação 44:

$$C_i(0 < Z < H ; t = 0) = 0 \quad (44)$$

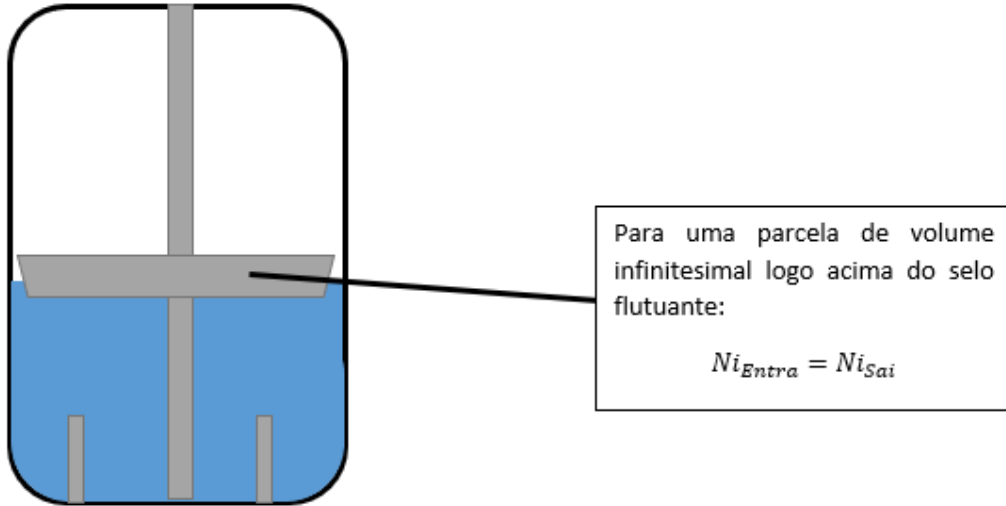
O tanque fechado sem o selo conta com três condições de contorno clássicas para problemas de difusão em geral. Porém, a condição de contorno para a superfície do fluido considera, por hipótese, uma saturação praticamente imediata. Para um tanque com o selo flutuante, essa hipótese se mostra inadequada devido a vedação de grande parte da área superficial do líquido (Figura 3).

Uma condição pode ser imposta, contudo, considerando uma expansão homogênea do vapor difundindo para o tanque. Isto é, considerando que as falhas na



vedação do selo flutuante sejam tais que ao evaporar para a fase vapor, o fluido instantaneamente atinja um perfil de concentração constante no sentido do raio do tanque.

Figura 3 – Condições de contorno aplicáveis para o caso com selo flutuante



Onde, o fluxo que sai do selo e entra na fase gasosa é dada pela Equação 45:

$$\overrightarrow{N_{i\text{Entra}}} = -D_{ij}\nabla C_i \quad (45)$$

Em termos de fluxo, segundo a Equação 46:

$$\overrightarrow{N_{i\text{Entra}}}A_{\text{Exposta do Selo}} = \overrightarrow{N_{i\text{Sai}}}A_{\text{Transversal do Tanque}} \quad (46)$$

Definindo um fator de forma como a Equação 47:

$$F = \frac{A_{\text{Exposta do Selo}}}{A_{\text{Transversal do Tanque}}} \quad (47)$$

O balanço fica definido como na Equação 48:

$$\overrightarrow{N_{i\text{Entra}}}F = \overrightarrow{N_{i\text{Sai}}} \quad (48)$$

### 2.3.3. Soluções possíveis e aplicáveis para a EDP

A segunda lei de Fick é um modelo de representação fenomenológica, mas que é expressa em termos diferenciais. Para que a equação seja expressa em termos contínuos, se faz necessária um método de solução para tal, envolvendo uma ou mais simplificações para facilitar a resolução

### 2.3.3.1. Solução analítica aproximada – Sólido semi-infinito

Uma simplificação feita para se conseguir extrair uma solução analítica é a de considerar a fase gasosa não só um fluido quiescente, mas um corpo de grandes dimensões, que portanto, se comportaria para as moléculas em difusão, como um meio infinito em todas as direções outras que a interface (INCROPERA, 2008).

Essa simplificação permite que a Equação 50 tenha uma solução analítica,

$$\frac{C_x - C_0}{C_S - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 * \sqrt{D_{ij} * t}}\right) \quad (50)$$

onde a função erf se refere a função erro de Gauss. O argumento  $x$  é a posição da concentração calculada em relação a interface (que é a origem da coordenada), o argumento  $t$  denota o tempo decorrido desde o início da difusão para a concentração calculada.  $C_0$  é a concentração inicial do composto na fase gasosa no momento inicial ( $t = 0$ ). Já  $C_S$  é a concentração do composto na superfície de contato entre o líquido e a fase gasosa e  $C_x$  é a concentração do composto na fase gasosa na posição  $x$  após passar um tempo  $t$ .

### 2.3.3.2. Solução analítica aproximada – Expansão por série de Fourier

Pode-se sugerir uma solução tal como a Equação 51 para a função concentração como o produto de duas funções independentes, uma para posição e outra para o tempo (KREYSZIG et al., 2011):

$$C_i(z, t) = S(z)T(t) \quad (51)$$

Portanto, partindo da equação diferencial parcial (Equação 40):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (40)$$

Aplicando a solução nas derivadas tem-se as Equações 52 e 53:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial(S(z)T(t))}{\partial t} = S(z)T'(t) \quad (52)$$

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = \frac{\partial^2(S''(z)T(t))}{\partial z^2} = S''(z)T(t) \quad (53)$$

Portanto, substituindo na equação diferencial parcial, obtém-se a Equação 54:

$$S(z)T'(t) = D_{ij}S''(z)T(t) \quad (54)$$

Isola-se as funções dependentes da posição em um lado e as funções dependentes do tempo para outro lado da equação. Essa relação deve ser sempre igual a uma constante  $k$ , pois variações na função de posição não influenciam na função do tempo. Portanto, a Equação 54 pode ser transformada na Equação 55:

$$\frac{S(z)}{D_{ij}S''(z)} = \frac{T(t)}{T'(t)} = k \quad (55)$$

Essa correlação gera duas equações diferenciais ordinárias: Equação 56 e Equação 57.

$$S(z) - kD_{ij}S''(z) = 0 \quad (56)$$

$$T(t) - kT'(t) = 0 \quad (57)$$

Por determinação do método, é necessária uma direção homogênea em uma direção, portanto, será considerada uma nova função  $C_i^*(z, t)$  tal como Equação 58:

$$C_i^*(z, t) = C_i(z, t) - Ceq \quad (58)$$

$C(z, t)$  é a função que expressa a concentração real de etanol na posição  $z$  no tempo  $t$  e a variável  $Ceq$  se refere a concentração de equilíbrio termodinâmico.

O uso da variável  $C_i^*(z, t)$  é necessário para que as condições de contorno assumam os seguintes valores:

- No topo do tanque fechado, o fluxo é nulo. Portanto, tem-se a condição de contorno de Neumann, segundo a Equação 59:

$$\left. \frac{\partial C_i^*}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (59)$$

Portanto, tem-se a seguinte condição, como na Equação 60:

$$\left. \frac{\partial(S(z)T(t))}{\partial z} \right|_{z=L} = S'(L)T(t) = 0 \quad (60)$$

Onde  $\forall t \in \mathbb{R}$ ,  $T(t) \neq 0$ , portanto, tem-se a Equação 61:

$$S'(L) = 0 \quad (61)$$

- Acima do fluido, a concentração é permanentemente a concentração de equilíbrio. Portanto a condição de contorno de Dirichlet é dada pela Equação 62:

$$C_i^*(0, t) = S(0)T(t) = 0 \quad (62)$$

Portanto, como  $\forall t \in \mathbb{R}, T(t) \neq 0$ , tem-se a Equação 63:

$$S(0) = 0 \quad (63)$$

Com as condições de contorno para a posição bem definidas, pode-se analisar como o valor da constante  $k$  pode influenciar na solução da função. Dependendo de seu valor, a solução da equação diferencial ordinária pode ser diferente. Todas estas soluções são aceitáveis, porém algumas resultam em soluções triviais, que não fornecem nenhuma informação útil sobre o sistema.

Portanto, é necessário analisar todos os valores possíveis de  $k$  para determinar quais são as soluções não triviais para  $S(z)$ . Para esta análise, será considerado que  $T(t) \neq 0$ :

- Para  $k = 0$ , a equação ordinária tem a solução como na Equação 64:

$$S(z) = az + b \quad (64)$$

Portanto, para os pontos  $z = 0$  em  $S(z)$  e  $z = L$  em  $S'(z)$  tem-se o seguinte sistema de Equações 65 e 66:

$$S(0) = a0 + b = 0 \quad (65)$$

$$S'(z) = a = 0 \quad (66)$$

O sistema fornece que os coeficientes  $a$  e  $b$  são valores nulos. Portanto, é uma solução trivial.

- Para  $k > 0$ , define-se que  $k = \mu^2$  a equação ordinária tem a seguinte solução, como na Equação 67:

$$S(z) = Ae^{\mu z} + Be^{-\mu z} \quad (67)$$

Aplicando as condições de contorno, tem-se a Equação 68:

$$S(0) = Ae^{\mu 0} + Be^{-\mu 0} = A + B = 0 \quad (68)$$

Portanto,  $A = -B$ , ou seja, é possível obter a Equação 69:

$$S'(L) = A\mu e^{\mu L} - B\mu e^{-\mu L} = A * (e^{\mu L} + e^{-\mu L}) = 0 \quad (69)$$

Como sabe-se que  $(e^{\mu L} + e^{-\mu L}) \neq 0$ , se deduz que  $A = 0$ , o que pela Equação (68) se extrai que também  $B = 0$ , portanto, outra solução trivial

- Para  $k < 0$ , define-se que  $k = -p^2$ , a equação diferencial ordinária tem a seguinte solução (Equação 70):

$$S(z) = A \cos(zp) + B \sin(zp) \quad (70)$$

Aplicando as condições de contorno, tem-se a Equação 71:

$$S(0) = A \cos(0p) + B \sin(0p) = A = 0 \quad (71)$$

Portanto,  $A = 0$ , aplicando para a outra equação, tem-se a Equação 72:

$$S'(L) = B p \cos(Lp) = 0 \quad (72)$$

Como  $p \neq 0$ , para que  $B \neq 0$  e forneça uma solução não-trivial, a seguinte Equação 73 deve ser satisfeita:

$$\cos(Lp) = 0 \quad (73)$$

Esta, satisfeita para a Equação 74:

$$Lp = \frac{n\pi}{2} \quad (74)$$

Portanto, tem-se a Equação 75:

$$p = \frac{n\pi}{2L}, \text{ onde } n = 1, 3, 5 \dots \quad (75)$$

Enfim, já se é sabido qual é a solução para a posição. Para se obter a solução para o tempo, é necessário determinar a solução da função para o tempo. Para isso é necessário aplicar a condição de contorno, que para o tempo é a seguinte (Equação 76):

$$C_i^*(z, 0) = 0 \quad (76)$$

Para a equação diferencial ordinária do tempo, tem-se a Equação 77:

$$T(t) - kT'(t) = T(t) + \left(\frac{n\pi}{2L}\right)^2 T'(t) = 0 \quad (77)$$

A solução pode ser obtida por integração direta, obtendo-se a Equação 78:

$$T(t) = e^{-\left(\frac{n\pi}{2L}\right)^2 D_{ij} t} \quad (78)$$

Portanto, para um determinado  $n$  se tem uma possível solução. Como combinações lineares das soluções de uma equação diferencial também configura uma solução da equação linear, tem-se a Equação 79 que tem a seguinte forma:

$$C_i^*(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_{i,n}^*(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \text{sen} \left( \frac{n\pi}{2L} z \right) e^{-\left(\frac{n\pi}{2L}\right)^2 D_{ij} t} \quad (79)$$

Onde, sabe-se que em  $t = 0$ , o tanque se encontra com o ar sem saturação alguma, ou seja  $C_i = 0$ , implicando em  $C_i^*(z, 0) = -C_{eq}$  :

Logo, multiplicando a equação pela função ortogonal  $\text{sen} \left( \frac{m\pi}{2L} z \right)$  tem-se a Equação 80:

$$-C_{eq} \text{sen} \left( \frac{m\pi}{2L} z \right) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \text{sen} \left( \frac{n\pi}{2L} z \right) \text{sen} \left( \frac{m\pi}{2L} z \right) \quad (80)$$

A integral desse produto de funções ortogonais é nula, exceto se  $m \neq n$ , logo, tem-se a Equação 81:

$$-C_{eq} \text{sen} \left( \frac{n\pi}{L} z \right) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \text{sen}^2 \left( \frac{n\pi}{2L} z \right) \quad (81)$$

Integrando para todo o domínio de  $z$ , tem-se a Equação 82:

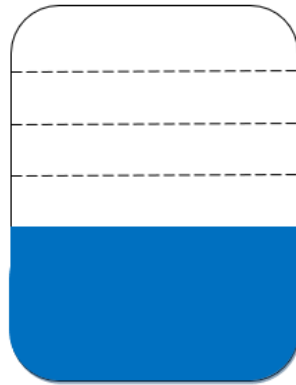
$$B_n = \frac{-C_{eq} \int_0^L \text{sen} \left( \frac{n\pi}{2L} z \right) dx}{\int_0^L \text{sen}^2 \left( \frac{n\pi}{L} z \right) dx} = \frac{-8C_{eq} \left( \text{sen} \left( \frac{n\pi}{4} \right) \right)^2}{n\pi} \quad (82)$$

### 2.3.3.3. Solução numérica – Discretização via diferenças finitas

A solução numérica se trata em dividir o contínuo da fase gasosa em pequenas parcelas, denominadas de nós, em prol de aproximar a derivada espacial em uma diferença finita. Em outras palavras, a ideia desta solução é transformar o contínuo da fase gasosa em um conjunto discreto de elementos.

A discretização é realizada na direção da difusão, dividindo a fase gasosa total em nós de volumes iguais, conforme a Figura 4.

Figura 4 – Representação visual da discretização da fase gasosa utilizando o método de diferenças finitas



Da série de Taylor centrada no termo genérico  $a$ , tem-se a Equação 83 (STEWART, 2014):

$$f(x) = f(a) + \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=a} \frac{(x-a)}{1!} + \left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_{x=a} \frac{(x-a)^2}{2!} + \sum_{i=3}^{i=\infty} \left. \frac{d^i f}{dx^i} \right|_{x=a} \frac{(x-a)^i}{i!} \quad (83)$$

Truncando no segundo termo, pode-se obter a Equação 84 (STEWART, 2014)::

$$f(x) = f(a) + \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=a} \frac{(x-a)}{1!} \quad (84)$$

Isolando o termo com derivada, a equação fica com a forma da Equação 85 (STEWART, 2014):

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=a} = \frac{f(x) - f(a)}{(x-a)} = \frac{f(a) - f(x)}{(a-x)} \quad (85)$$

Aplica-se a fórmula aplicada para o exemplo com o intuito de fazer o ponto central  $z$  ser dependente dos pontos posterior ( $\Delta z + z$ ) e anterior ( $\Delta z - z$ ). Logo, se define que a derivada no nó  $z$  é a diferença entre a função no ponto posterior e o ponto anterior, mediado pela distância entre ambos os pontos. Portanto tem-se a Equação 86 (STEWART, 2014)::

$$\left. \frac{df}{dz} \right|_z = \frac{f(\Delta z + z) - f(z - \Delta z)}{(\Delta z + z - (z - \Delta z))} = \frac{f(\Delta z + z) - f(z - \Delta z)}{2 * \Delta z} \quad (86)$$

Voltando a Equação 83 e truncando a série no terceiro termo, tem-se a Equação 87 (STEWART, 2014)::

$$f(x) = f(a) + \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=a} * \frac{(x-a)}{1!} + \left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_{x=a} * \frac{(x-a)^2}{2!} \quad (87)$$

Esta equação pode ser rearranjada conforme a Equação 88 (STEWART, 2014)::

$$\frac{f(x) - f(a)}{(x-a)} = \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=a} + \left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_{x=a} * \frac{(x-a)}{2!} \quad (88)$$

Reaplicando a Equação 85, sabe-se que o lado esquerdo da equação equivale a uma derivada primeira, portanto, a Equação 89 é obtida (STEWART, 2014)::

$$\frac{\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=a} - \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=a}}{(x-a)} = \left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_{x=a} \quad (89)$$

Expandindo cada derivada em torno de um ponto específico, fazendo uma expansão para o ponto  $(\Delta z/2 + z)$  e outra para o ponto  $(-\Delta z/2 + z)$ , obtem-se as Equações 90 e 91 (STEWART, 2014)::

$$\left. \frac{df}{dz} \right|_{z+\Delta z/2} = \frac{f(\Delta z + z) - f(z)}{2 * \Delta z/2} \quad (90)$$

$$\left. \frac{df}{dz} \right|_{z-\Delta z/2} = \frac{f(z) - f(z - \Delta z)}{2 * \Delta z/2} \quad (91)$$

Portanto, aplicando na Equação 89, surge a Equação 92 (STEWART, 2014):

$$\left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_{x=a} = \frac{\frac{f(\Delta z + z) - f(z)}{2 * \Delta z/2} - \frac{f(z) - f(z - \Delta z)}{2 * \Delta z/2}}{\Delta z} \quad (92)$$

Simplifica para a Equação 93 (STEWART, 2014)::

$$\left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_{x=a} = \frac{f(\Delta z + z) - 2 * f(z) + f(-\Delta z + z)}{\Delta z^2} \quad (93)$$

### 2.3.4. Cálculo da Difusividade

A difusividade de um composto em outro varia do composto e do meio difusivo. Diversos fatores influenciam, como a interação entre os compostos, tamanho das moléculas, entre outros. Um método de se calcular a difusividade de Fick é por meio de correlações empíricas, como a correlação de Hirschfelder, expresso na Equação 95 (SEADER et al., 2011):



$$D_{ij} = \frac{1,858 * 10^{-27} T^{1,5} \sqrt{\frac{1}{MM_i} + \frac{1}{MM_j}}}{P \Omega_D \sigma_{ij}} \quad (95)$$

Onde  $D_{ij}$  é o coeficiente de Stefan Maxwell da difusão do composto  $i$  no composto  $j$ ,  $MM_i$  e  $MM_j$  se referem respectivamente às massas moleculares do composto  $i$  e do composto  $j$ ,  $\sigma_{ij}$  se refere ao raio de colisão (Calculado pela Equação 97) entre os compostos e  $\Omega_D$  é a integral de colisão dos mesmos, uma função tabelada que tem como argumento a variável  $kT/\epsilon$  (Equação 96) (SEADER et al., 2011):

$$kT/\epsilon = \frac{T}{0,75 \sqrt{Tc_i Tc_j}} \quad (96)$$

$$\sigma_{ij} = \left( \frac{8,53 * 10^{-10} (Vc_i^{1/3} + Vc_j^{1/3})}{2} \right)^2 \quad (97)$$

Nestas equações,  $Tc_i$  e  $Tc_j$  são, respectivamente, as temperaturas críticas dos compostos  $i$  e  $j$  e  $Vc_i$  e  $Vc_j$  são respectivamente, os volumes molares críticos dos compostos  $i$  e  $j$ . A integral de colisão é determinada a partir dos potenciais de Lennard-Jones (Tabela 2) que se encontra na seção de Anexos.

Porém, a lei de Fick só é capaz de relacionar uma difusão binária, onde o coeficiente de Fick é válido. Para uma difusão acontecendo em misturas com três ou mais componentes, é preciso um coeficiente de difusão do composto  $i$  na mistura, dado pela Equação 98 (WELTY et al., 2007):

$$D_{im} = \frac{\overline{Ni}'' - x_i \sum_{j=1}^{Nc} \overline{Nj}''}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Nc} \frac{x_j \overline{Ni}'' - x_i \overline{Nj}''}{\mathfrak{D}_{ij}}} \quad (98)$$

Onde  $\mathfrak{D}_{ij}$  é o coeficiente de difusão binária de Stefan-Maxwell do componente  $i$  no  $j$  e  $D_{im}$  é o coeficiente de difusão de Fick do composto  $i$  na mistura.

Considerando, como uma simplificação, que todos os demais fluxos são nulos, pois o ar está sendo considerado como uma espécie estagnada, a Equação 98 é reduzida a Equação 99 (WELTY et al., 2007):

$$D_{im} = \frac{1 - x_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Nc} \frac{x_j}{\mathfrak{D}_{ij}}} \quad (99)$$

O coeficiente de difusão binário de Stefan-Maxwell se relaciona com o coeficiente binário de difusão de Fick com a seguinte correlação para a fase gasosa (Equação 100) (WELTY et al., 2007):

$$\frac{D_{ij}}{\mathfrak{D}_{ij}} = 1 + y_i \frac{d \ln(\hat{\varphi}_i)}{dy_i} \quad (100)$$

Para a fase líquida (Equação 101) (WELTY et al., 2007):

$$\frac{D_{ij}}{\mathfrak{D}_{ij}} = 1 + x_i \frac{d \ln(\gamma_i)}{dx_i} \quad (101)$$

Onde se define o fator termodinâmico ( $\Gamma$ ) como na Equação 102 (WELTY et al., 2007):

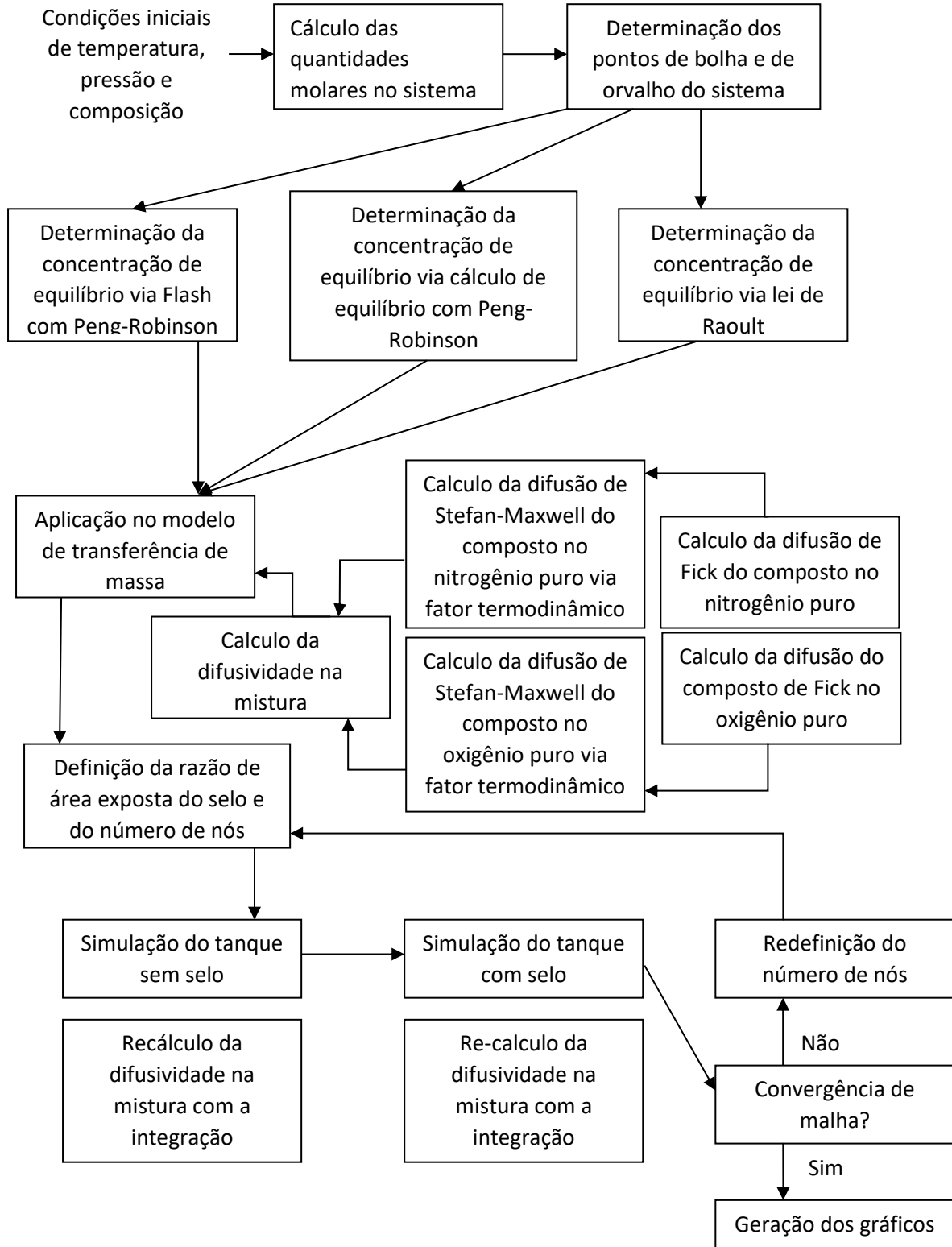
$$\Gamma = 1 + x_i \frac{d \ln(\gamma_i)}{dx_i} = 1 + y_i \frac{d \ln(\hat{\varphi}_i)}{dy_i} \quad (102)$$

Portanto, com um modelo adequado de atividade ou fugacidade na mistura, é possível relacionar a difusão de Fick com a difusão de Stefan-Maxwell, e a difusão de  $i$  na mistura pode ser calculada.

### 3. METODOLOGIA

A metodologia geral adotada para a simulação do sistema está descrita na Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma das etapas do trabalho



Para que seja possível a simulação do sistema, é necessário primeiramente uma modelagem termodinâmica do sistema para definir uma das condições de contorno do sistema e, em sequência, a aplicação da modelagem difusional de espécies pelo tanque.

### 3.1. Termodinâmica

Para os cálculos termodinâmicos e cálculos de transferência de massa que seguem, é preciso determinar as propriedades dos componentes que compõem o sistema. SMITH et al. (2007) lista as seguintes propriedades críticas (Tabela 3):

Tabela 3– Propriedades dos compostos segundo SMITH et al. 2007

Composto	Tc (K)	Pc (Pa)	Vc (m <sup>3</sup> /mol)	W
<b>Etanol</b>	514	6,31.10 <sup>6</sup>	167.10 <sup>-6</sup>	0,664
<b>n-Pentano</b>	469,7	3,37.10 <sup>6</sup>	313.10 <sup>-6</sup>	0,252
<b>Oxigênio</b>	154	5,04.10 <sup>6</sup>	73,4.10 <sup>-6</sup>	0,022
<b>Nitrogênio</b>	126,1	3,39.10 <sup>6</sup>	89,2.10 <sup>-6</sup>	0,04

SMITH et al., 2007 também lista os coeficientes de Antoine para o etanol e n-pentano (Tabela 4), seguindo a seguinte equação, onde  $P^{SAT}$  é dado em KPa e  $T$  é dado em °C:

$$\ln(P^{SAT}) = A - \frac{B}{T + C} \quad (3)$$

Tabela 4 – Parâmetros para correlação de Antoine para o etanol e para o n-pentano segundo SMITH et al., 2007

Composto	A	B	C	Faixa de Validade
<b>Etanol</b>	16,8958	3795,17	230,918	3 – 96°C
<b>n-Pentano</b>	13,7667	2451,88	232,014	-45 – 58 °C

Porém a referência não cita os coeficientes de Antoine para o oxigênio e para o nitrogênio. O ACREE, ET AL fornece os coeficientes (Tabela 6) para a seguinte correlação de Antoine:

$$\log_{10}(P^{SAT}) = A - \frac{B}{T + C} \quad (103)$$

Onde  $P^{SAT}$  é dada em bar e  $T$  em K

Tabela 5 – Parâmetros para correlação de Antoine para segundo ACREE, et al.

<b>Composto</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>Faixa de Validade</b>
<b>Oxigênio</b>	3,9523	340,024	-4,144	54,36-100,16 K
<b>Nitrogênio</b>	3,7362	264,651	-6,788	63,14-126 K

Observa-se que as correlações de Antoine para ambos os gases estão fora das faixas de validade para 30°C (303 K). Portanto, no estudo a ser conduzido, as correlações serão extrapoladas para a temperatura ambiente.

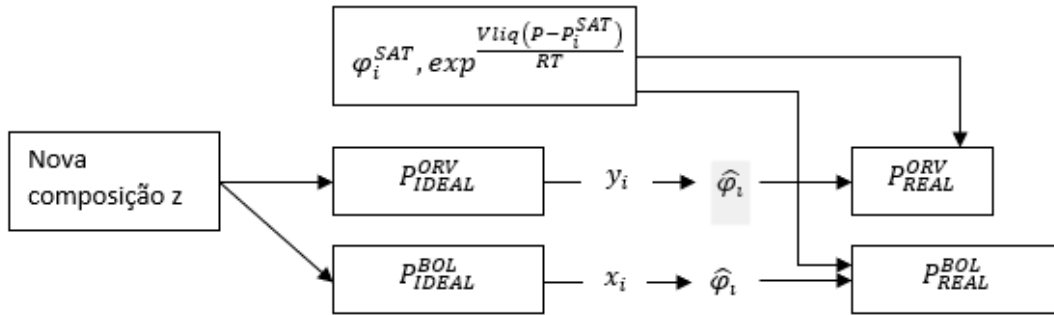
Portanto, com as correlações se calculam as seguintes pressões de saturação a 303 K (Tabela 6):

Tabela 6 – Pressões de saturação a 303 K para todos os compostos, calculadas com as correlações de Antoine anteriores.

<b>Composto</b>	<b>Pressão de saturação (Pa)</b>
<b>Etanol</b>	$1,04 \cdot 10^4$ Pa
<b>n-Pentano</b>	$8,17 \cdot 10^4$ Pa
<b>Oxigênio</b>	$6,52 \cdot 10^7$ Pa
<b>Nitrogênio</b>	$6,96 \cdot 10^7$ Pa

Para a visualização de um panorama geral do envelope de fases, pode-se gerar um gráfico variando o número de mols, aplicando o método de cálculo discutido na revisão bibliográfica e cujas equações serão novamente mencionadas abaixo. O sistema pode ser aproximado para binário, uma vez que este é composto de ar e o próprio fluido. Do ar, se fixa que a proporção entre oxigênio e nitrogênio é sempre constante (21% oxigênio e 79% de nitrogênio). O método adotado para gerar esse tipo de gráfico é o processo de cálculo descrito na Figura 6, o qual contém um processo iterativo:

Figura 6 - Fluxograma do processo iterativo para cálculo de pressão de bolha e orvalho



### 3.1.1. Equilíbrio via lei de Raoult

O equilíbrio do sistema calculado pela lei de Raoult já automaticamente presume que o gás é ideal. Portanto, da Lei de Raoult:

$$Py_i = P_i^{SAT} x_i \quad (9)$$

Como o líquido é composto por etanol puro, a fração molar do composto  $i$  no líquido é unitária. Portanto:

$$y_i = \frac{P_i^{SAT}}{P} \quad (10)$$

Aplicando para o etanol:

$$y_i = \frac{10402 \text{ Pa}}{101325 \text{ Pa}} = 0,1027 \quad (104)$$

### 3.1.2. Equilíbrio via flash com Peng-Robinson

O equilíbrio do sistema calculado para um gás real segue a seguinte correlação:

$$Py_i \hat{\varphi}_i = P_i^{SAT} \varphi_i^{SAT} \exp \frac{v_{liq}(P-P_i^{SAT})}{RT} x_i \quad (18)$$

Portanto, como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (25)$$

Tem-se:

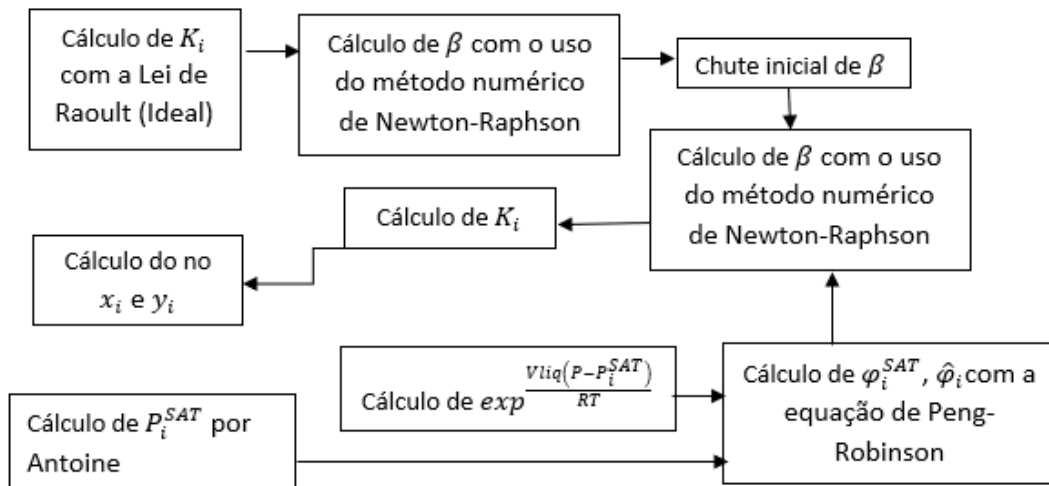
$$K_i = \frac{P_i^{SAT} \varphi_i^{SAT} \exp \frac{v_{liq}(P-P_i^{SAT})}{RT}}{P \hat{\varphi}_i} \quad (105)$$

Equação esta, onde, fixadas as variáveis referentes a temperatura, pressão e composições globais no sistema, deve-se convergir no cálculo de flash as variáveis  $K_i$  referentes a composição de cada composto em cada fase e  $\beta$  referente a fração vaporizada se utilizando a conjuntamente a equação de Rachford-Rice:

$$\sum_{i=1}^{Nc} \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0 \quad (23)$$

Para haver convergência mútua, é preciso de um chute inicial da fração vaporizada. Portanto, é interessante que haja um processo antecessor de cálculo de flash ideal (ou seja, se utilizando da lei de Raoult) para que haja convergência no método. O método iterativo utilizado segue o seguinte esquema:

Figura 7 - Fluxograma do processo iterativo para cálculo do equilíbrio líquido vapor



Para um primeiro chute acurado, é interessante determinar o comportamento da função de Rachford-Rice para  $K_i$  calculado a partir da lei de Raoult, pois o método para solucionar a mesma é um método baseado no comportamento da derivada, e, portanto, um chute inicial inadequado pode resultar na divergência do método. Para visualizar o comportamento da função em comparação com os valores de Beta se realiza o seguinte estudo: Varia-se o valor de  $\beta$  de 0 até 1 em pequenos passos de número e calcula-se o valor da função de Rachford-Rice. Como todos os valores de variável e da função se monta um gráfico.

Portanto, com a metodologia apresentada aqui é possível usar as ferramentas termodinâmicas para o cálculo do equilíbrio do sistema, utilizada como condição de contorno para o modelo de transporte.

### 3.2. Modelagem de transferência de massa via difusão

Toda a modelagem da parte termodinâmica é necessária para se entender o comportamento do sistema em seu estado de equilíbrio. Sua evolução até a chegada neste estado, entretanto, não é descrita pela termodinâmica, precisando ser modelada com outra ferramenta: os modelos de transferência de massa. Nesta modelagem, alguns parâmetros iniciais ainda precisam ser estimados.

#### 3.2.1. Cálculo da difusividade

Para o sistema em um momento inicial, com ar não saturado, o termo de fator termodinâmico pode ser reduzido de:

$$\frac{D_{ij}}{\mathfrak{D}_{ij}} = 1 + y_i \frac{d \ln(\hat{\phi}_i)}{dy_i} \quad (100)$$

Considerando que para concentração nula de etanol  $y_i = 0$ , logo, reduz-se para:

$$\frac{D_{ij}}{\mathfrak{D}_{ij}} = 1 \quad (106)$$

Ou seja, em diluição infinita do meio (caso inicial), a difusividade de Fick é igual a difusividade de Stefan-Maxwell. Portanto, a equação para calcular a difusividade do composto na mistura considerando outros fluxos difusivos nulos

$$D_{im} = \frac{\overline{N_i^m} - x_i \sum_{j=1}^{Nc} \overline{N_j^m}}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Nc} \frac{x_j \overline{N_i^m} - x_i \overline{N_j^m}}{\mathfrak{D}_{ij}}} \quad (98)$$

pode ser simplificada para:

$$D_{im} = \frac{1 - x_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Nc} \frac{x_j}{\mathfrak{D}_{ij}}} \quad (99)$$

Vindo o termo  $D_{ij}$  diretamente da correlação de Hirschfelder equivalente com a seguinte equação:



$$D_{ij} = \frac{1,858 * 10^{-27} T^{1,5} \sqrt{\frac{1}{MM_i} + \frac{1}{MM_j}}}{P \Omega_D \sigma_{ij}} \quad (95)$$

Para concentrações acima da diluição infinita, porém, se faz necessário calcular a derivada do coeficiente de fugacidade na mistura do determinado estado. Tal fugacidade é calculada como:

$$\ln(\hat{\varphi}_i) = \frac{B_{mistura}}{b_i} \left( \frac{PV}{RT} - 1 \right) - \ln \left( \frac{P(Vm - B_{mistura})}{R * T} \right) - \frac{\theta_{mistura}}{RT} \left( \frac{2\bar{\theta}_i}{\theta_{mistura}} - \frac{B_{mistura}}{b_i} \right) \Psi \quad (19)$$

Detalhando todos os coeficientes para a equação de Peng-Robinson, tem-se

$$\begin{aligned} & \ln(\hat{\varphi}_i) \\ &= \frac{\sum_{i=1}^{Nc} y_i b_i}{b_i} \left( \frac{PV}{RT} - 1 \right) - \ln \left( \frac{P(Vm - \sum_{i=1}^{Nc} y_i b_i)}{R * T} \right) \\ & - \frac{\sum_{i=1}^{Nc} \sum_{j=1}^{Nc} y_i y_j (\theta_i \theta_j)^{0,5} (1 - \delta_{ij})}{RT} \left( \frac{2\sqrt{\theta_i} \sum_{j=1}^{Nc} y_j \sqrt{\theta_j} (1 - \delta_{ij})}{\sum_{i=1}^{Nc} \sum_{j=1}^{Nc} y_i y_j (\theta_i \theta_j)^{0,5} (1 - \delta_{ij})} \right. \\ & \left. - \frac{\sum_{i=1}^{Nc} y_i b_i}{b_i} \right) \frac{1}{b_i(\varepsilon - \sigma)} \ln \left( \frac{Vm + \varepsilon b_i}{Vm + \sigma b_i} \right) \end{aligned} \quad (107)$$

onde, no sistema, o fluxo de ar é sempre nulo, conservando a seguinte proporção:

$$y_{O_2} = 0,21(1 - y_{EtOH}) \quad (108)$$

$$y_{N_2} = 0,79(1 - y_{EtOH}) \quad (109)$$

Portanto, é possível colocar toda a expressão em função apenas de  $y_{EtOH}$ , considerando o termo de interação entre os compostos como nulo por simplificação:

$$\begin{aligned} \bar{\theta}_i &= \sqrt{\theta_{EtOH}} * \left( y_{EtOH} \sqrt{\theta_{EtOH}} (1 - \delta_{EtOH-EtOH}) \right. \\ & \left. + 0,21(1 - y_{EtOH}) \sqrt{\theta_{O_2}} (1 - \delta_{EtOH-O_2}) \right. \\ & \left. + 0,79(1 - y_{EtOH}) \sqrt{\theta_{N_2}} (1 - \delta_{EtOH-N_2}) \right) \end{aligned} \quad (110)$$

$$\left. \right) \quad (111)$$

$$B_{mistura} = y_{EtOH}b_{EtOH} + 0,21(1 - y_{EtOH})b_{O_2} + 0,79(1 - y_{EtOH})b_{N_2}$$

$$\begin{aligned} \theta_{mistura} = & y_{EtOH}y_{EtOH}(\theta_{EtOH}\theta_{EtOH})^{0.5} + (0,79(1 - y_{EtOH}))^2(\theta_{N_2}\theta_{N_2})^{0.5} \\ & + (0,21(1 - y_{EtOH}))^2(\theta_{O_2}\theta_{O_2})^{0.5} + 2 \\ & * 0,79(1 - y_{EtOH})0,21(1 - y_{EtOH})(\theta_{N_2}\theta_{O_2})^{0.5} + 2 \\ & * y_{EtOH}0,21(1 - y_{EtOH})(\theta_{EtOH}\theta_{O_2})^{0.5} + 2 \\ & * y_{EtOH}0,79(1 - y_{EtOH})(\theta_{EtOH}\theta_{N_2})^{0.5} \end{aligned} \quad (112)$$

Logo, é possível reescrever a expressão para fugacidade com base apenas em  $y_{EtOH}$  e deriva-lo de forma analítica em relação a  $y_{EtOH}$ . Devido à complexidade da derivação envolvida, foi utilizada uma derivação por meio do algoritmo de operações simbólicas do MatLab R2016a. Com o resultado da derivação, é possível utilizar a equação referente ao fator termodinâmico:

$$\frac{D_{ij}}{\Phi_{ij}} = 1 + y_i \frac{d \ln(\hat{\phi}_i)}{dy_i} \quad (100)$$

Porém, conforme o processo difusivo acontece com o passar do tempo, há alteração da pressão e da composição para cada parcela discretizada do tanque. A alteração dessas variáveis gera uma variação na difusividade e esta variação precisa ser contabilizada durante o cálculo.

### 3.2.2. Modelagem da solução via expansão por série de Fourier

Para a solução usando a resolução do problema de Stürm-Liouville, utilizam-se as equações 79 e 82:

$$C_i^*(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_{i,n}^*(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \text{sen} \left( \frac{n\pi}{2L} z \right) e^{-\left(\frac{n\pi}{2L}\right)^2 D_{ij} t} \quad (79)$$

$$B_n = \frac{-8Ceq \left( \text{sen} \left( \frac{n\pi}{4} \right) \right)}{n\pi} \quad (82)$$

Para sua aplicação, é necessário adotar um grande número de termos para obter uma solução com menor erro. Para que o número de termos adotado gere um resultado de resolução satisfatória, mas que não tenha um grande custo computacional, foi adotada uma técnica de determinação, conforme segue o esquema da Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma do processo de determinação do número de termos adequados



### 3.2.3. Modelagem da solução via diferenças finitas

O método de diferenças finitas requer uma discretização espacial (no caso analisado, unidimensional) e, para o caso transiente analisado, uma discretização no tempo para que seja possível a integração numérica.

Como o software utilizado para a simulação foi o MatLab<sup>®</sup> 2016, que já possui funções de integração numérica (a função escolhida foi o integrador numérico ode23s), a discretização do tempo não se faz necessária, mantendo-se apenas a discretização espacial. Ou seja, da equação 40:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (40)$$

Aplicando-se a Equação 93,

$$\left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{x=a} = \frac{f(\Delta z + z) - 2 * f(z) + f(-\Delta z + z)}{\Delta z^2} \quad (93)$$

tem-se N equações discretizadas, de forma que a equação 113 representa a EDO discretizada no espaço para o  $k$ -ésimo nó do composto  $i$ , tal que  $k$  é um número inteiro e que  $1 < k \leq N - 1$ ,

$$\frac{\partial C_{i,k}}{\partial t} = D_{ij} \left( \frac{C_{i,k+1} - 2C_{i,k} + C_{i,k-1}}{\Delta z^2} \right) \quad (113)$$

em que a notação  $C_{i,k}$  representa a concentração do composto  $i$  no nó  $k$ .

Para as condições de contorno, isto é, acima do nível do fluido e no topo do tanque, a discretização assume formas características, para que as condições sejam verdadeiras. Portanto, para o primeiro nó, que consta logo acima do tanque, tem-se:

$$\frac{\partial C_{i,k}}{\partial t} = D_{ij} \left( \frac{C_{eq} - 2C_{i,k} + C_{i,k-1}}{\Delta Z^2} \right) \quad (114)$$

em que  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio de vapor do fluido acima do líquido.

Para o caso de tanques com o selo flutuante, são aplicadas as equações de balanço de massa 47 e 48, para os componentes que permeiam o selo flutuante,:

$$F = \frac{A_{Exposta\ do\ Selo}}{A_{Transversal\ do\ Tanque}} \quad (47)$$

$$\overrightarrow{N_i''}_{Entra} F = \overrightarrow{N_i''}_{Sai} \quad (48)$$

Onde, conjuntamente na equação 35:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \overrightarrow{N_i''} + R_i \quad (35)$$

Fornecem o seguinte resultado discretizado (equação 115):

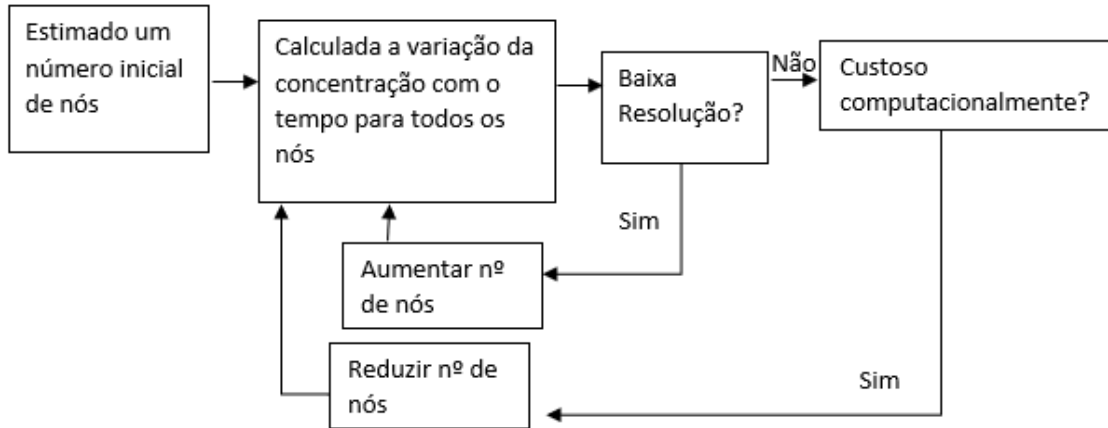
$$\frac{\partial C_{i,k}}{\partial t} = D_{ij} \left( \frac{FC_{eq} - 2C_{i,k} + C_{i,k-1}}{\Delta Z^2} \right) \quad (115)$$

Para o teto do tanque, as condições de contorno para o tanque com e sem selo permanecem a mesma, portanto:

$$\frac{\partial C_{i,k}}{\partial t} = D_{ij} \left( \frac{C_{i,k-1} - C_{i,k}}{\Delta Z^2} \right) \quad (116)$$

Com o auxílio do integrador numérico, o seguinte procedimento de convergência de malha foi adotado (Figura 9):

Figura 9 - Fluxograma do processo iterativo para cálculo da difusão em um tanque discretizado



### 3.2.4. Acoplamento da equação de estado

O resultado obtido da integração numérica trata da concentração do composto  $i$  com o passar do tempo em cada posição discretizada do tanque. Conforme mais fluido evapora, mais moléculas ocupam o mesmo volume e, portanto, aumenta a pressão de cada nó. Para conseguir associar o aumento de pressão com o aumento do número de mols em cada nó é necessário o acoplamento de uma equação de estado apropriada.

A equação de estado utilizada foi o modelo de Peng-Robinson, utilizando-se da equação 11 em conjunto com a tabela 1:

$$P = \frac{RT}{Vm - b} - \frac{\theta(T)}{(Vm + \sigma b)(Vm + \epsilon b)} \quad (11)$$

Para determinar as frações molares de cada composto em cada nó, é convertida a informação de concentração molar em fração molar. Como se é sabido a relação entre nitrogênio e oxigênio (respectivamente 79% e 21% do ar puro e seco) e o número de mols iniciais de ar dentro do tanque no momento inicial, pode-se utilizar a hipótese de ar estagnado e calcular a fração molar dos compostos em cada nó, como mostram as equações 117, 119, 120 e 121:

$$Nt_k = C_{i,k}Vn + Nar(0,79 + 0,21) \quad (117)$$

Onde,  $Nt_k$  representa o número total de mols no nó,  $Nar$  representa o número total de mols de ar em cada nó, onde, pela hipótese de ar estagnado, é igual para cada nó,

$C_{i,k}$  representa a concentração do composto  $i$  no nó  $k$  e  $Vn$  representa o volume de cada nó, dado pela seguinte equação:

$$Vn = \Delta z \left( \frac{D}{2} \right)^2 \pi \quad (118)$$

Portanto, podem-se calcular as frações molares:

$$x_{i,k} = \frac{C_{i,k}Vn}{Nt_k} \quad (119)$$

$$x_{O_2,k} = \frac{0,21Nar}{Nt_k} \quad (120)$$

$$x_{N_2,k} = \frac{0,79Nar}{Nt_k} \quad (121)$$

Pode-se também calcular a concentração total da mistura, segundo a equação 122:

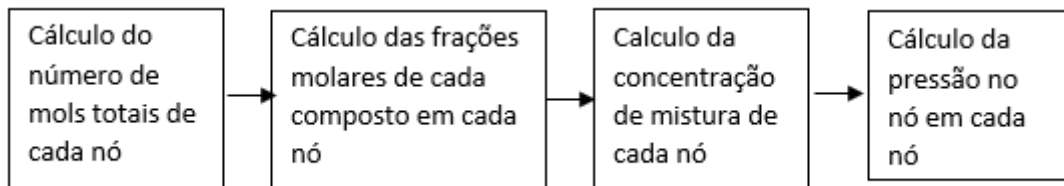
$$C_{mistura,k} = \frac{C_{i,k}Vn + Nar(0,79 + 0,21)}{Vn} \quad (122)$$

Onde o volume molar ( $mol/m^3$ ) é o inverso da concentração da mistura no nó (equação 123).

$$Vm = \frac{1}{C_{mistura,k}} \quad (123)$$

Ou seja, para a determinação da pressão é possível adotar o seguinte procedimento de cálculo pós integração numérica:

Figura 10 – Fluxograma do procedimento para determinar a pressão nos nós de um tanque discretizado



### 3.2.5. Acoplamento do cálculo da difusão com o tempo

O cálculo da difusividade, se analisada a equação 95, é dependente da pressão do sistema juntamente com a composição do mesmo. Como afirmado anteriormente, sabe-se que a pressão do sistema muda com o tempo, devido a difusão dos compostos com o tempo. Portanto, é necessário analisar se a difusividade sofrerá modificações consideráveis no decorrer do tempo. Foram calculadas as difusividades dos compostos a

serem estudados tanto na condição inicial (Ar puro e pressão de 101325 Pa) quanto na condição de equilíbrio fornecido pela modelagem termodinâmica.

Tabela 7 – Difusividade do etanol no ar para cada pressão no interior do tanque

Condição	Difusividade do etanol	Difusividade do n-pentano
Inicial	1,1038e-5 m <sup>2</sup> /s	4,0365e-5 m <sup>2</sup> /s
Equilíbrio	1,0017e-5 m <sup>2</sup> /s	2,1628e-5 m <sup>2</sup> /s

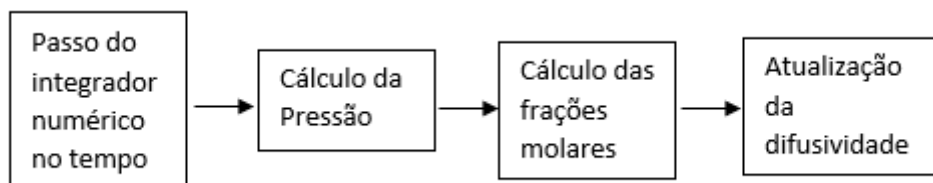
Portanto, é determinado que a difusividade inicial do etanol e do n-pentano excede a difusividade no estado de equilíbrio, respectivamente, em 10% e 86% e, portanto, a difusividade não pode ser considerada igual a inicial durante todo o processo difusivo.

Dois métodos foram utilizados para contabilizar essa variação:

a) Método de atualização da difusividade

A difusividade é atualizada após cada passo de tempo da integração numérica e se converge os valores de fração molar e difusividade juntos. Para esse método foi adotado o seguinte esquema de cálculo:

Figura 11 - Fluxograma do processo de determinação do número de termos adequados



b) Método de difusividade média

Com esse método, se calcula a difusividade de cada fluido em ar puro e seco e no ar saturado no estado de equilíbrio termodinâmico. A partir de ambos os valores, se calcula uma média simples, valor que é considerado constante por todo o sistema evoluindo com o tempo (Equação 124).

$$\frac{D_{inicial} + D_{equilíbrio}}{2} = D_{equilíbrio} \quad (124)$$

Com base nos valores de difusividade calculados, as difusividades utilizadas para cada componente foram as apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Difusividade do etanol no ar para cada pressão no interior do tanque

<b>Condição</b>	<b>Difusividade do etanol</b>	<b>Difusividade do n-pentano</b>
<b>Inicial</b>	1,1038e-5 m <sup>2</sup> /s	4,0365e-5 m <sup>2</sup> /s
<b>Equilíbrio</b>	1,0017e-5 m <sup>2</sup> /s	2,1628e-5 m <sup>2</sup> /s
<b>Média</b>	1,0528e-5 m <sup>2</sup> /s	3,0997e-05 m <sup>2</sup> /s

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. Resultados de avaliação dos modelos termodinâmicos**

Com base nos equacionamentos e dados discutidos anteriormente, é possível fazer uma avaliação comparativa entre os modelos aplicáveis para os sistemas das misturas: a) ar + etanol e b) ar + gasolina

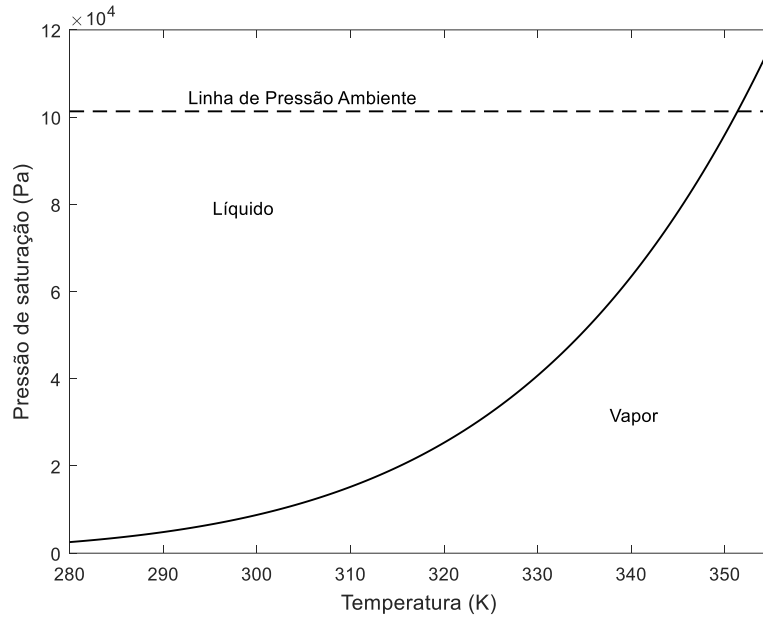
#### **4.1.1. Sistema ar + etanol**

Utilizando os dados de Antoine para o etanol é possível traçar o diagrama de pressão por temperatura juntamente com curva de pressão de saturação do Etanol puro (Figura 12). As curvas do diagrama PxV do gás a uma temperatura constante de 303 K são apresentadas na Figura 13, utilizando o modelo de Peng-Robinson e o modelo de gás ideal .

Como fica notório no gráfico, para a fase vapor do sistema, as linhas de ambos modelos se sobrepõem, o que significa que a descrição de ambos os modelos nestas condições e para estes componentes fornecem basicamente o mesmo resultado. CASTELLAN (2007) demonstra que gases a temperatura e pressões próximas da pressão ambiente tem comportamento muito próximo do ideal e que diferenças entre os modelos de gás real e de gás ideal ficam mais evidentes em pressões mais elevadas.

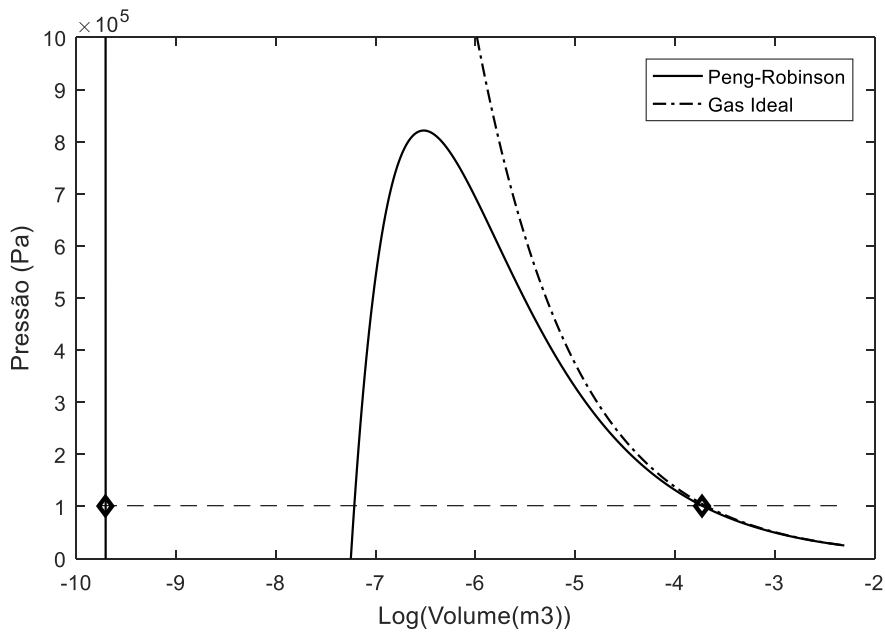
Figura 12 – Diagrama de fases para o etanol puro com a curva de pressão de saturação para o etanol puro calculada utilizando a correlação de Antoine





A equação de Antoine escolhida foi considerada uma boa aproximação pois é capaz de prever a temperatura de ebulição do etanol na pressão ambiente (101325 Pa), a qual, segundo ACREE, et al. é de 351,5 K.

Figura 13 – Diferença de comportamento de pressão (Pa) pelo logaritmo do volume molar ( $\log(\text{m}^3)$ ) da equação de Peng-Robinson e da equação da lei dos gases ideais para o sistema de ar (79% nitrogênio, 21% oxigênio) com etanol, a temperatura constante de 303 K. Os losangos delimitam o envelope de fases e a linha tracejada marca a pressão atmosférica de 101325 Pa



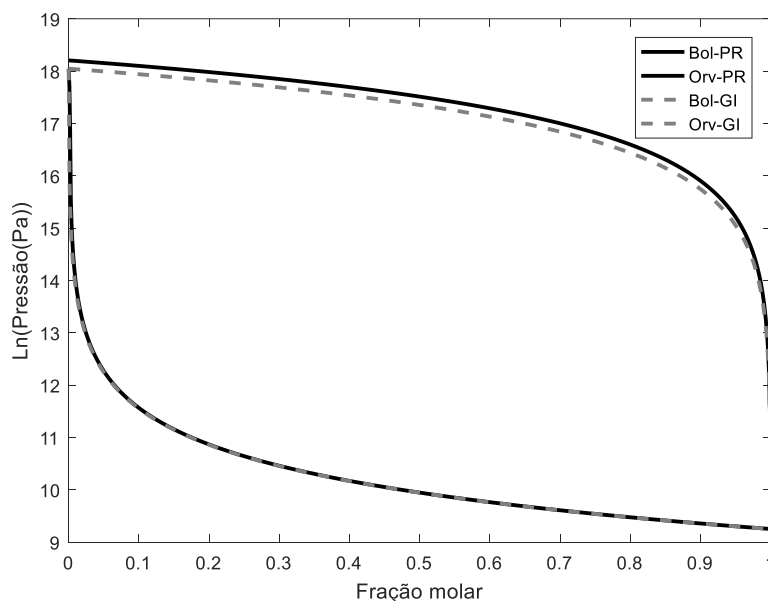
Também, pode ser calculado o desvio percentual entre os volumes dos compostos calculados pela equação de estado na raiz de gás saturado pela seguinte fórmula:

$$\frac{V_{Peng\ Robinson} - V_{Gas\ Ideal}}{V_{Peng\ Robinson}} 100\% = \frac{0,024012 - 0,024862}{0,024012} 100\% = -3,54\% \quad (125)$$

Ou seja, o volume de gás calculado usando o modelo de gás ideal excede o volume de gás calculado pelo modelo de Peng-Robinson em 3,54%, o que reforça que, para as condições de pressão e temperatura ambientes, há pouca divergência entre os modelos para a molécula de etanol.

Paralelamente, ao gerar os gráficos de pressão por composição do sistema (Figura 14), observa-se grande semelhança entre os resultados utilizando os modelos de Peng -Robinson e de gás ideal, tanto para a curva de pressão de bolha quanto para a de pressão de orvalho.

Figura 14 – Diagrama de Pressão por composição do etanol no sistema, a temperatura constante de 303 K. O sistema é composto por três compostos – etanol, nitrogênio e oxigênio. Todas as composições foram elaboradas mantendo a relação de composição do ar – 21% oxigênio e 79% nitrogênio. O diagrama apresenta as curvas de ponto de bolha (Bol) e orvalho (Orv) variando a composição de etanol. As curvas pretas se referem ao uso da equação de estado de Peng-Robinson (PR) considerando fugacidade do gás e fator de Poyinting e as curvas cinzas foram calculadas usando a equação de estado de gás ideal (GI).



O sistema com um tanque meio cheio de etanol e metade preenchido por ar seco (21% oxigênio e 79% nitrogênio) apresenta composição global de 99,7% de etanol, e o cálculo de flash para pressão atmosférica (101325 Pa) e temperatura ambiente (30°C) apresenta uma fração vaporizada de 0,129% com composição da fase gasosa de 10,37% de etanol e composição da fase líquida de 99,89% de etanol. Assim, de acordo com os resultados observados nas Figuras 13 e 14, pode-se considerar os que os modelos de Peng-Robinson e de gás ideal são equivalentes, nas condições consideradas neste estudo. Portanto, foi escolhida a equação de Peng-Robinson para o cálculo de equilíbrio, uma vez que sua maior complexidade abrange menores erros.

#### **4.1.2. Sistema ar + gasolina**

Como a gasolina consiste na mistura de diversos hidrocarbonetos, cuja composição varia para cada tipo de gasolina, foi escolhida uma molécula para representar a mistura de forma a aproximar o comportamento termodinâmico e difusivo com o do etanol. A molécula escolhida foi o n-pentano, por sua pressão de vapor ser próxima à da gasolina tipo A, sem adição de etanol.

Com base nas propriedades da molécula, é possível montar o diagrama pressão *versus* temperatura do composto puro (Figura 15). Segundo ACREE et al., a temperatura de ebulição do n-pentano na pressão ambiente (101325 Pa) é de 309 K. Portanto, os resultados da Figura 15, obtidos com a equação de Antoine escolhida condizem, com uma boa aproximação, com estes dados.

Para analisar as diferenças dos modelos de gás, curvas do diagrama pressão *versus* volume do gás a uma temperatura constante de 303 K foram obtidas utilizando tanto o modelo de Peng-Robinson e o modelo de gás ideal (Figura 16).

Como fica notório no gráfico, para a fase vapor do sistema, as linhas de ambos modelos se sobrepõem, o que significa que a descrição de ambos os modelos nestas condições e para estes componentes fornecem basicamente o mesmo resultado. Também neste caso, os resultados estão de acordo com CASTELLAN (2007), que demonstra que gases a temperatura e pressões próximas da pressão ambiente tem comportamento muito próximo do ideal e que diferenças entre os modelos de gás real e de gás ideal ficam mais evidentes em pressões mais elevadas.

Figura 15 – Diagrama de fases para n-pentano puro com a curva de pressão de saturação para calculada utilizando a correlação de Antoine

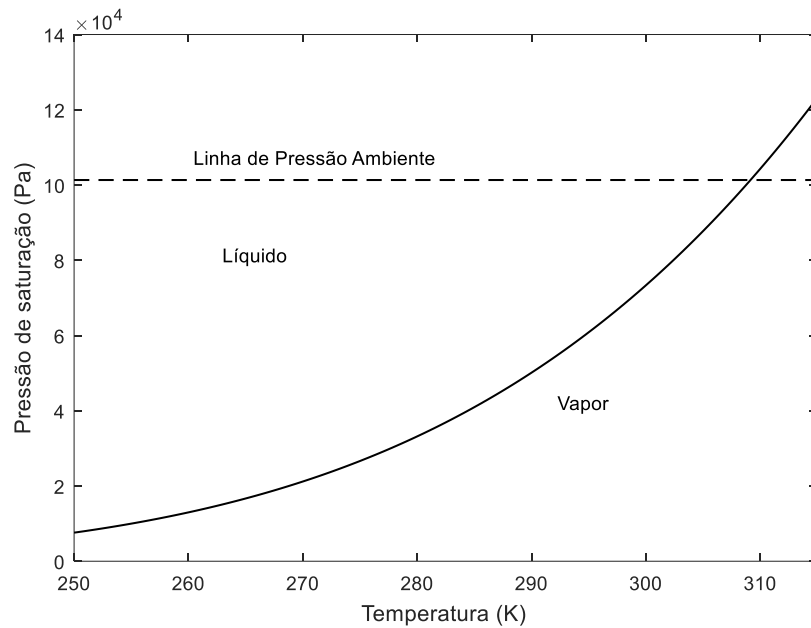
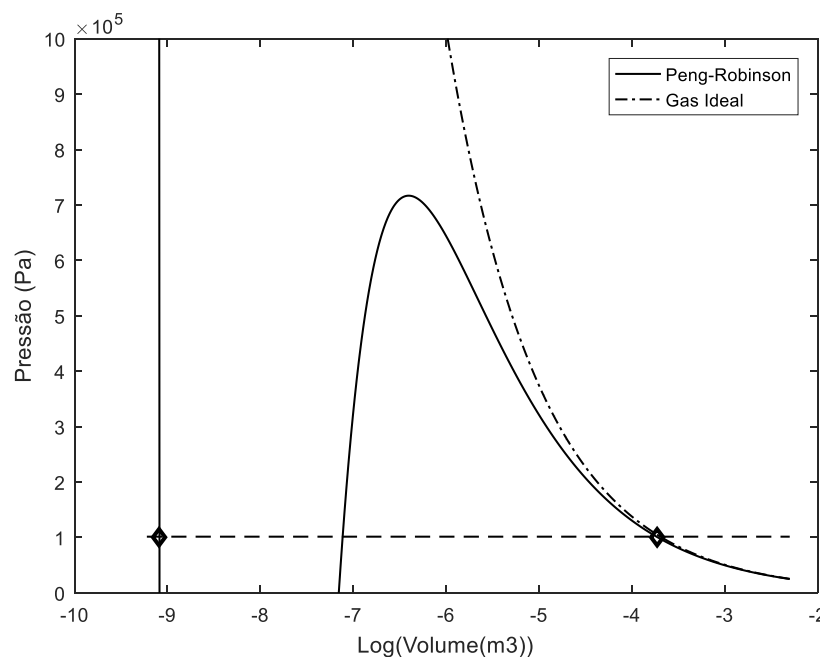


Figura 16 – Diferença de comportamento de pressão (Pa) pelo logaritmo do volume molar ( $\log(\text{m}^3)$ ) da equação de Peng-Robinson e da equação da lei dos gases ideais para o sistema ar (79% nitrogênio, 21% oxigênio) com n-pentano, a temperatura constante de 303 K. Os losangos delimitam o envelope de fases e a linha tracejada marca a pressão atmosférica (101325 Pa)



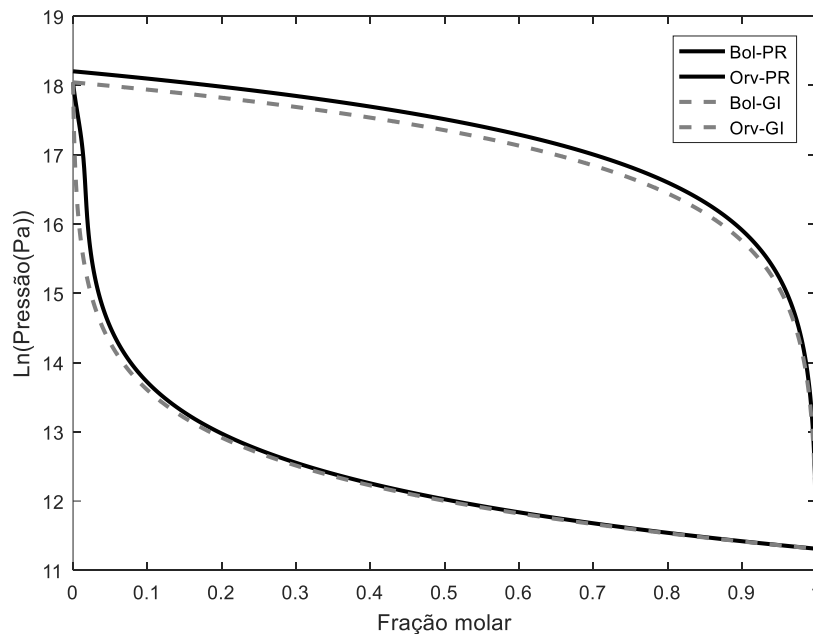
Também, pode ser calculado o desvio percentual entre os volumes dos compostos calculados pela equação de estado na raiz de gás saturado pela seguinte fórmula:

$$\frac{V_{Peng\ Robinson} - V_{Gas\ Ideal}}{V_{Peng\ Robinson}} 100\% = \frac{0,023845 - 0,024862}{0,023845} 100\% = -4,26\% \quad (126)$$

Ou seja, o volume de gás calculado usando o modelo de gás ideal excede o volume de gás calculado pelo modelo de Peng-Robinson em 4,26%, o que reforça que, para as condições de pressão e temperatura ambientes, há pouca divergência entre os modelos para esta molécula.

Paralelamente, ao gerar os gráficos de pressão por composição do sistema, observa-se grande semelhança entre as curvas de pressão de bolha e pressão de orvalho utilizando ambos modelos. Diferentemente do caso do etanol, observa-se uma diferença na curva de orvalho para baixas quantidades de n-pentano no ar.

Figura 17 – Diagrama de Pressão por composição do n-Pentano no sistema, a temperatura constante de 303 K. O sistema é composto por três compostos – n-pentano, nitrogênio e oxigênio. Todas as composições foram elaboradas mantendo a relação de composição do ar – 21% oxigênio e 79% nitrogênio. O diagrama apresenta as curvas de ponto de bolha e orvalho variando a composição de n-pentano. As curvas pretas se referem ao uso da equação de estado de Peng-Robinson considerando fugacidade do gás e fator de Poyinting e as curvas cinzas foram calculadas usando a equação de estado de gás ideal.



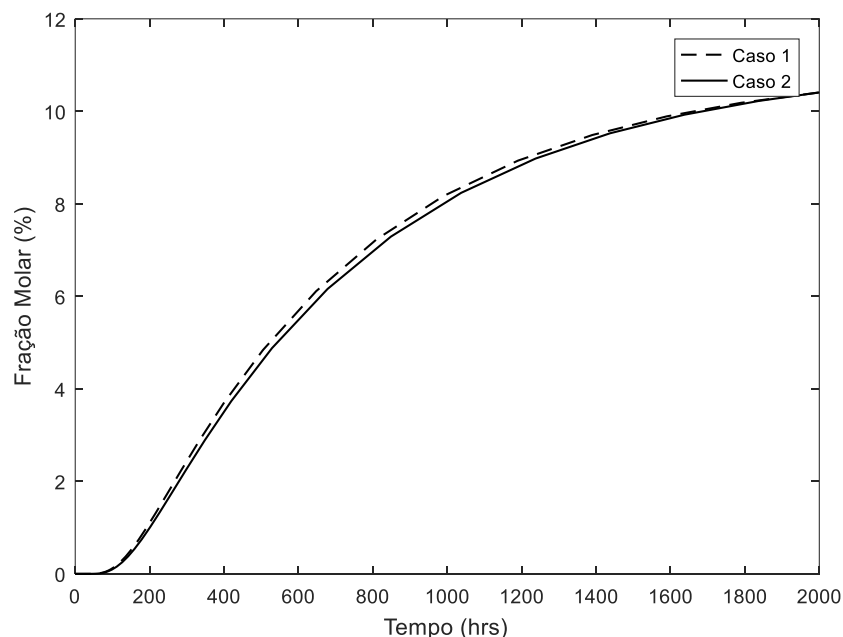
O sistema com um tanque meio cheio de n-pentano e metade preenchido por ar seco (21% oxigênio e 79% nitrogênio) apresenta composição global de 99,55% de n-pentano, e o cálculo de flash para pressão atmosférica (101325 Pa) e temperatura

ambiente (30°C) apresenta uma fração vaporizada de 2,25% com composição da fase gasosa de 81,20% de n-pentano e composição da fase líquida de 99,98% de n-pentano. Portanto, será utilizado o modelo de Peng-Robinson para as partes futuras de cálculo.

#### 4.1.3. Discretização Numérica – Modelo de Fick

Primeiramente, é importante avaliar se os métodos de atualização da difusividade (Caso 1) e de média da difusividade na difusão no ar contido em um tanque (Caso 2) geram grandes diferenças entre os resultados, visto que, para a linguagem de programação e método adotado, o método de atualização da difusividade é computacionalmente custoso. Portanto, foram realizados cálculos comparativos da evolução no tempo da fração molar de etanol no teto do tanque utilizando estes dois casos, cujos resultados encontram-se na Figura 18.

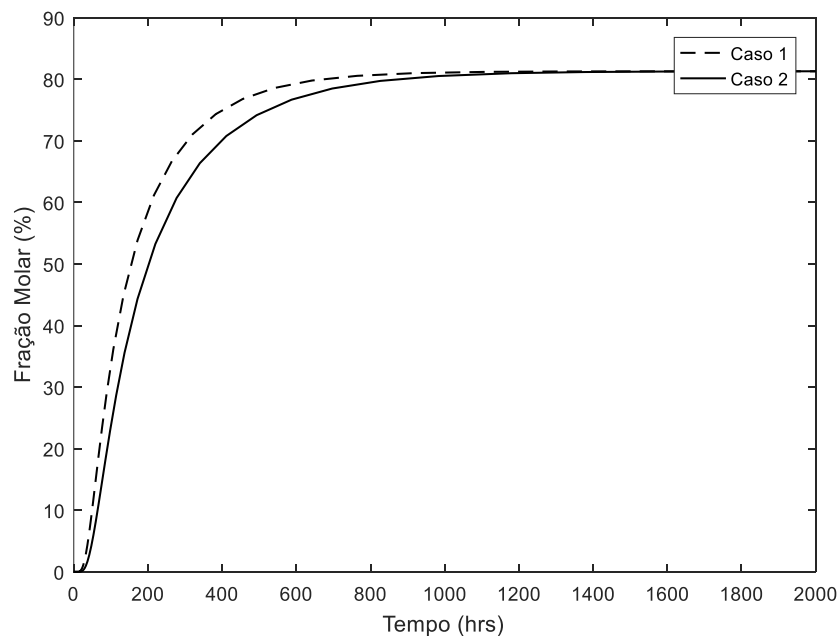
Figura 18 – Variação da fração molar de etanol no teto do tanque considerando: Caso 1 - difusividade atualizada conforme a difusão de etanol ocorre e Caso 2 – valor médio entre as difusividades inicial e de equilíbrio constante durante a difusão



Pela proximidade das linhas obtidas utilizando os diferentes métodos, fica nítido que os métodos fornecem resultados semelhantes nas condições apresentadas. Portanto, para o cálculo com o etanol, é possível utilizar o método da difusividade média, que é menos custoso computacionalmente.

Para o n-pentano, os resultados obtidos para a fração molar no teto do tanque utilizando os dois métodos de cálculo da difusividade podem ser comparados na Figura 19. Neste caso a diferença entre os métodos se torna mais clara devido a grande diferença entre a difusividade inicial e final do n-pentano no ar. Por essa grande diferença entre difusividade inicial e final, o método de atualização da difusividade chega mais rápido no equilíbrio nos momentos iniciais do que o método da difusividade média.

Figura 19 - Variação da fração molar de n-pentano no teto do tanque considerando: Caso 1 – difusividade atualizada conforme a difusão de n-pentano ocorre e Caso 2 – valor médio entre as difusividades inicial e de equilíbrio constante durante a difusão



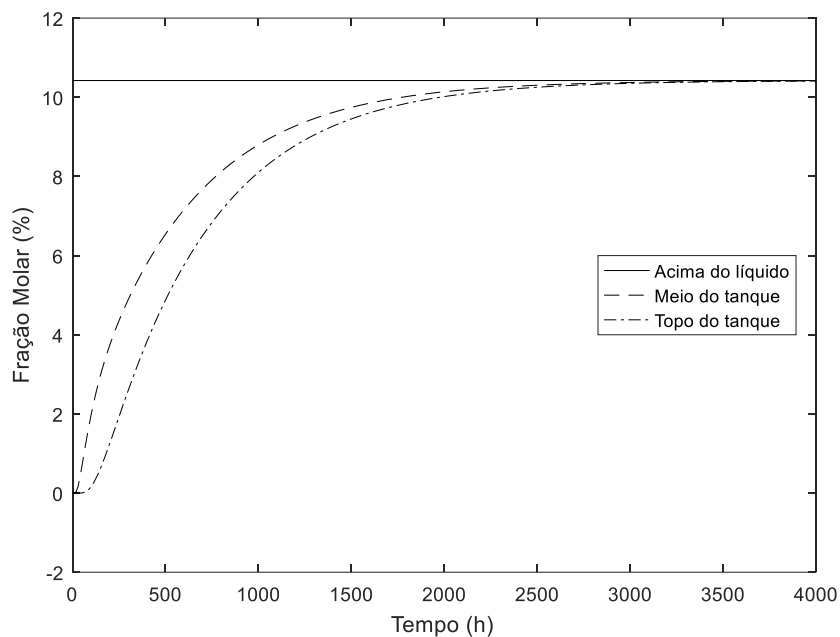
Comparando com o etanol, cuja diferença relativa entre as difusividades é de 10%, para o n-pentano a diferença é de 86%, justificando a maior diferença entre o comportamento das curvas do Caso 1 e Caso 2 para o n-pentano. Para o caso do n-pentano, foi-se utilizado também o método da difusividade média, pois as curvas, embora não tão próximas como o caso do etanol, são suficientemente próximas, o que torna o custo computacional do método da atualização da difusividade desnecessário.

#### 4.1.4. Solução analítica

Outro modelo possível para a solução do problema, alternativa á discretização, é por meio de uma solução analítica do problema de Stürm-Liouville, obtida por expansão da série de Fourier, conforme descrito na metodologia. Para o sistema ar + etanol, é possível aplicar a equação em todos os pontos da altura do tanque, para valores de tempo

entre 0 (início da difusão) e 4.000 hrs (valor arbitrário, alto suficiente para que o equilíbrio dentro do tanque seja alcançado). Também, é adotada a média das difusividades iniciais e de equilíbrio do composto. Nas Figuras 20 e 21, podem ser observados os perfis de concentração e a fração molar de etanol em função do tempo em diferentes posições do tanque.

Figura 20 Resultados obtidos com a solução analítica do problema de Sturm-Liouville para o etanol, representando a fração molar nos pontos de superfície do líquido, meio do tanque e topo do tanque em função do tempo



Comparando, na Figura 21, o resultado analítico com o resultado do método numérico de discretização, especialmente com a Figura 18, pode-se dizer que são resultados bem próximos e que são praticamente equivalentes. Isto condiz com a teoria, já que uma resposta determinada a partir de um método numérico com baixa tolerância e alta precisão deve tender a resposta analítica exata. Para o sistema ar + n-pentano, foi utilizado o mesmo procedimento adotado para o etanol, alterando o tempo total para 2.000 horas, devido à maior difusividade em relação ao etanol. Os resultados obtidos estão na Figura 22.



Figura 21 – Resultados comparativos da difusão logo abaixo do teto do tanque para o caso do etanol entre o modelo de discretização com 100 nós e o modelo analítico com 1000 termos

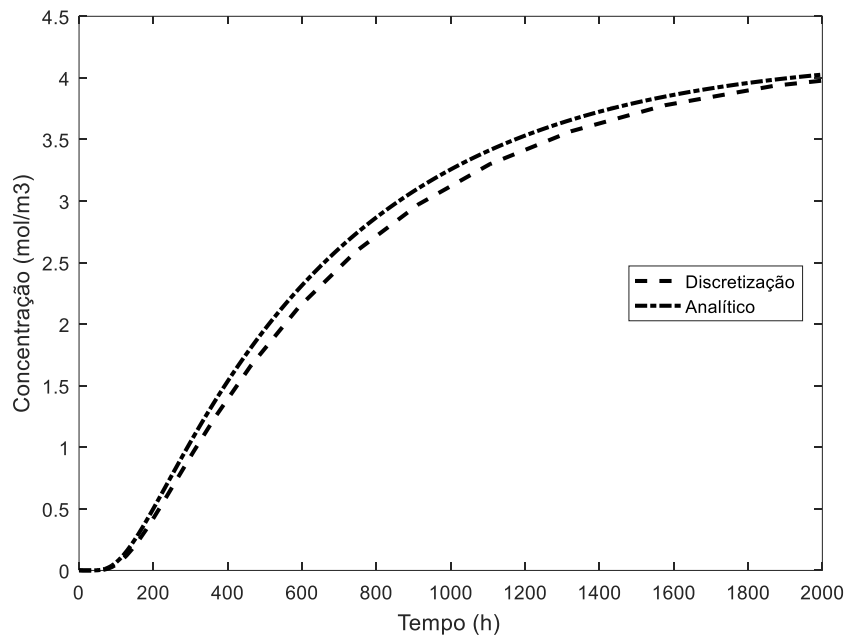
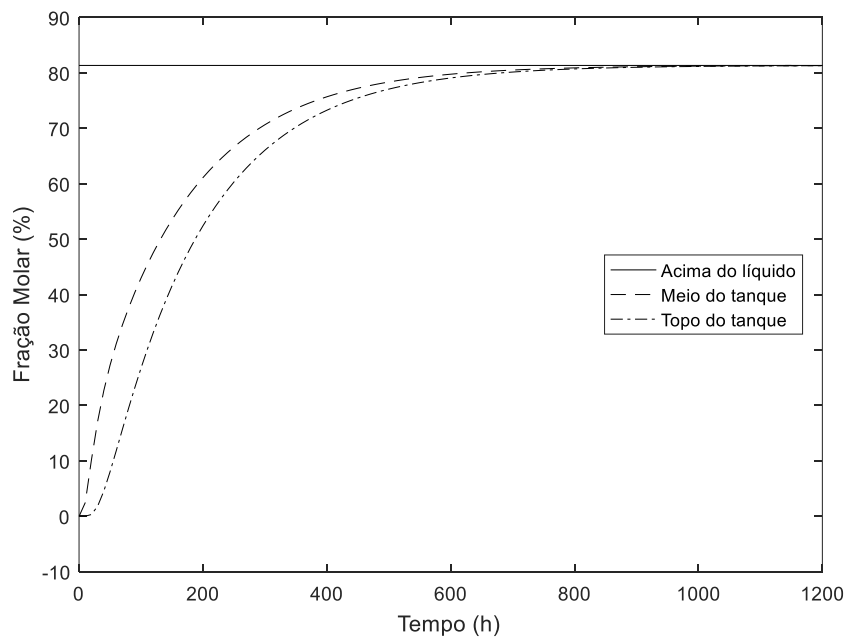


Figura 22 – Gráficos gerados aplicando-se a solução analítica do problema de Sturm-Liouville para o n-pentano, representando a fração molar nos pontos de superfície do líquido, meio do tanque e topo do tanque em função do tempo

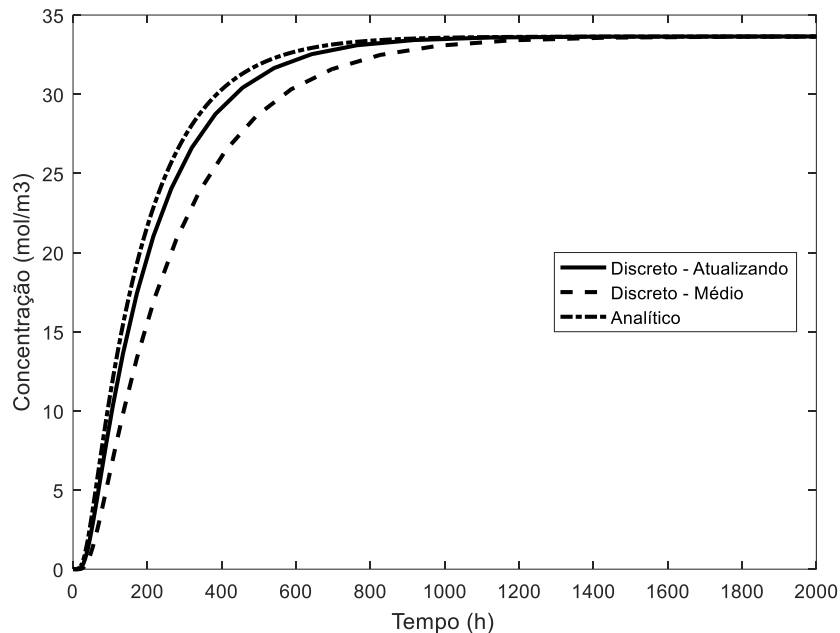


Comparando com os resultados obtidos com o método numérico de discretização na Figura 23, pode-se dizer que são resultados bem próximos e que são praticamente equivalentes, em especial com método de atualização da difusividade. Isto condiz com a

teoria, já que uma resposta determinada a partir de um método numérico com baixa tolerância e alta precisão deve tender a resposta analítica exata, e como o método de atualização da difusividade tem menos simplificações que o método de difusividade média, este fica mais próximo do método analítico.

A comparação entre os resultados obtidos com o método analítico e o método numérico para o sistema ar + n-pentano (Figura 23).

Figura 23 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do n-pentano, utilizando o modelo de discretização com 100 nós e o modelo analítico com 1000 termos

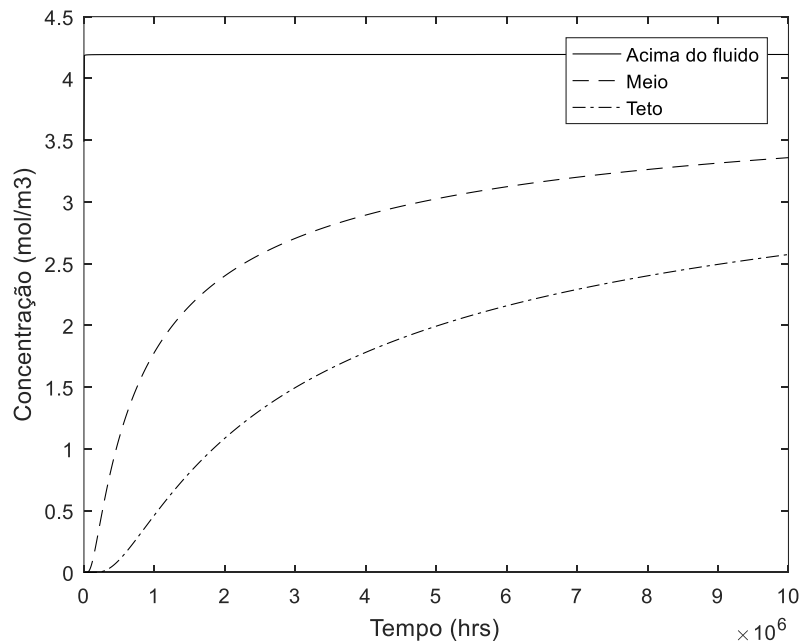


#### 4.1.5. Modelo de Sólido Semi-Infinito

Outro modelo existente, mais simples que os anteriores, é o modelo de sólido semi-infinito. Devido a maior simplicidade deste, é de interesse determinar se pode ser aplicável para o caso analisado, devido seu baixo custo computacional para ser aplicado.

Aplicando o modelo de sólido semi-infinito para um tanque de dimensões de 20 m de diâmetro, 15 m de altura (50% cheio), tem-se o resultado da Figura 24 para o fluido constituído de etanol anidro:

Figura 24 – Diagrama de evolução com o tempo da concentração de etanol em três partes do tanque: Logo acima do líquido, no meio da altura de fase gasosa do tanque e logo abaixo do teto do tanque utilizando o modelo de sólido semi-infinito, se utilizando do valor de difusão de etanol em ar puro ( $1,1038 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ) e da concentração de equilíbrio de etanol como concentração da superfície ( $4,1939 \text{ mol/m}^3$ )



Comparando-se esse resultado para etanol a ambos outros modelos (Figura 25), pode-se observar que o modelo de sólido semi-infinito se mostra razoavelmente acurado para tempos baixos (próximos a zero), mas que para tempos mais elevados apresenta crescente divergência de resultado.

Os resultados análogos para o sistema ar + n-pentano estão na Figura 26. Comparando-se esse resultado com os resultados dos outros modelos (Figura 27), pode-se observar que, também para este sistema, o modelo de sólido semi-infinito se mostra razoavelmente acurado para baixos (próximos a zero), mas que para tempos mais elevados apresenta crescente divergência de resultado.

Figura 25 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do etanol, utilizando o modelo de discretização com 100 nós, o modelo de sólido semi-infinito e o modelo analítico com 1000 termos

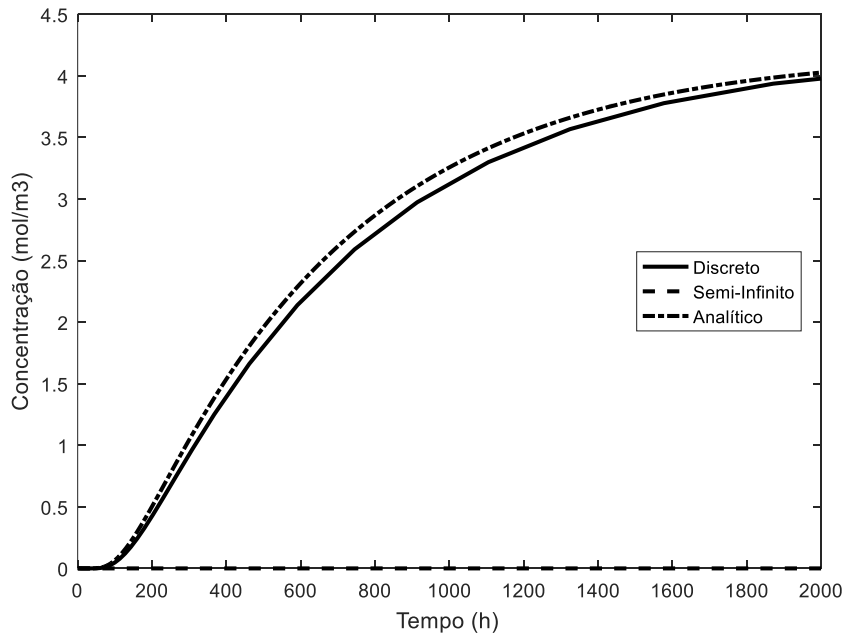


Figura 26 – Diagrama de evolução com o tempo da concentração de n-pentano em três partes do tanque: logo acima do líquido, no meio da altura de fase gasosa do tanque e logo abaixo do teto do tanque, utilizando o modelo de sólido semi-infinito e o valor de coeficiente de difusão de n-pentano em ar puro ( $4,0365 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ) e da concentração de equilíbrio de n-pentano como concentração da superfície ( $33,64 \text{ mol/m}^3$ )

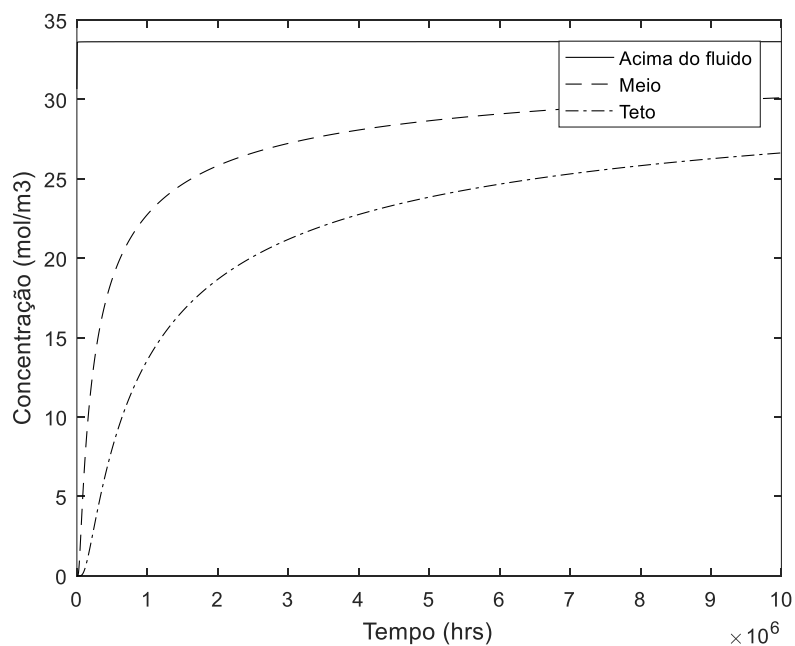
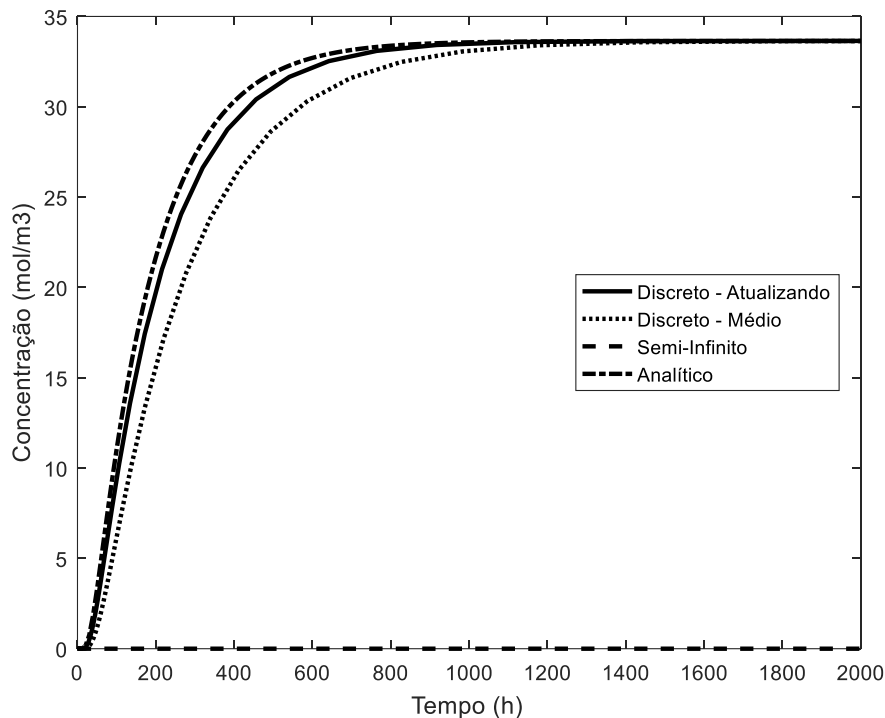


Figura 27 – Gráfico comparativo entre a curva obtida para o caso do n-pentano, utilizando o modelo de discretização com 100 nós, o modelo de sólido semi-infinito e o modelo analítico com 1000 termos

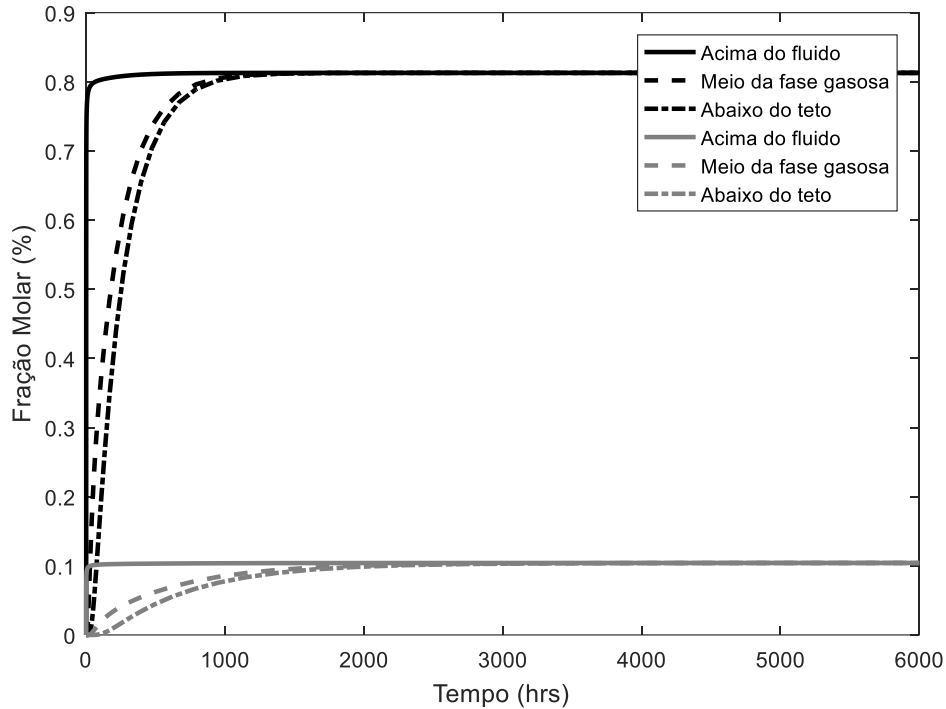


Estes resultados estão de acordo com INCROPERA et al., 2007, que demonstrou que o modelo de sólido semi-infinito é uma boa aproximação em tempos iniciais de transferência de uma propriedade, mas com maiores intervalos de tempo, se distancia da realidade. Como as análises que serão feitas não se concentram exclusivamente nos momentos iniciais da difusão, o modelo do sólido semi-infinito se mostra pouco adequado para tal aplicação.

#### 4.2. Resultados de performance: Tanque com selo flutuante

Como foi discutido anteriormente, pode-se utilizar o modelo de discretização com difusividade média com uma boa aproximação para os casos do etanol e n-pentano. Portanto, uma vez determinados os modelos termodinâmicos e de transferência de massa apropriados, é possível realizar uma análise de funcionamento de um tanque com selo flutuante com relação a um tanque sem selo. A Figura 28 mostra a evolução temporal da fração molar dos componentes em diferentes posições de um tanque sem selo flutuante, sendo tais curvas calculadas com o modelo de discretização de Fick.

Figura 28 - Evolução temporal da fração molar dos componentes para o caso do etanol (em cinza) e do n-pentano (em preto) para três partes em um tanque sem selo



Para que as curvas para um tanque com selo sejam calculadas, é preciso contabilizar a área exposta do selo flutuante. Como discutido anteriormente, o selo flutuante pode ter diversos tamanhos de áreas expostas devido as colunas de sustentação do tanque. Portanto, foram analisados selos capazes de cobrir 90%, 95% e 99% do total da área de líquido contido no tanque.

#### 4.2.1. Selo com 90% de cobertura da interface líquida

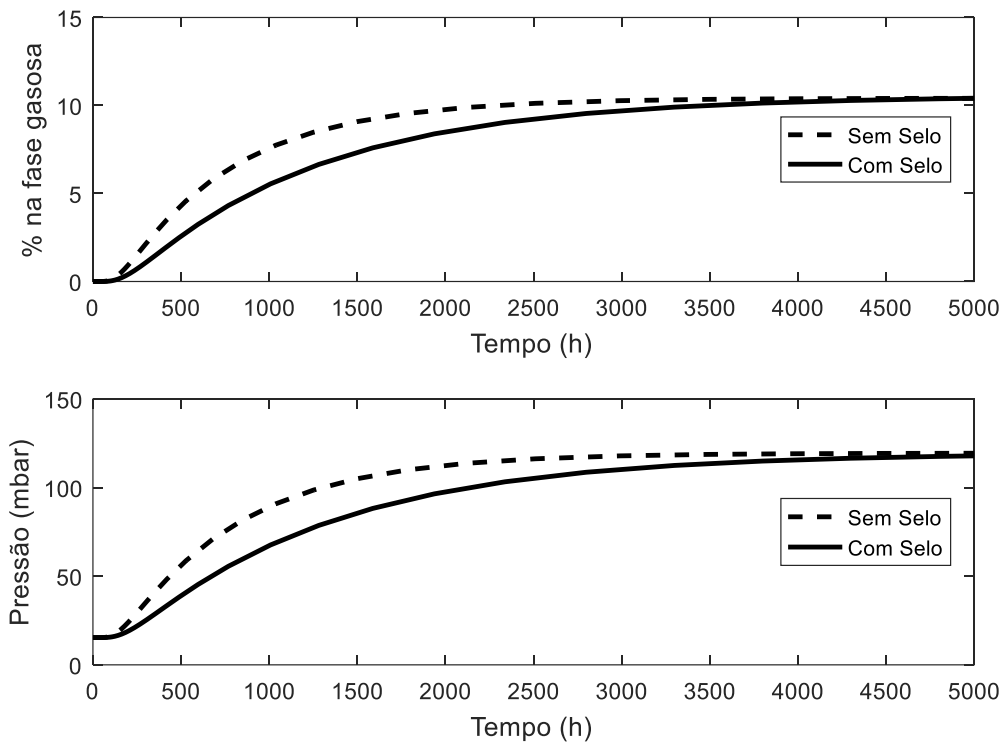
Com um selo capaz de cobrir 90% da área da interface líquida o fator F tem o seguinte valor:

$$F = \frac{A_{\text{Exposta do Selo}}}{A_{\text{Transversal do Tanque}}} = 0,1 \quad (127)$$

Portanto, é possível, se utilizando deste fator, gerar as curvas de variação da pressão e da fração molar no tanque. Portanto, para o uso etanol, se obtém a figura 29, que em seu primeiro gráfico denota a variação da fração molar do fluido evaporando e

seu segundo gráfico mostra a variação da pressão com o tempo, ambos logo abaixo do teto do tanque. Também é possível gerar a figura 30, que mostra a variação da fração molar em três posições: logo acima do fluido, logo abaixo do teto do tanque e em uma posição média entre ambos:

Figura 29 – Gráficos comparativos entre as curvas obtida para o caso do etanol logo abaixo do teto do tanque. O primeiro gráfico compara a a evolução da concentração de etanol na fase gasosa em (porcentagem) e o segundo gráfico representa a pressurização dentro do tanque conforme a evaporação do fluido acontece



Também é possível se obter o resultado para o n-pentano com as figuras 31, que que em seu primeiro gráfico denota a variação da fração molar do fluido evaporando e seu segundo gráfico mostra a variação da pressão com o tempo, ambos logo abaixo do teto do tanque. Também é possível gerar a figura 32, que mostra a variação da fração molar em três posições: logo acima do fluido, logo abaixo do teto do tanque e em uma posição média entre ambos:

Figura 30 – Gráfico comparativo entre as curvas de transferência de massa de etanol por tempo. Na figura, as curvas pretas representam o tanque sem selo e as curvas cinzas representam o tanque com selo para três partes do tanque. A curva contínua representa a posição logo acima do fluido; a curva pontilhada e tracejada representa a posição logo abaixo do teto e a linha puramente tracejada representa uma posição média entre o teto e a interface líquida

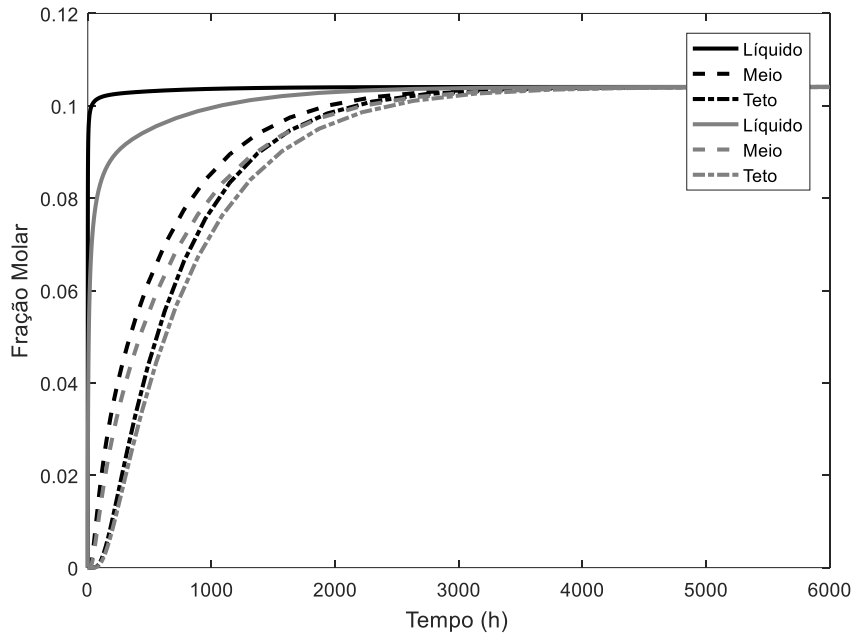


Figura 31 – Gráficos comparativos entre as curvas obtida para o caso do n-pentano logo abaixo do teto do tanque. O primeiro gráfico compara a a evolução da concentração de etanol na fase gasosa em (porcentagem) e o segundo gráfico representa a pressurização dentro do tanque conforme a evaporação do fluido acontece

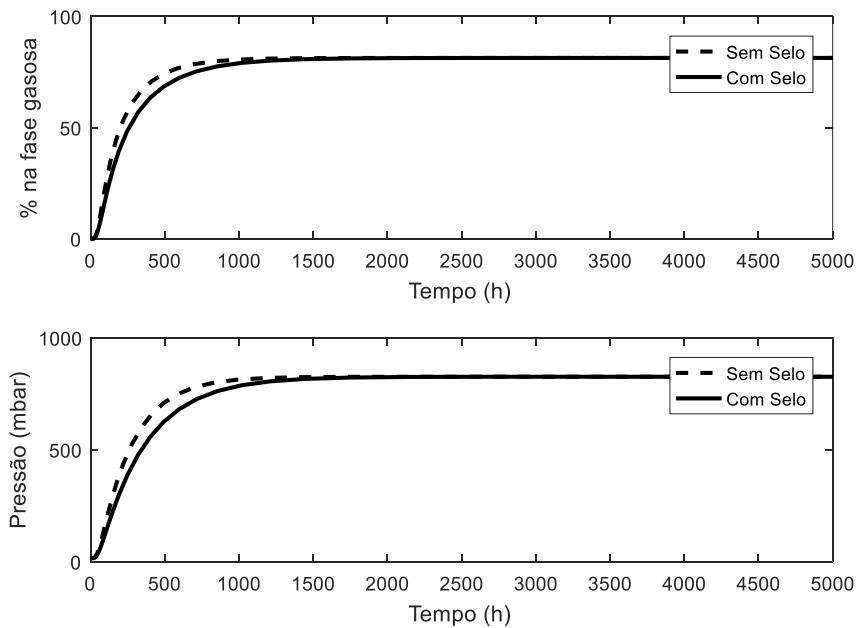
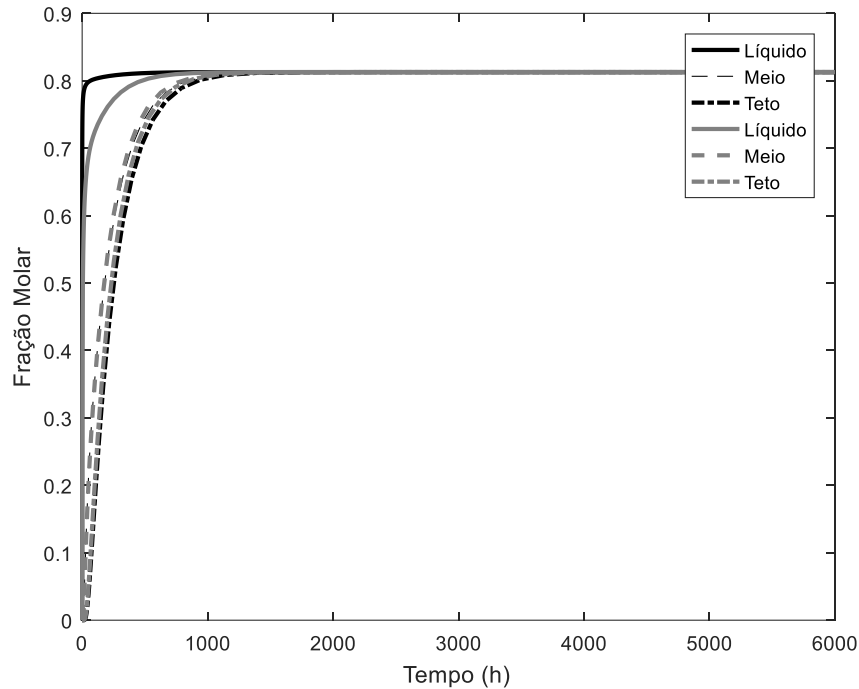




Figura 32 – Gráfico comparativo entre as curvas de transferência de massa de n-pentano por tempo. Na figura, as curvas pretas representam o tanque sem selo e as curvas cinzas representam o tanque com selo para três partes do tanque. A curva contínua representa a posição logo acima do fluido; a curva pontilhada e tracejada representa a posição logo abaixo do teto e a linha puramente tracejada representa uma posição média entre o teto e a interface líquida



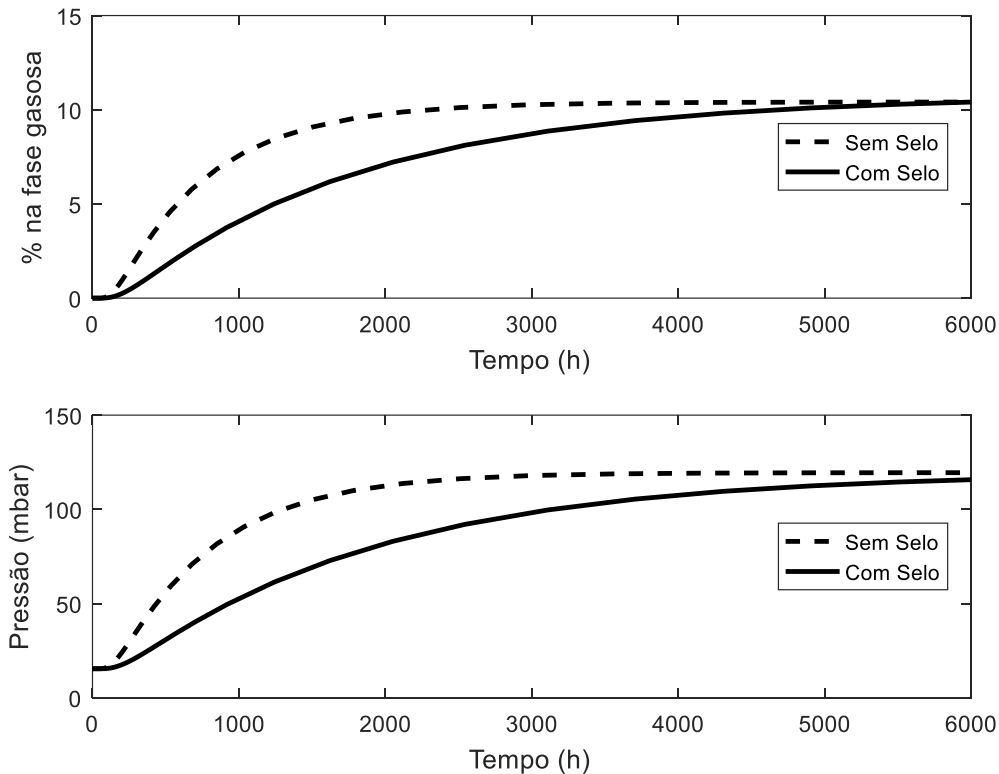
#### 4.2.2. Selo com 95% de cobertura da interface líquida

Com um selo capaz de cobrir 95% da área da interface líquida o fator F tem o seguinte valor:

$$F = \frac{A_{Exposta\ do\ Selo}}{A_{Transversal\ do\ Tanque}} = 0,05 \quad (128)$$

Portanto, é possível, se utilizando deste fator, gerar as curvas de variação da pressão e da fração molar no tanque. Portanto, para o uso etanol, se obtém a Figura 33, que em seu primeiro gráfico denota a variação da fração molar do fluido evaporando e seu segundo gráfico mostra a variação da pressão com o tempo, ambos logo abaixo do teto do tanque. Também é possível gerar a Figura 34, que mostra a variação da fração molar em três posições: logo acima do fluido, logo abaixo do teto do tanque e em uma posição média entre ambos.

Figura 33 – Gráficos comparativos entre as curvas obtida para o caso do etanol logo abaixo do teto do tanque. O primeiro gráfico compara a a evolução da concentração de etanol na fase gasosa em (porcentagem) e o segundo gráfico representa a pressurização dentro do tanque conforme a evaporação do fluido acontece



Também é possível se obter o resultado para o n-pentano com as figuras 35, que que em seu primeiro gráfico denota a variação da fração molar do fluido evaporando e seu segundo gráfico mostra a variação da pressão com o tempo, ambos logo abaixo do teto do tanque. Também é possível gerar a Figura 36, que mostra a variação da fração molar em três posições: logo acima do fluido, logo abaixo do teto do tanque e em uma posição média entre ambos.

Figura 34 – Gráfico comparativo entre as curvas de transferência de massa de etanol por tempo. Na figura, as curvas pretas representam o tanque sem selo e as curvas cinzas representam o tanque com selo para três partes do tanque. A curva contínua representa a posição logo acima do fluido; a curva pontilhada e tracejada representa a posição logo abaixo do teto e a linha puramente tracejada representa uma posição média entre o teto e a interface líquida

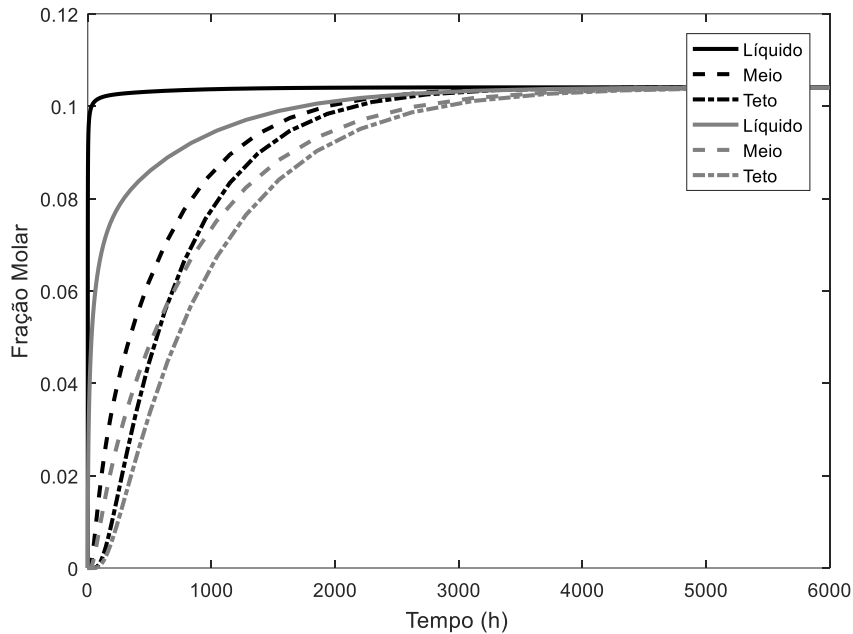


Figura 35 – Gráficos comparativos entre as curvas obtida para o caso do n-pentano logo abaixo do teto do tanque. O primeiro gráfico compara a evolução da concentração de etanol na fase gasosa em (porcentagem) e o segundo gráfico representa a pressurização dentro do tanque conforme a evaporação do fluido acontece

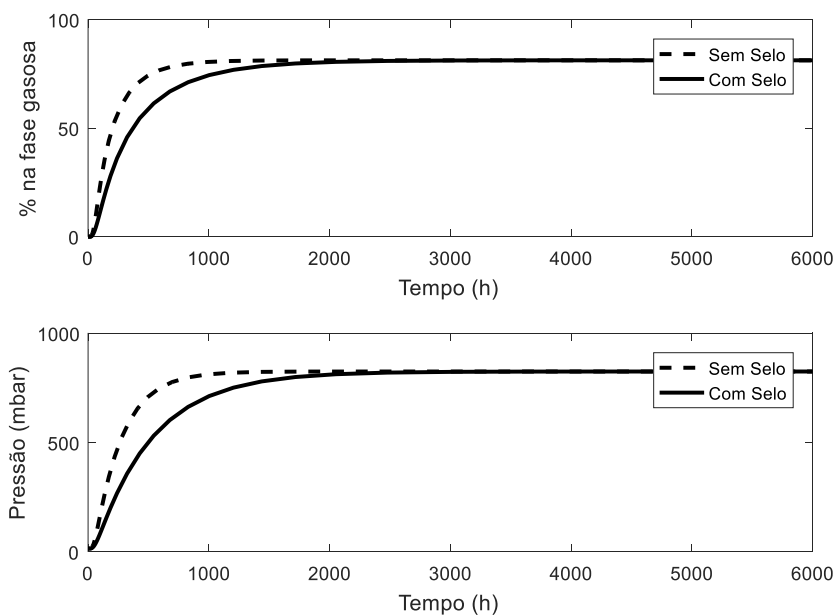
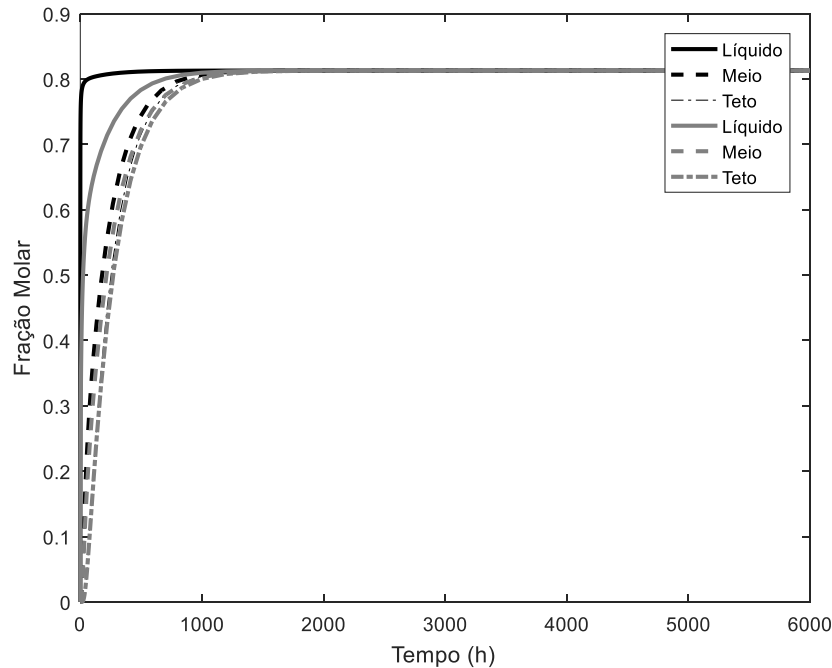


Figura 36 – Gráfico comparativo entre as curvas de transferência de massa de n-pentano por tempo. Na figura, as curvas pretas representam o tanque sem selo e as curvas cinzas representam o tanque com selo para três partes do tanque. A curva contínua representa a posição logo acima do fluido; a curva pontilhada e tracejada representa a posição logo abaixo do teto e a linha puramente tracejada representa uma posição média entre o teto e a interface líquida



Como fica visível nas curvas, o tanque com um selo de vedação de 95% influencia mais na evaporação de fluido do que o caso de 90% de vedação especialmente para o etanol e promove diferença considerável com relação ao tanque sem selo, tanto para o n-pentano quanto para o etanol.

#### 4.2.3. Selo com 99% de cobertura da interface líquida

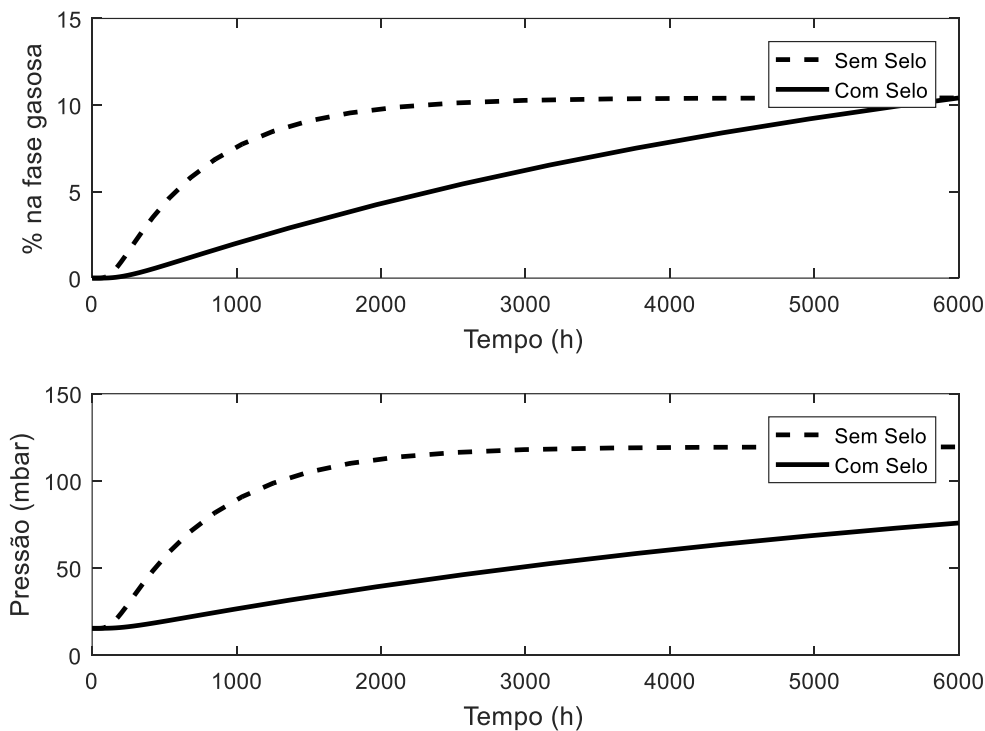
Com um selo capaz de cobrir 99% da área da interface líquida o fator F tem o seguinte valor:

$$F = \frac{A_{Exposta\ do\ Selo}}{A_{Transversal\ do\ Tanque}} = 0,01 \quad (129)$$

Portanto, é possível, se utilizando deste fator, gerar as curvas de variação da pressão e da fração molar no tanque. Portanto, para o uso etanol, se obtém a Figura 37, que em seu primeiro gráfico denota a variação da fração molar do fluido evaporando e

seu segundo gráfico mostra a variação da pressão com o tempo, ambos logo abaixo do teto do tanque. Também é possível gerar a Figura 38, que mostra a variação da fração molar em três posições: logo acima do fluido, logo abaixo do teto do tanque e em uma posição média entre ambos.

Figura 37 – Gráficos comparativos entre as curvas obtida para o caso do etanol logo abaixo do teto do tanque. O primeiro gráfico compara a evolução da concentração de etanol na fase gasosa em (porcentagem) e o segundo gráfico representa a pressurização dentro do tanque conforme a evaporação do fluido acontece



Também é possível se obter o resultado para o n-pentano com as figuras 39, que que em seu primeiro gráfico denota a variação da fração molar do fluido evaporando e seu segundo gráfico mostra a variação da pressão com o tempo, ambos logo abaixo do teto do tanque. Também é possível gerar a figura 40, que mostra a variação da fração molar em três posições: logo acima do fluido, logo abaixo do teto do tanque e em uma posição média entre ambos.

Figura 38 – Gráfico comparativo entre as curvas de transferência de massa de etanol por tempo. Na figura, as curvas pretas representam o tanque sem selo e as curvas cinzas representam o tanque com selo para três partes do tanque. A curva contínua representa a posição logo acima do fluido; a curva pontilhada e tracejada representa a posição logo abaixo do teto e a linha puramente tracejada representa uma posição média entre o teto e a interface líquida

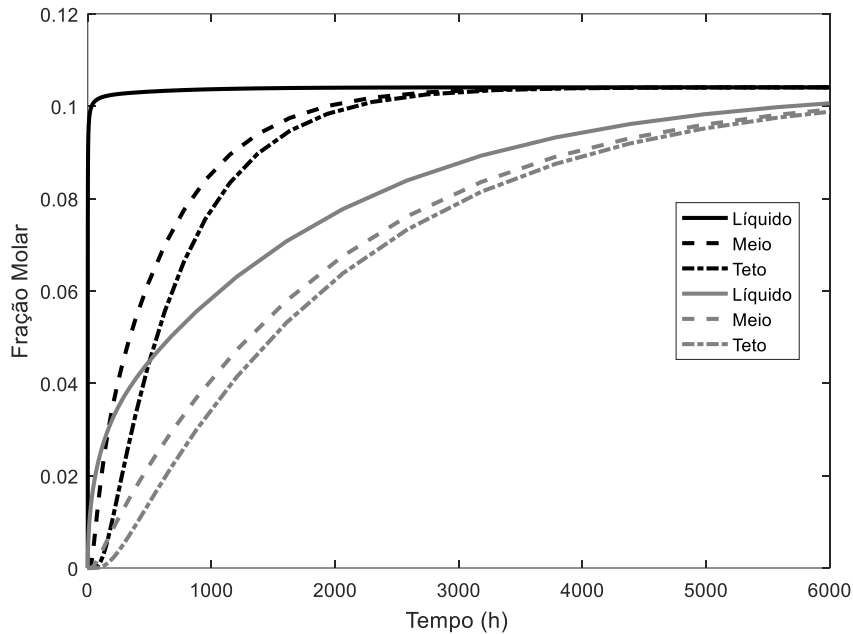


Figura 39 – Gráficos comparativos entre as curvas obtida para o caso do n-pentano logo abaixo do teto do tanque. O primeiro gráfico compara a evolução da concentração de etanol na fase gasosa em (porcentagem) e o segundo gráfico representa a pressurização dentro do tanque conforme a evaporação do fluido acontece

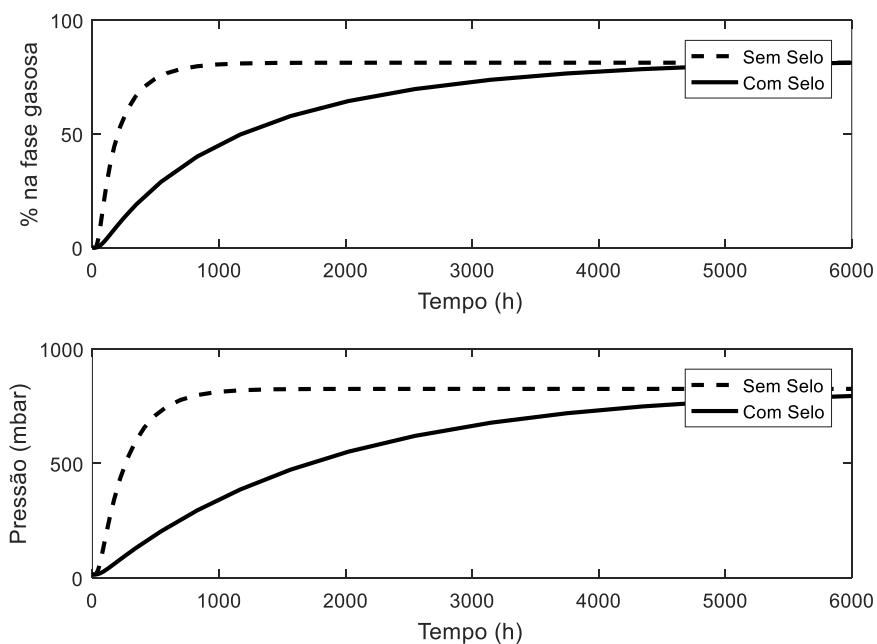
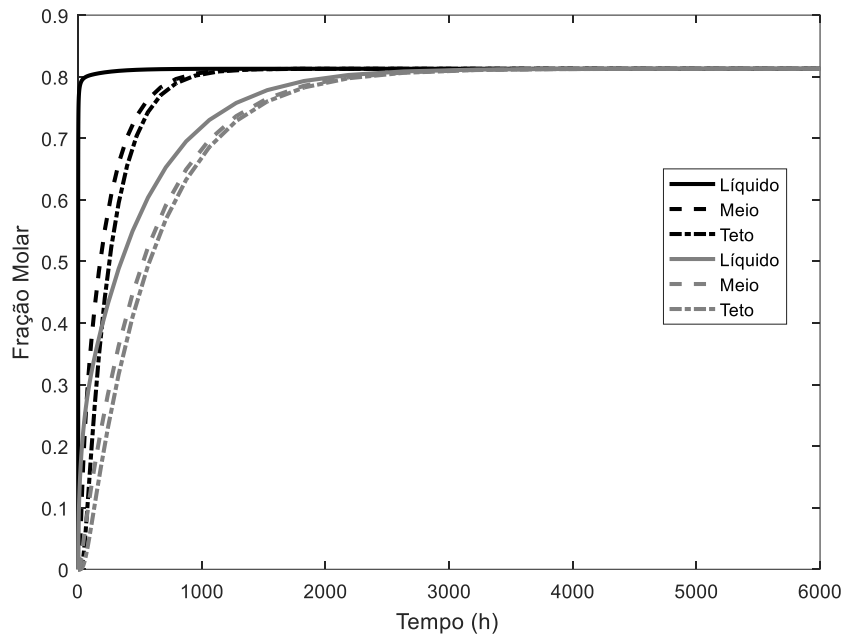


Figura 40 – Gráfico comparativo entre as curvas de transferência de massa de n-pentano por tempo. Na figura, as curvas pretas representam o tanque sem selo e as curvas cinzas representam o tanque com selo para três partes do tanque. A curva contínua representa a posição logo acima do fluido; a curva pontilhada e tracejada representa a posição logo abaixo do teto e a linha puramente tracejada representa uma posição média entre o teto e a interface líquida



Com um selo capaz de cobrir 99% da área da interface líquida fica evidente a ação do selo flutuante na difusão do composto pelo ar para ambos os compostos, alterando significativamente o perfil difusional dos compostos pelo ar.

Para uma análise mais detalhada dos perfis para cada caso, levando-se em consideração as operatividades das janelas de inspeção, foram obtidos resultados para os seguintes casos: a) as janelas cumprem exatamente seu papel segundo a norma API 650 e b) as janelas não cumprem perfeitamente seu papel segundo a norma API 650.

Primeiramente analisando o caso de que as janelas cumpram o seu papel de que ventilem a fase gasosa do tanque totalmente uma vez a cada 12 minutos. Neste caso, pode-se considerar a taxa de evaporação como constante e máxima, dado que 12 minutos é um tempo muito baixo para o fenômeno difusivo e, portanto, o tanque com selo esteja sempre o mais longe possível do equilíbrio, ou seja, maior taxa de evaporação, pois o ar estaria sempre limpo de fluido.

Portanto a equação discretizada de transferência de massa para esse caso fica:

$$Na = Dab F \frac{(Ceq - 0)}{2\Delta z} \quad (128)$$

Onde é possível uma intercambiação da concentração para fração molar, uma vez que se é sabido que o ar é estagnado e o volume de cada nó discretizado.

Portanto, se analisando a taxa de evaporação para cada caso, é possível montar a seguinte tabela:

Tabela 9 – Tabela comparativa entre as emissões brutas de cada caso

	<b>Sem selo</b>	<b>90%</b>	<b>95%</b>	<b>99%</b>
<b>Etanol</b>	36.792 Kg	3.679,2 Kg	1.839,6 Kg	367,92 Kg
<b>n-Pentano</b>	123.897,60 Kg	12.389,76 Kg	6.194,9 Kg	1.238,97 Kg

Ou seja, é possível observar que o selo elimina a emissão proporcionalmente a sua área exposta. Quanto mais próxima sua área exposta de zero, mais tende a zero sua emissão.

Para o segundo caso, analisa-se o tempo necessário para se atingir o limite inferior de explosividade, ou seja, o tempo necessário para formar uma atmosfera explosiva. Também pode-se calcular o tempo necessário para atingir o limite superior de explosividade, ou seja, o tempo necessário para que a mistura de fluido vaporizado com o ar fique rica o suficiente para que não seja inflamável.

Para tal análise, dispõe-se dos limites de explosividade dos compostos etanol e n-pentano, como segue a Tabela 10.

Tabela 10 – Limites de explosividade do etanol e do n-pentano (% v/v) segundo CROWL et al. (2011) e FISPQ USP

<b>Compostos</b>	<b>Limite Inferior</b>	<b>Limite Superior</b>	<b>Referência</b>
<b>Etanol</b>	4,3	19,0	CROWL et al. (2011)
<b>n-Pentano</b>	1,4	7,8	FISPQ USP

Como comprovado nas Figuras 14 e 17, existe, nas condições apresentadas, uma equivalência entre os modelos de gás ideal e Peng-Robinson. Portanto, é possível analisar, segundo as Figuras 30, 32, 34, 36, 38, 40 e 42, o tempo necessário para o nó logo acima do fluido atingir o limite inferior de explosividade, pois, devido a sua proximidade com o fluido, será o primeiro ponto que formará atmosfera explosiva. Também possível estimar o tempo necessário para o nó logo abaixo do teto do tanque atingir o limite



superior de explosividade, pois, devido a sua distância do fluido, será o último ponto que ficará rico o suficiente para formar uma atmosfera explosiva. Os resultados da análise estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Tabela comparativa com os tempos para atingir os limites superior e inferior de explosividade para cada caso em horas

		<b>Sem Selo</b>	<b>90%</b>	<b>95%</b>	<b>99%</b>
<b>Etanol</b>	Limite Superior	-	-	-	-
	Limite Inferior	0,072	2,646	9,326	223,9
	Tempo Total	-	-	-	-
<b>n-Pentano</b>	Limite Superior	57,64	63,1	67,49	107,1
	Limite Inferior	0,0008	0,0008	0,017	0,1628
	Tempo Total	57,6392	63,0992	67,473	106,94

Como fica evidente, a presença do selo flutuante para o caso do n-pentano aumenta o tempo no qual o tanque fica dentro de uma atmosfera explosiva. O etanol nas condições de temperatura e pressão ambientes, chega a apenas cerca de 10% de fração molar, muito abaixo dos 19% do limite superior de explosividade, ou seja, permanecendo dentro do limite de explosividade. Portanto, tudo o que o selo faz é aumentar o tempo que este leva para chegar na atmosfera explosiva.

Portanto, fica evidente que no caso do etanol, a aplicação das janelas de inspeção seguindo a norma API 650 faz sentido contanto que as janelas cumpram sua função. Isto porque o etanol não atinge o limite superior de explosividade, e, como seria de interesse manter o etanol longe da faixa de explosividade, a única possibilidade de não criar atmosfera explosiva é mantendo o fluido abaixo do limite de explosividade.

Para o n-pentano, porém, para qualidades de selo que não forneçam vedações de 99%, mas que sejam maiores do que 90%, a aplicação da norma pode se mostrar arriscada, uma vez que o limite inferior de explosividade é rapidamente atingido, mas o limite superior de explosividade leva mais tempo para ser alcançado conforme melhor é a vedação do selo. Portanto, existem riscos associados com a aplicação das janelas de inspeção segundo a norma API 650 para o n-pentano mostram, uma vez que é possível que as janelas de inspeção não convecionem o sistema interno do tanque em uma frequência suficiente para evitar a formação de atmosferas explosivas.

## **5. CONCLUSÃO**

Por fim, é possível concluir, sobre os modelos termodinâmicos utilizados, que para o caso do ar atmosférico seco em pressões e temperaturas naturais, existe equivalências entre o modelo de gás ideal e do modelo de Peng-Robinson.

Também, nessas condições, as fugacidades dos compostos se aproximam a unidade, assim como o fator de Poynting, contribuindo para a equivalência do modelo de Peng-Robinson com um modelo ideal.

Para os modelos de transferência de massa, é possível notar uma equivalência entre o modelo analítico (solução do problema de Stürm-Liouville) e um modelo numérico de Fick (discretização por diferenças finitas). Essa equivalência não pode ser vista com o modelo de sólido semi-infinito, que para valores de tempo que não sejam próximos do inicial, mostra grande divergência com o analítico e o numérico.

Sobre a variação da difusividade com a transferência de massa, é possível concluir que existe uma grande proximidade entre as difusividades iniciais e finais do etanol, e, portanto, pode ser adotado um valor constante. Já para o n-pentano as diferenças são grandes, e logo, assumir um valor médio e constante causa um resultado com maiores diferenças do que um método que é capaz de constantemente atualizar o valor da difusividade.

Para os casos de selo flutuante estudados, o Selo flutuante se mostra uma solução aplicável para algumas situações, desde que tenha uma boa capacidade de vedação, tais como para o etanol. Mas, mesmo seguindo exigências normativas, necessita de maiores cautelas para certas aplicações, especialmente envolvendo fluidos mais voláteis como o n-pentano

## **6. SUGESTÕES**

Para sugestões futuras, análises e acoplamentos dos fundamentos e equacionamentos de transferência de momento e de calor viriam a enriquecer o estudo e analisar perdas considerando um sistema difusivo e convectivo em um tanque exposto a condições climáticas e intempéries do dia a dia.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACREE JR, W.E., CHICKOS, J.S. **Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds** in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, disponível em: <https://doi.org/10.18434/T4D303>. Acessado em 22/12/2019 às 17:36.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API Standard 650 - Welded Steel Tanks for Oil Storage**. Washington DC, EUA. Junho de 2007, 12ªEd.

BARDON, M.F., NICKS, G.W., RAO, V.K., VAIVADS, R. **A Vapor Pressure Model for Methanol/Gasoline M85 Blends**. Department of Mechanical engineering, Royal Military College of Canada, Kingston Ontario, Canada, 1987.

FLOAT TEK INTERNATIONAL CO. LTD. **Desing Consultant Manufacture – Installation & Maintenance**. Catálogo de produtos Float-tek, Tainan City 701, Taiwan (R.O.C)

BARGHLAME, H., SHANBGHAZANI, M., MIRZAEI, I. **Investigating elements of storage tank with Internal Floating Roof and essential parameters for design**. International Journal for Research in applied Science & Engineering Technology (IJRASET) Volume III, July 2015. Department of Civil Engineering, Islamic Azad University, Iran.

BECKMANN, J., HOLCOMB J. A. **Experimental and Theoretical Investigation of Working Emissions from Fixed-Roof Tanks**. Department of Chemical and Bioengineering, College of Engineering and Applied Sciences, Arizona State University, Tempe, Arizona. 28 de Março de 1985.

BONVINI, M., LEVA, A., VUKOVIC, V., WISCHHUSEN, S., **Enhanced storage tank simulations using dynamic fluid modeling with modelica**. Politecnico di Milano, Dipartimento di Elettronica e Informazione, Milão, Italia.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico Química**. Rio de Janeiro, LTC, 2007. 1ª Edição.

CHENG, A. H.-D., & CHENG, D. T. (2005). **Heritage and early history of the boundary element method.** *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 29(3), 268–302. doi: 10.1016/j.enganabound.2004.12.001

CROWL, D.A, LOUVAR, J. F., **Chemical Process Safety Fundamentals with Applications.** Pearson Education, 2011. 3ª Ed.

INCROPERA, F. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa,** LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2008, 6ªEd.

KREYSZIG, E. **Advanced Engineering Mathematics.** Ohio State University, Columbus, Ohio, John Wiley & Sons, 2011. 10ª Ed.

SEADER J.D., HENLEY E.J., ROPER, D.K., **SEPARATION PROCESS PRINCIPLES Chemical and Biochemical Operations.** John Wiley & Sons. 2011, 3ªEd.

STEWART, J. **Cálculo, Volume II.** Cengage. 2014 7ªEd edição norte-americana Versão métrica internacional

TAYLOR, R., KRISHNA, R. **Multicomponent Mass Transfer.** John Wiley & Sons, 1993. 1ªEd.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, **Ficha de Informações de Produto Químico – Álcool etílico.** Disponível em: <http://sites.ffclrp.usp.br/cipa/fispq/Etanol.pdf> . Acessado em 19/01/2020

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOT, M. M. **Introdução à Termodinâmica de Engenharia Química,** LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. 2007 7ªEd.

WANKAT, P. C. **Separation Process Engineering.** Upper Saddle river, New Jersey. Prentice Hall, Inc. 2011, 3ªEd.

WELTY, J R. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer.** John Wiley & Sons, Inc. 2007, 5ªEd.

## 8. ANEXOS

Tabela 2 – Potenciais de Lennard-Jones de integral de colisão tabelados com o argumento  $T_{ast} = kT/\epsilon$

$kT/\epsilon$	$\Omega_D$	$kT/\epsilon$	$\Omega_D$	$kT/\epsilon$	$\Omega_D$
<b>0,3</b>	2,662	1,6	1,167	3,8	0,8942
<b>0,35</b>	2,476	1,65	1,153	3,9	0,8888
<b>0,4</b>	2,318	1,7	1,14	4	0,8836
<b>0,45</b>	2,184	1,75	1,128	4,1	0,8788
<b>0,5</b>	2,066	1,8	1,116	4,2	0,874
<b>0,55</b>	1,966	1,85	1,105	4,3	0,8694
<b>0,6</b>	1,877	1,9	1,094	4,4	0,8652
<b>0,65</b>	1,798	1,95	1,084	4,5	0,861
<b>0,7</b>	1,729	2	1,075	4,6	0,8568
<b>0,75</b>	1,667	2,1	1,057	4,7	0,853
<b>0,8</b>	1,612	2,2	1,041	4,8	0,8492
<b>0,85</b>	1,562	2,3	1,026	4,9	0,8456
<b>0,9</b>	1,517	2,4	1,012	5	0,8422
<b>0,95</b>	1,476	2,5	0,9996	6	0,8124
<b>1</b>	1,439	2,6	0,9878	7	0,7896
<b>1,05</b>	1,406	2,7	0,977	8	0,7712
<b>1,1</b>	1,375	2,8	0,9672	9	0,7424
<b>1,15</b>	1,346	2,9	0,9576	10	0,664
<b>1,2</b>	1,32	3	0,949	20	0,6232
<b>1,25</b>	1,296	3,1	0,9406	30	0,596
<b>1,3</b>	1,273	3,2	0,9328	40	0,5756
<b>1,35</b>	1,253	3,3	0,9256	50	0,5756
<b>1,4</b>	1,233	3,4	0,9186	60	0,5596
<b>1,45</b>	1,215	3,5	0,912	70	0,5464
<b>1,5</b>	1,198	3,6	0,9058	80	0,5352
<b>1,55</b>	1,182	3,7	0,8998	90	0,5256