



# **Aplicação da Abordagem de Maxwell-Stefan na Modelagem e Simulação Dinâmica do Fenômeno de Mistura entre Água, MEG e Etanol**

**Pedro Henrique Davi Constantino**

**Monografia em Engenharia Química**

**Orientadores**

**Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.  
Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.**

**Março de 2014**

# **APLICAÇÃO DA ABORDAGEM DE MAXWELL-STEFAN NA MODELAGEM E SIMULAÇÃO DINÂMICA DO FENÔMENO DE MISTURA ENTRE ÁGUA, MEG E ETANOL**

*Pedro Henrique Davi Constantino*

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química,  
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Heloísa Lajas Sanches, D. Sc.  
(EQ-UFRJ)

---

Flávio Barboza Campos, D. Sc.  
(CENPES-Petrobrás)

---

Mirella Simões Santos, Eng. Quim.  
(PEQ-COPPE-UFRJ)

Orientada por:

---

Amaro Gomes Barreto Jr., D. Sc.  
(EQ-UFRJ)

---

Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.  
(PEQ e EQ-UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2014

Constantino, Pedro Henrique Davi.

Aplicação da abordagem de Maxwell-Stefan na modelagem e simulação dinâmica do fenômeno de mistura entre água, MEG e etanol/ Pedro Henrique Davi Constantino. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

x, 62 p.; il

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientadores: Amaro Gomes Barreto Jr. e Frederico Wanderley Tavares.

1. Difusão Multicomponente. 2. Problema de Mistura. 3. Modelagem e Simulação. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Amaro Gomes Barreto Jr. e Frederico Wanderley Tavares. I. Aplicação da abordagem de Maxwell-Stefan na modelagem e simulação dinâmica do fenômeno de mistura entre água, MEG e etanol

Aos meus pais, João e Denise.  
E meus irmãos, Mariana e João Paulo.

“The emanation or communication of the divine fullness, consisting in the knowledge of God, love to Him, and joy in Him, has relation indeed both to God and the creature: but it has relation to God as its fountain, as the thing communicated is something of its internal fullness. And again, they have relation to God as their object: for the knowledge communicated is the knowledge of God; and the love communicated, is the love of God; and the happiness communicated, is joy in God (...)

(...) The refulgence shines upon and into the creature, and is reflected back to the luminary. The beams of glory come from God, are something of God, and are refunded back again to their original. So that the whole is of God, and in God, and to God; and He is the beginning, and the middle, and the end.”

— Jonathan Edwards  
*The End for Which God Created the World*, 1765.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao único e verdadeiro Deus triúno pela Sua maravilhosa graça, pois “esta é uma palavra fiel, e digna de toda a aceitação, que Cristo Jesus veio ao mundo, para salvar os pecadores, dos quais eu sou o principal. Mas por isso alcancei misericórdia, para que em mim, que sou o principal, Jesus Cristo mostrasse toda a Sua longanimidade, para exemplo dos que haviam de crer Nele para a vida eterna. Ora, ao Rei dos séculos, imortal, invisível, ao único Deus sábio, seja honra e glória para todo o sempre. Amém.” (1 Tm 1:15-17)

Ao meu pai, João, que me espera no portão chegar em casa, por se entregar inteiramente todos os dias e acreditar como ninguém nos meus projetos. À minha mãe, Denise, que preparou incontáveis litros de café, por me ensinar questões mais importantes e me ouvir com respeito. Pelo amor que é sem medidas, sou eternamente grato aos meus pais.

À minha irmã, Mariana, que não nos deixa nem nos piores momentos, por realmente acreditar que pode aprender alguma coisa de mim e por me presentear com os sobrinhos mais lindos do mundo, Maria Eduarda e Arthur. Ao meu irmão, João Paulo, que todas as manhãs foi obrigado a acordar com meu despertador e, ainda assim, gentilmente aceitou digitar a maior parte das equações originalmente manuscritas desta monografia. Meus dois melhores amigos são em tudo superiores a mim.

Às minhas avós, Dirce e Thereza, e meu avô, Antônio, pelo amor constante mesmo em toda minha ausência. Às minhas tias e tios, pela torcida, compreensão e sincera preocupação. À minha segunda família, que são os meus irmãos em Cristo, porque sua fé nunca foi morta e suas obras de amor para comigo foram abundantes.

Aos meus orientadores, Amaro e Fred, que fazem todo aluno se sentir digno de consideração e conseguem nos convencer que tivemos alguma participação nas ideias mais inteligentes, que sempre partiram somente deles.

À Escola de Química da UFRJ e seu corpo docente, que foram responsáveis pela minha formação profissional e cívica. Em especial, ao pessoal do Laboratório ATOMS, por me receber abertamente; e ao Iuri, que, no mínimo, merece múltiplos diplomas com lauréis.

*Soli Deo Gloria.*



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
ESCOLA DE QUÍMICA**



Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia Química.

**APLICAÇÃO DA ABORDAGEM DE MAXWELL-STEFAN NA MODELAGEM  
E SIMULAÇÃO DINÂMICA DO FENÔMENO DE MISTURA ENTRE ÁGUA,  
MEG E ETANOL**

Pedro Henrique Davi Constantino  
(*phdconstantino@gmail.com*)

Março, 2014

Orientadores: Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D. Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.

Dentre as medidas utilizadas pela indústria para evitar a formação de hidratos em tubulações de gás natural, está o emprego de inibidores termodinâmicos, como MEG e etanol. No entanto, para que não haja desperdício de inibidores, nem formação de sistemas sub-inibidos, a dinâmica de mistura precisa ser melhor compreendida. Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia para a simulação do fenômeno de mistura entre água, MEG e etanol. O fluido, inicialmente bifásico, foi aproximado por um meio isotrópico (contínuo) e utilizou-se a abordagem de Maxwell-Stefan para sistemas multicomponentes com imposição de um campo externo gravitacional. O balanço de massa das espécies em regime transiente foi discretizado no espaço, por meio de aproximações parabólicas em elementos finitos, e integrado com respeito ao tempo, pelo código computacional DASSL.

Os resultados das simulações de misturas com diferentes concentrações ou ordem inicial de fases mostraram que, no equilíbrio mecânico, o termo de campo afeta somente as taxas iniciais de mistura. O processo é limitado pela difusão e a matriz de coeficientes de difusão de Fick é cheia e fortemente dependente da composição. Sistemas ricos em etanol apresentaram tempos menores de mistura em relação aos ricos em MEG, variando entre 21 e 40 horas. Concluiu-se que a aproximação de alguns parâmetros por valores constantes baseados na composição de equilíbrio, embora facilite a resolução numérica do problema, pode não ser fisicamente razoável e merece ser investigada.

# ÍNDICE

<b>Capítulo I – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
I.1 – Enunciado do Problema .....	1
II.2 – Escopo deste Trabalho .....	2
<b>Capítulo II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
II.1 – Formação de Hidratos na Produção <i>Offshore</i> .....	5
II.2 – Métodos de Controle de Formação de Hidratos .....	7
II.2.1 – Desidratação.....	7
II.2.2 – Aquecimento, Isolamento e Despressurização .....	7
II.2.3 – Injeção de Inibidores Termodinâmicos.....	8
II.3 – Propriedades Físico-Químicas do Monoetilenoglicol (MEG) e Etanol.....	10
<b>Capítulo III – MODELAGEM MATEMÁTICA .....</b>	<b>16</b>
III.1 – Modelo do Fluido Contínuo: O Tubo de Loschmidt .....	16
III.2– Transferência de Massa via Lei de Fick .....	18
III.3 – Transferência de Massa via Teoria Maxwell-Stefan .....	19
III.4 – Sistema Ternário de Transferência de Massa em Regime Transiente.....	26
III.5 – Condições de Contorno .....	29
III.6 – Coeficientes de Difusividade de Maxwell-Stefan .....	30
<b>Capítulo IV – MÉTODO NUMÉRICO .....</b>	<b>32</b>
IV.1 – Discretização Espacial.....	32
IV.2 – Aproximação Parabólica e Continuidade .....	34
IV.3 – Condições de Contorno de Robin.....	36
IV.4 – Obtenção do Sistema de EDOs .....	37
IV.5 – Descontinuidade da Condição Inicial.....	38
<b>Capítulo V – SIMULAÇÃO E RESULTADOS.....</b>	<b>40</b>
<b>Capítulo VI – CONCLUSÕES .....</b>	<b>52</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>55</b>
<b>APÊNDICE A – Modelo NRTL para Energia de Gibbs em Excesso .....</b>	<b>58</b>
<b>APÊNDICE B – Avaliação Analítica das Integrais Espaciais do Método Numérico Proposto.....</b>	<b>60</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Combinação de cavidades para cada estrutura de hidrato (BALLARD, 2002).....	4
Figura 2.2 – Grande entupimento de hidrato de gás formado numa tubulação de hidrocarbonetos da Petrobrás (web). ....	5
Figura 2.3 – Perfil da tubulação <i>offshore</i> e curva típica de formação de hidrato (BALLARD, 2002).....	6
Figura 2.4 – Perfil da tubulação <i>offshore</i> e curva típica de formação de hidrato com inibição em diferentes concentrações (NOTZ, 1994).....	10
Figura 2.5 – Representação molecular do monoetilenoglicol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) .....	10
Figura 2.6 – Dependência da densidade de MEG com a temperatura (VOLK, 2013)...	11
Figura 2.7 - Viscosidade de soluções aquosas de MEG (The MEGlobal Group, 2008)	12
Figura 2.8 – Coeficiente de difusão mútua de MEG em água. (adaptado de FERNÁNDEZ-SEMPERE et al., 1996) .....	12
Figura 2.9 – Representação molecular do etanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O).....	13
Figura 2.10 – Densidade de soluções aquosas de etanol (PARKE e BIRCH, 1999) .....	14
Figura 2.11 - Viscosidade de soluções aquosas de etanol (KHATTAB et al., 2012).....	14
Figura 2.12 - Coeficiente de difusão mútua de diversos álcoois em água. (HAO, 1996) .....	15
Figura 3.1 – Diagrama esquemático do tubo de Loschmidt (TAYLOR e KRISHNA, 1993).....	17
Figura 3.2 – Representação dos diferentes tipos de interação em um sistema ternário (TAYLOR e KRISHNA, 1993).....	19
Figura 4.1 – Discretização do espaço, elemento $l$ ( $l = 1, 2, \dots, N$ ) .....	33
Figura 5.1 – Composição de etanol na solução A sem campo gravitacional. ....	41
Figura 5.2 – Fluxo Molar de etanol na solução A sem o campo gravitacional .....	42
Figura 5.3 – Fluxo Molar de água na solução A sem o campo gravitacional .....	42
Figura 5.4 – Evolução temporal da solução A sem campo gravitacional no fundo e no topo da coluna.....	43
Figura 5.5 – Composição etanol para solução B com campo gravitacional.....	44
Figura 5.6 – Fluxo Molar de etanol na solução B com o campo gravitacional .....	45
Figura 5.7 – Fluxo Molar de água na solução B com o campo gravitacional .....	45
Figura 5.8 – Evolução temporal da solução B com campo gravitacional no fundo e no	

topo da coluna.....	46
Figura 5.9 - Composição de água para solução C com campo gravitacional.....	47
Figura 5.10 - Evolução temporal da solução C com campo gravitacional no fundo e no topo da coluna.....	47
Figura 5.11 - Composição de água para solução D com campo gravitacional.....	48
Figura 5.12 - Evolução temporal da solução D com campo gravitacional no fundo e no topo da coluna.....	49
Figura 5.13 - Composição de água para solução E com campo gravitacional .....	50
Figura 5.14 - Evolução temporal da solução D com campo gravitacional no fundo e no topo da coluna.....	50

# NOMENCLATURA

## LETRAS LATINAS

Símbolo	Descrição	Dimensão
$B$	Matriz de Difusividade	$L^2T$
$c$	Concentração Total	$NL^{-3}$
$d$	Força Motriz de Dispersão	$MLT^{-2}$
$D$	Coeficiente de Difusividade de Fick	$L^2T^{-1}$
	Inversa da Matriz de Difusividade	$L^2T^{-1}$
$D$	Coeficiente de Difusividade de Maxwell-Stefan	$L^2T^{-1}$
$F$	Campo de Força Externa	$ML^2T^{-2}$
$g$	Vetor Aceleração da Gravidade	$LT^{-2}$
$G$	Energia de Gibbs	$ML^2T^{-2}$
$H$	Entalpia	$ML^2T^{-2}$
$l$	Identificador de um Elemento Finito	
$L$	Comprimento do Tubo de Simulação	$L$
$M$	Massa Molar	$MN^{-1}$
$n$	Número de Componentes da Mistura	
$N$	Fluxo Total Molar	$NL^{-2}T^{-1}$
	Número Total de Elementos Finitos	
$P$	Função Peso das Aproximações Parabólicas	
$P$	Pressão	$ML^{-1}T^{-2}$
$R$	Constante Universal dos Gases	$ML^2T^{-2}\Theta^{-1}N^{-1}$
$S$	Entropia	$ML^2T^{-2}\Theta^{-1}$
$t$	Tempo	$T$
$T$	Temperatura	$\Theta$
$V$	Volume Molar	$L^3N^{-1}$
$\bar{V}$	Volume Parcial Molar	$L^3N^{-1}$
$x$	Fração Molar	
$\bar{x}$	Fração Molar Média	
$z$	Coordenada Espacial Axial	$L$

## LETRAS GREGAS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Dimensão</b>
$\gamma$	Coeficiente de Atividade	
$\Gamma$	Matriz Termodinâmica	
$\delta$	Função Delta de Kronecker	
$\Delta$	Variação de uma Propriedade Física	
$\varepsilon$	Parâmetro de Descontinuidade da Função Degrau	$L$
$\mu$	Potencial Químico	$ML^2T^{-2}N^{-1}$
	Viscosidade	$ML^{-1}T^{-1}$
$V$	Vetor Velocidade	$LT^{-1}$
$\xi$	Variável Espacial Re-escalada	
$\rho$	Densidade Mássica	$ML^{-3}$
$\tau$	Tensor de Pressão Cisalhante	$ML^{-1}T^{-2}$
$\phi$	Fator de Associação para Solventes	
$\omega$	Fração Mássica	

# Capítulo I – INTRODUÇÃO

Hidratos são sólidos do tipo clatrato, em que uma estrutura cristalina composta por moléculas de água hospeda uma molécula orgânica leve em seu interior. Ou seja, são compostos de inclusão não-estequiométricos consistindo de uma rede (lattice) tridimensional, onde as moléculas orgânicas são enjauladas. As forças de interação existentes entre a molécula orgânica e o lattice são responsáveis pela estabilização da estrutura, sendo esta termodinamicamente instável quando vazia. Essas estruturas se formam naturalmente sob condições de alta pressão e baixas temperaturas, tanto na natureza quanto em plantas industriais (SLOAN, 2007).

O interesse mais pragmático no estudo dos hidratos surgiu devido à descoberta dos bloqueios formados em gasodutos e oleodutos, causadores de grandes problemas operacionais à indústria do petróleo – seja na produção, transporte ou processamento do gás natural. Embora também possa ocorrer em condições de regime estacionário, a formação de hidratos normalmente se dá em operações transientes tais como parada e partida, por causa das baixas temperaturas do meio ambiente.

Os procedimentos operacionais utilizados atualmente para evitar o risco de entupimento por hidrato incluem: instalação de isolamento térmico, aquecimento elétrico, desidratação, depressurização – que é um método de remediação – e a injeção de inibidores, que podem ser termodinâmicos ou cinéticos. Os métodos termomecânicos podem ser bastante caros, impraticáveis ou até inefetivos em alguns casos (VOLK, 2013). Além disso, problemas operacionais envolvendo tais métodos podem levar à formação de hidrato. A maneira mais comum de prevenir a formação de hidratos em sistemas gás-dominantes é a inibição química. As soluções de etanol e monoetilenoglicol (MEG) são os inibidores empregados com maior frequência na indústria.

## I.1 – Enunciado do Problema

A abordagem mais conservadora na utilização de inibidores termodinâmicos como estratégia de controle de formação de hidratos é basear-se: nos dados de equilíbrio, nas instruções de experiência operacional prévia e na aplicação de fatores de segurança. No entanto, esta prática pode trazer impactos negativos no projeto econômico de um

determinado processo. Isto é, um volume muito grande de inibidor pode ser utilizado quando uma quantidade menor seria suficiente.

Quando um inibidor é injetado, espera-se que a mistura apropriada com a água evite a formação de entupimentos na tubulação. Entretanto, as velocidades com que esses compostos se misturam completamente com a fase aquosa ainda não são bem conhecidas. Diferenças de densidade e viscosidade entre as fases desempenham um importante papel na hora de determinar se o inibidor e a água estão suficientemente misturados (VOLK, 2013). No caso de uma tubulação vertical, dado o sistema em repouso, como um poço conectado a um reservatório, os efeitos gravitacionais certamente atuarão sobre o fenômeno difusivo dos inibidores em água. Já que o MEG, por exemplo, é mais denso que a água, ele pode ser mais efetivo em dissociar hidratos formados no fundo da coluna de água. Por outro lado, a densidade do etanol, que é menor que a da água, o auxilia a subir através da coluna e atingir um entupimento de hidrato localizado na região superior, se este for injetado pelo fundo. Além disso, uma fase mais leve no topo deve requerer a aplicação de convecção forçada (alta velocidade, por exemplo) para obter uma dispersão favorável do inibidor na água.

Portanto, um melhor entendimento das interações entre estes diversos fatores contribuiria para otimizar o mecanismo de dispersão, minimizar os riscos operacionais, reduzir o tamanho de umbilicais e diminuir os custos relacionados aos equipamentos e substâncias químicas envolvidas (VOLK, 2013).

## **II.2 – Escopo deste Trabalho**

O escopo deste trabalho é a modelagem matemática dos fenômenos físicos de transporte de massa por difusão com aplicação de um campo externo gravitacional em regime transiente durante o processo de mistura dos componentes água, MEG e etanol. Tal descrição deve gerar uma melhor compreensão do mecanismo de mistura e auxiliar na determinação da composição de inibidores que seja mais efetiva em evitar a formação de hidratos sem promover desperdício de substâncias químicas (redução dos custos).

O Capítulo II traz uma revisão bibliográfica dos problemas relacionados à formação de hidratos na produção *offshore* e uma descrição dos métodos de controle preventivo utilizados na indústria. Além disso, é feita uma breve apresentação das propriedades

físico-químicas dos componentes de interesse para o problema em estudo, com o objetivo de contextualizar o comportamento da mistura.

O Capítulo III mostra a derivação do modelo matemático de transferência de massa utilizando a teoria desenvolvida por Maxwell-Stefan, bem como as principais hipóteses e aproximações físicas adotadas.

O Capítulo IV apresenta a discretização das equações diferenciais parciais propostas pelo modelo e apresenta o método numérico das aproximações parabólicas em elementos finitos do espaço (*splines*).

No Capítulo V, encontram-se os principais resultados das simulações realizadas com o modelo proposto em diferentes configurações do problema de mistura.

Finalmente, no Capítulo VI, as principais conclusões desta monografia são listadas resumidamente e são feitas recomendações para estudos futuros.

## Capítulo II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na década de 1930, a indústria de petróleo e gás dos Estados Unidos usufruía de um rápido crescimento quando descobriu-se que os entupimentos das tubulações de gás natural não eram causados pela formação de gelo, como se pensava, mas pelos hidratos de gás tipo clatrato (HAMMERSCHMIDT, 1934). Em 1948 na Universidade de Oxford, Powell fez a primeira descrição da estrutura clatrato como compostos de inclusão onde dois ou mais componentes estão associados sem uma união química formal, mas através de um completo “enclausuramento” de um grupo de moléculas em uma estrutura cristalina adequada formada por outras (VOLK, 2013).

Hoje são conhecidos três tipos de estruturas de hidratos compostas por diferentes poliedros em diferentes proporções, a saber: sI, sII e sH. As estruturas são categorizados de acordo com a combinação das cavidades poliédricas que podem ser formadas. O tamanho da molécula hóspede e as suas propriedades físico-químicas determinam a forma mais estável do hidrato (BALLARD, 2002). Em geral, pequenas moléculas, como metano e etano, formam estruturas sI como ocupantes únicos. Moléculas maiores, como propano e iso-butano, formam hidratos sII. Moléculas ainda maiores, como iso-pentano, formam hidratos sH na presença de moléculas auxiliares menores como metano. JEFFREY (1984) sugeriu a nomenclatura  $n^m$  para a descrição dessas cavidades poliédricas, onde  $n$  representa o número de vértices e  $m$  é o número de faces com  $n$  vértices. Na Figura 2.1, essa representação encontra-se descrita abaixo de cada estrutura.

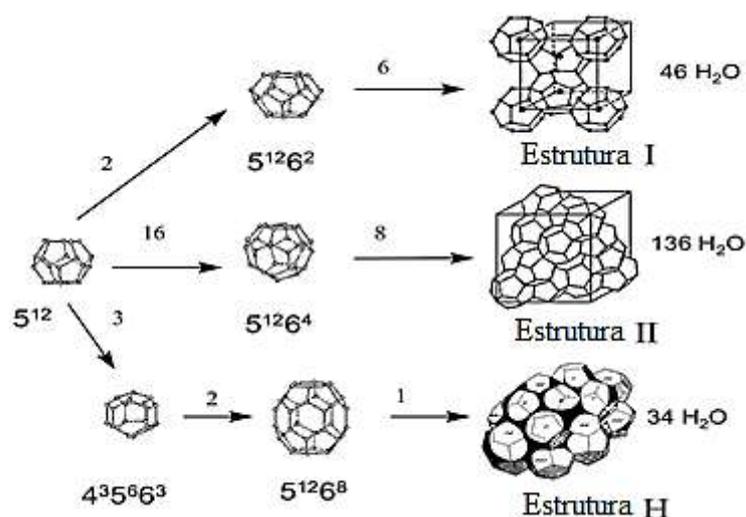


Figura 2.1 – Combinação de cavidades para cada estrutura de hidrato (BALLARD, 2002)

## II.1 – Formação de Hidratos na Produção *Offshore*

Desde que Hammerschmidt descobriu que as linhas de transporte poderiam ser bloqueadas pela presença dessas estruturas cristalinas, praticamente toda pesquisa de formação de hidratos tem sido focada nos hidratos de gás natural. Muito embora os esforços da engenharia sejam em projetar sistemas livres de hidratos, o fenômeno ainda ocorre com certa frequência devido a problemas operacionais. A Figura 2.2 mostra o entupimento semelhante ao gelo formado em uma tubulação de hidrocarbonetos numa produção *offshore* brasileira.



Figura 2.2 – Grande entupimento de hidrato de gás formado numa tubulação de hidrocarbonetos da Petrobrás (web).

O principal objetivo, portanto, em assegurar o escoamento é manter a tubulação fora das condições de formação de hidratos. Os sistemas podem ser óleo-dominante, gás-dominante ou exportação de gás (gás lift). Operações em regime transiente são as que apresentam maior risco de hidratos. Em uma operação de re-partida, por exemplo, a agitação/perturbação permite a mistura de água super resfriada com o gás, levando a uma rápida formação de hidratos e possíveis bloqueamentos à jusante onde a água tende a acumular (ELLISON *et al.*, 2000).

Na produção *offshore*, entupimentos são mais comuns em depressões na tubulação, por acúmulo de água (COLETTA, 2009). Um estudo da Universidade de Tulsa, Estados Unidos, concentrou-se nas operações de re-partida em tais regiões, e a pesquisa mostrou

que quanto menor a velocidade de partida, entupimentos ainda menos permeáveis eram formados. Em contrapartida, entupimentos em condições menos segregadas (turbulência) tenderam a viajar e se formarem em pontos mais distante da injeção de gás (*upstream*). Além disso, maiores concentrações de salinidade não evitaram a formação dos entupimentos, embora tenham desempenhado um papel de retardação no processo (ESTANGA, 2007).

As regiões mais arriscadas para a formação de hidratos são: pontos de expansão gasosa, onde o resfriamento por efeito Joule-Thomson traz o fluido abaixo de sua temperatura de formação de hidrato; pontos de mudança de geometria, onde o escoamento sofre obstruções; e locais de depressão na tubulação, onde a água tende a se acumular (COCHRAN, 2003).

Na Figura 2.3, uma curva típica de equilíbrio de fases de hidratos está representada identificando suas condições de formação juntamente com os perfis comuns de temperatura e pressão de operação em uma tubulação *offshore*. A região superior (preenchida) mostra as condições de estabilidade termodinâmica do hidrato. Na linha representando a tubulação, os pontos determinam o número de milhas percorridas partindo do reservatório. O aumento de temperatura da tubulação observado entre 37 e 48 km ocorre porque as águas rasas são mais aquecidas.

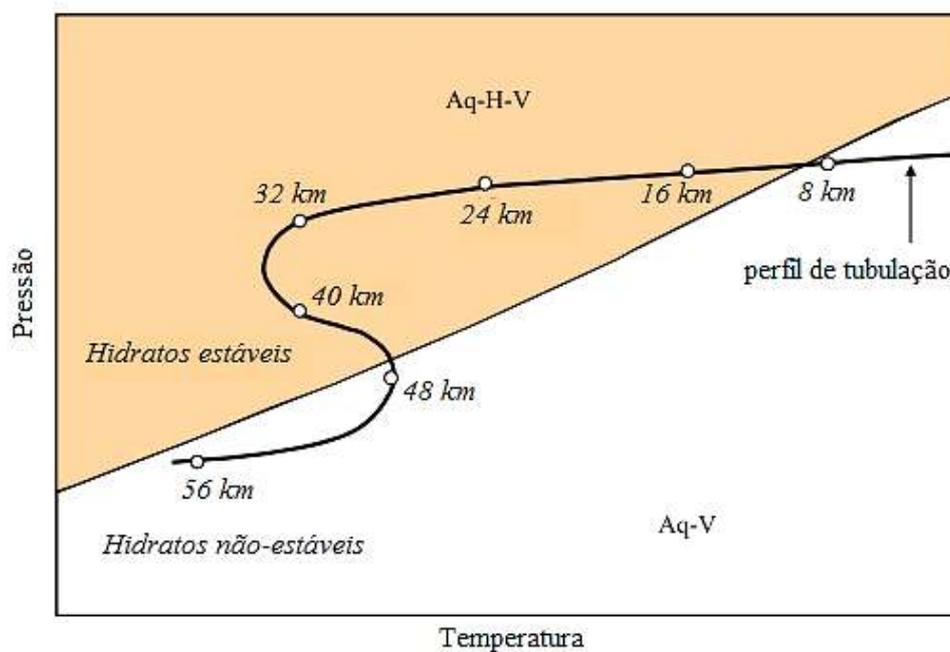


Figura 2.3 – Perfil da tubulação *offshore* e curva típica de formação de hidrato (BALLARD, 2002)

## **II.2 – Métodos de Controle de Formação de Hidratos**

Para evitar os problemas relacionados à formação de hidratos, torna-se necessária a implementação de métodos de controle. Alguns dos mais comuns e utilizados pela indústria estão descritos a seguir.

### **II.2.1 – Desidratação**

Durante o processamento de gás natural, um procedimento essencial para que o mesmo atinja as especificações da tubulação é a desidratação. Além de poder levar à formação de hidratos, a condensação de uma fase aquosa aumenta a taxa de corrosão do sistema, se houver CO<sub>2</sub> por exemplo. A fim de evitar tais prejuízos, normalmente é requerido que a água seja removida do meio (HUBBARD, 1991). A absorção com tri-etilenoglicol (TEG) é o método mais comum de desidratação do gás, que ocorre por conta das fortes ligações de hidrogênio. O contato entre o TEG e o gás é feito em uma coluna recheada ou de pratos. Depois, o absorvente é transferido para uma unidade de regeneração e reciclado à coluna de absorção.

### **II.2.2 – Aquecimento, Isolamento e Despressurização**

As técnicas de aquecimento incluem circulação de fluidos aquecidos e aquecimento elétrico. Nos casos de re-partidas dos sistemas de produção que operam em baixas temperaturas, a circulação de óleo quente é mais comum de ser aplicada. O óleo quente passa através de linhas duais de escoamento até que tenham atingido temperaturas superiores às condições de formação de hidratos (VOLK, 2013). Entretanto, já que as tubulações *offshore* podem ser bastante longas, o método de aquecimento torna-se, em muitos casos, inviável financeiramente.

No processo de extração de petróleo em águas profundas, os equipamentos subaquáticos e as linhas são normalmente isolados termicamente com espuma sintética. Este procedimento mantém as temperaturas acima das condições de equilíbrio, dificultando o resfriamento da tubulação. No entanto, o custo dos sistemas de isolamento por unidade de comprimento aumenta grandemente conforme o coeficiente global de transferência de calor diminui (VOLK, 2013).

Usar despressurização em sistemas parados, ao invés de aquecimento, para trazer o

sistema para fora da região de estabilidade do hidrato só é solução como método de remediação, visto que ao retomar a produção a pressão aumenta. Porém, no caso de uma elevação na tubulação preenchida com líquido, a carga hidrostática exercida no sistema pode prevenir a pressão de ser reduzida para valores fora da zona de estabilidade.

Devido à dificuldade e aos custos de se alterarem as condições de temperatura e pressão em uma tubulação, substâncias químicas tipicamente são injetadas para inibir a formação de hidratos. Uma vez que o foco do trabalho não é uma exposição exaustiva das diversas classes de inibidores químicos de formação de hidratos, restringe-se a discussão ao caso dos inibidores de interesse no sistema em avaliação.

### II.2.3 – Injeção de Inibidores Termodinâmicos

Nesta seção considera-se a redução de temperatura ou aumento de pressão do equilíbrio trifásico (água-hidrato-vapor) via inibidores químicos. Estes normalmente são substâncias que possuem considerável solubilidade na fase aquosa, como álcoois, glicóis e sais inorgânicos. O mecanismo coligativo de inibição da formação de hidratos é auxiliado pela crescente competição por moléculas de água pela molécula inibidora dissolvida ou pelo íon através de ligações de hidrogênio (no caso de álcoois e glicóis) ou via forças de Coulomb (no caso de sais). Como uma primeira aproximação, a redução de temperatura de formação por inibição do hidrato pode ser considerada similar à redução do ponto de congelamento da água por uma fração mássica equivalente do inibidor (SLOAN, 2007).

Se considerarmos a mudança de fase relativa à variação na energia livre de Gibbs definida por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Os dois componentes de  $\Delta G$  são (1) uma parte energética  $\Delta H$  e (2) uma parte estrutural  $\Delta S$ , para o equilíbrio (Vapor + Água  $\leftrightarrow$  Hidrato) a T e P constantes. Com a adição de um inibidor, a energia livre de Gibbs aumenta, já que a temperatura requerida para a formação do hidrato diminui (ou a pressão aumenta). Dados experimentais ajustados à equação de Clapeyron mostram que o valor de  $\Delta H$  é relativamente constante (SLOAN, 2007). Isto sugere que, para aumentar a energia de Gibbs, o inibidor atua primariamente na estrutura da fase aquosa, encorajando estruturas ainda mais organizadas na água que

os núcleos de hidrato. Diversos tipos de inibidores foram testados, mas os glicóis e os álcoois provaram ser os mais bem sucedidos. A indústria de gás natural tem frequentemente utilizado metanol, etanol e glicóis, que podem ser injetados nas tubulações sem causarem reações químicas indesejadas (SLOAN, 2007).

Os álcoois têm dois efeitos diferentes em relação à água, que competem com as moléculas apolares para a formação de núcleos: o grupo hidroxila forma ligação de hidrogênio com a molécula de água (efeito maior), e a terminação hidrocarbônica do álcool tende a organizar a água como núcleo de solvatação (efeito menor), em direta competição com o hidrato por hóspedes e moléculas hospedeiras. Os glicóis (MEG, DEG e TEG) fornecem ainda mais possibilidades de ligações de hidrogênio, por conta das hidroxilas extras. Geralmente possuem maior peso molecular e menor volatilidade, portanto podem ser recuperados e reciclados mais vezes. A preferência pelo uso de álcoois ao invés de glicóis pode ser determinada por razões econômicas (NELSON, 1973).

Em um sistema de produção de gás, o oceano resfria os fluidos conforme estes escoam, incluindo tanto água produzida quanto água condensada. Por volta de 9 milhas (14,5 km) de distância, os hidrocarbonetos e a água escoando entram na região hidrato, onde permanecem no envelope não-inibido até a milha 45 (72,4 km). Tal distância pode representar diversos dias de tempo de residência para a fase aquosa, portanto, os hidratos indubitavelmente serão formados caso não se tomem medidas de inibição. Na Figura 2.4, por volta da milha 30 (48,3 km) os fluidos na tubulação resfriam a apenas alguns graus da temperatura do fundo do oceano e, portanto, aproximadamente 23% (p/p) de metanol na fase aquosa livre serão necessários para prevenir a formação de hidrato e subsequente entupimento.

Alguns estudos experimentais mostram que dois efeitos adversos podem ocorrer em sistemas sub-inibidos, i.e. quantidades inferiores à necessária: (1) aumento da taxa e quantidade de formação de hidratos e (2) maior aderência dos hidratos formados na presença do inibidor às superfícies da tubulação do que quando o mesmo não está presente (YOUSIF *et al.*, 1996). Em condições sub-inibidas de quantidades de álcoois, glicóis e/ou sais, os hidratos recobrem mais a parede interna da tubulação, tanto em estudos laboratoriais, quanto no campo. Isso sugere que o entupimento de tubulações em sistemas sub-inibidos pode ser pior do que se nenhum inibidor termodinâmico houvesse sido adicionado.

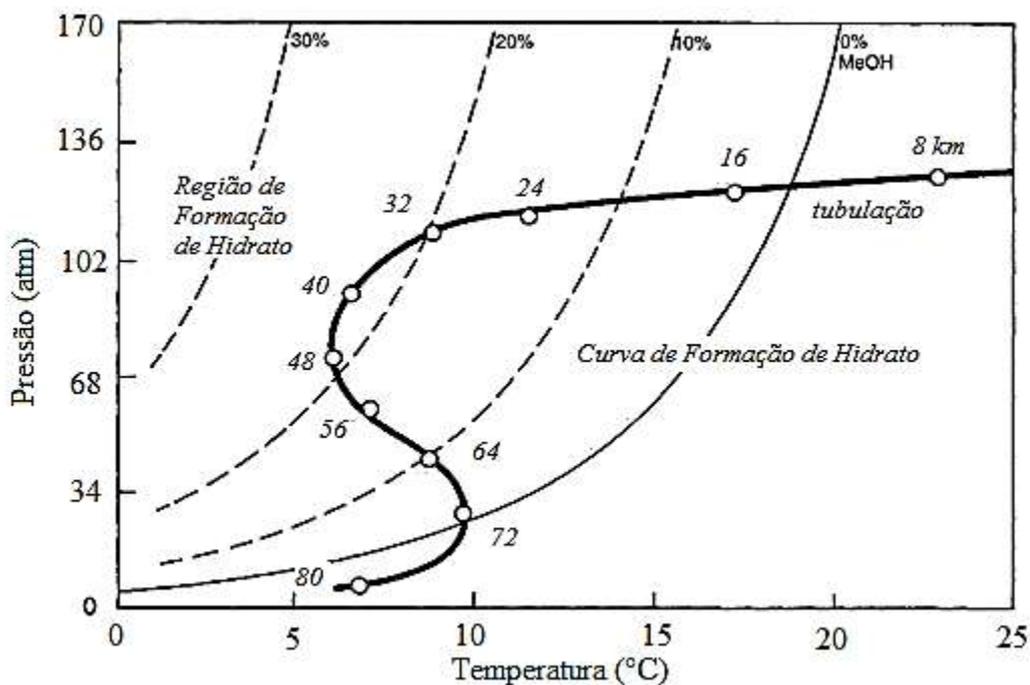


Figura 2.4 – Perfil termo-hidráulico da tubulação *offshore* com inibição em diferentes concentrações (NOTZ, 1994)

### II.3 – Propriedades Físico-Químicas do Monoetilenoglicol (MEG) e Etanol

Para que tenhamos uma melhor compreensão do processo de mistura entre inibidores e a fase aquosa, é importante conhecer as propriedades físico-químicas dos componentes presentes. O monoetilenoglicol é um líquido incolor, inodoro, de baixa volatilidade à temperatura ambiente e completamente miscível em água e muitos fluidos orgânicos. A nomenclatura oficial da IUPAC para a molécula é etano-1,2-diol, visto que esta possui dois grupamentos hidroxila (Figura 2.5)

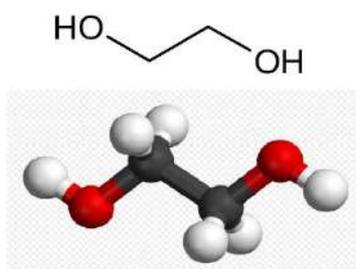


Figura 2.5 – Representação molecular do monoetilenoglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)

Na Figura 2.6, observamos que o aumento da temperatura diminui a densidade do MEG puro, mas, independentemente disso, os valores são superiores à densidade da água em

uma ampla faixa de temperatura. Duas características principais justificam a maior densidade do MEG em relação à água. A presença de duas hidroxilas e a linearidade da molécula contribuem para a ocupação de um menor volume de empacotamento. Além disso, a molécula possui elevada massa molecular (62,07 g/mol) quando comparada com a água (18,01 g/mol). Com o aumento de temperatura a energia de interação intermolecular por ligações de hidrogênio é enfraquecida e o volume de ocupação das moléculas aumenta, causando a redução da densidade do líquido.

O comportamento da viscosidade de soluções aquosas de MEG em diferentes concentrações é verificado na Figura 2.7. Como em geral é observado para os líquidos, o aumento da temperatura reduz significativamente a viscosidade da mistura. Importante notar, no entanto, que o MEG é consideravelmente mais viscoso que a água. Deste modo, quanto mais concentrada a solução, maior a sua viscosidade.

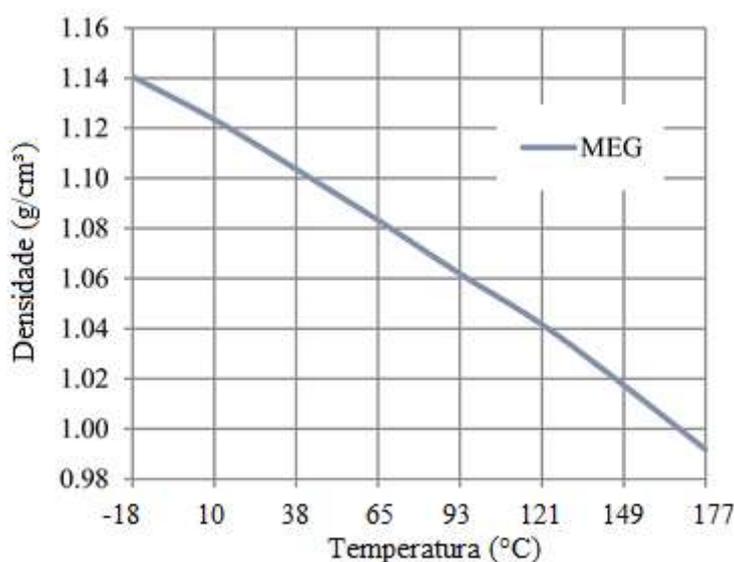


Figura 2.6 – Dependência da densidade de MEG com a temperatura (VOLK, 2013)

Havendo observado o comportamento da viscosidade da mistura com o aumento da concentração de MEG, é compreensível que o fenômeno de difusão seja fortemente afetado pela sua composição. Pela Figura 2.8, é possível verificar que o coeficiente de difusão binária de MEG em água sofre uma drástica redução quando a solução encontra-se mais concentrada. Uma vez que a mistura encontra-se mais densa e viscosa, o transporte de massa torna-se mais lento.

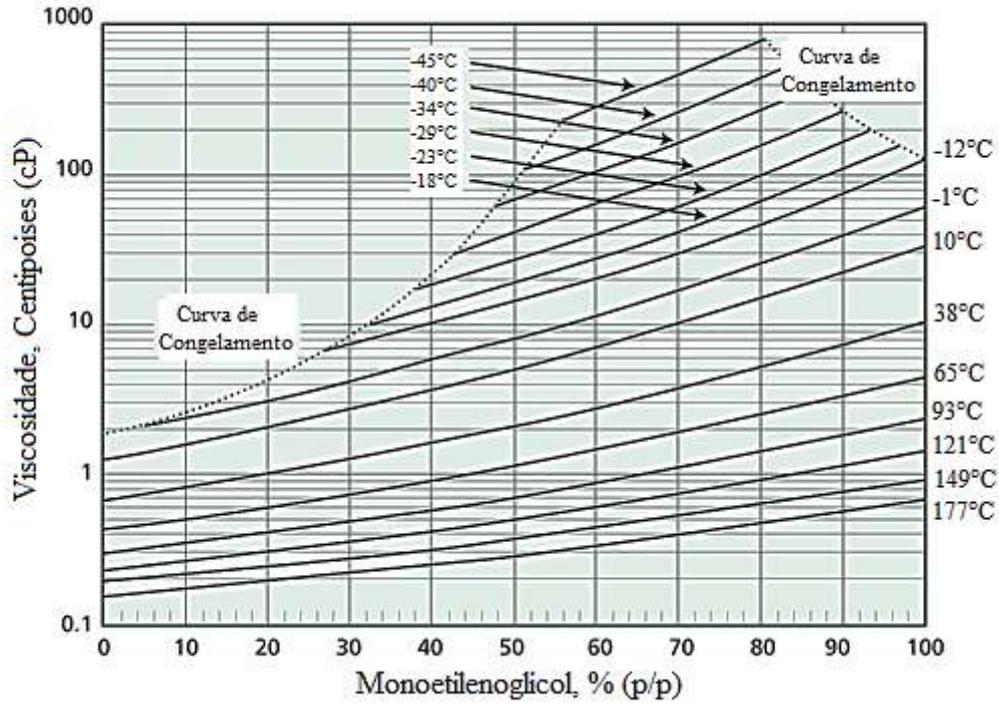


Figura 2.7 - Viscosidade de soluções aquosas de MEG (The MEGlobal Group, 2008)

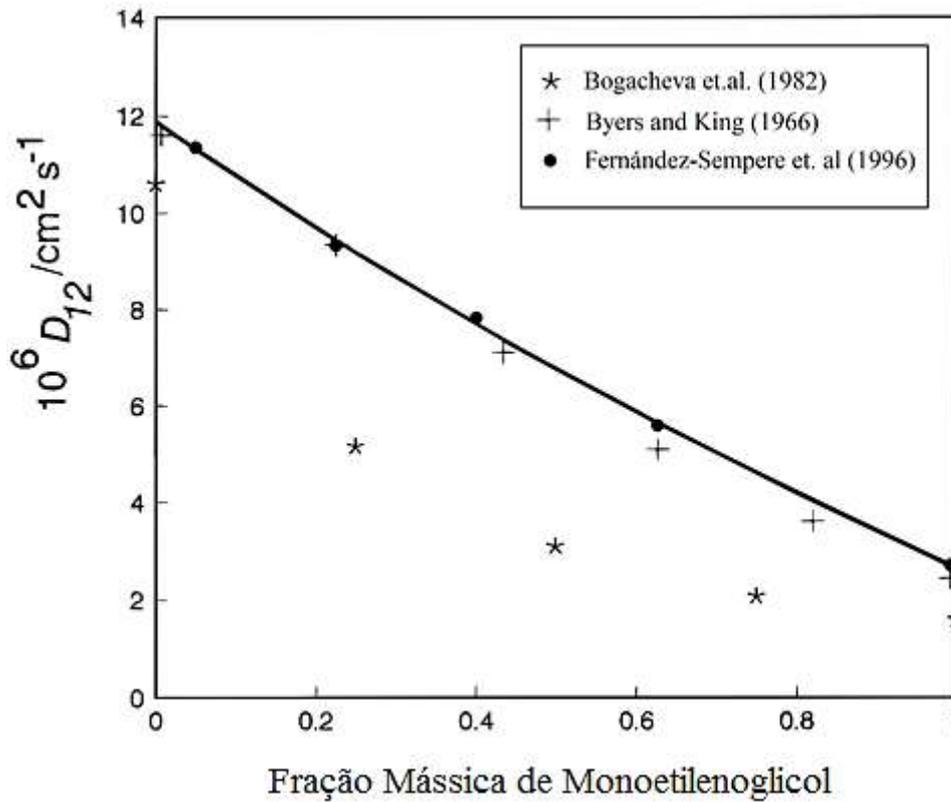


Figura 2.8 – Coeficiente de difusão mútua de MEG em água. (adaptado de FERNÁNDEZ-SEMPERE et al., 1996)

O segundo inibidor de interesse é o etanol, um líquido incolor, com odor leve, miscível em água, inflamável, volátil e pertencente à classe orgânica dos álcoois. Sua fórmula molecular se encontra representada na Figura 2.9.

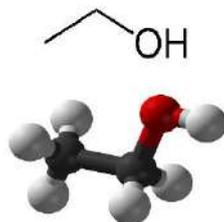


Figura 2.9 – Representação molecular do etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)

Semelhantemente ao caso do MEG, a densidade do etanol diminui com a temperatura. No entanto, seu valor é inferior à densidade da água e quando a concentração de etanol aumenta, a densidade das soluções aquosas tende a diminuir (Figura 2.10). Um comportamento anômalo é observado na curva referente à temperatura de 20°C. Antes de diminuir, a densidade da mistura sofre um aumento e atinge valores superiores às densidades de ambos os componentes puros. Isto ocorre por conta da não-idealidade da mistura, que faz com que seu volume final seja inferior à soma dos volumes dos componentes adicionados. Como os efeitos associativos são mais fortes em baixas temperaturas, o desvio da idealidade se torna mais pronunciado. Isto significa que, de certa forma, em baixas temperaturas e pequenas frações mássicas, tanto a adição de MEG quanto a adição de etanol podem contribuir para um aumento da densidade da mistura. No entanto, de modo geral, uma maior concentração de etanol reduz a densidade da mistura significativamente.

Novamente, o aumento da temperatura também reduz a viscosidade de soluções aquosas de etanol. Além disso, a maior concentração de etanol aumenta a viscosidade do sistema, porque o etanol puro é mais viscoso que a água (Figura 2.11). Dependendo da quantidade adicionada, o valor da viscosidade da mistura pode ser triplicado, pois observa-se que a função apresenta um máximo bastante acentuado entre porcentagens molares de 20 e 40%.

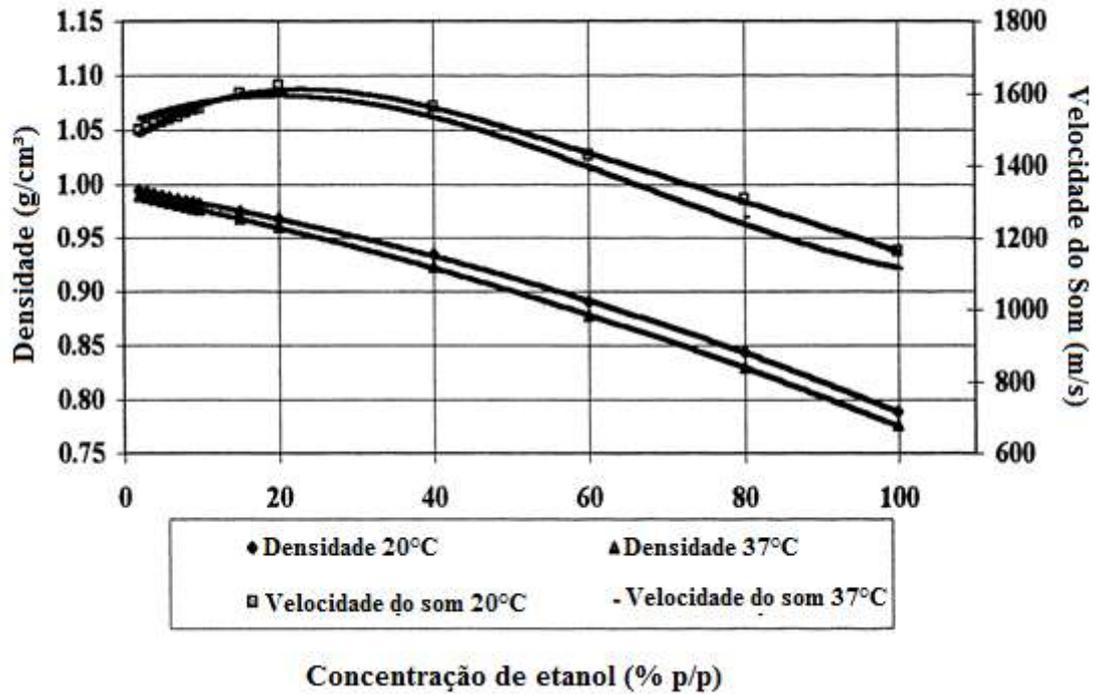


Figura 2.10 – Densidade de soluções aquosas de etanol (PARKE e BIRCH, 1999)

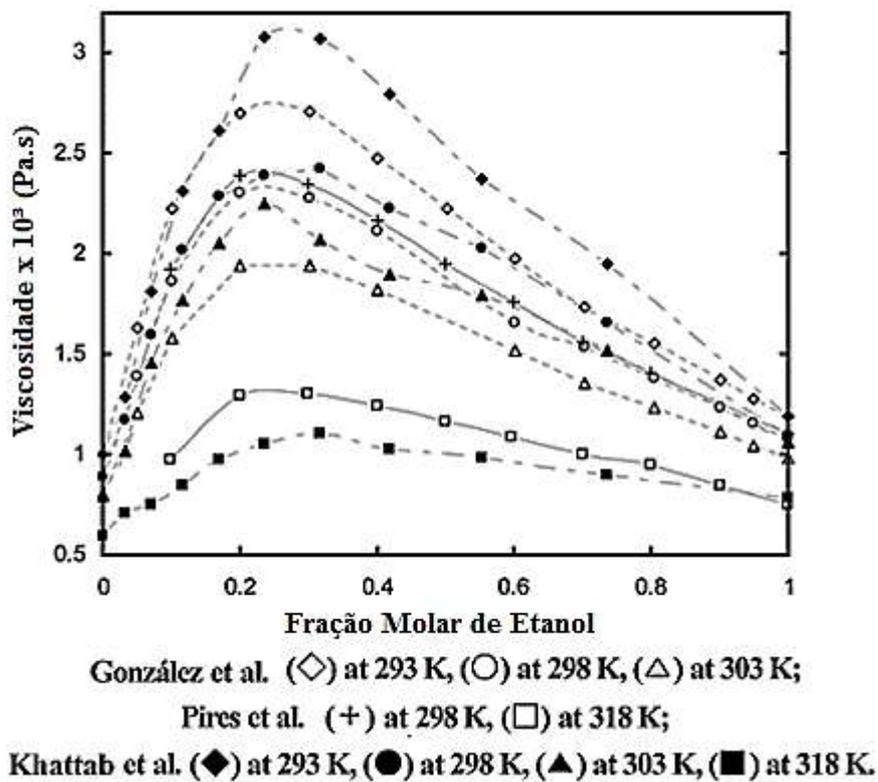


Figura 2.11 - Viscosidade de soluções aquosas de etanol (KHATTAB et al., 2012)

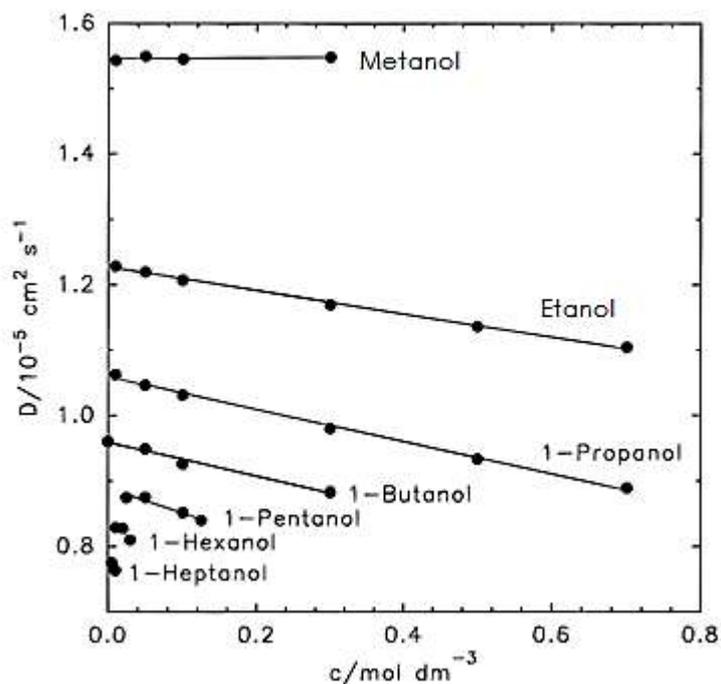


Figura 2.12 - Coeficiente de difusão mútua de diversos álcoois em água. (HAO, 1996)

Por último, podemos analisar através da Figura 2.12 que o coeficiente de difusão binária de etanol em água, de modo semelhante a muitos outros álcoois, sofre redução com o aumento da concentração. Ainda assim, seu valor é no mínimo 10 vezes maior que o do MEG em água e sua redução com a composição não é tão drástica. Isto significa que o etanol se difunde muito mais rápido em água do que o MEG. Espera-se, portanto, que quanto mais rica em MEG for a mistura, mais longo será o tempo para o sistema atingir o equilíbrio, caso o processo difusivo controle a cinética do fenômeno. As soluções mais ricas em etanol são menos viscosas e menos densas, contribuindo para uma transferência de massa mais rápida.

## Capítulo III – MODELAGEM MATEMÁTICA

Com o objetivo de propor um modelo simples que descreva o problema de mistura entre água, MEG e etanol, optou-se pela utilização de um domínio espacial único. Assim, ao invés de descrever cada fase presente na condição inicial como um subdomínio, empregou-se um modelo de fluido contínuo em todos intervalos de tempo. Neste capítulo serão apresentados: o equacionamento do balanço de massa, o modelo de transferência e as condições de contorno utilizadas.

### III.1 – Modelo do Fluido Contínuo: O Tubo de Loschmidt

O tubo de Loschmidt é um aparato utilizado para estudar fenômenos de transferência de massa e medir coeficientes de difusão, onde dois tubos contendo fluidos com diferentes concentrações são trazidos em contato e permite-se que ocorra interdifusão a partir de um instante inicial. A representação esquemática do tubo de Loschmidt é encontrada na Figura 3.1.

Uma abordagem clássica utilizada para analisar o problema de mistura foi apresentada por Arnold e Toor em 1967 (TAYLOR e KRISHNA, 1993). Considerando as duas fases como um fluido isotrópico, isto é, um único continuum para transferência de massa com concentração total inicialmente uniforme, torna-se desnecessária a descrição da interface presente na condição inicial. Assim, no instante  $t=0$ , os fluidos estão justapostos e a interface é, portanto, um disco infinitesimal. A composição inicial deste fluido fictício possui uma descontinuidade na região interfacial que deve desaparecer conforme o sistema evolui com o tempo.

Dado que a análise será feita para o problema unidimensional, somente a coordenada axial (eixo  $z$ ) é de interesse.

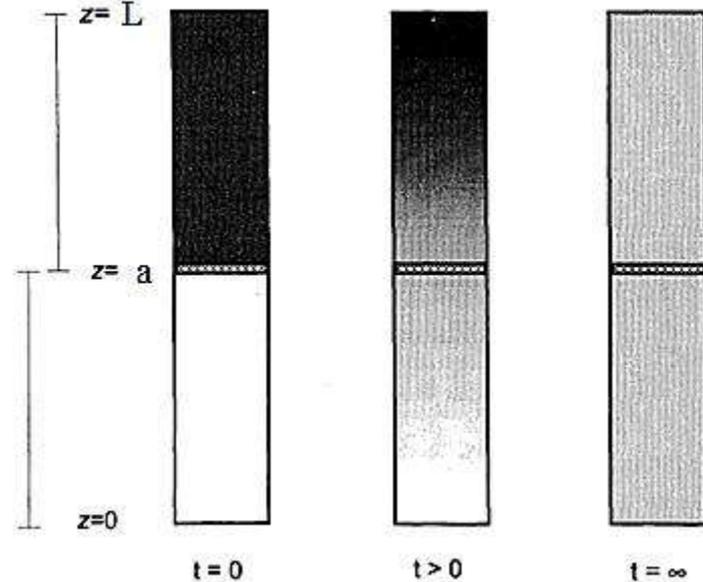


Figura 3.1 – Diagrama esquemático do tubo de Loschmidt  
(TAYLOR e KRISHNA, 1993)

A taxa de variação da massa de uma espécie  $i$  por unidade de volume deve ser equivalente à soma da taxa líquida de adição de massa dessa espécie (balanço de entrada e saída) com a taxa de produção (ou consumo) da mesma. Como no problema em estudo não são consideradas quaisquer reações químicas, o termo de produção/consumo é negligenciado. Assim, o balanço de entrada e saída da espécie  $i$  no volume de controle infinitesimal é definido somente pela variação espacial do fluxo molar da espécie. O fluxo molar é a taxa de transferência de massa da espécie por unidade de área (BIRD et al., 1960). A formulação matemática para o sistema em estudo, que possui 3 componentes (água + MEG + etanol), é descrita a seguir:

$$c \frac{\partial x_i}{\partial t} = - \frac{\partial N_i}{\partial z} \quad \text{para } i = 1, 2, 3 \quad (3.1)$$

Sendo,

$c \equiv$  concentração total ( $mol / m^3$ )

$x_i \equiv$  fração molar da espécie  $i$  tal que  $x_i(t, z)$

$N_i \equiv$  fluxo molar da espécie  $i$  ( $mol / m^2 \cdot s$ )

A condição inicial é estabelecida através de uma função degrau  $f_i(z)$  com descontinuidade na região interfacial, isto é:

$$t=0 \quad x_i(0, z) = f_i(z) \quad (3.2)$$

Depois que entram em contato, a difusão inicia. Entretanto, como o tubo é selado e de comprimento finito (L), não pode haver transferência de massa nas suas extremidades. Portanto, as condições de contorno são dadas por:

$$t > 0 \text{ em } z=0, L \Rightarrow N_i = 0 \quad (3.3)$$

### III.2– Transferência de Massa via Lei de Fick

O transporte molecular de uma substância relativa a outra é conhecido como difusão. Para obter o fluxo molar das espécies envolvidas ( $N_i$ ), uma abordagem comum é utilizar a Lei de Fick. Através de uma série de estudos experimentais envolvendo misturas binárias, Thomas Graham e Adolf Fick propuseram uma equação simples para descrever o processo de difusão (CUSSLER, 1976). Segundo este modelo, o fluxo molar de um componente é diretamente proporcional ao gradiente de concentração do mesmo, mas no sentido oposto a este. Isto é, a transferência de massa ocorre da região de maior concentração da espécie para a de menor, pois esta diferença é a força motriz do fenômeno. A constante de proporcionalidade, que determina a resistência ao processo de difusão, é denominada difusividade (BIRD et al., 1960).

A generalização da Lei de Fick para processos de difusão em sistemas multicomponentes é obtida através da combinação linear dos gradientes de concentração de todos os componentes da mistura (TAYLOR e KRISHNA, 1993):

$$N_i = -c \sum_{j=1}^n D_{ij} \frac{dx_j}{dz} \quad (3.4)$$

No entanto, a Lei de Fick é uma idealização que não descreve corretamente muitos processos da natureza. As aplicações restringem-se, por exemplo, a sistemas tais quais (KRISHNA e WESSELINGH, 1997):

- Misturas binárias ideais ou diluídas;

- Efeitos volumétricos pequenos ou nulos;
- Difusão de uma espécie diluída em uma mistura multicomponente estagnada;
- Ausência de campos eletrostáticos, gravitacionais, centrífugos, osmóticos, térmicos, ou de pressão.

Assim, para cenários onde a mistura apresenta forte não-idealidade termodinâmica, devido a efeitos de polaridade por exemplo, ou em casos de variação das propriedades volumétricas (e.g. densidade), ou ainda quando o sistema está exposto à ação de um campo externo, faz-se necessário o emprego de um modelo de transferência de massa diferente.

### III.3 – Transferência de Massa via Teoria Maxwell-Stefan

Uma abordagem alternativa é a de Maxwell e Stefan, que se baseia em hipóteses microscópicas dos efeitos físicos controlando o processo de difusão. Considera-se que sobre a espécie  $i$  estão atuando forças motrizes de dispersão que são contrabalanceadas pelas forças de fricção através de colisões com todas as outras espécies que estão em movimento (Figura 3.2).

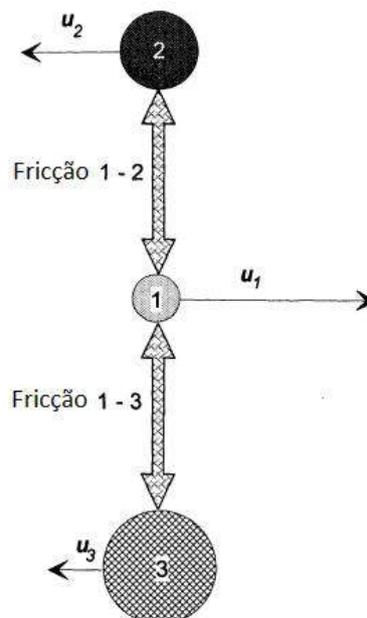


Figura 3.2 – Representação dos diferentes tipos de interação em um sistema ternário  
(TAYLOR e KRISHNA, 1993)

A mistura multicomponente mais simples é a que contém somente 3 espécies, isto é, um sistema ternário. Neste caso, as moléculas da espécie 1 colidem, não somente com as moléculas da espécie 2, mas também com as moléculas da espécie 3. O resultado é que a espécie 1 transfere momento para a espécie 2 através de colisões 1-2 e transfere momento para a espécie 3 através de colisões 1-3 (TAYLOR e KRISHNA, 1993).

Baseando-se na teoria cinética dos gases para misturas binárias, em 1866, o físico escocês James Clerk Maxwell propôs uma simples equação correlacionando o fluxo das espécies com o balanço das forças de fricção e forças motrizes. Posteriormente, em 1871, o cientista austríaco Joseph Stefan estendeu o tratamento para misturas gasosas com  $n$  espécies (TAYLOR e KRISHNA, 1993). Sua forma final é descrita a seguir:

$$d_i = -\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j (u_i - u_j)}{\mathbb{D}_{ij}} \quad (3.5)$$

Onde,  $d_i \equiv$  força motriz de dispersão resultante atuando sobre a espécie  $i$ ;

$u_i \equiv$  velocidade da espécie  $i$  com respeito a coordenadas fixas;

$\mathbb{D}_{ij} \equiv$  coeficiente de difusividade de Maxwell–Stefan;

Para sistemas mais densos, incluindo líquidos e polímeros, foi demonstrado que as equações de Maxwell-Stefan ainda são válidas, embora os coeficientes de difusividade que aparecem sejam fortemente dependentes da concentração, e, portanto, diferentes das difusividades binárias obtidas em diluição infinita (CURTISS e BIRD, 1999, 2001).

Considerando a definição de fluxo molar  $N_i = c_i u_i = c x_i u_i$ , então as equações de Maxwell-Stefan também podem ser escritas da seguinte forma:

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i N_j - x_j N_i)}{c \mathbb{D}_{ij}} \quad (3.6)$$

No entanto, é importante ressaltar que o somatório dos gradientes de concentração de todas as espécies ( $\nabla x_i$ ) deve ser nulo (TAYLOR e KRISHNA, 1993). Isto é, o gradiente do  $n$ -ésimo componente é dado por:

$$\nabla x_n = -\nabla x_1 - \nabla x_2 - \nabla x_3 \dots - \nabla x_{n-1} = -\sum_{k=1}^{n-1} \nabla x_k \quad (3.7)$$

Esta restrição, que segue da equação de Gibbs-Duhem, implica que a soma das  $n$  forças motrizes resultantes também deve ser nula. Consequentemente, somente  $(n-1)$  equações destas são independentes e faz-se necessária a introdução de uma condição extra para que os fluxos possam ser calculados para todos os componentes (MODELL e REID, 1983). Esta condição é conhecida como Condição de Determinância e deve ser específica do problema em questão. Em problemas isotérmicos é comum a proposição de relações de determinância lineares. No caso específico da Contra-Difusão Equimolar é estabelecido que a soma dos fluxos molares das espécies equivale ao vetor de transporte global da mistura (CARVALHO, 2004). Isto é:

$$\sum_{k=1}^n N_k = u.c \quad (3.8)$$

Onde  $u$  é o vetor velocidade média da mistura e  $c$  é a concentração total. Quando o fluido encontra-se em repouso, a relação significa simplesmente que o somatório dos fluxos molares das espécies é igual a zero.

Precisamos agora definir quem são as forças motrizes de dispersão para o sistema de interesse. As principais delas são descritas genericamente a seguir:

- Gradientes de potencial químico ( $\nabla \mu_i$ )
- Gradiente de pressão ( $\nabla P$ )
- Imposição de campo externo ( $F_i$ )

De acordo com Krishna et al. (1997), a relação da força motriz resultante sobre o componente  $i$  é dada pela soma das contribuições destas diferentes forças de dispersão:

$$cRTd_i = c_i \nabla_{T,P} \mu_i + (c_i \bar{V}_i - \omega_i) \nabla P - \rho_i \left( F_j - \sum_{j=1}^n \omega_j F_j \right) \quad (3.9)$$

Sendo,  $\omega_i \equiv$  fração mássica da espécie  $i$

$c_i \equiv$  concentração molar da espécie  $i$  ( $mol / m^3$ )

$\bar{V}_i \equiv$  volume parcial molar da espécie  $i$  ( $m^3 / mol$ )

$\rho_i \equiv$  densidade mássica da espécie  $i$  na mistura (i.e. massa de  $i$  dividida pelo volume parcial de  $i$  na mistura)

A utilização de gradientes de potencial químico como uma das forças motrizes para difusão não deve ser uma surpresa. Uma vez que a condição de equilíbrio é a igualdade entre potenciais químicos, qualquer afastamento do equilíbrio implica na presença de um gradiente do mesmo. Através da teoria desenvolvida para processos termodinâmicos irreversíveis (e.g. difusão) sabe-se que os gradientes de potenciais químicos são a força motriz fundamentalmente correta para fenômenos de difusão (TAYLOR e KRISHNA, 1993).

As demais forças motrizes consideradas surgem do conceito intuitivo de que condições não-isobáricas e aplicações de campos externos (e.g. elétrico, centrífugo, osmótico) podem facilitar ou dificultar a difusão. Estes fatores podem inclusive promover o fenômeno de difusão reversa, onde um componente se move contra o seu próprio gradiente de concentração. Tais casos não são previstos pelo equacionamento de Fick (BIRD et al., 1960).

Uma vez que o sistema não possui nenhuma restrição mecânica incomum, o único campo externo é o gravitacional, isto é,  $\mathbf{F}_i = \mathbf{g}$ .

$$cRT\mathbf{d}_i = c_i \nabla_{T,P} \mu_i + (c_i \bar{V}_i - \omega_i) \nabla P - \rho_i \left( \mathbf{g} - \mathbf{g} \sum_{j=1}^n \omega_j \right) \quad (3.10)$$

Mas já que  $\sum_{j=1}^n \omega_j = 1$ , o último termo é anulado! A Equação (3.10) fica reduzida a:

$$cRT\mathbf{d}_i = c_i \nabla_{T,P} \mu_i + (c_i \bar{V}_i - \omega_i) \nabla P \quad (3.11)$$

Isto significa que o principal interesse é descrever adequadamente os gradientes de potencial químico e de pressão. Para iniciarmos a busca do gradiente de pressão, precisamos da equação de conservação do momento linear:

$$-\frac{1}{\rho}\nabla P + \sum_{i=1}^n \omega_i \mathbf{F}_i = \frac{D\mathbf{v}}{Dt} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (3.12)$$

Onde  $\mathbf{v} \equiv$  vetor velocidade e  $\boldsymbol{\tau} \equiv$  tensor tensão. Observamos que o termo de campo não foi totalmente descartado, como de início poderia parecer. Ele se encontra embutido no campo de pressão, onde é o próprio motivo de sua existência. Isto é, o campo gravitacional juntamente com as variações de velocidade no escoamento do fluido é que geram o gradiente de pressão.

Fazendo a substituição do campo externo na Equação (3.12), temos:

$$-\frac{1}{\rho}\nabla P + \sum_i^n \omega_i \mathbf{g} = \frac{D\mathbf{v}}{Dt} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (3.13a)$$

$$-\nabla P + \rho \mathbf{g} \left( \sum_{i=1}^n \omega_i \right) = \rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} + \rho \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}$$

$$-\nabla P + \rho \mathbf{g} = \rho \left( \frac{D\mathbf{v}}{Dt} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \right) \quad (3.13b)$$

Se o equilíbrio mecânico for estabelecido mais rapidamente que o equilíbrio difusivo, o fluido terá aceleração nula. Isto é, qualquer fenômeno convectivo será desprezado. Assim  $\frac{D\mathbf{v}}{Dt} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = 0$ , e podemos concluir que o campo de pressão equivale ao gradiente de pressão hidrostática (i.e.  $\nabla P = \rho \mathbf{g}$ ). A validade desta hipótese será analisada posteriormente. Por hora, vale ressaltar que ela promove grandes simplificações no equacionamento, visto que elimina qualquer necessidade de considerarmos as equações de Navier-Stokes rigorosamente. Portanto, fazendo essa substituição na equação das forças de dispersão (3.11), obtemos:

$$cRTd_i = c_i \nabla_{T,P} \mu_i + (c_i \bar{V}_i - \omega_i) \rho \mathbf{g} \quad (3.14)$$

Entretanto, ainda é possível melhorar a visualização da relevância física deste último termo oriundo do gradiente de pressão ao fazermos algumas mudanças baseadas nas seguintes observações:

$$\frac{c_i}{c} \bar{V}_i \rho = x_i \rho \bar{V}_i \quad \text{e} \quad \frac{\omega_i}{c} \rho = \frac{\rho_i}{c} = M_i \frac{c_i}{c} = x_i M_i \quad (3.15)$$

Onde  $M_i$  é a massa molar do componente  $i$ . Tal que:  $\rho_i = \frac{M_i}{V_i} \Rightarrow \rho = \sum_i^n \rho_i$

Desta maneira, podemos rearranjar a Equação (3.14) inserindo (3.15):

$$cRTd_i = c_i \nabla_{T,P} \mu_i + (c_i \bar{V}_i \rho - \rho_i) \mathbf{g} \quad (3.16a)$$

$$RTd_i = x_i \nabla_{T,P} \mu_i + x_i (\bar{V}_i \rho - M_i) \mathbf{g} \quad (3.16b)$$

Obtendo o seguinte resultado:

$$RTd_i = x_i \nabla_{T,P} \mu_i + x_i \bar{V}_i \mathbf{g} (\rho - \rho_i) \quad (3.17)$$

Isto significa a diferença entre as densidades da mistura e do próprio componente  $i$  também pode impulsionar ou dificultar o processo de mistura. Intuitivamente, espera-se que o tempo de mistura seja menor, caso o termo de campo seja relevante e o arranjo inicial das fases for tal que a mais pesada esteja na parte superior.

Resta agora explicitar o termo do gradiente de potencial químico, onde pode-se iniciar observando que:

$$\nabla_{T,P} \mu_i = \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \Big|_{T,P,i \neq j} \nabla x_j \quad (3.18)$$

Através dos conceitos da termodinâmica clássica, sabemos que o potencial químico é definido a partir de um estado de referência qualquer ( $\mu_i^0$ ), conforme a seguinte relação:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i \quad (3.19)$$

Onde o coeficiente  $\gamma_i$  pode ser descrito por duas abordagens diferentes. Se optarmos por uma equação de estado capaz de prever adequadamente as interações associativas na fase líquida (por exemplo, Equação de Estado CPA - *Cubic Plus Association*), que possui comportamento fortemente não ideal, então devemos substituir  $\gamma_i$  pela fugacidade do componente (KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010). No entanto, se usarmos um modelo de energia de Gibbs em excesso ( $G^{EX}$ ) para descrever a não-idealidade,  $\gamma_i$  será o seu coeficiente de atividade. Este último método foi escolhido neste trabalho, devido à sua

simplicidade. Utilizou-se o modelo NRTL para cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes com estimação dos parâmetros via regras heurísticas (Apêndice A).

Logo, ao incluirmos a definição do potencial químico na expressão da força motriz dispersora, precisamos avaliar sua derivada em relação à composição de cada componente da mistura mantendo T, P e as demais composições constantes:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{d}_i &= \frac{x_i}{RT} \sum_{j=1}^{n-1} RT \left. \frac{\partial \ln(\gamma_i x_i)}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \nabla x_j + \frac{x_i \bar{V}_i \mathbf{g}}{RT} (\rho - \rho_i) \\
 &= x_i \sum_{j=1}^{n-1} \left( \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \ln x_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \right) \nabla x_j + \frac{x_i \bar{V}_i \mathbf{g}}{RT} (\rho - \rho_i) \\
 &= \sum_{j=1}^{n-1} \left( \left. \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \right) \nabla x_j + \frac{x_i \bar{V}_i \mathbf{g}}{RT} (\rho - \rho_i)
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Para simplificar esta notação, pode-se finalmente escrever uma expressão para a força motriz de dispersão da seguinte maneira:

$$\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j + \frac{x_i \bar{V}_i \mathbf{g}}{RT} (\rho - \rho_i) \tag{3.21}$$

Onde definimos  $\Gamma$  como matriz termodinâmica, que determina os desvios da idealidade apresentados pelo sistema, cujos elementos são dados por:

$$\Gamma_{ij} = \left. \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \tag{3.22}$$

Lembrando que  $\delta_{ij}$  é a conhecida função delta de Kronecker, definida por:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases} \tag{3.23}$$

As relações de Maxwell-Stefan são amplamente divulgadas na literatura utilizando sua forma matricial. Este tipo de tratamento facilita tanto a implementação numérica para resolução de diversos problemas, quanto auxilia na interpretação física dos fenômenos envolvidos (TAYLOR e KRISHNA, 1993). Para obtê-la, basta introduzir a dependência do fluxo do *n-ésimo* componente à equação original, como é mostrado a seguir:

$$cd_i = -B_{ii}N_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n B_{ij}N_j \quad (3.24)$$

Onde os coeficientes  $B_{ii}$  e  $B_{ij}$  são definidos por:

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^n \frac{x_k}{D_{ik}} \quad (3.25)$$

$$B_{ij} = -x_i \left( \frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right)$$

Com a Equação (3.26) o problema fica simplificado à forma matricial, sendo necessário avaliar a inversa da matriz  $B$  para calcular os valores dos fluxos molares dos  $(n-1)$  componentes, dado que o vetor força motriz esteja bem definido para o sistema.

$$\underline{N} = -c[B]^{-1} \underline{d} \quad (3.26)$$

### III.4 – Sistema Ternário de Transferência de Massa em Regime Transiente

Quando aplicamos o modelo de Maxwell-Stefan descrito acima ao problema de mistura do sistema ternário (água+MEG+etanol) encontramos:

$$-c \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} N_1 \\ N_2 \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

Vamos denominar a inversa da matriz  $B$  como matriz  $D$  (i.e.,  $\underline{D} = [B]^{-1}$ ) visto que esta representa os coeficientes de difusão efetivos. Então segue que:

$$\begin{bmatrix} N_1 \\ N_2 \end{bmatrix} = -c \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \end{bmatrix} \quad (3.28)$$

Identificando os termos implícitos neste equacionamento, sabemos que as forças motrizes de dispersão são dadas por:

$$d_1 = \Gamma_{11} \nabla x_1 + \Gamma_{12} \nabla x_2 + \frac{x_1 \bar{V}_1 \mathbf{g}}{RT} (\rho - \rho_1) \quad (3.29)$$

$$d_2 = \Gamma_{21} \nabla x_1 + \Gamma_{22} \nabla x_2 + \frac{x_2 \bar{V}_2 \mathbf{g}}{RT} (\rho - \rho_2) \quad (3.30)$$

Em seguida, descrevemos os elementos da matriz termodinâmica (3.22), onde os coeficientes de atividade envolvidos são apenas os dos componentes 1 e 2 na mistura ternária.

$$\Gamma_{11} = 1 + x_1 \left. \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right|_{T,P} \quad \Gamma_{12} = x_1 \left. \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} \right|_{T,P} \quad (3.31a)$$

$$\Gamma_{21} = x_2 \left. \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right|_{T,P} \quad \Gamma_{22} = 1 + x_2 \left. \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right|_{T,P} \quad (3.31b)$$

Por último, importa descrevermos os elementos da matriz de difusão (3.25). Observe que somente quatro coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan são necessários para modelar o sistema ternário, sendo eles  $\mathfrak{D}_{12}, \mathfrak{D}_{13}, \mathfrak{D}_{21}, \mathfrak{D}_{23}$ . A obtenção de tais parâmetros será discutida posteriormente.

$$B_{11} = \frac{x_1}{\mathfrak{D}_{13}} + \frac{x_2}{\mathfrak{D}_{12}} + \frac{x_3}{\mathfrak{D}_{13}} \quad B_{12} = -x_1 \left( \frac{1}{\mathfrak{D}_{12}} - \frac{1}{\mathfrak{D}_{13}} \right) \quad (3.32a)$$

$$B_{21} = -x_2 \left( \frac{1}{\mathfrak{D}_{21}} - \frac{1}{\mathfrak{D}_{23}} \right) \quad B_{22} = \frac{x_2}{\mathfrak{D}_{23}} + \frac{x_1}{\mathfrak{D}_{21}} + \frac{x_3}{\mathfrak{D}_{23}} \quad (3.32b)$$

Uma vez que o modelo do fenômeno de transferência de massa está completamente definido, podemos escrever o balanço de massa final para o componente 1 usando a Equação (3.1), por exemplo:

$$c \frac{\partial x_1}{\partial t} = c \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_{11} \Gamma_{11} \frac{\partial x_1}{\partial z} + D_{11} \Gamma_{12} \frac{\partial x_2}{\partial z} + D_{12} \Gamma_{21} \frac{\partial x_1}{\partial z} + D_{12} \Gamma_{22} \frac{\partial x_2}{\partial z} + D_{11} \frac{x_1 \bar{V}_1 g}{RT} (\rho - \rho_1) + D_{12} \frac{x_2 \bar{V}_2 g}{RT} (\rho - \rho_2) \right] \quad (3.33)$$

Esta expressão pode ser utilizada de maneira mais generalizada e compacta, se adotarmos a notação de somatórios. Assim, para  $i = 1, 2$  temos:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ \sum_{j=1}^2 D_{ij} \left( \sum_{k=1}^2 \Gamma_{jk} \frac{\partial x_k}{\partial z} + \frac{x_j \bar{V}_j g}{RT} (\rho - \rho_j) \right) \right] \quad (3.34)$$

Uma equação diferencial parcial unidimensional no espaço em regime transiente, cujos

coeficientes são não-lineares, já que tanto  $D$  quanto  $\Gamma$  são funções de  $x_i(z, t)$ . No entanto, podemos utilizar valores médios de composição (i.e., equivalentes à composição da mistura no equilíbrio) para calcular os valores dos elementos de  $D$  e  $\Gamma$ . Assim, os consideraremos constantes em todo o domínio espacial e temporal.

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^2 D_{ij} \sum_{k=1}^2 \Gamma_{jk} \left( \frac{\partial^2 x_k}{\partial z^2} \right) + \sum_{j=1}^2 \frac{D_{ij}}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left[ x_j \bar{V}_j g(\rho - \rho_j) \right] \quad (3.35)$$

Sabemos que  $\rho_j \bar{V}_j = M_j$  é constante. Os volumes parciais molares dos componentes também podem ser aproximados por constantes, dada a composição de equilíbrio. Portanto, estes termos ou podem sair da derivada ou são desprezados, simplificando a Equação (3.35) para:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^2 D_{ij} \sum_{k=1}^2 \Gamma_{jk} \left( \frac{\partial^2 x_k}{\partial z^2} \right) + \sum_{j=1}^2 D_{ij} \frac{\bar{V}_j}{RT} g \left( \frac{\partial \rho x_j}{\partial z} \right) \quad (3.36)$$

Se a densidade da mistura é dada pela relação:

$$\rho = \sum_i^3 \rho_i = \sum_i^3 c_i M_i = c \sum_i^3 x_i M_i \quad (3.37)$$

Verifica-se sua dependência com a composição, e, portanto, para avaliar a derivada presente no último termo da Equação (3.36), é necessário utilizarmos a regra do produto:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \rho x_j}{\partial z} \right) &= \frac{\partial}{\partial z} \left[ c \sum_{k=1}^3 x_k M_k x_j \right] = c \sum_{k=1}^3 M_k \frac{\partial}{\partial z} (x_k x_j) \\ &= c x_j \sum_{k=1}^3 M_k \frac{\partial x_k}{\partial z} + c \sum_{k=1}^3 M_k x_k \frac{\partial x_j}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Substituindo (3.38) no balanço de massa (3.36), obtemos:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^2 D_{ij} \sum_{k=1}^2 \Gamma_{jk} \left( \frac{\partial^2 x_k}{\partial z^2} \right) + \sum_{j=1}^2 D_{ij} \frac{\bar{V}_j}{RT} g c \left[ x_j \sum_{k=1}^3 M_k \left( \frac{\partial x_k}{\partial z} \right) + \sum_{k=1}^3 M_k x_k \left( \frac{\partial x_j}{\partial z} \right) \right] \quad (3.39)$$

Sujeito à restrição física:  $\sum_i^3 x_i = 1$ .

Isto é, a variação da composição do componente  $i$  com o tempo depende das primeiras e

segundas derivadas espaciais de sua própria composição, bem como das derivadas das composições dos demais componentes. Assim, para obter o perfil das composições de cada componente durante o processo de mistura, temos de resolver um sistema de equações diferenciais parciais com termos difusivos e advectivos intrinsecamente acopladas. Já que a mistura como um todo encontra-se imóvel em relação a um observador fixo, a condição de determinância é dada simplesmente por:  $N_3 = -N_1 - N_2$ .

### III.5 – Condições de Contorno

Como já foi mencionado, as condições de contorno são fluxo nulo para todos os componentes ( $N_i = 0$ ) nas duas extremidades do tubo, porque este encontra-se fechado e é considerado impermeável. Assim em  $z = 0, L$ , partindo da Equação (3.34):

$$\sum_{j=1}^2 D_{ij} \sum_{k=1}^2 \Gamma_{jk} \left( \frac{\partial x_k}{\partial z} \right) \Bigg|_{z=0,L} + \sum_{j=1}^2 D_{ij} \frac{\bar{V}_j}{RT} g(\rho - \rho_j) x_j \Bigg|_{z=0,L} = 0 \quad (3.40)$$

Isto é, para o caso do componente 1, é possível explicitar:

$$\begin{aligned} & (D_{11}\Gamma_{11} + D_{12}\Gamma_{21}) \frac{\partial x_1}{\partial z} \Bigg|_{z=0,L} + (D_{11}\Gamma_{12} + D_{12}\Gamma_{22}) \frac{\partial x_2}{\partial z} \Bigg|_{z=0,L} \\ & + D_{11} \frac{\bar{V}_1}{RT} g(\rho - \rho_1) x_1 \Bigg|_{z=0,L} + D_{12} \frac{\bar{V}_2}{RT} g(\rho - \rho_2) x_2 \Bigg|_{z=0,L} = 0 \end{aligned} \quad (3.41)$$

No entanto, as densidades também podem ser escritas em função das composições, pois:

$$\begin{aligned} (\rho - \rho_1) &= \rho_2 + \rho_3 = c_2 M_2 + c_3 M_3 = c(x_2 M_2 + x_3 M_3) \\ &= c(x_2 M_2 + (1 - x_2 - x_1) M_3) \\ &= c(M_3 + (M_2 - M_3)x_2 - x_1 M_3) \end{aligned} \quad (3.42a)$$

$$(\rho - \rho_2) = c(M_3 + (M_1 - M_3)x_1 - x_2 M_3) \quad (3.42b)$$

As seguintes simplificações de notação serão adotadas:

$$A_i = D_{i1}\Gamma_{11} + D_{i2}\Gamma_{21} \quad B_i = D_{i1}\Gamma_{12} + D_{i2}\Gamma_{22} \quad (3.43)$$

$$\alpha_i = \frac{D_{i1}\bar{V}_1}{RT} gc \quad \beta_i = \frac{D_{i2}\bar{V}_2}{RT} gc \quad (3.44)$$

$$M_{mi} = M_m - M_n \quad \sigma_i = \alpha_i M_{23} + \beta_i M_{13} \quad (3.45)$$

Após conduzir um pouco de algebrismo para introduzir as Equações (3.42) a (3.45) na Equação (3.41), é possível obter as condições de contorno a partir da seguinte expressão:

$$\begin{aligned} & A_i \frac{\partial x_i}{\partial z} \Big|_{z=0,L} + B_i \frac{\partial x_2}{\partial z} \Big|_{z=0,L} + \alpha_i M_3 (x_1 - x_1^2) \Big|_{z=0,L} + \\ & \beta_i M_3 (x_2 - x_2^2) \Big|_{z=0,L} + \sigma_i x_1 x_2 \Big|_{z=0,L} = 0 \end{aligned} \quad (3.46)$$

Estas condições de fronteira são designadas homogêneas, porque não igualam a uma constante ou a uma função qualquer de  $z$ . No entanto, visto que, além de apresentarem derivadas das composições, elas contêm uma dependência explícita destas composições nas extremidades, são designadas Condições de Fronteira de Robin. Se aplicarmos a nova notação ao balanço de massa (3.39), podemos coletar os termos da EDP de acordo com suas derivadas, e estabelecer que para  $i = 1, 2$ :

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = A_i \frac{\partial^2 x_1}{\partial z^2} + B_i \frac{\partial^2 x_2}{\partial z^2} + C_i \frac{\partial x_1}{\partial z} + D_i \frac{\partial x_2}{\partial z} \quad (3.47)$$

Sendo:

$$C_i = M_3 \alpha_i + 2\alpha_i M_{13} x_1 + \sigma_i x_2 \quad (3.48)$$

$$D_i = M_3 \beta_i + \sigma_i x_1 + 2\beta_i M_{23} x_2 \quad (3.49)$$

Isto é, uma equação diferencial parcial cujos termos difusivos possuem coeficientes constantes, mas os coeficientes dos termos convectivos são funções de  $x_1$  e  $x_2$ . As Equações (3.46) e (3.47) constituem o modelo matemático simplificado final proposto para o problema de mistura.

### III.6 – Coeficientes de Difusividade de Maxwell-Stefan

Para estimar os coeficientes de difusão de Maxwell-Stefan em misturas líquidas multicomponentes, será utilizado neste trabalho a relação proposta por Wesselingh e Krishna (1990), apresentada na Equação (3.50).

$$D_{ij} = (D_{ij}^0)^{(1+x_j-x_i)/2} (D_{ji}^0)^{(1+x_i-x_j)/2} \quad (3.50)$$

Em que  $D_{ij}^0$  é o coeficiente da difusão da espécie  $i$  (soluto) presente em concentração infinitamente baixa na espécie  $j$  (solvente) ( $cm^2 / s$ ). Estes valores de difusão em diluição infinita são estimados através da relação de Wilke e Chang (1955):

$$D_{ij}^0 = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\phi_j M_j)^{1/2} T}{\mu_j V_i^{0,6}} \quad (3.51)$$

Sendo:

$\phi_j \equiv$  fator de associação para o solvente (2.26 para água e 1.5 para o etanol)

$V_i \equiv$  volume molar do soluto em seu ponto de ebulição normal ( $cm^3 / mol$ )

$\mu_j \equiv$  viscosidade do solvente ( $mPas = cP$ )

## Capítulo IV – MÉTODO NUMÉRICO

A solução exata de problemas envolvendo equações diferenciais parciais advectivas-difusivas só é conhecida para alguns casos excepcionais, como quando todos os coeficientes são constantes. No entanto, quando se trata de um sistema de EDPs que, além disso, possuem coeficientes não-constantes, decorre a necessidade de desenvolver métodos de soluções aproximadas.

Uma maneira simples de aproximar a função solução para as composições dos componentes da mistura seria a utilização de polinômios interpoladores. No entanto, diversas dificuldades podem surgir quando se emprega este tipo de aproximação. Nem sempre o polinômio interpolador tende para a função interpolada quando o grau do polinômio é aumentado. Apesar do Teorema de Weierstrass garantir que uma função contínua possa ser aproximada por polinômios com a precisão que se quiser, este teorema não afirma que estes possam ser obtidos por interpolação. Existem diversos exemplos na literatura de funções cuja interpolação não atinge convergência, isto é, a medida que o seu grau aumenta, o polinômio desenvolve oscilações cada vez mais acentuadas e o erro não tende a zero. Este comportamento é referido como a rigidez do polinômio para acompanhar a função interpolada (PINA, 1995). É possível verificar, e talvez contra intuitivamente, que um excesso de regularidade nas funções interpoladoras pode ser prejudicial à convergência.

No entanto, uma maneira de contornar este problema sem abrir mão da simplicidade computacional do emprego de polinômios é utilizar aproximações seccionais da solução em intervalos do domínio. Estas funções seccionais são chamadas de *splines*. Assim, o domínio espacial é dividido em segmentos e, dependendo do grau do polinômio de interesse, um determinado número de segmentos será necessário para construir um elemento espacial onde a função solução será aproximada por este polinômio.

### IV.1 – Discretização Espacial

Para o problema de mistura discutido neste trabalho, optou-se pela divisão do domínio em  $2N$  segmentos. A função desconhecida,  $x(t, z)$ , tem o seu perfil aproximado em cada conjunto de três pontos sucessivos por uma função polinomial parabólica ( polinômio de

segundo grau). Então a discretização da variável espacial segue:

$$z_j = j \cdot \left( \frac{L}{2N} \right), \text{ para } j = 0, 1, \dots, 2N \quad (4.1)$$

Definindo-se um elemento  $l$  como domínio composto por três pontos  $z$  (i.e., dois segmentos sucessivos), o domínio original pode ser dividido em  $N$  elementos ( $l = 1, 2, \dots, N$ ).

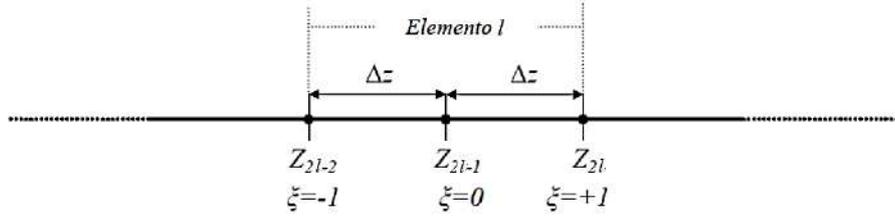


Figura 4.1 – Discretização do espaço, elemento  $l$  ( $l = 1, 2, \dots, N$ ).

A variável espacial  $z$  pode ser re-escalada neste subintervalo, como mostrado na Figura 4.1, através da seguinte relação:

$$\xi = \frac{2N}{L} (z - z_{2l-1}), \quad \text{onde: } \begin{cases} z_{2l-2} \xrightarrow{\text{1º pto nodal}} \xi = -1 \\ z_{2l-1} \xrightarrow{\text{2º pto nodal}} \xi = 0 \\ z_{2l} \xrightarrow{\text{3º pto nodal}} \xi = +1 \end{cases} \quad (4.2)$$

As derivadas espaciais em relação à variável re-escalada ficam:

$$\frac{\partial^2 x_i(t, z)}{\partial z^2} = 4N^2 \frac{\partial^2 x_i^{(l)}}{\partial \xi^2} \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial x_i(t, z)}{\partial z} = 2N \frac{\partial x_i^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi} \quad (4.4)$$

Fazendo a substituição de (4.3) e (4.4) no sistema de EDPs (3.47), obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_i(t, z)}{\partial t} = & 4N^2 A_i \frac{\partial^2 x_1^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi^2} + 4N^2 B_i \frac{\partial^2 x_2^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi^2} + \\ & 2N C_i^{(l)} \frac{\partial x_1^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi} + 2N D_i^{(l)} \frac{\partial x_2^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Tendo em vista a seguinte condição inicial  $t=0$ ,  $x_i^{(l)}(0, \xi) = f_i^{(l)}(\xi)$ . Enquanto nas fronteiras do tubo de mistura, isto é  $\xi = -1$  ou  $\xi = +1$ , teremos:

$$2NA_i \left. \frac{\partial x_1^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=-1,+1} + 2NB_i \left. \frac{\partial x_2^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=-1,+1} + \alpha_i M_3 \left( x_1^{(l)}(t, \xi) - x_1^{(l)}(t, \xi)^2 \right) \Big|_{\xi=-1,+1} + \beta_i M_3 \left( x_2^{(l)}(t, \xi) - x_2^{(l)}(t, \xi)^2 \right) \Big|_{\xi=-1,+1} + \sigma_i x_1^{(l)}(t, \xi) x_2^{(l)}(t, \xi) \Big|_{\xi=-1,+1} = 0 \quad (4.6)$$

## IV.2 – Aproximação Parabólica e Continuidade

A aproximação quadrática de  $x_i^{(l)}$  será tal que sua derivada espacial corresponda à seguinte aproximação linear:

$$\frac{\partial x_i^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi} = \left( \frac{1-\xi}{2} \right) p_i^{(l-1)}(t) + \left( \frac{1+\xi}{2} \right) p_i^{(l)}(t), \quad l = 1, 2, \dots, N \quad (4.7)$$

Onde  $p_i^l(t)$  e  $p_i^{(l-1)}(t)$  são funções pesos dos elementos  $l$  e  $l-1$ , respectivamente, dependentes somente da variável tempo. Elas serão responsáveis por ajustar as parábolas de cada elemento para melhor descrever a função solução naquele pedaço da malha num dado tempo. Sendo assim podemos escrever:

$$x_i^{(l)}(t, \xi) = \int_0^\xi \frac{\partial x_i^{(l)}(t, \xi')}{\partial \xi'} d\xi' = x_i^{(l)}(t, 0) + \xi \left( \frac{1-\xi}{2} \right) p_i^{(l-1)}(t) + \xi \left( \frac{1+\xi}{2} \right) p_i^{(l)}(t) \quad (4.8)$$

Já que o valor médio espacial da função é dado por:

$$\bar{x}_i^{(l)}(t) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 x_i^{(l)}(t, \xi) d\xi \quad (4.9)$$

Segue que o valor médio espacial da composição da espécie  $i$  no elemento  $l$  é:

$$\bar{x}_i^{(l)}(t) = x_i^{(l)}(t, 0) + \left( \frac{p_i^{(l)}(t) - p_i^{(l-1)}(t)}{12} \right) \quad (4.10)$$

Substituindo (4.10) na expressão original (4.8) obtemos a forma final da aproximação quadrática, em função de seu valor médio espacial.

$$x_i^{(l)}(t, \xi) = \bar{x}_i^{(l)}(t) + \left( \frac{6\xi + 1 - 3\xi^2}{12} \right) p_i^{(l-1)}(t) + \left( \frac{6\xi + 1 - 3\xi^2}{12} \right) p_i^{(l)}(t) \quad (4.11)$$

Além disso, podemos avaliar a segunda derivada espacial da função composição:

$$\frac{\partial^2 x_i^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi^2} = \left( \frac{p_i^{(l)}(t) - p_i^{(l-1)}(t)}{2} \right) \quad (4.12)$$

Observe que para todo elemento  $l = 1, 2, \dots, N$  as seguintes relações são verdadeiras:

$$\left. \frac{\partial x_i^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=-1} = p_i^{(l-1)}(t) \quad (4.13)$$

$$\left. \frac{\partial x_i^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=+1} = p_i^{(l)}(t) \quad (4.14)$$

$$x_i^{(l)}(t, \xi) \Big|_{\xi=-1} = \bar{x}_i^{(l)}(t) - \frac{2}{3} p_i^{(l-1)}(t) - \frac{1}{3} p_i^{(l)}(t) \quad (4.15)$$

$$x_i^{(l)}(t, \xi) \Big|_{\xi=+1} = \bar{x}_i^{(l)}(t) + \frac{1}{3} p_i^{(l-1)}(t) + \frac{2}{3} p_i^{(l)}(t) \quad (4.16)$$

Resta garantir a continuidade das aproximações parabólicas no interior do domínio. Esta restrição independe da natureza do problema que está sendo resolvido. Para obtê-la basta impor que:

$$x_i^{(l)}(t, +1) = x_i^{(l+1)}(t, -1) \quad (4.17)$$

Dado que:

$$x_i^{(l+1)}(t, -1) = \bar{x}_i^{(l+1)}(t) - \frac{2}{3} p_i^{(l)}(t) - \frac{1}{3} p_i^{(l+1)}(t) \quad (4.18)$$

Precisamos que os pesos respeitem à seguinte restrição:

$$\bar{x}_i^{(l)}(t) + \frac{1}{3} p_i^{(l-1)}(t) + \frac{2}{3} p_i^{(l)}(t) = \bar{x}_i^{(l+1)}(t) - \frac{2}{3} p_i^{(l)}(t) - \frac{1}{3} p_i^{(l+1)}(t) \quad (4.19)$$

Ou seja, para  $l = 1, 2, \dots, N-1$ :

$$\frac{1}{3} p_i^{(l-1)}(t) + \frac{4}{3} p_i^{(l)}(t) + \frac{1}{3} p_i^{(l+1)}(t) = \bar{x}_i^{(l+1)}(t) - \bar{x}_i^{(l)}(t), \quad i = 1, 2 \quad (4.20)$$

Observe que a continuidade das derivadas das aproximações parabólicas também está assegurada, já que para  $l = 1, 2, \dots, N-1$

$$\left. \frac{\partial x_1^{(l+1)}(t, \xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=-1} = \left. \frac{\partial x_1^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=+1} = p_i^{(l)}(t), \quad i = 1, 2 \quad (4.21)$$

### IV.3 – Condições de Contorno de Robin

Isto possibilita fazer a substituição dessas aproximações nas condições de contorno, lembrando que em  $z = 0$  temos  $\xi = -1$  e  $l = 1$ , enquanto em  $z = L$  temos  $\xi = +1$  e  $l = N$ . Assim quando  $z = 0$  (para  $i = 1, 2$ ) a Equação (4.6) juntamente com (4.13) e (4.15) resulta em:

$$\begin{aligned} & 2NA_i p_1^{(0)} + 2NB_i p_2^{(0)} + \alpha_i M_3 \left( \bar{x}_1^{(-1)}(t) - \frac{2}{3} p_1^{(0)}(t) - \frac{1}{3} p_1^{(1)}(t) \right) \\ & \left( 1 - \bar{x}_1^{(-1)}(t) + \frac{2}{3} p_1^{(0)}(t) + \frac{1}{3} p_1^{(1)}(t) \right) + \beta_i M_3 \left( \bar{x}_2^{(-1)}(t) - \frac{2}{3} p_2^{(0)}(t) - \frac{1}{3} p_2^{(1)}(t) \right) \\ & \left( 1 - \bar{x}_2^{(-1)}(t) + \frac{2}{3} p_2^{(0)}(t) + \frac{1}{3} p_2^{(1)}(t) \right) + \sigma_i \left( \bar{x}_1^{(-1)}(t) - \frac{2}{3} p_1^{(0)}(t) - \frac{1}{3} p_1^{(1)}(t) \right) \\ & \left( \bar{x}_2^{(-1)}(t) - \frac{2}{3} p_2^{(0)}(t) - \frac{1}{3} p_2^{(1)}(t) \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.22)$$

Fazendo o mesmo procedimento em  $z = L$  (para  $i = 1, 2$ ) com as equações (4.14) e (4.16) obtemos:

$$\begin{aligned} & 2NA_i p_1^{(N)}(t) + 2NB_i p_2^{(N)}(t) + \alpha_i M_3 \left( \bar{x}_1^{(-N)}(t) + \frac{1}{3} p_1^{(N-1)}(t) + \frac{2}{3} p_1^{(N)}(t) \right) \\ & \left( 1 - \bar{x}_1^{(-N)}(t) - \frac{1}{3} p_1^{(N-1)}(t) - \frac{2}{3} p_1^{(N)}(t) \right) + \beta_i M_3 \left( \bar{x}_2^{(-N)}(t) + \frac{1}{3} p_2^{(N-1)}(t) + \frac{2}{3} p_2^{(N)}(t) \right) \\ & \left( 1 - \bar{x}_2^{(-N)}(t) - \frac{1}{3} p_2^{(N-1)}(t) - \frac{2}{3} p_2^{(N)}(t) \right) + \sigma_i \left( \bar{x}_1^{(-N)}(t) + \frac{1}{3} p_1^{(N-1)}(t) + \frac{2}{3} p_1^{(N)}(t) \right) \\ & \left( \bar{x}_2^{(-N)}(t) + \frac{1}{3} p_2^{(N-1)}(t) + \frac{2}{3} p_2^{(N)}(t) \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.23)$$

Desta maneira obtivemos  $2(N-1)$  equações de continuidade e 4 equações para satisfazer as condições de contorno. Precisamos resolver este sistema não-linear de equações algébricas em cada instante para determinar os  $2(N+1)$  valores de  $p_i(t)$ . Para isto, basta

utilizar o método de Newton com cálculo numérico da matriz Jacobiana.

#### IV.4 – Obtenção do Sistema de EDOs

Em seguida, é necessário determinar o valor médio de  $x_i$  através da integração em  $\xi$  da equação diferencial parcial do modelo (4.5):

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{\partial x_i^{(l)}(t, \xi)}{\partial t} d\xi = 4N^2 A_i \left[ \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{\partial^2 x_1^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi^2} d\xi \right] + 4N^2 B_i \left[ \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{\partial^2 x_2^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi^2} d\xi \right] + \\ 2N \left[ \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} C_i^{(l)} \frac{\partial x_1^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi} d\xi \right] + 2N \left[ \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} D_i^{(l)} \frac{\partial x_2^{(l)}(t, \xi)}{\partial \xi} d\xi \right] \end{aligned} \quad (4.24)$$

Essas integrais foram avaliadas analiticamente (Apêndice B) e o resultado final é mostrado a seguir:

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{\partial x_i^{(l)}}{\partial t} d\xi = \frac{d\bar{x}_i^{-(l)}(t)}{dt} \quad (4.25)$$

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \frac{\partial^2 x_i^{(l)}}{\partial \xi^2} d\xi = \frac{p_i^{(l)}(t) - p_i^{(l-1)}(t)}{2} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} C_i^{(l)} \frac{\partial x_1^{(l)}}{\partial \xi} d\xi = M_3 \alpha_i \left( \frac{p_1^{(l-1)}(t) + p_1^{(l)}(t)}{2} \right) + \alpha_i M_{13} \left( \frac{[p_1^{(l-1)}(t)]^2 + [p_1^{(l)}(t)]^2}{12} \right) \\ + \sigma_i \left( \frac{p_1^{(l-1)}(t) p_2^{(l-1)}(t) - p_1^{(l)}(t) p_2^{(l)}(t)}{24} \right) \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} D_i^{(l)} \frac{\partial x_2^{(l)}}{\partial \xi} d\xi = M_3 \beta_i \left( \frac{p_2^{(l-1)}(t) + p_2^{(l)}(t)}{2} \right) + \beta_i M_{23} \left( \frac{[p_2^{(l-1)}(t)]^2 + [p_2^{(l)}(t)]^2}{12} \right) \\ + \sigma_i \left( \frac{p_1^{(l-1)}(t) p_2^{(l-1)}(t) - p_1^{(l)}(t) p_2^{(l)}(t)}{24} \right) \end{aligned} \quad (4.28)$$

Substituindo esses resultados na equação diferencial parcial (4.24) encontramos:

$$\begin{aligned}
\frac{d\bar{x}_i^{(l)}(t)}{dt} = & 2N^2 A_i [p_1^{(l)}(t) - p_1^{(l-1)}(t)] + 2N^2 B_i [p_2^{(l)}(t) - p_2^{(l-1)}(t)] + \\
& NM_3 \alpha_i [p_1^{(l)}(t) - p_1^{(l-1)}(t)] + NM_3 \beta_i [p_2^{(l)}(t) - p_2^{(l-1)}(t)] + \\
& N\alpha_i M_{13} \left[ \frac{[p_1^{(l-1)}(t)]^2 - [p_1^{(l)}(t)]^2}{6} \right] + \beta_i M_{23} N \left[ \frac{[p_2^{(l-1)}(t)]^2 + [p_2^{(l)}(t)]^2}{6} \right] \quad (4.29) \\
& + \sigma_i N \left[ \frac{p_1^{(l-1)}(t)p_2^{(l-1)}(t) - p_1^{(l)}(t)p_2^{(l)}(t)}{6} \right]
\end{aligned}$$

#### IV.5 – Descontinuidade da Condição Inicial

Em  $t = 0$  (condição inicial) tem-se que:

$$\bar{x}_i(0) = \frac{x_{inicial}(z_{2l-2}) + 4x_{inicial}(z_{2l-1}) + x_{inicial}(z_{2l})}{6} \quad (4.30)$$

Isto é, o valor médio inicial é calculado usando integração por Simpson, desde que tenhamos definido a função  $x_{inicial}$ . A fim de ilustrar o procedimento, um dos sistemas simulados neste trabalho segundo o modelo do fluido contínuo possui no equilíbrio 50% de água, 25% de etanol e 25% de MEG. Naturalmente:

$$t = 0 \quad \begin{cases} x_1(z) = \begin{cases} 1, & \text{se } z \geq L/2 \\ 0, & \text{se } z < L/2 \end{cases} \\ x_2(z) = x_3(z) \end{cases} \quad (4.31)$$

De modo a respeitar a condição que  $\sum_{i=1}^3 x_i = 1$ .

No entanto, a fim de contornar/suavizar esta descontinuidade da composição inicial e facilitar o sistema de equações diferenciais ordinárias formado, optou-se pela seguinte aproximação da função degrau em  $t = 0$ :

$$x_1(z) \cong \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{z - L/2}{\varepsilon} \right) \right] \quad (4.32)$$

Onde  $\operatorname{erf}$  é a função erro e  $\varepsilon$  é um parâmetro arbitrariamente pequeno ( $10^{-2}$  a  $0,5$ ), já que:

$$x_1(z) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{z - L/2}{\varepsilon} \right) \right) \right] \quad (4.33)$$

Neste trabalho, o parâmetro foi escolhido por tentativa e erro para cada solução simulada, de modo que o código computacional fosse capaz de passar do primeiro passo de integração.

Por consequência da Equação (4.33) também temos a função composição inicial dos demais componentes:

$$x_2(z) \cong \frac{1}{4} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{z - L/2}{\varepsilon} \right) \right] \cong x_3(z) \quad (4.34)$$

A integração do sistema EDOS resultantes foi feita utilizando o código computacional DASSL (PETZOLD, 1989), sendo que o sistema foi implementado em FORTRAN com tolerância de  $10^{-8}$  e as derivadas foram calculadas numericamente. Em todos os exemplos simulados neste trabalho, o tempo computacional total foi inferior a 1 minuto.

## Capítulo V – SIMULAÇÃO E RESULTADOS

Com o objetivo de testar, avaliar e validar o modelo proposto, diferentes condições de misturas foram simuladas pelo código implementado em FORTRAN. Os respectivos sistemas estão descritos na Tabela 5.1. Em todos os casos, o tamanho da coluna simulada foi de 100 cm e a temperatura considerada constante no espaço e no tempo foi de  $T=273K$ . O número de elementos utilizados no método numérico foi  $N = 13$ , exceto para o caso da solução B, onde utilizou-se  $N = 11$ . Quaisquer valores superiores a estes mostraram fortes oscilações no perfil das composições, ou apresentaram divergência com o tempo, isto é, o sistema não atingiu o equilíbrio. Este comportamento, na verdade, é previsto quando se utilizam aproximações quadráticas. O aumento do número de elementos faz com que o parâmetro da malha diminua e os coeficientes da aproximação polinomial tornem-se cada vez maiores que os valores das composições no elemento. Segundo Pina (1995), certas dificuldades relacionadas a um comportamento instável fazem com que os *splines* quadráticos sejam pouco utilizados.

Tabela 5.1 – Soluções utilizadas nas simulações de mistura.

Solução	Equilíbrio		Início
	Etanol (% molar)	MEG (% molar)	Fase Superior
A	40	10	Etanol puro
B	40	10	Solução Água-MEG
C	25	25	Água Pura
D	10	40	Água Pura
E	40	10	Água Pura

Através das soluções A e B, o principal objetivo foi obter uma comparação que permita analisar a importância do campo gravitacional e da ordem inicial das fases. Nestes dois casos, a composição de equilíbrio do sistema é mantida fixa, enquanto a ordem inicial das fases é alternada. Na solução A, a fase mais leve, que é composta de etanol puro, está inicialmente no topo da coluna. Já na solução B, a fase superior é uma solução água-MEG e, portanto, possui maior densidade. Como foi exposto no capítulo III, o modelo utilizado considera os coeficientes de difusividade de Maxwell-Stefan aproximados por constantes e avaliados na composição de equilíbrio. Portanto, tanto na solução A quanto na solução B, a resistência ao processo difusivo, que é representada pelos coeficientes de difusividade, é equivalente. As únicas diferenças são os gradientes de concentração na

condição inicial, porque a configuração do sistema foi alterada, e a influência do termo de campo devido à diferença de densidades, que na solução B inclui o processo natural favorecido pela gravidade.

Observando a Figura 5.1, verifica-se imediatamente que o fenômeno de mistura da solução A na ausência do campo gravitacional é extremamente lento. O sistema não apresenta uma simetria espacial perfeita, porque a fase inicial inferior (83,3% água+16,7%MEG) ocupa o maior volume. Assim, a interface fictícia ocorre em  $z = 0,6$  m. Visualmente, i.e. de acordo com a escala do gráfico, a mistura pode ser considerada completa acima de 75.000 segundos (20h e 50 min). No entanto, com a precisão de 3 casas decimais na fração molar de todos os componentes, a mistura atinge o equilíbrio em  $t = 150.000$  s (41h e 40min)

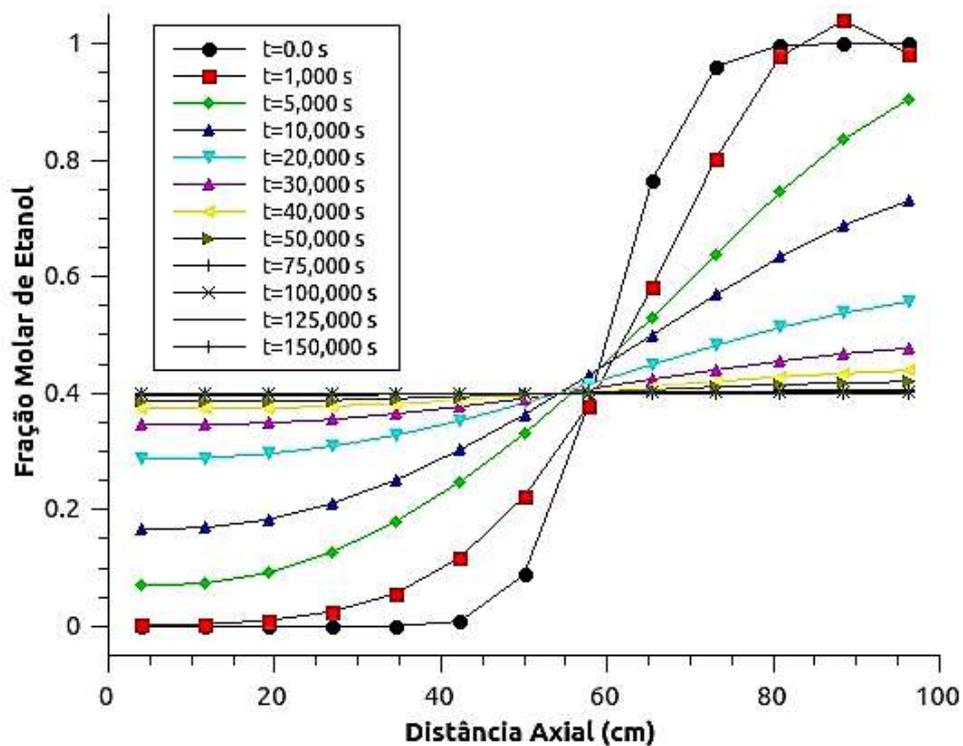


Figura 5.1 – Composição de etanol na solução A sem campo gravitacional.

As figuras 5.2 e 5.3 nos permitem visualizar os fluxos molares das espécies etanol e água, respectivamente, na solução A. Observa-se que, exceto para a região superior da coluna nos instantes de tempo inferiores a 1.000 segundos, os fluxos molares são sempre opostos ao gradiente de concentração das espécies. Isto segue o comportamento clássico esperado e previsto pelo modelo mais simples de transferência de massa (Teoria de Fick). O comportamento anômalo do fluxo molar nos instantes iniciais é justificado pelo perfil de

concentração verificado na Figura 5.1, onde exatamente nesta região da coluna ocorrem oscilações numéricas. Nos dois últimos elementos da discretização, vê-se que a derivada espacial da fração molar de etanol em  $t = 1.000$  s torna-se negativa. Isto sugere que os erros associados à aproximação numérica da solução do balanço de massa são os principais responsáveis pelo fenômeno, que não possui significado físico.

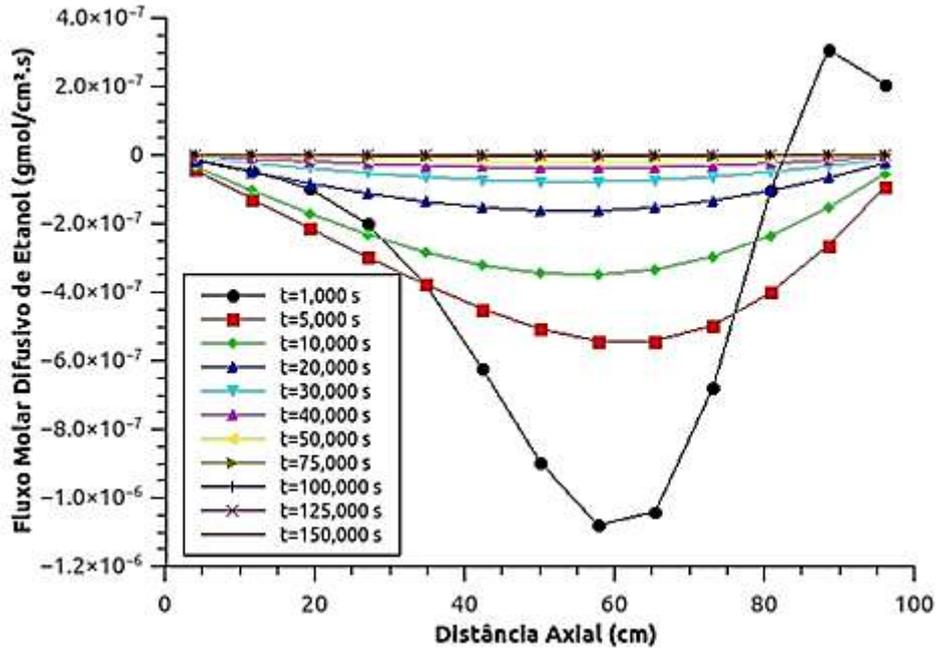


Figura 5.2 – Fluxo Molar de etanol na solução A sem o campo gravitacional

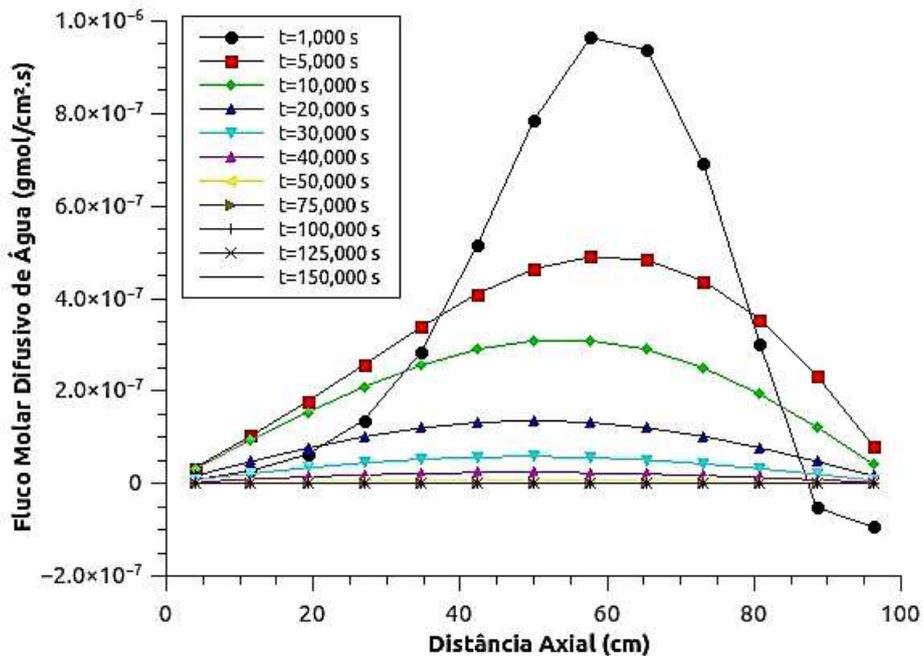


Figura 5.3 – Fluxo Molar de água na solução A sem o campo gravitacional

Assim, de maneira simplificada, do momento inicial em que os fluidos entram em contato até a mistura completa, moléculas de água e MEG difundem para o topo da coluna e moléculas de etanol para o fundo da mesma. A região onde o fluxo molar é mais intenso para todas as espécies é, conforme esperado, a da interface. As extremidades respeitam as condições de fronteira com fluxo nulo para cada componente em todos os intervalos de tempo.

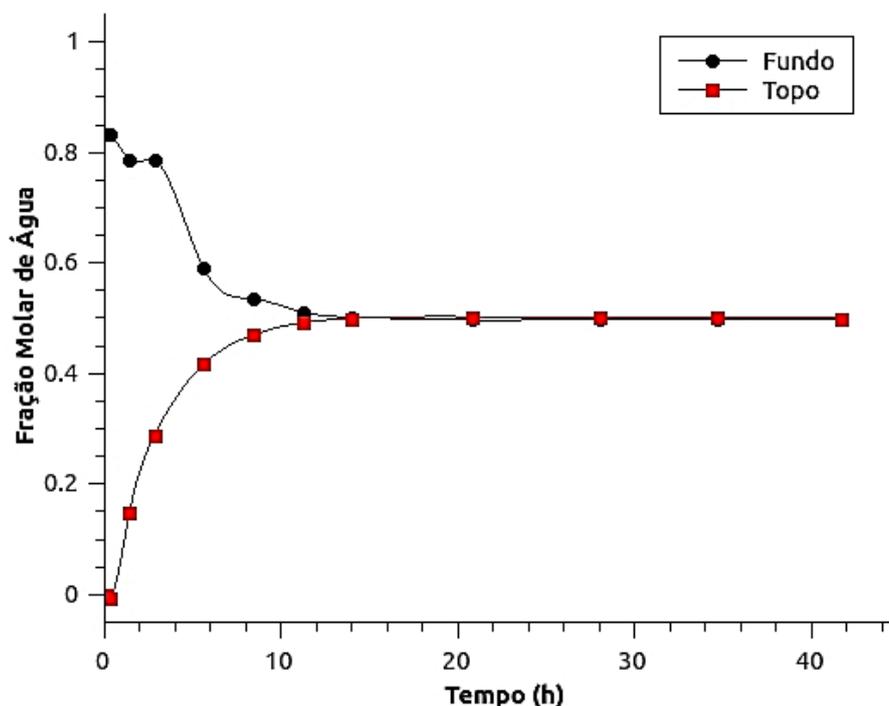


Figura 5.4 – Evolução temporal da solução A sem campo gravitacional no fundo e no topo da coluna.

A Figura 5.4 permite uma visualização da evolução temporal da fração molar de água para a solução A nas duas extremidades do tubo (fundo e topo). Estas passam pelo valor de equilíbrio (50%) no instante  $t = 14h$ , no entanto ultrapassam este limite e, portanto, vemos que temporariamente ocorre uma pequena inversão do gradiente de concentrações. No entanto, a partir de aproximadamente  $t = 24h$ , a mistura pode ser considerada completa, com precisão de 2 casas decimais na fração molar.

Surpreendentemente, quando comparamos os resultados obtidos para a solução B com a ação do campo gravitacional, podemos notar poucas diferenças de comportamento. Iniciando pela figura 5.5, que apresenta o perfil da fração molar de etanol em diferentes instantes, observa-se que o tempo de mistura visual (segundo a escala do gráfico) também

é de aproximadamente 75.000 segundos. No entanto, até o intervalo  $t = 30.000$  s, as variações da composição com o tempo em cada elemento foram maiores (mais rápidas) que no caso anterior, quando o campo gravitacional era desconsiderado e a fase mais leve estava inicialmente no topo da coluna. Isto sugere que a inversão das fases e a introdução do campo gravitacional contribuíram para uma maior taxa inicial de mistura, mas conforme o tempo se estende, o processo ainda é bastante limitado pela difusão simples das espécies.

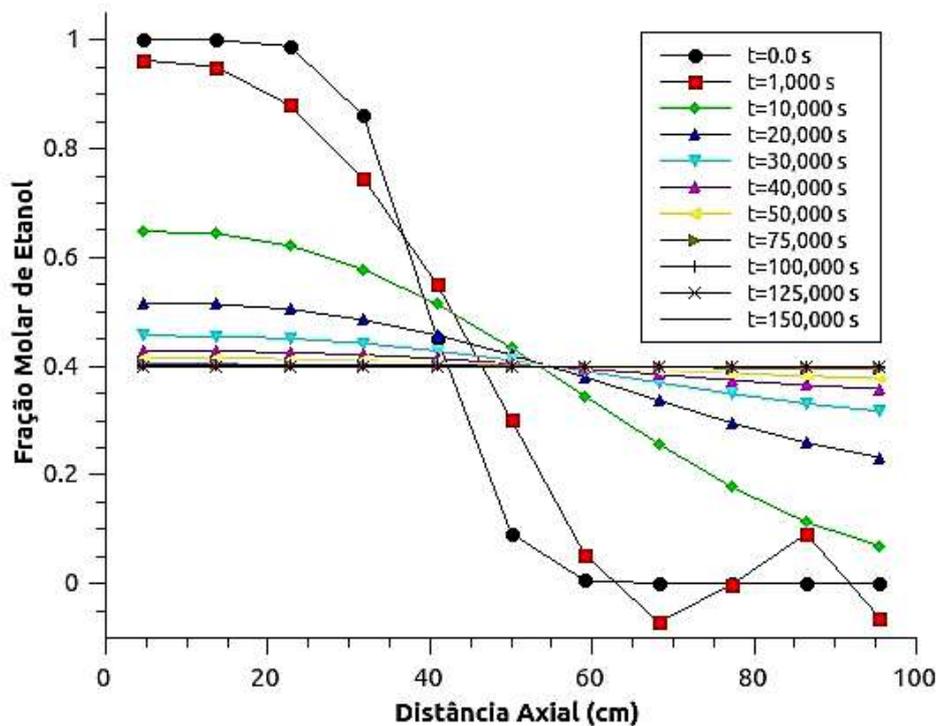


Figura 5.5 – Composição etanol para solução B com campo gravitacional

Nas figuras 5.6 e 5.7 visualizamos os fluxos molares totais (difusivo com campo gravitacional) de etanol e água, respectivamente, na solução B. Novamente, nos instantes iniciais (por aproximadamente 20 minutos) ocorrem anomalias com o fluxo molar. Semelhante ao caso da solução A, a principal justificativa está nas oscilações e erros numéricos da composição da mistura nesta região do espaço e neste intervalo de tempo.

Independente disso, observa-se novamente que o fluxo molar é mais intenso na região da interface, que desta vez encontra-se deslocada para  $z = 0,4$  m. Ainda é possível notar que, embora distintos e opostos em orientação, os valores obtidos para esses fluxos são extremamente próximos daqueles quando o campo gravitacional é desligado e a ordem das fases invertida. Essa diferença tende a diminuir com o tempo e isso confirma a

suspeita de que a influência do campo gravitacional é bem pequena, sendo mais importante nos instantes iniciais. Quando a densidade da mistura se torna mais homogênea, os efeitos de campo tornam-se nulos e o processo difusivo simples é o que determina a velocidade da mistura.

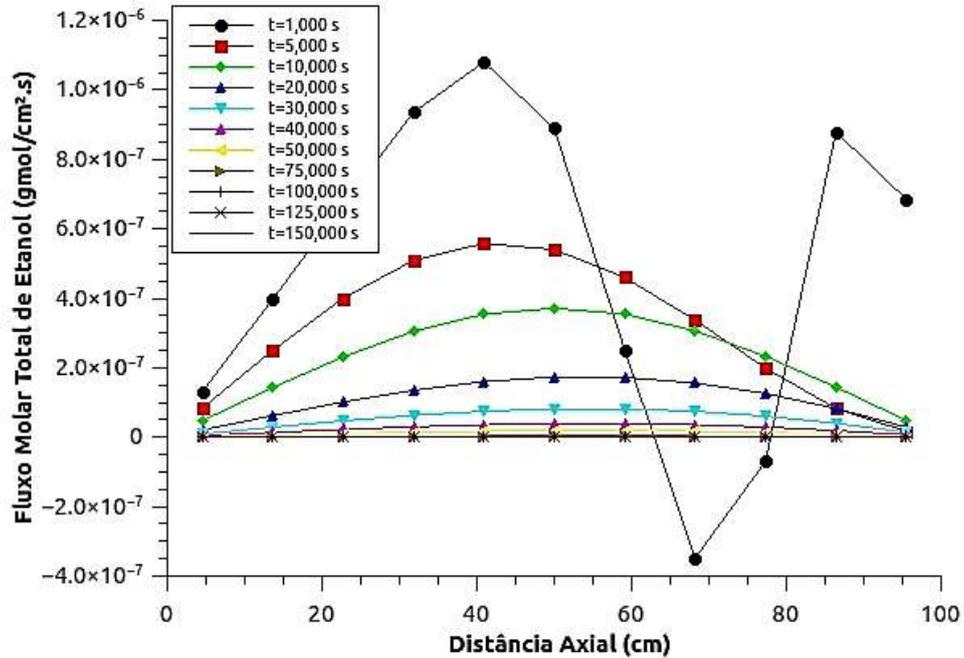


Figura 5.6 – Fluxo Molar de etanol na solução B com o campo gravitacional

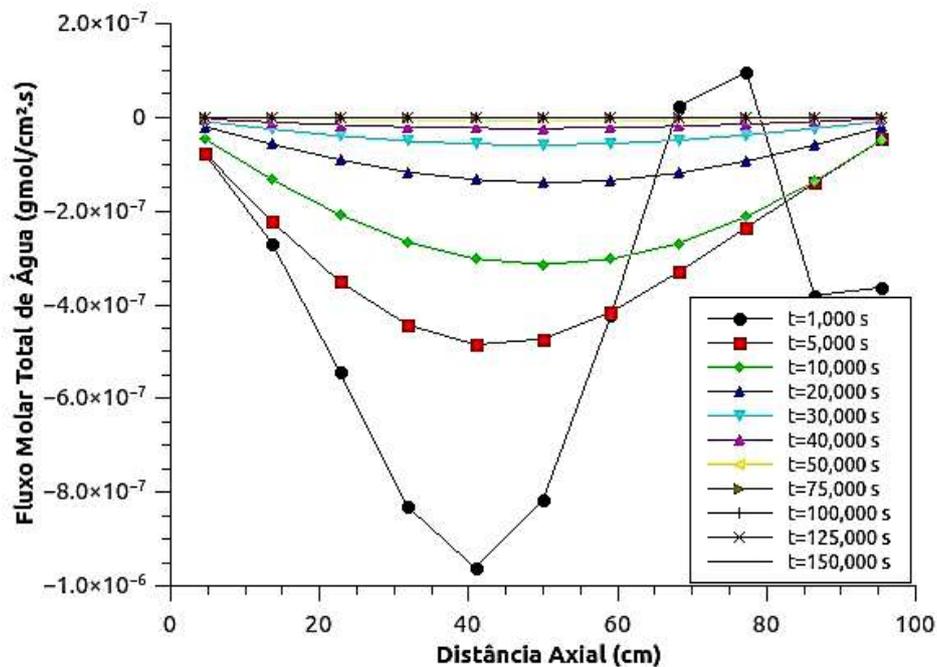


Figura 5.7 – Fluxo Molar de água na solução B com o campo gravitacional

Na figura 5.8 temos a evolução da fração molar de água na solução B nas extremidades

do tubo. Observa-se que estas passam pela composição de equilíbrio em um instante ligeiramente inferior ao do caso anterior entre 12 e 13h. Mas, novamente, somente a partir de 24h podemos considerar a mistura completa com a precisão de 3 casas decimais.

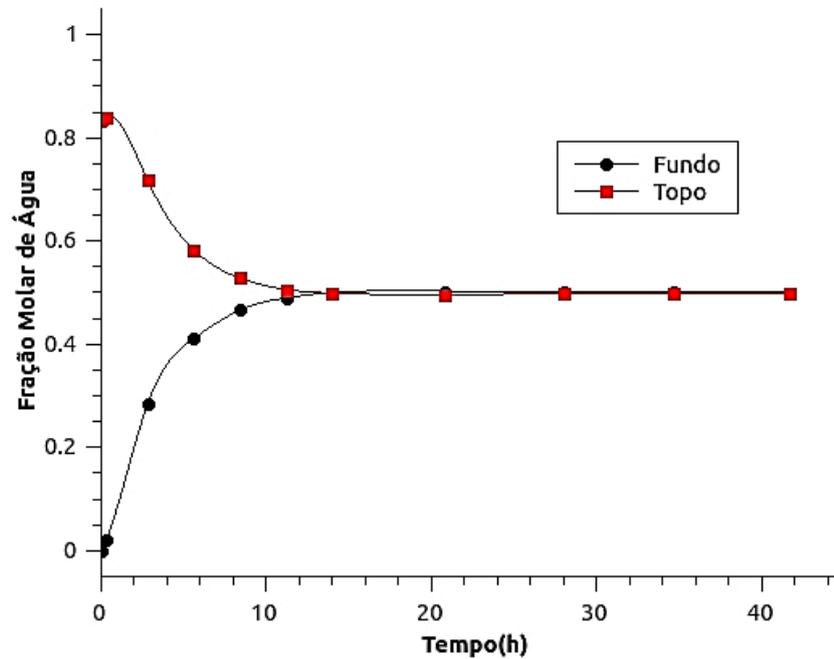


Figura 5.8 – Evolução temporal da solução B com campo gravitacional no fundo e no topo da coluna.

Em seguida, a influência das composições de equilíbrio foram testadas através das soluções C, D e E. Nestes três casos, o campo gravitacional foi mantido e a fase superior foi água pura, mesmo tendo sido verificado que a contribuição de campo para o processo de mistura fosse baixa quando comparada ao fenômeno de difusão. No entanto, as composições foram modificadas para que em cada sistema os coeficientes de difusividade de Maxwell-Stefan fossem diferenciados. A solução C apresenta como condição inicial uma mistura equimolar de MEG e etanol na fase inferior. Na solução D, a fase inferior é composta majoritariamente por MEG, enquanto na solução E a fase inferior é composta principalmente por etanol.

Pela análise das Figuras 5.9 e 5.10, é possível verificar que quando uma mistura etanol-MEG 50% é utilizada, o tempo de mistura sofre um aumento relativo aos casos anteriores. De acordo com a escala do gráfico, o sistema só pode ser considerado em equilíbrio acima de  $t = 125.000$  s (34h e 43 min). Utilizando uma precisão de 3 casas decimais, o sistema torna-se invariante a partir de  $t=175.000$  s (48h e 37 min).

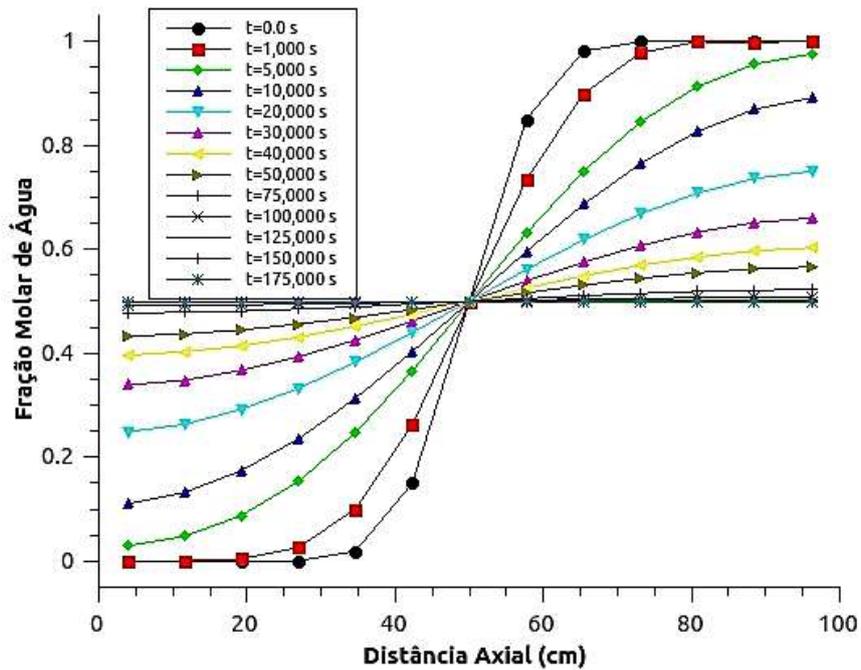


Figura 5.9 - Composição de água para solução C com campo gravitacional

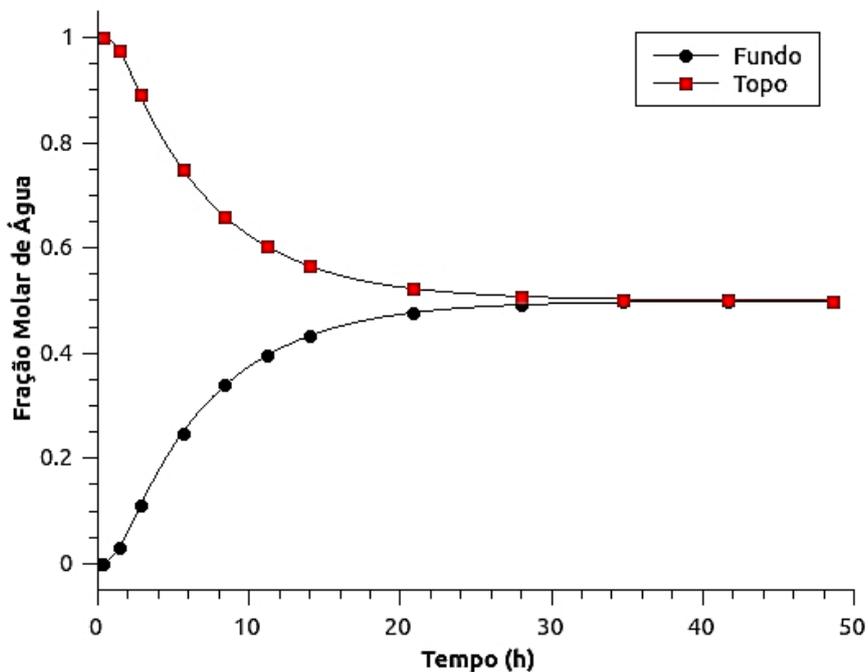


Figura 5.10 - Evolução temporal da solução C com campo gravitacional no fundo e no topo da coluna.

Quando observamos o caso da solução D, que é constituída de 40% MEG no equilíbrio, o comportamento do sistema em dependência da composição é confirmado. Inicialmente, a fase superior é água pura e a fase inferior é uma mistura binária MEG (80%) e etanol (20%). O tempo de mistura torna-se ainda mais estendido e, através da Figura 5.11,

verificamos que equivale a aproximadamente 150.000 segundos (41h 40 min).

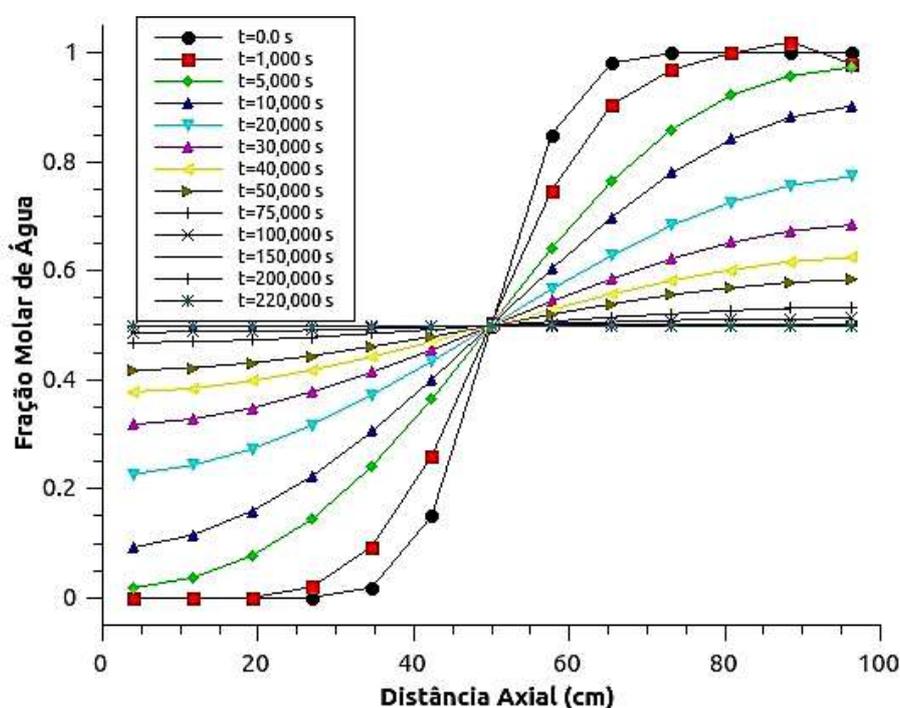


Figura 5.11 - Composição de água para solução D com campo gravitacional

Com o perfil temporal apresentado pela solução D em ambas extremidades do tubo de simulação (Figura 5.12), verificamos que a mistura não passa pelo valor de equilíbrio em nenhum instante de tempo inferior a 40 h. Diferente das soluções A e B, os perfis de concentração de água nunca ultrapassam os valores esperados nas extremidades do tubo (*overshoot*) e apresentam mudanças mais lentas. Para a solução D, o equilíbrio só pode ser considerado com 3 casas decimais de precisão acima de 61 h (2 dias e 13h).

Os resultados sugerem que o aumento da concentração de MEG na mistura prejudica o processo de difusão significativamente. Este comportamento é justificável, primariamente, pela redução dos valores dos coeficientes de difusividade devido ao aumento da viscosidade da mistura. As moléculas de MEG são maiores que o etanol e possuem mais grupamentos hidroxilas e, portanto, maior a importância dos fenômenos associativos. Além de acarretar no aumento da densidade da mistura, uma maior quantidade de MEG torna a solução ainda menos ideal. Secundariamente, tem-se que o aumento da densidade da solução inicial na fase inferior faz com que os termos da contribuição do campo gravitacional sejam ainda mais desprezíveis, porque a diferença com a densidade da fase superior (água pura) é reduzida.

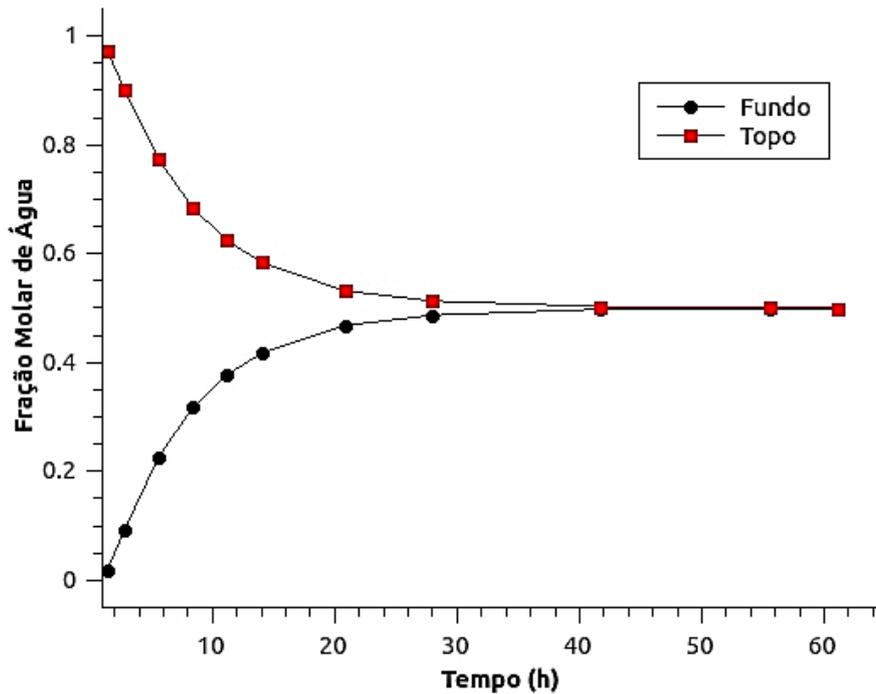


Figura 5.12 - Evolução temporal da solução D com campo gravitacional no fundo e no topo da coluna.

Por último podemos analisar nas Figuras 5.13 e 5.14 o caso da solução E, com composição de equilíbrio idêntica às das soluções A e B. Inicialmente, a fase superior é água pura e a fase inferior é uma mistura binária MEG (20%) e etanol (80%). O tempo de mistura é novamente reduzido a 75.000 s para 2 casas decimais e 150.000 s para 3 casas de precisão na fração molar dos componentes. Esses resultados muito próximos dos obtidos para a solução A e B confirmam que o campo gravitacional quando o gradiente de pressão é considerado hidrostático têm influência praticamente nula no tempo de mistura. Independente da configuração inicial, são os termos difusivos que limitam o processo e determinam a velocidade. Dado que os coeficientes de difusividade em todos os casos foram aproximados por valores médios espaciais na composição global média, é compreensivo que o arranjo do sistema tenda a tornar-se irrelevante.

Dois questionamentos fundamentais à metodologia surgem a partir de tais observações: (1) qual o provável efeito da inserção de um termo de convecção forçada e (2) quão razoável é a aproximação dos coeficientes de difusividade?

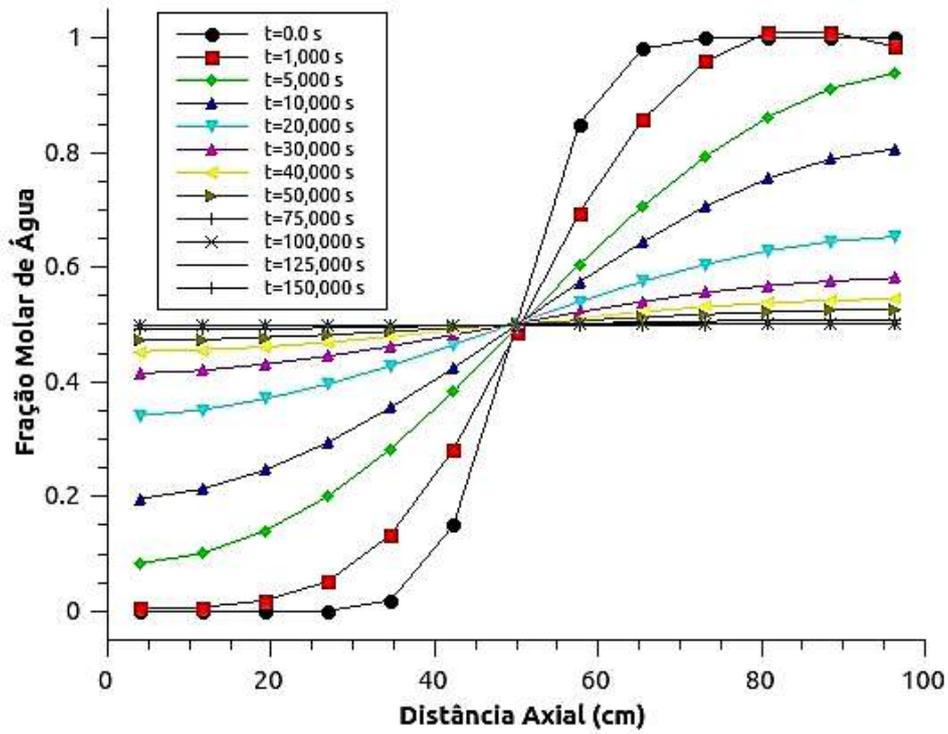


Figura 5.13 - Composição de água para solução E com campo gravitacional

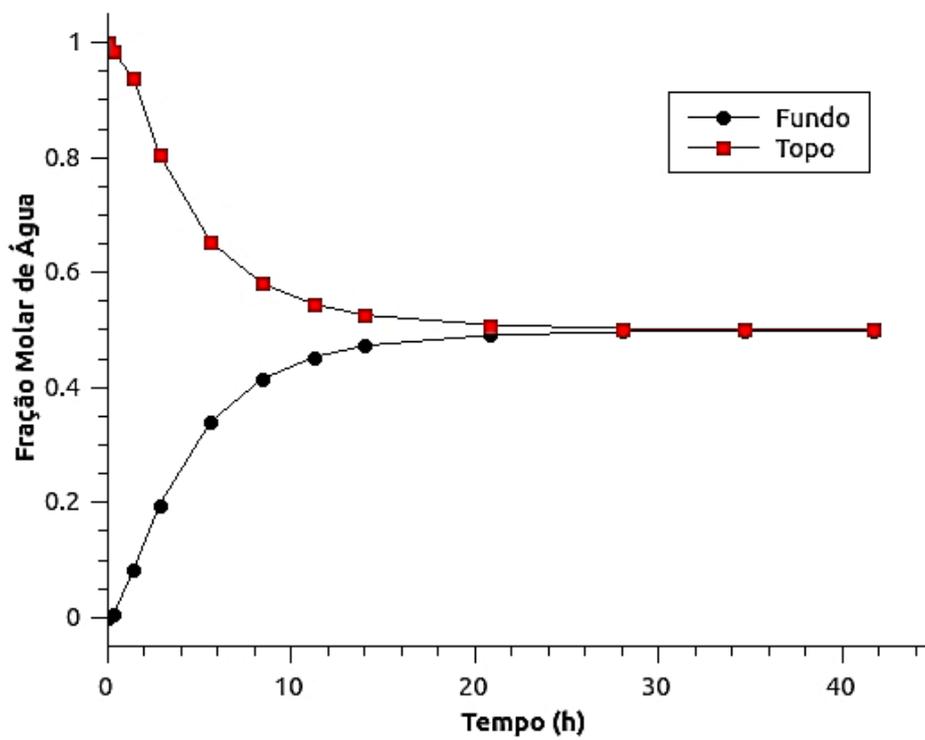


Figura 5.14 - Evolução temporal da solução D com campo gravitacional no fundo e no topo da coluna.

É esperado, por exemplo, que a adição de agitação mecânica forçada contribua para que o termo de campo tenha maior influência na equação de balanço de massa. Isto porque deste modo não seria razoável considerar que o equilíbrio mecânico do sistema seja mais rápido que o equilíbrio difusivo e, assim, o gradiente de pressão utilizado no equacionamento seria diferente do modelo hidrostático. Na resolução da Equação 3.13, uma descrição mais específica da velocidade das fases e da interface seriam necessárias. Isto é, o modelo de fluido contínuo provavelmente deveria ser substituído. Este procedimento exigiria a integração das equações de Navier-Stokes em cada elemento do espaço e intervalo de tempo, considerando a possibilidade de um escoamento com números de Reynolds elevados (turbulência).

Dada a forte dependência do processo difusivo com a composição de equilíbrio, é sugerível que fenômeno de difusão não ocorra de modo uniforme em todo o espaço, como o modelo proposto aproxima. Isto é, as equações de balanço de massa são intrinsecamente não lineares com relação à composição e isso pode ter grande influência no cálculo do tempo de mistura. Nos elementos espaciais ricos em etanol, por exemplo, a mistura ocorre mais rápida que nos elementos ricos em MEG.

Uma maneira de manter alguma simplicidade na formulação do método numérico e ainda assim contabilizar o efeito da composição local nos coeficientes de difusividade, é considerá-los constantes avaliando-os na composição média de cada elemento. Isto é, os coeficientes são diferentes em cada elemento, embora sejam constantes em cada EDP, e assim eliminamos sua dependência espacial. Para contornar a dependência temporal destes coeficientes basta utilizar em cada novo passo os valores dos coeficientes do passo anterior.

## Capítulo VI – CONCLUSÕES

A monografia apresentada descreve uma metodologia para a simulação do fenômeno de mistura entre água, MEG e etanol que permite a determinação do tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio. A principal motivação para tal estudo é a aplicação na inibição termodinâmica de formação de hidratos em tubulações de reservas de gás natural que podem gerar entupimentos e rupturas. Para que o sistema esteja dentro da zona de inibição, é necessário garantir que a mistura seja efetiva e as concentrações do inibidor em cada ponto do domínio estejam acima de um valor crítico. Por isso, a modelagem do fenômeno de transferência de massa torna-se crucial para evitar dois extremos: (1) o uso de inibidores em excesso, acarretando um aumento desnecessário dos custos; e (2) a presença de regiões com quantidade insuficiente para inibição (sub-inibição), que pode favorecer o efeito inverso e contribuir para maior formação de hidratos.

A modelagem matemática do processo foi feita através de uma abordagem rigorosa de transferência de massa utilizando a Teoria de Maxwell-Stefan para difusão em sistemas multicomponentes. Para contornar a necessidade de descrever os subdomínios formados em cada fase e a interface presente na condição inicial, foi proposta a aproximação do modelo de fluido contínuo. Como forças motrizes do processo de difusão, além dos gradientes de potencial químico das espécies envolvidas, considerou-se a influência do campo gravitacional gerando um gradiente de pressão. Entretanto, o efeito do gradiente de pressão foi aproximado para o caso em que o fluido não possui aceleração, isto é, campo de pressão hidrostática. Os desvios da idealidade apresentados pela mistura, que possui caráter bastante polar, foram contabilizados através da inserção de uma matriz termodinâmica empregando o modelo NRTL para cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes (Apêndice A). Tanto a matriz dos coeficientes de difusão quanto a matriz termodinâmica são consideradas constantes em todo o domínio, utilizando a composição de equilíbrio da mistura.

O método numérico proposto para resolução do sistema de equações diferenciais parciais, oriundas do balanço de massa com condições de contorno de Robin, utiliza aproximações parabólicas da função composição em elementos finitos do espaço ponderados por funções pesos. As funções pesos são determinadas através da resolução do sistema de equações algébricas não-lineares formado pela imposição de continuidade das derivadas

da função solução e pelas condições de contorno do problema. Esta discretização da variável espacial permite tomar os valores médios da composição em cada elemento para transformar o sistema de EDPs em um conjunto de equações diferenciais ordinárias com respeito somente à variável tempo. Este sistema de EDOs é integrado por uma rotina computacional implementada em Fortran90 (DASSL).

Com a finalidade de avaliar o modelo proposto, cinco problemas de mistura foram simulados com diferentes composições de equilíbrio ou arranjo inicial de fases. Quando se considera apenas duas casas decimais na fração molar os tempos de misturas variam entre 21 e 40 horas. Quando três casas decimais são consideradas, os tempos de mistura podem ser tão longos quanto 2 dias e 13 horas. Nos instantes iniciais de simulação (por aproximadamente 20 minutos), em alguns casos, ocorreram oscilações e erros numéricos da composição da mistura nas extremidades do tubo, gerando anomalias no fluxo molar. O aumento do número de elementos espaciais acima de  $N = 13$  também provocou instabilidade e não-convergência do método numérico, indicando a pouca flexibilidade da utilização das aproximações quadráticas.

A partir da comparação entre as simulações com e sem o campo gravitacional, observou-se que o efeito de campo possui maior influência nos estágios iniciais da mistura (tempo inferior a 50.000 segundos). No entanto, o tempo final de mistura permanece aproximadamente o mesmo. Concluiu-se que a cinética do processo é extremamente limitada pelo termo difusivo e, conforme a mistura vai se tornando mais homogênea, o termo de campo utilizado, que considera a aproximação de equilíbrio mecânico, passa a ser negligenciável. A variação da composição de equilíbrio da mistura apresentou o efeito mais importante sobre o tempo final de mistura. Como os coeficientes de difusão foram calculados a partir desta composição e o problema é limitado pela difusão, quanto maiores foram os coeficientes, mais rápido a mistura atingiu o equilíbrio. Este comportamento foi obtido nos sistemas com maior concentração de etanol e menor quantidade de MEG, como esperado.

Diversas melhorias podem ser implementadas a este modelo. Com relação à modelagem física do problema, deve-se considerar a condição de não-equilíbrio mecânico através da incorporação das equações de Navier-Stokes e possivelmente uma agitação forçada. Além disso, com base nos resultados obtidos, verificou-se que a inclusão da dependência espacial e temporal na matriz de coeficientes de difusão e na matriz termodinâmica é

crucial para uma melhor descrição do sistema. Uma vez que modificações na composição global tenham sido capazes de gerar tempos de mistura bastante discrepantes, não há motivo para manter a aproximação constante dos coeficientes da matriz de difusão em todo domínio. Uma consideração rigorosa desses coeficientes insere no problema uma forte não-linearidade com a composição, aumentando a complexidade e o custo computacional da resolução das EDPs de balanço de massa. Outra possibilidade de melhoria seria a estimação dos parâmetros do modelo NRTL com base em dados experimentais, ao invés das regras heurísticas utilizadas. Quanto ao método numérico, sugere-se a utilização de *splines* cúbicas, ou o método dos elementos finitos com resíduos ponderados e colocação ortogonal.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALLARD, A., *A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-Phase Equilibria Program*, Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, (2002).
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., and LIGHTFOOT, E. N., *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, (1960).
- BOGACHEVA, I. S., ZEMDIKHANOV, K. B., USMANOV, A. G., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim.Tekhnol*, **25** (2), 182 – 186, (1982).
- BYERS, C. H.; KING, C. J., *Liquid Diffusivities in the Glycol-Water System*, *J. Phys. Chem.*, **70** (8), 2499 – 2503, (1966).
- CARVALHO, H. P. M.. *Modelagem Maxwell-Stefan para Predição de Volume de Mistura na Interface de Bateladas em Polidutos*. Tese de Mestrado, Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, (2004).
- COCHRAN, S., *Hydrate Control and Remediation Best Practices in Deepwater Oil Developments*, 2003 Offshore Technology Conference, OTC 15255-MS, (2003).
- COLETTA, A., *Investigation of Flow Behavior in Well Head Jumpers during Restart with Gas and Liquid*, M.S.E Thesis, The University of Tulsa. United States of America, (2009).
- CURTISS, C. F., BIRD, R. B., *Multicomponent Diffusion*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2515-2522 (1999); **40**, 1791 (2001).
- CUSSLER, E. L., *Multicomponent Diffusion*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (1976).
- ELLISON, B.T., GALLAGHER, C.T., *The Physical Chemistry of Wax, Hydrates, and Asphaltene*, 2000 Offshore Technology Conference, OTC 11963-MS, (2000).
- ESTANGA, D., *Plugging Tendencies of Hydrate Forming Systems During Restart Operations*, M.S.E Thesis, The University of Tulsa. United States of America, (2007).
- FERNÁNDEZ-SEMPERE, J., RUIZ-BEVIÁ, F., COLOM-VALIENTE, J., MÁSPÉREZ, F., *Determination of Diffusion Coefficients of Glycols*, *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 47 – 48, (1996).

GONZÁLEZ, B., DOMÍNGUEZ, A., TOJO, J., *Dynamic Viscosities, Densities and Speed of Sound and Derived Properties of the Binary Systems Acetic Acid with Water, Methanol, Ethanol, Ethyl Acetate and Methyl Acetate at T=(293.15, 298.15, and 303.15) K at Atmospheric Pressure. J. Chem. Eng. Data*, **49**, 1590 (2004).

HAMMERSCHMIDT, E.G., *Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Line, Ind. Eng. Chem.*, **26**, 851–55, (1934).

HAO, L., LEAIST, D. G., *Binary Mutual Diffusion Coefficients of Aqueous Alcohols. Methanol to 1-Heptanol, J. Chem. Eng. Data*, **41**, 210 – 213, (1996).

HUBBARD, R.A., *Recent Developments in Gas Dehydration and Hydrate Inhibition*, John M. Campbell and Co., SPE 21507-MS, (1991).

JEFFREY, G.A., *Inclusion Compounds*, Academic Press, pp. 135 (1984).

KHATTAB, I. S., BANDARKAR, F., FAKHREE, M. A. A., JOUYBAN, A., *Density, Viscosity, and Surface Tension of Water+Ethanol Mixtures from 293 to 323 K, Korean J. Chem. Eng.*, **29**(6), 812-817 (2012).

KONTOGEORGIS, G. M., FOLAS, G. K., *Thermodynamic Models for Industrial Applications: from Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*, John Wiley & Sons, Wiltshire, (2010).

KRISHNA, R., WESSELINGH, J. A., *The Maxwell-Stefan Approach to Mass Transfer, Chem. Eng. Sci.*, **52**, No. 6, p 861-911, (1997).

MODELL, M. M. AND REID, R. C., *Thermodynamics and its Applications*, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1983).

NELSON, K., *Hydrocarbon Process*, September, 161 (1973).

NOTZ, P.K., in *(First) International Conference on Natural Gas Hydrates*, Ann. N.Y. Acad. Sci., 715, 425, (1994).

PARKE, S. A., BIRCH, G. G., *Solution Properties of Ethanol in Water, Food Chemistry*, **67**, 241–246, (1999).

PETZOLD, L.R., *DASSL code, version 1989*, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, L316, PO Box 808, Livermore, CA

94559, (1989).

PINA, H. *Métodos Numéricos*, McGraw-Hill, New York, (1995).

PIRES, R. M., COSTA, H. F., FERREIRA, A. G. M., FONSECA, I. M. A., *Viscosity and Density of Water+Ethyl Acetate+Ethanol Mixtures at 298.15 K and Atmospheric Pressure*, *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 1240 (2007).

RENON, H., PRAUSNITZ, J.M., *Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*, *AIChE J.*, **14**(1), 135, (1968).

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3 rd Ed, (2007).

TASSIOS, D.P., *A Single-Parameter Equation for Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Correlations*, *AIChE J.*, **17**(6), 1367, (1971).

TAYLOR, R., KRISHNA, R., *Multicomponent Mass Transfer*, John Wiley & Sons, New York, NY, (1993).

The MEGlobal Group of Companies, *Ethylene glycol Product Guide*, 001-00005-0508-CRCG ©, (2008).

VOLK, M., *Displacement & Mixing in Subsea Jumpers – Experimental Data & CFD Simulations*, Research Partnership to Secure Energy for America, Final Report, The University of Tulsa, United States of America, (2013).

WILKE, C. R., LEE, C. Y., *Estimation of Diffusion Coefficients for Gases and Vapors*, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1253-1257 (1955).

YOUSIF, M.H., LI, P.M., SELIM, M.S., SLOAN, E.D., *Depressurization of Natural Gas Hydrates in Berea Sandstone Cores*, *J. Inclus. Phenom. Mol. Recog. Chem.*, **8**, 71 (1990).

## APÊNDICE A – Modelo NRTL para Energia de Gibbs em Excesso

Segundo o modelo NRTL, para o cálculo do coeficiente de atividade de um componente  $i$  na mistura, basta considerarmos que:

$$\ln \gamma_i = \frac{s_i}{r_i} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{r_j} \left( \tau_{ij} - \frac{s_j}{r_j} \right) \quad (\text{A.1})$$

Onde os somatórios em  $j$  devem incluir todas as espécies presentes na mistura e:

$$s_i = \sum_{j=1}^n x_j \tau_{ij} G_{ji} \quad (\text{A.2})$$

$$r_i = \sum_{j=1}^n x_j G_{ji} \quad (\text{A.3})$$

$$G_{ij} = \exp(-a_{ij} \tau_{ij}) \quad (\text{A.4})$$

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \quad (\text{A.5})$$

Pode-se concluir desta formulação que  $G_{ii} = 1$ , e também que  $\tau_{ii} = 0$  (KONTOGEOGIS e FOLAS, 2010). Segundo as recomendações de RENON e PRAUSNITZ (1968), uma boa estimativa para o parâmetro  $a_{ij}$  (parâmetro de não aleatoriedade) quando não se dispõe de dados experimentais e o sistema é composto por soluções aquosas de álcoois (caráter bastante polar) é utilizar  $a_{ij} = 0,3$ . Para os demais parâmetros, a seguinte estimativa inicial é sugerida por TASSIOS (1971):

$$g_{ii} = -(\Delta H_i^{\text{vap}} - Z_i RT) \quad (\text{A.6})$$

Onde  $Z_i$  é o fator de compressibilidade de vapor saturado na temperatura  $T$ . Para os fatores cruzados, a seguinte regra de combinação pode ser utilizada:

$$g_{ij} = \sqrt{g_{ii} g_{jj}} \quad (\text{A.7})$$

De onde segue que:  $g_{ij} = g_{ji}$

## APÊNDICE B – Avaliação Analítica das Integrais Espaciais do Método Numérico Proposto

Neste apêndice, demonstraremos a avaliação analítica das integrais encontradas nas Equações (4.27) e (4.28). Estes resultados, que decorrem da discretização do espaço e da avaliação dos valores médios da função solução do problema em cada elemento, são importantes no processo de obtenção das EDOs que são integradas no tempo. Se iniciarmos pelo terceiro termo no lado direito da Equação (4.24), temos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{-1}^1 C_i^{(l)} \frac{\partial x_1^{(l)}}{\partial \xi} d\xi &= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \left( M_3 \alpha_i + 2\alpha_i M_{13} x_1^{(l)} + \sigma_i x_2^{(l)} \right) \frac{\partial x_1^{(l)}}{\partial \xi} d\xi \\ &= \frac{1}{2} M_3 \alpha_i \int_{-1}^1 \frac{\partial x_1^{(l)}}{\partial \xi} d\xi + \alpha_i M_{13} \int_{-1}^1 x_1^{(l)} \frac{\partial x_1^{(l)}}{\partial \xi} d\xi + \frac{\sigma_i}{2} \int_{-1}^1 x_2^{(l)} \frac{\partial x_1^{(l)}}{\partial \xi} d\xi \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Assim, precisamos avaliar as duas últimas integrais no lado direito em (B.1). Começemos por:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 x_1^{(l)} \frac{\partial x_1^{(l)}}{\partial \xi} d\xi &= \int_{-1}^1 \left[ \overline{x_1^{(l)}} + \left( \frac{6\xi + 1 - 3\xi^2}{12} \right) p_1^{(l-1)} + \left( \frac{6\xi - 1 + 3\xi^2}{12} \right) p_1^{(l)} \right] \\ &\quad \left[ \left( \frac{1-\xi}{2} \right) p_1^{(l-1)} + \left( \frac{1+\xi}{2} \right) p_1^{(l)} \right] d\xi \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Que nos leva à necessidade de avaliar 6 integrais diferentes. A primeira delas é descrita por:

$$\int_{-1}^1 \overline{x_1^{(l)}} \left( \frac{1-\xi}{2} \right) p_1^{(l-1)} d\xi = \overline{x_1^{(l)}} p_1^{(l-1)} \left( \frac{1-\xi^2}{4} \right) \Big|_{-1}^1 = 0 \quad (\text{B.3})$$

O mesmo é válido para a segunda:

$$\int_{-1}^1 \overline{x_1^{(l)}} \left( \frac{1+\xi}{2} \right) p_1^{(l)} d\xi = 0 \quad (\text{B.4})$$

Isto porque a função que está sendo integrada é ímpar e sabemos que para toda função ímpar definida no domínio  $[-a, a]$ :

$$\int_{-a}^a f(x) dx = 0 \quad (\text{B.5})$$

Utilizaremos este artifício nas próximas integrais que seguem. Agora passemos para outro termo:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 (p_1^{(l-1)})^2 \left( \frac{6\xi + 1 - 3\xi^2}{12} \right) \left( \frac{1-\xi}{2} \right) d\xi &= \frac{(p_1^{(l-1)})^2}{24} \int_{-1}^1 (5\xi + 1 - 9\xi^2 + 3\xi^3) d\xi \\ &= \frac{(p_1^{(l-1)})^2}{24} \left[ \frac{5\xi^2}{2} + \xi - 3\xi^3 + \frac{3\xi^4}{4} \right]_{-1}^1 = \frac{(p_1^{(l-1)})^2}{12} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Ainda:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 p_1^{(l-1)} p_1^{(l)} \left( \frac{6\xi + 1 - 3\xi^2}{12} \right) \left( \frac{1+\xi}{2} \right) d\xi &= \frac{p_1^{(l-1)} p_1^{(l)}}{24} \int_{-1}^1 (7\xi + 1 + 3\xi^2 - 3\xi^3) d\xi \\ &= \frac{p_1^{(l-1)} p_1^{(l)}}{24} \left[ \frac{7\xi^2}{2} + \xi + \xi^3 - \frac{3\xi^4}{4} \right]_{-1}^1 = \frac{p_1^{(l-1)} p_1^{(l)}}{6} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Similarmente:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 p_1^{(l)} p_1^{(l-1)} \left( \frac{6\xi - 1 + 3\xi^2}{12} \right) \left( \frac{1-\xi}{2} \right) d\xi &= \frac{p_1^{(l)} p_1^{(l-1)}}{24} \int_{-1}^1 (7\xi - 1 - 3\xi^2 - 3\xi^3) d\xi \\ &= -\frac{p_1^{(l)} p_1^{(l-1)}}{24} \left[ \xi + \xi^3 \right]_{-1}^1 = -\frac{p_1^{(l)} p_1^{(l-1)}}{6} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Por último, falta analisarmos:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 (p_1^{(l)})^2 \left( \frac{6\xi - 1 + 3\xi^2}{12} \right) \left( \frac{1+\xi}{2} \right) d\xi &= \frac{(p_1^{(l)})^2}{24} \int_{-1}^1 (5\xi - 1 + 9\xi^2 + 3\xi^3) d\xi \\ &= \frac{(p_1^{(l)})^2}{24} \left[ -\xi + 3\xi^3 \right]_{-1}^1 = -\frac{(p_1^{(l)})^2}{12} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Concluimos assim que:

$$\int_{-1}^1 x_1^{(l)} \frac{\partial x_1^{(l)}}{\partial \xi} d\xi = \frac{(p_1^{(l-1)})^2 - (p_1^{(l)})^2}{12} \quad (\text{B.10})$$

Por simples analogia é fácil verificar que:

$$\int_{-1}^1 x_2^{(l)} \frac{\partial x_1^{(l)}}{\partial \xi} d\xi = \frac{p_1^{(l-1)} p_2^{(l-1)} - p_1^{(l)} p_2^{(l)}}{12} \quad (\text{B.11})$$

Desta forma, terminamos a avaliação de:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{-1}^1 C_i^{(l)} \frac{\partial x_1^{(l)}}{\partial \xi} d\xi &= M_3 \alpha_i \left( \frac{p_1^{(l-1)} + p_1^{(l)}}{2} \right) + \alpha_i M_{13} \left( \frac{(p_1^{(l-1)})^2 - (p_1^{(l)})^2}{12} \right) + \\ &\quad \frac{\sigma_i}{2} \left( \frac{p_1^{(l-1)} p_2^{(l-1)} - p_1^{(l)} p_2^{(l)}}{24} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Agora resta-nos avaliar o último termo da EDP (4.24), mas também podemos conduzir tal avaliação por analogia com o termo anterior:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{-1}^1 D_i^{(l)} \frac{\partial x_2^{(l)}}{\partial \xi} d\xi &= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \left( M_3 \beta_i + \sigma_i x_1^{(l)} + 2\beta_i M_{23} x_2^{(l)} \right) \frac{\partial x_2^{(l)}}{\partial \xi} d\xi \\ &= \frac{1}{2} M_3 \beta_i \int_{-1}^1 \frac{\partial x_2^{(l)}}{\partial \xi} d\xi + \frac{\sigma_i}{2} \int_{-1}^1 x_1^{(l)} \frac{\partial x_2^{(l)}}{\partial \xi} d\xi + \beta_i M_{23} \int_{-1}^1 x_2^{(l)} \frac{\partial x_2^{(l)}}{\partial \xi} d\xi \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Isto é:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{-1}^1 D_i^{(l)} \frac{\partial x_2^{(l)}}{\partial \xi} d\xi &= M_3 \beta_i \left( \frac{p_2^{(l-1)} + p_2^{(l)}}{2} \right) + \beta_i M_{23} \left( \frac{(p_2^{(l-1)})^2 - (p_2^{(l)})^2}{12} \right) + \\ &\quad \sigma_i \left( \frac{p_1^{(l-1)} p_2^{(l-1)} - p_1^{(l)} p_2^{(l)}}{24} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$