

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO PARAMÉTRICO DO PROBLEMA DE TRANSFERÊNCIA**  
**DE CALOR E MASSA EM FIOS EM MOVIMENTO CONTÍNUO**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**PARA OBTENÇÃO DE GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**SERGIO PETERS**

**FLORIANÓPOLIS, DEZEMBRO DE 1989.**

ESTUDO PARAMÉTRICO DO PROBLEMA DE TRANSFERÊNCIA  
DE CALOR E MASSA EM FIOS EM MOVIMENTO CONTÍNUO

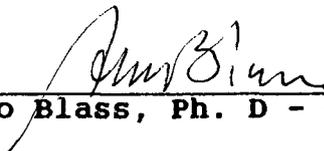
SERGIO PETERS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
MESTRE EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONHECIMENTO CIÊNCIAS  
TÉRMICAS APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO

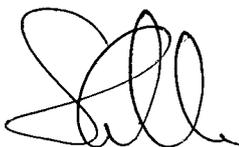


Prof. Sergio Colle, D. Sc. - Orientador

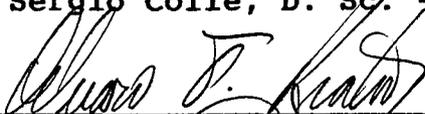


Prof. Arno Blass, Ph. D - Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA:



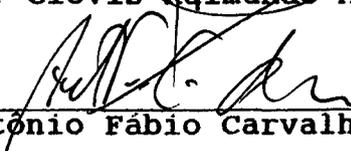
Prof. Sergio Colle, D. Sc. - Presidente



Prof. Alvaro Toubes Prata, Ph. D.



Prof. Clóvis Raimundo Maliska, Ph. D.



Prof. Antonio Fábio Carvalho da Silva, M. Sc.

A minha esposa Marcia,  
pela compreensão, dedicação  
e amor

A meus pais  
Felipe e Cecilia,  
pelo apoio e carinho.

**AGRADECIMENTOS**

- Ao digníssimo Professor Sergio Colle, pela competência, dinamismo e incansável dedicação na orientação deste trabalho e, também, pelo incentivo, respeito e confiança que me conferiu.
- Aos professores Antonio Fábio Carvalho da Silva, Clóvis Raimundo Maliska e Alvaro Toubes Prata, pelo respeito, amizade e disposição em auxiliar.
- Ao Amigo Axel Dihlmann com quem atravessei momentos difíceis, por sua inestimável amizade.
- A Pirelli S.A. - Divisão Cabos, pelo suporte financeiro a este trabalho. Em especial ao Engenheiro Carmine Taralli, pela colaboração para a efetiva integração Universidade/Empresa.
- Aos pesquisadores e técnicos dos Laboratórios de Pesquisas do CPqD - Pirelli, pela colaboração.
- A CAPES pelo apoio financeiro.
- Ao Amigo Marcelo Andrade pelo incentivo e imprescindível amizade.
- Aos amigos, pelo encorajamento.
- A todos que colaboraram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

## ÍNDICE

	Pag.
LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xi
SIMBOLOGIA .....	xii
RESUMO .....	xxiv
ABSTRACT .....	xxvi
<b>CAPÍTULOS</b>	
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. TEORIA ELEMENTAR DA SOLUÇÃO DE LÍQUIDOS.....	5
2.1 - INTRODUÇÃO .....	5
2.2 - TEORIA DE FLORY-HUGGINS .....	6
2.3 - TEORIA DE FLORY-PRIGOGINE .....	10
3. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E	
MASSA .....	18
3.1 - INTRODUÇÃO .....	18
3.2 - HIPÓTESES SIMPLIFICATIVAS .....	19
3.3 - EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO DA MASSA, QUANTIDADE DE	
MOVIMENTO E ENERGIA NO AR .....	20
3.4 - EQUAÇÃO DA CONSERVAÇÃO DA MASSA DA SOLUÇÃO	
LÍQUIDA NO FIO .....	27

3.5 - EQUAÇÃO DA ENERGIA NO FIO E NA SOLUÇÃO LÍQUIDA...	32
3.6 - DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE NUSSELT .....	37
3.7 - INICIALIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS .....	37
4. SOLUÇÃO DO PROBLEMA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ATRAVÉS DE ANÁLISE DE CAMADA-LÍMITE .....	41
4.1 - INTRODUÇÃO .....	41
4.2 - EQUAÇÃO DA DIFUSÃO DE MASSA NO AR .....	41
4.3 - DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE SHERWOOD .....	45
4.4 - EQUAÇÃO DA DIFUSÃO DE MASSA DA SOLUÇÃO LÍQUIDA NO FIO .....	46
4.5 - CÁLCULO DA VELOCIDADE DE EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE .	48
5. EXEMPLOS NUMÉRICOS .....	52
5.1 - INTRODUÇÃO .....	52
5.2 - INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE REYNOLDS DO FIO .....	59
5.3 - INFLUÊNCIA DA ESPESSURA DE SOLUTO SOBRE O FIO ...	64
5.4 - VALIDADE DO MODELO DE ANALOGIA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA .....	67
5.5 - INFLUÊNCIA DA ATIVIDADE DO SOLVENTE NA SOLUÇÃO BINÁRIA .....	72
5.6 - INFLUÊNCIA DO TIPO DE SOLVENTE NA MISTURA .....	77
5.7 - INFLUÊNCIA DA CAMADA DE RESINA SOBRE O PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR .....	81
6. CONCLUSÃO .....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	87

## APÊNDICES

A. LEIS DE EQUILÍBRIO DE FASES .....	89
B. INICIALIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DA CAMADA-LIMITE TÉRMICA DO TRABALHO DE BOURNE E DIXON .....	96
C. INICIALIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE CAMADA-LIMITE DESTE TRA- BALHO .....	97
D. PROPRIEDADES DO COBRE .....	102
E. PROPRIEDADES DO AR .....	103
F. PROPRIEDADES DO CICLOHEXANO .....	104
G. PROPRIEDADES DO TOLUENO .....	106
H. PROPRIEDADES DO POLIESTIRENO .....	107

## LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 - Atividade e pressão parcial de vapor do solvente tolueno em solução com poliestireno em função da concentração mássica e da temperatura.	9
Figura 2.2 - Atividade e pressão parcial de vapor do solvente ciclohexano em solução com poliestireno em função da concentração mássica e da temperatura.	17
Figura 3.1 - Geometria do fio adentrando continuamente no reservatório de calor e massa.	18
Figura 3.2 - Balanço de moles de solvente no filme de solução sobre o fio.	28
Figura 3.3 - Balanço de energia no fio com solução polimérica.	33
Figura 3.4 - Balanço de energia no processo de mistura solvente-soluto.	34
Figura 5.1 - Perfil de Kármán-Pohlhausen para a velocidade do ar adimensional $u$ ao longo da camada-limite hidrodinâmica adimensional.	57
Figura 5.2 - Perfil de Kármán-Pohlhausen para a temperatura do ar adimensional $\Theta/(\theta_s - \theta_A)$ ao longo da camada-limite térmica adimensional.	58
Figura 5.3 - Perfil de Kármán-Pohlhausen para a concentração de solvente no ar adimensional $\psi_1/\psi_{10}$ ao longo da camada-limite mássica adimensional.	59
Figura 5.4 - Variação da concentração de solvente ciclohexano $\omega_{10}$ e da temperatura adimensional do fio $\theta_s$ com a distância adimensional $\zeta$ e com $Re$ para $Pe_s = 1.3 \times 10^{-04}$ e $\theta_A = 1.20$ .	61
Figura 5.5 - Variação da concentração de solvente tolueno $\omega_{10}$ e da temperatura adimensional do fio $\theta_s$ do fio com a distância adimensional $\zeta$ e com $Re$ para $Pe_s = 1.0 \times 10^{-04}$ e $\theta_A = 1.20$ .	62
Figura 5.6 - Variação da concentração de solvente ciclohexano $\omega_{10}$ e da temperatura adimensional do fio $\theta_s$ com a distância adimensional $\zeta$ e com a velocidade do fio $U$ para $\theta_A = 1.20$ .	63

- Figura 5.7 - Variação da concentração de solvente tolueno  $\omega_{10}$  e da temperatura adimensional do fio  $\theta_s$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com a velocidade do fio  $U$  para  $\theta_A = 1.20$ . 64
- Figura 5.8 - Variação da concentração de solvente ciclohexano  $\omega_{10}$  e da temperatura adimensional do fio  $\theta_s$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com  $Pe_2$  para  $Re = 14.28$  e  $\theta_A = 1.20$ . 65
- Figura 5.9 - Variação da concentração de solvente tolueno  $\omega_{10}$  e da temperatura adimensional do fio  $\theta_s$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com  $Pe_2$  para  $Re = 14.28$  e  $\theta_A = 1.20$ . 66
- Figura 5.10 - Variação da concentração de solvente ciclohexano  $\omega_{10}$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com  $Pe_2$  para  $Re = 14.28$  e  $\theta_A = 1.20$ . 68
- Figura 5.11 - Variação da concentração de solvente tolueno  $\omega_{10}$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com  $Pe_2$  para  $Re = 14.28$  e  $\theta_A = 1.20$ . 69
- Figura 5.12 - Variação da concentração de solvente ciclohexano  $\omega_{10}$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com a velocidade do fio  $U$  para  $\theta_A = 1.20$  e com atividade  $\alpha_1 = 1.0$ . 73
- Figura 5.13 - Variação da concentração de solvente tolueno  $\omega_{10}$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com a velocidade do fio  $U$  para  $\theta_A = 1.20$  e com atividade  $\alpha_1 = 1.0$ . 74
- Figura 5.14 - Comparação entre as alturas de camada-limite com mistura solvente-soluto e com solvente puro ( $\alpha_1 = 1.0$ ) para Modelo 2 com ciclohexano-poliestireno, para  $Re = 28.6$ ,  $Pe_2 = 6.4 \times 10^{-04}$  e  $\theta_A = 1.20$ . 75
- Figura 5.15 - Comparação entre as alturas de camada-limite com mistura solvente-soluto e com solvente puro ( $\alpha_1 = 1.0$ ) para Modelo 2 com tolueno-poliestireno, para  $Re = 28.6$ ,  $Pe_2 = 5.1 \times 10^{-04}$  e  $\theta_A = 1.20$ . 76
- Figura 5.16 - Comparação da destilação entre os solventes ciclohexano e tolueno para  $Re = 57.1$  e  $\theta_A = 1.20$ . 78

## LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 - Entalpia específica de mistura $\Delta h_m^{12}$ , adimensional $\Delta \phi_m^{12}$ , calor de diluição adimensional $\Delta \phi_1$ e $\chi_H$	16
Tabela 5.1 - Desvios relativos $J$ entre modelos 1 e 2 para destilação do solvente ciclohexano com várias espessuras de soluto $e_2$ .	68
Tabela 5.2 - Desvios relativos $J$ entre modelos 1 e 2 para destilação do solvente tolueno com várias espessuras de soluto $e_2$ .	69
Tabela 5.3 - Comparação das propriedades do ciclohexano no modelo 1 de destilação para $Re = 57.1$ , $Pe_2 = 1.3 \times 10^{-03}$ e para $\theta_A = 1.20$ .	79
Tabela 5.4 - Comparação das propriedades do ciclohexano no modelo 2 de destilação para $Re = 57.1$ , $Pe_2 = 1.3 \times 10^{-03}$ e para $\theta_A = 1.20$ .	79
Tabela 5.5 - Comparação das propriedades do tolueno no modelo 1 de destilação para $Re = 57.1$ , $Pe_2 = 1.0 \times 10^{-03}$ e para $\theta_A = 1.20$ .	80
Tabela 5.6 - Comparação das propriedades do tolueno no modelo 2 de destilação para $Re = 57.1$ , $Pe_2 = 1.0 \times 10^{-03}$ e para $\theta_A = 1.20$ .	80
Tabela 5.7 - Comparação entre os números de Nusselt deste trabalho para ciclohexano $Nu(1)$ e para tolueno $Nu(2)$ (modelo2), Nusselt de Bourne e Dixon para ciclohexano $Nu(3)$ e para tolueno $Nu(4)$ (Modelo 1) e Nusselt de Karniš e Pechoč $Nu(5)$ para $Re = 28.6$ e $e_2 = 1 \mu m$ .	83
Tabela 5.8 - Valores numéricos dos coeficientes das equações de inicialização para ciclohexano e tolueno com diversas espessuras de solução polimérica.	84

## SIMBOLOGIA

$a$	raio do fio
$a_1$	atividade do solvente na solução líquida
$b_1, b_2, b_3$	parâmetros de inicialização da equação da energia
$\bar{b}_{11}(\theta_s)$	primeiro coeficiente do virial adimensional, eq. (A.26)
$\bar{B}_{11}(T_s)$	primeiro coeficiente do virial
$c$	concentração molar da mistura solvente/ar gasosos
$C_1, C_2, C_3$	parâmetros de inicialização da equação da difusão da massa
$C_{P_1}$	calor específico adimensional do solvente na fase líquida, eq. (3.83)
$C_{P_2}$	calor específico adimensional do soluto na fase líquida, eq. (3.84)
$C_{P_A}$	calor específico do ar
$C_{P_S}$	calor específico do material do fio
$C_{P_1}$	calor específico do solvente na fase líquida
$C_{P_2}$	calor específico do soluto na fase líquida
$d$	diâmetro do fio
$dG_m _{T_s, P}$	taxa de variação da função de Gibbs a $T_s$ e $P$ constantes
$dG^L$	taxa de variação da função de Gibbs da fase líquida
$dG^V$	taxa de variação da função de Gibbs da fase vapor
$dn_1$	taxa de variação de moles de solvente
$dn_2$	taxa de variação de moles de soluto
$dn_1^L$	taxa de variação de moles de solvente na fase líquida
$dn_1^V$	taxa de variação de moles de solvente na fase vapor
$dn_2^L$	taxa de variação de moles de soluto na fase líquida

$dn_2^V$	taxa de variação de moles de soluto na fase vapor
$ds$	incremento na distância axial percorrida pelo fio
$D_1, D_2, D_3$	parâmetros das equações de incialização
$D_4, D_5, D_6$	parâmetros das equações de incialização
$D_{1A}$	difusividade mássica do solvente no ar
$e, f, g$	coeficientes da eq. (3.44), para $Pr < 1$
$e', f', g'$	coeficientes da eq. (3.44), para $Pr > 1$
$E, F, G$	coeficientes da eq. (4.19), para $\delta_v < \delta_m$
$E', F', G'$	coeficientes da eq. (4.19), para $\delta_m < \delta_v$
$e_f$	espessura da camada de solução líquida sobre o fio
$e_1$	espessura da camada de solução líquida sobre o fio na entrada do reservatório
$e_2$	espessura da camada de soluto puro sobre o fio no final da destilação
$f$	fugacidade
$f_1^L$	fugacidade do solvente puro na fase líquida
$f_1^V$	fugacidade do solvente puro na fase vapor
$\bar{f}_1^L$	fugacidade do solvente na mistura na fase líquida
$\bar{f}_1^V$	fugacidade do solvente na mistura na fase vapor
$F_0, F_1, F_2$	parâmetros da equação do 1º coeficiente do virial (Apêndice G)
$G_m$	função de Gibbs da mistura
$G^L$	função de Gibbs da fase líquida
$G^V$	função de Gibbs da fase vapor
$\bar{G}_1^L$	função de Gibbs molar parcial do solvente na fase líquida
$\bar{G}_1^V$	função de Gibbs molar parcial do solvente na fase vapor

$h$	coeficiente de transfência de calor convectivo entre o fio e o ar
$h_{1l}$	entalpia específica do solvente puro líquido
$h_{1v}$	entalpia específica do solvente puro gasoso
$h_{1lv}$	entalpia específica de vaporização do solvente
$h_{2l}$	entalpia específica do soluto puro líquido
$H_1, H_2, H_3$	parâmetros das equações de incialização
$H_4, H_5, H_6$	parâmetros das equações de incialização
$\dot{H}_{12}$	fluxo global da entalpia da solução líquida, eq. (3.77)
$J$	desvio relativo entre os comprimentos de destilação do modelo 1 e do modelo 2 ( $=[\zeta_F(2)-\zeta_F(1)]/\zeta_F(1)$ )
$k$	constante de Boltzmann
$k_A$	condutibilidade térmica do ar
$k_1$	coeficiente de transferência de massa de solvente para o ar ( $kg/m^2.seg$ )
$\bar{k}_1$	coeficiente de transferência de moles de solvente para o ar ( $mol/m^2.seg$ )
$k_S$	condutibilidade térmica do fio
$K$	eq. (3.92)
$L$	variável genérica ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\theta_S$ ou $\omega_{10}$ )
$L_c$	comprimento crítico de destilação, isto é transição entre os regimes laminar e turbulento
$m$	massa total contida no volume $V_r$
$m_A$	massa de ar contida no volume $V_r$
$\dot{m}_S$	fluxo mássico total de solução aderida ao fio que passa numa secção transversal do reservatório
$\dot{m}_{S1}$	fluxo mássico total de solvente aderido ao fio que passa numa secção transversal do reservatório

$\dot{m}_{s2}$	fluxo mássico total de soluto aderido ao fio que passa numa secção transversal do reservatório
$m_1$	massa de solvente contida na solução líquida
$m_2$	massa de soluto contido na solução líquida
$m_{1A}$	massa de solvente contida no volume $V_r$
$\dot{m}_1$	taxa mássica de solvente evaporado por unidade de área
$M$	massa molecular equivalente da mistura ar-solvente gasoso
$M_A$	massa molecular do ar
$M_0$	parâmetro função de $\omega_{10}$ para cálculo de $\alpha_1$
$M_1$	massa molecular do solvente
$M_2$	massa molecular do soluto
$\dot{n}_{s1}$	fluxo molar total de solvente aderido ao fio que passa numa secção transversal do reservatório
$n_1$	número de moles de solvente na solução
$n_2$	número de moles de soluto na solução
$\dot{n}_1$	taxa molar total de solvente evaporado por unidade de área
$N$	número de moles total contidos no volume $V_r$
$N_A$	número de moles de ar contidos no volume $V_r$
$Nu$	número de Nusselt, eq. (3.91)
$N_V$	número de Avogadro ( $= 6.023 \times 10^{23}$ )
$N_1$	número de moles de solvente contidos no volume $V_r$
$P$	pressão total da solução líquida ( $= 101.3 \text{ kPa}$ )
$P^*$	pressão característica da solução líquida
$\bar{P}$	pressão reduzida associada ao solvente ou a mistura líquida
$P_1$	pressão parcial de vapor do solvente

$P_1^*$	pressão característica do solvente líquido
$P_1^s$	pressão de saturação do solvente gasoso
$P_2^*$	pressão característica do soluto líquido
$P_{12}^*$	pressão característica de interação binária solvente/soluto
$P_c$	pressão crítica do solvente
$Pe_2$	número de Peclet relativo a solução líquida, eq. (3.72)
$Pe_s$	número de Peclet relativo ao fio, eq. (3.90)
$Pr$	número de Prandtl do ar
$q(s)$	fluxo de calor difusivo
$q_w$	fluxo de calor local na parede do fio
$r$	coordenada radial
$r_1$	número de segmentos repetidos por molécula de solvente
$r_2$	número de segmentos repetidos por molécula de soluto
$\bar{R}$	constante universal dos gases (= 8.313 kJ/kmol.K)
$R_0$	constante de Clapeyron do solvente, eq. (3.88)
$R_1, R_2, R_3$	parâmetros das equações de inicialização
$R_3, R_4, R_5$	parâmetros das equações de inicialização
$Re$	número de Reynolds baseado no raio do fio (= $U.a/v_A$ )
$Re_c$	número de Reynolds de transição laminar/turbulento, eq. (5.4)
$R_T$	resistência térmica da solução líquida ou do ar
$s$	coordenada axial
$s_1$	número de contatos moleculares do solvente por segundo
$s_2$	número de contatos moleculares do soluto por segundo
$S$	entropia da mistura

$Sh$	número de Sherwood em base mássica, eq. (4.30)
$\bar{Sh}$	número de Sherwood em base molar, eq. (3.60)
$Sc$	número de Schmidt do solvente no ar
$S^L, S^V$	entropia da mistura na fase líquida e na fase vapor, respectivamente
$t$	razão entre as capacidades térmicas do ar e do fio, eq. (3.99)
$T$	temperatura do ar na região de camada-limite térmica
$\bar{T}$	temperatura reduzida associada ao solvente ou a mistura líquida
$T_A$	temperatura do ar no reservatório de calor e massa
$T_C$	temperatura crítica do solvente gasoso
$T_R$	temperatura reduzida, eq. (G.12)
$T_S$	temperatura do fio e da solução polimérica
$T_0$	temperatura de entrada do fio no reservatório
$\bar{T}_1$	temperatura reduzida associada ao solvente
$T^*$	temperatura característica da solução líquida
$\bar{T}_2$	temperatura reduzida associada ao soluto
$T^*$	temperatura característica da solução líquida
$T_1^*$	temperatura característica do solvente líquido
$T_2^*$	temperatura característica do soluto líquido
$u$	velocidade axial adimensional do ar na região de camada-limite (= $u^*/U$ )
$u^*$	velocidade axial do ar na região de camada-limite
$U$	velocidade axial do fio
$v$	velocidade radial adimensional do ar na região de camada limite (= $v^*/U$ )

$u^*$	velocidade radial do ar na região de camada limite
$\bar{u}$	volume molar da mistura solvente-ar gasosos
$u_A^*$	velocidade transversal do ar devido a difusão de solvente
$u_c$	volume crítico do solvente gasoso
$u_w$	velocidade global adimensional de evaporação do solvente na interface ar-solução líquida, eq. (3.20)
$u_w^*$	velocidade global de evaporação do solvente na interface ar-solução líquida
$\bar{v}_1$	volume molar parcial de solvente no ar
$\bar{v}_A$	volume molar parcial do ar
$u_1^*$	velocidade de evaporação do solvente no ar
$u_{1l}$	volume específico do solvente puro líquido
$u_{2l}$	volume específico do soluto puro líquido
$V$	volume total da solução líquida
$V^*$	volume característico da solução líquida
$\bar{V}$	volume reduzido associada ao solvente ou a mistura líquida
$V_r$	volume de ar de referência, contém $N_1$ moles de solvente e $N_A$ de ar, ou $m_{1A}$ kilogramas de solvente e $m_A$ de ar
$V_{M1}$	volume molecular do solvente
$V_{M2}$	volume molecular do soluto
$V_{S1}$	volume por segmento do solvente
$V_{S2}$	volume por segmento do soluto
$V^L, V^V$	volume da mistura na fase líquida e na fase vapor, respectivamente
$V_{1SP}^*$	volume característico do solvente (core volume) por unidade de massa
$V_{2SP}^*$	volume característico do soluto (core volume) por unidade de massa

$V_1$	volume molar do solvente líquido
$V_2$	volume molar do soluto líquido
$\bar{V}_1$	volume reduzido associado ao solvente líquido
$\bar{V}_2$	volume reduzido associado ao soluto líquido
$x_{10}$	fração molar do solvente na solução líquida
$x_{20}$	fração molar do soluto na solução líquida
$y_0$	fração molar inicial do solvente no ar na interface ar-solução líquida
$y_{10}$	fração molar de solvente no ar na interface ar-solução líquida
$Z$	coeficiente de compressibilidade
$Z_1$	coeficiente de compressibilidade do solvente

## SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha$	parâmetro relacionado a equação da camada-limite hidrodinâmica
$\beta$	parâmetro relacionado a equação da camada-limite térmica
$\gamma$	parâmetro relacionado a equação da camada-limite mássica
$\Gamma_1$	coeficiente de atividade do solvente baseado na fração segmental, eq. (2.30)
$\delta_m$	altura adimensional da camada-limite mássica, eq. (4.9)
$\delta_T$	altura adimensional da camada-limite térmica, eq. (3.22)
$\delta_V$	altura adimensional da camada-limite hidrodinâmica, eq. (3.21)
$\delta_m^*$	altura da camada-limite mássica
$\delta_T^*$	altura da camada-limite térmica
$\delta_V^*$	altura da camada-limite hidrodinâmica
$\Delta$	parâmetro de interação molecular solvente/soluto, eq. (2.23)
$\Delta h_{1R}$	calor de diluição do solvente no soluto, eq. (2.38)
$\Delta h_m^{12}$	entalpia de mistura entre solvente/soluto por unidade de massa de solução, eq. (2.32)
$\Delta \bar{h}_m^{12}$	entalpia de mistura entre solvente/soluto por mol de solução, eq. (2.35)
$\Delta h_{mv}^{12}$	entalpia de mistura entre solvente/soluto por unidade de volume de solução, eq. (2.34)
$\Delta \dot{H}_{12}$	fluxo global de entalpia da mistura entre solvente/soluto
$\Delta H_m^{12}$	entalpia global de mistura entre solvente/soluto, eq. (2.31)
$\Delta \phi_1$	calor de diluição adimensional do solvente, eq. (3.86)
$\Delta \phi_m^{12}$	entalpia específica de mistura adimensional entre solvente/soluto, eq. (3.85)

$\Delta \zeta$	incremento de $\zeta$ no processo de integração numérica
$\epsilon$	parâmetro função de $T$ e $\bar{V}$ , eq. (2.39)
$\zeta$	coordenada axial adimensional ( $= s/a$ )
$\zeta_C$	comprimento crítico adimensional de destilação (transição laminar/turbulento) ( $= L_C/a$ )
$\zeta_F$	comprimento adimensional de destilação, que é a distância percorrida pelo fio para que a concentração mássica de solvente atinja 1 % .
$\eta$	coordenada radial adimensional ( $= r/a$ )
$\eta_1$	coordenada radial adimensional equivalente ao raio do fio
$\eta_2$	coordenada radial adimensional que define a região externa a camada-limite
$\theta_A$	temperatura adimensional do ar, eq. (3.24)
$\theta_P$	temperatura adimensional de referência
$\theta_S$	temperatura adimensional do fio, eq. (3.23)
$\theta_2$	razão de contato molecular, eq. (2.40)
$\Theta$	temperatura adimensional do ar na região de camada-limite ( $= (T - T_A)/T_0$ )
$\Theta_S$	temperatura adimensional do ar em contato com a solução polimérica, eq. (3.17)
$\lambda_m^1$	eq. (3.70)
$\lambda_m^2$	eq. (4.43)
$\mu_1$	potencial químico do solvente
$\mu_1^L, \mu_1^V$	potencial químico do solvente na fase líquida e vapor, respectivamente
$\mu_2$	potencial químico do soluto
$\mu_2^L, \mu_2^V$	potencial químico do soluto na fase líquida e vapor, respectivamente

$\nu$	viscosidade cinemática do fluido do reservatório
$\nu_A$	viscosidade cinemática do ar
$\pi$	3,14159...
$\pi_1$	eq. (3.71)
$\pi_2$	eq. (4.44)
$\rho$	massa específica da mistura ar/solvente no ar
$\rho_A$	massa específica do ar
$\rho_S$	massa específica do material do fio
$\rho_1$	massa específica do solvente gasoso
$\sigma$	difusividade térmica do fluido do reservatório
$\sigma_A$	difusividade térmica do ar
$\sigma_S$	difusividade térmica do material do fio
$\phi_{S1}$	fração segmental do solvente
$\phi_{S2}$	fração segmental do soluto
$\phi_{1w}$	entalpia específica adimensional de vaporização do solvente, eq. (3.87)
$\chi$	parâmetro de interação energética molecular solvente/soluto
$\chi_H$	calor de diluição adimensionalizado em relação a $\phi_{S2}$ , eq. (2.42)
$\chi_{12}$	constante proporcional ao calor de mistura
$\psi_0$	fração mássica inicial do solvente no ar na interface ar-solução líquida
$\psi_1$	fração mássica do solvente no ar na região de camada-limite mássica
$\psi_{10}$	fração mássica do solvente no ar na interface ar-solução líquida
$\omega_0$	fração mássica inicial do solvente na solução líquida

$\omega_{10}$  fração mássica do solvente na solução líquida

$\omega_{20}$  fração mássica do soluto na solução líquida

## RESUMO

Este trabalho contém um estudo de transferência de calor e massa em fios em movimento contínuo embebidos de solução polimérica binária adentrando reservatório de calor e massa.

As misturas apresentadas são limitadas a soluções poliméricas binárias apolares com características diferentes, uma com solvente forte de tolueno e poliestireno e outra de solvente fraco de ciclohexano e poliestireno. Entende-se solvente forte como o bom solvente do ponto de vista termodinâmico e solvente fraco como o solvente pobre. Com estas duas soluções pode-se avaliar a influência das propriedades termodinâmicas no processo de destilação. Cada solução binária foi tratada por uma teoria apropriada.

A solução com solvente forte foi equacionada pela teoria de Flory-Huggins, cuja validade foi verificada experimentalmente por Bawn et alii. A solução com solvente fraco recebeu um tratamento mais completo pela teoria de Flory-Prigogine, onde consideram-se as variações dos volumes específicos com a temperatura e com a concentração de solvente na mistura. As duas teorias de soluções binárias permitiram avaliar as influências do calor de diluição e da atividade do solvente na mistura.

As equações de transporte foram tratadas por duas formulações complementares entre si. A primeira, denominada de modelo 1, consiste na aplicação da analogia de transferência de calor e massa de Chilton-Colburn. Nesta formulação foram tomadas as equações de transferência de calor puro do trabalho de Bourne & Dixon resolvidas pelo método integral de Kármán-Pohlhausen para camada-limite laminar para a determinação do número de Nusselt. A equação de transporte

de massa no fio está acoplada a equação de transferência de calor através do número de Sherwood, que é calculado através do número de Nusselt pela relação da analogia de Chilton-Colburn.

A segunda formulação, chamada de modelo 2, consiste na resolução das equações de camada-limite hidrodinâmica, térmica e mássica laminares pelo método de Kármán-Pohlhausen. Com esta solução pode-se obter o número de Sherwood independentemente do número de Nusselt e, por isso, esta formulação pode comprovar ou não a validade da analogia de Chilton-Colburn em problemas desta natureza.

Deste trabalho obteve-se diversas conclusões. Dentre elas verificou-se que os calores de diluição e vaporização dos solventes considerados só influenciam o processo de transferência de calor. A atividade do solvente só tem influência no processo de transferência de massa no final da destilação, ou seja para baixas concentrações de solvente. A analogia de Chilton-Colburn foi verificada para espessuras de camadas de resina polimérica usuais em processos industriais de esmaltagem de fios.

## ABSTRACT

This paper sets out to present a study on heat and mass transfer in continuous motion on wires impregnated with a binary polymer solution entering a heat and mass reservoirs.

The mixtures presented are basically apolar polymer solutions, one containing a good solvent toluene with polystyrene and the other containing a poor solvent cyclohexane with polystyrene. The influence of thermodynamic properties in the distillation process can be assessed by applying both solutions.

Each binary solution was treated according to a suitable theory. The solution with good solvent was solved by the Flory-Huggins theory, whose validity was experimentally tested by Bawn et alii.

The solution containing the poor solvent was given a more thorough treatment. Variations of specific volumes in relation to temperature and solvent concentration in the mixture (the Flory-Prigogine theory) were considered. Both theories on binary solutions helped assess influences of heat dilution and activity of the solvent in the mixture.

Transport equations were treated by two formulations which are mutually complementary. The first formulation, called model 1, applies the Chilton-Colburn heat and mass transfer analogy. The pure heat transfer equations were based on the work of Bourne & Dixon and solved by the Kármán-Pohlhausen integral method for the laminar boundary layer in order to determine the Nusselt number. The equation of mass transport on the wire is combined with the heat transfer by the Sherwood number, which is calculated by the Nusselt number by means of Chilton-Colburn analogy relation.

The second formulation, called model 2, consists in solving the equations of hydrodynamic, thermal and mass laminar boundary layers by the Kármán-Pohlhausen method. By applying this solution, the Sherwood number can be obtained independently of the the Nusselt number. Therefore, the formulation may prove the validity of the Chilton-Colburn analogy in such kinds of problems.

This present study has led to various conclusions, one of which is that dilution heats and vaporization of the solvents considered only influence the heat transfer process. The activity of the solvent only has influence on the mass transfer process at the end of distillation, that is, for low solvent concentrations. The Chilton-Colburn analogy was verified for common thickness of polymer resine layers usually observed in industrial wire enamelling processes.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O processo de transferência de calor e massa em fios ocorre na produção industrial de fibras, na esmaltação de fios e no processo de limpeza de fios metálicos. Em geral, o fio entra em um reservatório de calor a uma temperatura maior ou menor que a temperatura do fluido deste reservatório, que pode ser um gás ou um líquido. O conhecimento do processo industrial requer previamente o estudo paramétrico do processo por duas razões; uma das quais é a determinação do número de parâmetros que influenciam o processo e que devem ser considerados na experimentação ou no controle do mesmo e outra para saber de que forma estes parâmetros influenciam a transferência de calor e massa.

Uma primeira análise do problema pode ser feita sem a necessidade da solução das equações de camada-limite mássica, fazendo-se a hipótese de validade da analogia de Chilton-Colburn [1]. Neste trabalho, a solução das equações da energia e transferência de massa no fio é denominada de Modelo 1. Por existir pouca informação na literatura pertinente, que justifiquem a validade desta analogia na análise da transferência de massa em soluções poliméricas em fios, procurou-se resolver o problema com uma abordagem de camada-limite que pode servir de referência para validar a analogia utilizada. Então, uma segunda análise do problema será feita fazendo-se a hipótese de camada-limite laminar e resolvendo estas equações pelo método integral de Kármán-Pohlhausen [2]. Esta segunda solução será denominada de Modelo 2.

A transferência de massa em superfícies isotérmicas supondo-se baixa velocidade de transpiração (low mass transfer rate) é governada pela teoria de difusão clássica [1], onde a força motriz responsável pela transferência de massa é a diferença entre a pressão parcial de vapor na superfície e a pressão parcial de vapor no meio exterior a camada-limite. No caso de soluções ideais ou muito diluídas, a pressão parcial de vapor na superfície de transferência de massa é igual a pressão de saturação do líquido que se transfere de um meio para outro. No caso de soluções eletrolíticas ou orgânicas poliméricas, as soluções se desviam largamente da Lei de Raoult. Conseqüentemente, este desvio pode influenciar o processo de transferência de massa. É um dos propósitos deste trabalho abordar esta questão formulando o problema de maneira a considerar também o efeito dos calores de mistura e diluição da solução líquida presente sobre o fio.

As teorias de soluções binárias eletrolíticas estão bastante desenvolvidas [3], enquanto que as teorias de soluções binárias e ternárias para polímeros apresentam resultados bastante promissores com os trabalhos de Flory & Huggins [4] e Prigogine & Flory [5]. O primeiro trabalho [4], apesar de oferecer uma teoria limitada para determinação dos parâmetros relativos a soluções binárias, fornece boas correlações para solventes fortes, como é o caso do tolueno, que será um dos solventes abordados. A segunda teoria de soluções poliméricas relatada em [5] embora simples, permite a caracterização de soluções binárias com um método sistemático da termodinâmica clássica. Esta teoria tem ainda a vantagem de fornecer boas estimativas do volume da solução e sua dependência com a temperatura e concentração do solvente. Uma estimativa precisa do

volume da solução é indispensável para avaliar localmente a concentração do solvente no fio. Esta teoria fornece boas correlações para solventes fracos, como é o caso do ciclohexano, que será um outro solvente a ser abordado.

A teoria de camada-limite tem sido utilizada na formulação de problemas de transferência de calor em fios metálicos e fibras. A solução do problema de transferência de calor em fios isotérmicos no ar foi apresentada por Karniś & Pechoč [6] utilizando o método de Kármán-Pohlhausen. Nesse trabalho, apesar de se ter um fio isotérmico tem-se um valor comparativo para os números de Nusselt calculados nos Modelos (1) e (2). Bourne & Dixon [7] resolveram o mesmo problema considerando a variação de temperatura no fio na direção axial.

Nesse trabalho justifica-se a adequação do método integral de Kármán-Pohlhausen para o cálculo do perfil de temperatura na região de camada-limite. Também se propõe um polinômio para inicialização da camada-limite térmica e o método para sua determinação a partir das equações de camada-limite correspondentes. Chida & Katto [8] resolveram esse problema para fios e fitas considerando efeitos bidimensionais de condução de calor. Em [8] são também relatados resultados experimentais obtidos por método de interferometria de Mach-Zender para o caso de fita metálica, mostrando também que a teoria de camada-limite e o método de Kármán-Pohlhausen são adequados na solução deste tipo de problema.

O presente trabalho aborda o problema da transferência de calor e massa em fios de cobre impregnados por dois tipos de misturas poliméricas, uma de ciclohexano e poliestireno e outra com tolueno e poliestireno. Este fio com uma solução polimérica adentra no

reservatório de calor e massa constituído de ar aquecido em repouso, com o objetivo de destilar o solvente contido na solução binária. O fio deixa o reservatório apenas com o soluto poliestireno puro.

## CAPÍTULO 2

### TEORIA ELEMENTAR DA SOLUÇÃO DE LÍQUIDOS

#### 2.1 - INTRODUÇÃO

Um problema de transferência de calor pura envolve as propriedades termodinâmicas relacionadas a energia, que são as entalpias dos componentes em questão.

O problema de transferência de massa, que está sempre associado a um problema de transferência de calor, envolve mais algumas propriedades termodinâmicas tais como, entalpia de vaporização do solvente, calor de diluição do soluto no solvente e a atividade do solvente na mistura. Neste capítulo resolveu-se apresentar as teorias que equacionam os parâmetros relativos a transferência de massa, embora este problema ainda não tenha sido apresentado em detalhes.

Dentre os parâmetros em questão, o mais importante é a pressão parcial de vapor do solvente, isto é, a concentração molar de solvente  $y_{10}$  na interface ar-solução líquida. Este parâmetro é a condição de contorno do problema de transferência de massa de solvente no ar e é função da concentração mássica de solvente  $\omega_{10}$  e da temperatura da solução  $T_s$ . A entalpia de vaporização e o calor de diluição são as propriedades termodinâmicas envolvidas no processo de mistura ou separação de componentes como é o caso da destilação de solventes, enquanto a atividade do solvente é uma propriedade que mede a influência do soluto na mistura. A atividade do solvente é um parâmetro necessário para o cálculo da concentração

de solvente  $y_{10}$  na interface ar-solução líquida. No Apêndice A demonstra-se a relação entre a concentração e a atividade do solvente na interface através das leis de equilíbrio de fases, de onde resulta a eq. (A.28) abaixo,

$$y_{10} = \alpha_1(\omega_{10}, T_s, P) \frac{P_1^s}{P} \exp \left[ \frac{\bar{b}_{11}(\theta_s)}{\theta_s} \left( \frac{P_1^s}{P} - y_{10} \right) \right]$$

A seguir, mostra-se duas teorias que são aplicadas para equacionar a atividade e o calor de diluição de solventes em soluções poliméricas, especialmente para os casos aqui abordados.

## 2.2 - TEORIA DE FLORY-HUGGINS

Pela teoria de Flory-Huggins [4], [5] e [9], existem duas contribuições principais para as propriedades termodinâmicas de uma solução binária polimérica, que são: uma entropia de mistura atérmica, considerando apenas a contribuição do estado de desordem das moléculas e uma entalpia que é devida a diferença das forças intermoleculares. Essas contribuições são calculadas através da termodinâmica estatística, aplicando-se a teoria do reticulado.

Assim, a atividade do solvente é expressa por,

$$\alpha_1 = \phi_{s1} \exp \left[ \left( 1 - \frac{r_1}{r_2} \right) \phi_{s2} + \chi \phi_{s2}^2 \right] \quad (2.1)$$

onde  $\phi_{s1}$  é a fração segmental do solvente,  $\phi_{s2}$  é a fração segmental do soluto,  $\chi$  é o parâmetro de interação energética molecular solvente/soluto, função de  $T_s$  e  $x_{10}$ .

$$\phi_{s1} = 1 - \phi_{s2} = \frac{x_{10} r_1}{(x_{10} r_1 + x_{20} r_2)} \quad (2.2)$$

onde  $r_1$  é o número de segmentos repetidos por molécula de solvente,  $r_2$  é o número de segmentos repetidos por molécula de soluto,  $x_{10}$  é a fração molar do solvente na solução líquida e  $x_{20}$  é a fração molar do soluto na solução líquida.

Como o número de segmentos por molécula  $r_i$  é proporcional ao volume molar  $V_i$  de cada componente  $i$  vem

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{V_1}{V_2} \quad (2.3)$$

Substituindo-se a eq. (2.3) em (2.2), tem-se

$$\phi_{s1} = 1 - \phi_{s2} = \frac{x_{10} V_1}{(x_{10} V_1 + x_{20} V_2)} \quad (2.4)$$

Assim,  $\phi_{s1}$  torna-se a própria fração volumétrica de solvente na mistura.

Da termodinâmica clássica de soluções de polímeros [10] tem-se que a entalpia de mistura solvente/soluto, que é expressa por

$$\Delta h_m^{12} = -k T_s \frac{\partial \chi}{\partial T_s} x_{10} \phi_{s2} \quad (2.5)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann.

Uma aproximação razoável para  $\chi$  é assumir que este seja inversamente proporcional a temperatura e independente da concentração molar  $x_{10}$ .

No caso do tolueno, o calor de diluição  $\Delta\phi_1$  é nulo, pois este é um solvente forte, conforme verificação do trabalho de Bawn et alli [11].

A teoria de Flory-Huggins pressupõe que a mistura de solvente com polímero seja isobárica e isotérmica, e ocorre sem mudanças de volume. Assim, tem-se uma teoria fraca para explicar o comportamento de soluções que variam sua temperatura quando ocorre a mistura. No entanto esta teoria aplica-se com boa concordância a solventes fortes, ou seja, solventes com baixa energia livre [12].

Assim, a atividade do tolueno na mistura foi equacionada por esta teoria, e também experimentada por Bawn et alli [11], cujos resultados foram coerentes com a teoria. Isto ocorreu porque o tolueno é um solvente forte e sua atividade depende somente da concentração do solvente e não da temperatura. Portanto, é uma solução mais próxima da idealizada pela teoria de Flory-Huggins.

Assim, por [11] tem-se

$$a_1 = \exp[\ln(1 - M_0) + M_0 (1 + M_{II} M_0)] \quad (2.6)$$

onde

$$M_0 = \frac{(1 - \omega_{10})}{[1 + (M_I - 1) \omega_{10}]} \quad (2.7)$$

e para o tolueno  $M_I = 1.436$  e  $M_{II} = 0.660$ .

Bawn et alli [11] mediu o calor de mistura  $\Delta h_m^{12}$ , e verificou que era nulo para o tolueno.

Na figura 2.1 tem-se o comportamento da atividade  $a_1$  e da pressão de vapor  $y_{10}$  do solvente tolueno em solução com poliestireno. Estes parâmetros são apresentados em função da concentração mássica de solvente na solução líquida  $\omega_{10}$  e da temperatura adimensional da solução  $\theta_S$ , e foram calculados pela eq. (2.6) e (A.28) respectivamente.

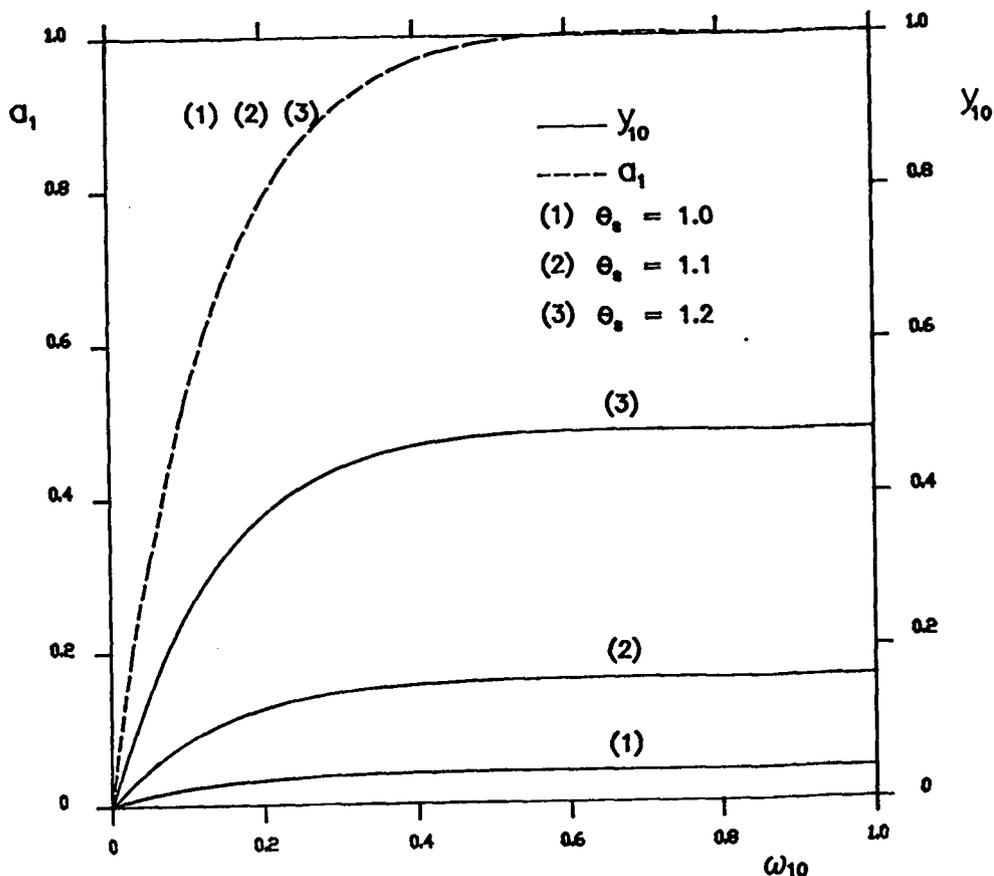


Figura 2.1 - Atividade e pressão parcial de vapor do solvente tolueno em solução com poliestireno em função da concentração mássica e da temperatura.

Nota-se que a temperatura do solvente é fundamental na destilação, assim quanto mais aquecido estiver o fio maior é a taxa de destilação.

Esta teoria será aplicada ao tolueno, e está descrita no relatório RT 352/264 da Pirelli S.A. - Cia Industrial Brasileira [13].

Um avanço na avaliação das propriedades de uma solução polimérica é conseguido na teoria de Flory-Prigogine que leva em conta fatores volumétricos.

### 2.3 - TEORIA DE FLORY-PRIGOGINE

Detalhes da teoria de Flory & Prigogine podem ser encontrados abundantemente na literatura especializada. Como exemplo tem-se o trabalho de Flory et alli [14], [15] e o trabalho de Höcker et alli [16]. Comparações da teoria com dados experimentais podem ser encontradas em [17], [18] e [19].

A teoria de Flory & Prigogine baseia-se no fato de que o solvente e o soluto tem moléculas com estruturas repetidas por entidades segmentais, contendo respectivamente  $r_1$  e  $r_2$  segmentos. Esta teoria foi aplicada a solução de ciclohexano e poliestireno no relatório RT 352/289 da Pirelli S.A. - Cia Industrial Brasileira [20].

Se  $V_{Si}$  é o volume por segmento do componente  $i$  (core volume),  $i=1,2$ , então o volume molecular de  $i$  é expresso por

$$V_{Mi} = r_i V_{Si} \quad (2.8)$$

onde pressupõe-se que

$$V_{S1} = V_{S2} \quad (2.9)$$

Desta forma, o volume por mol de  $i$  é dado por

$$V_i = N_V r_i V_{Si} \quad (2.10)$$

onde  $N_V$  é o número de Avogadro. Então o volume (core volume) por unidade de massa é expresso por

$$V_{iSP}^* = N_V r_i V_{Si} M_i \quad (2.11)$$

onde  $M_i$  é a massa molecular do componente  $i$ .

A quantidade de componente  $i$  na mistura binária é expressa pela fração segmental, dada pela eq. (2.2), a qual pode também ser expressa na forma

$$\phi_{Si} = \frac{\omega_{i0} V_{iSP}^*}{(\omega_{10} V_{1SP} + \omega_{20} V_{2SP})} \quad (2.12)$$

onde  $\omega_{i0}$  é a fração mássica de componente  $i$  na mistura,  $i=1,2$ .

Da função de partição energética da termodinâmica estatística, Flory & Prigogine demonstraram que tanto o solvente como a solução obedecem ao princípio dos estados correspondentes, que no presente caso é expresso pela equação de estado adimensional,

$$\frac{\bar{P} \bar{V}}{\bar{T}} = \frac{\bar{V}^{1/3}}{(\bar{V}^{1/3} - 1)} - \frac{1}{\bar{V}\bar{T}} \quad (2.13)$$

onde

$$\bar{P} = \frac{P}{P^*} \quad (2.14)$$

$$\bar{V} = \frac{V}{V^*} \quad (2.15)$$

$$\bar{T} = \frac{T_S}{T^*} \quad (2.16)$$

são variáveis reduzidas associadas ao solvente puro ou a mistura, conforme for o caso.

Esta teoria permite um cálculo mais preciso dos volumes molares, pois considera-se as variações decorrentes da mistura dos componentes na solução.

No caso do solvente, tem-se os seguintes parâmetros reduzidos

$$\bar{P} = \frac{P}{P_1^*} \quad (2.17)$$

$$\bar{V} = \frac{V_1}{V_{1SP}^*} \quad (2.18)$$

$$\bar{T} = \frac{T_S}{T_1^*} \quad (2.19)$$

onde  $P_1^*$ ,  $V_{1SP}^*$  e  $T_1^*$  são determinados experimentalmente por métodos de termodinâmica macroscópica.

No caso da solução tem-se os parâmetros a seguir

$$P^* = \phi_{s1}^2 P_1^* + \phi_{s2}^2 P_2^* + 2\phi_{s1}\phi_{s2} P_{12}^* \quad (2.20)$$

$$P_{12}^* = (P_1^* P_2^*)^{1/2} (1 - \Delta) \quad (2.21)$$

$$T^* = \frac{P^*}{(\phi_{s1} P_1^*/T_1^* + \phi_{s2} P_2^*/T_2^*)} \quad (2.22)$$

onde  $P_2^*$  e  $T_2^*$  são parâmetros do soluto e determinados experimentalmente, enquanto  $\Delta$  é um parâmetro de interação molecular solvente-soluto, função da temperatura. No caso do ciclohexano tem-se para  $\Delta$  a equação empírica

$$\Delta = -0.19105 + 0.44033\theta_s - 0.2232\theta_s^2 \quad (2.23)$$

Para pressões moderadas a equação reduzida (2.13) fica simplificada para o seguinte

$$\bar{T} = \frac{(\bar{V}^{1/3} - 1)}{\bar{V}^{4/3}} \quad (2.24)$$

A atividade do solvente na solução, dada pela eq. (2.1) pela presente teoria [21] é expressa na forma

$$\begin{aligned} \alpha_1 = \phi_{s1} \exp \left\{ \left( 1 - \frac{r_1}{r_2} \right) \phi_{s2} + \frac{P_1^* M_1 V_{1SP}^*}{\bar{R} T_1^*} \left[ 3 \ln \left( \frac{\bar{V}_1^{1/3} - 1}{\bar{V}^{1/3} - 1} \right) + \left( \frac{1}{\bar{V}_1} - \frac{1}{\bar{V}} \right) \frac{1}{\bar{T}_1} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\phi_{s2}^2 M_1 V_{1SP}^*}{\bar{R} T_s \bar{V}} (P_1^* + P_2^* - 2P_{12}^*) \right] \right\} \quad (2.25) \end{aligned}$$

onde

$$\bar{V}_1 = \frac{V_1}{V_{1SP}^*} \quad (2.26)$$

$$\bar{T}_1 = \frac{T_S}{T_1^*} \quad (2.27)$$

$$\bar{T}_2 = \frac{T_S}{T_2^*} \quad (2.28)$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{M_1 V_{1SP}^*}{M_2 V_{2SP}^*} \quad (2.29)$$

$M_1$  é a massa molecular do solvente,  $\bar{R}$  é a constante universal dos gases, e  $\phi_{S2} = 1 - \phi_{S1}$  de acordo com eq. (2.2).

A seguir mostra-se a sequência de cálculo da atividade, através de cada parâmetro da equação (2.25).

Uma vez especificada a temperatura  $T_S$  e a fração mássica  $\omega_{10}$ ,  $\phi_{S1}$  é calculada através da eq. (2.12) com  $V_{1SP}^*$  e  $V_{2SP}^*$  conforme os Apêndices F e G, respectivamente,  $\phi_{S2}$  é dado pela eq. (2.2),  $P^*$  é calculado da eq. (2.20) com  $P_1^*$  e  $P_2^*$  definidos no apêndice F e G, respectivamente,  $P_{12}^*$  da eq. (2.21) e  $\Delta$  da eq. (2.24),  $T^*$  é calculado da eq. (2.22) com  $T_1^*$  e  $T_2^*$  definidos nos apêndices F e G, respectivamente,  $\bar{V}_1$  da eq. (2.24) com  $\bar{T} = \bar{T}_1$  da eq. (2.27),  $\bar{V}_2$  da eq. (2.24) com  $\bar{T} = \bar{T}_2$  da eq. (2.28),  $\bar{V}$  da eq. (2.24) com  $\bar{T}$  dada pela eq. (2.19) e a razão  $r_1/r_2$  é dada pela eq. (2.29).

Assim, tem-se  $\alpha_1 = \alpha_1(\omega_{10}, T_S)$  da eq. (2.25) para pressão total igual a 1 atm.

Da eq. (2.25) pode-se calcular o coeficiente de atividade do solvente baseado na fração segmental do solvente pela definição

$$\Gamma_1 = \frac{\alpha_1}{\phi_{S1}} \quad (2.30)$$

A entalpia de mistura ou calor de mistura para  $n_1$  moles de solvente e  $n_2$  moles de soluto, de acordo com [13] e [20] é expressa por

$$\Delta H_m^{12} = (n_1 M_1 V_{1SP}^* + n_2 M_2 V_{2SP}^*) \left( \frac{\phi_{s1} P_1^*}{\bar{V}_1} + \frac{\phi_{s2} P_2^*}{\bar{V}_2} - \frac{P^*}{\bar{V}} \right) \quad (2.31)$$

A entalpia de mistura por unidade de massa de solução é dada por

$$\Delta h_m^{12} = \frac{\Delta H_m^{12}}{(m_1 + m_2)} \quad (2.32)$$

de onde tem-se

$$\Delta h_m^{12} = (\omega_{10} V_{1SP}^* + \omega_{20} V_{2SP}^*) \left( \frac{\phi_{s1} P_1^*}{\bar{V}_1} + \frac{\phi_{s2} P_2^*}{\bar{V}_2} - \frac{P^*}{\bar{V}} \right) \quad (2.33)$$

A entalpia por unidade de volume de solução é dada por

$$\Delta h_{mv}^{12} = \frac{\phi_{s1} P_1^*}{\bar{V}_1} + \frac{\phi_{s2} P_2^*}{\bar{V}_2} - \frac{P^*}{\bar{V}} \quad (2.34)$$

e a entalpia por mol de solução é expressa por

$$\Delta \bar{h}_m^{12} = (x_{10} M_1 V_{1SP}^* + x_{20} M_2 V_{2SP}^*) \Delta h_{mv}^{12} \quad (2.35)$$

O calor de diluição pode ser calculado pela equação

$$\Delta h_{1R} = \frac{\partial}{\partial n_1} (\Delta H_m^{12})_{n_2, T_S, P} \quad (2.36)$$

ou então pela equação de Gibbs-Helmholtz,

$$\Delta h_{1R} = \bar{R} T_S^2 \frac{\partial}{\partial T_S} (\ln \Gamma_1)_{n_1, n_2} \quad (2.37)$$

Contudo, o calor de diluição também é conhecido de expressões desenvolvidas da própria teoria. Segundo [22], é expresso na forma

$$\Delta h_{1R} = P_1^* M_1 V_{1SP}^* \left\{ \left[ \frac{1}{\bar{V}_1} - \frac{1}{\bar{V}} + \epsilon T_S \frac{(\bar{T}_1 - \bar{T})}{\bar{T} \bar{V}} \right] + \frac{(1 + \epsilon T_S) \chi_{12} \theta_2^2}{\bar{V}} \right\} \quad (2.38)$$

onde  $\chi_{12}$  é proporcional ao calor de mistura específico por unidade de volume, enquanto que  $\epsilon$  é definido pela teoria termodinâmica de Flory [22] é expresso por

$$\epsilon = \frac{3(\bar{V}^{1/3} - 1)}{T_s[1 - 3(\bar{V}^{1/3} - 1)]} \quad (2.39)$$

$\theta_2$  é a fração de contato molecular expressa por

$$\theta_2 = \frac{\phi_{s_2} s_2}{(\phi_{s_1} s_1 + \phi_{s_2} s_2)} \quad (2.40)$$

onde  $s_i$  é o número de contatos moleculares do componente  $i$  por segmento.

O calor de diluição do solvente adimensionalizado é definido por

$$\Delta\phi_1 = \frac{\Delta h_{1R}}{\bar{R}T_0} \quad (2.41)$$

Para o par poliestireno-ciclohexano,  $s_1/s_2 = 2.0$  e  $\chi_{12} = 42$  J/cm<sup>3</sup>. Para o par poliestireno-metil-etil-cetona,  $s_1/s_2 = 2.1$  e  $\chi_{12} = 26$  J/cm<sup>3</sup>.

O calor de diluição adimensional,  $\chi_H$ , conforme [22] é expresso por

$$\chi_H = \frac{\Delta h_{1R}}{\bar{R}T_s \phi_{s_2}^2} \quad (2.42)$$

Este parâmetro é comparado com dados experimentais em [16] e [17] para os pares poliestireno-ciclohexano e poliestireno-metil-etil-cetona. A teoria tem excelente correspondência com dados

experimentais. Valores numéricos de  $\Delta h_m^{12}$ ,  $\Delta \phi_m^{12}$ ,  $\Delta \phi_1$  e  $\chi_H$  baseados nesta teoria são apresentados na tabela 2.1 para o par poliestireno-ciclohexano em diferentes temperaturas.

$\omega_{10}$	$T_s = 306K$		$T_s = 313K$	
	$\Delta h_m^{12}(kJ/kg)$	$\Delta \phi_m^{12}$	$\Delta \phi_1$	$\chi_H$
0.00	0.0000	0.0000	1.4412	1.3668
0.10	1.8057	0.0597	0.9480	1.1100
0.20	3.2749	0.1083	0.6169	0.9141
0.30	4.3874	0.1451	0.3933	0.7613
0.40	5.1212	0.1694	0.2428	0.6397
0.50	5.4519	0.1804	0.1427	0.5414
0.60	5.3524	0.1771	0.0777	0.4607
0.70	4.7928	0.1586	0.0374	0.3938
0.80	3.7397	0.1237	0.0142	0.3378
0.90	2.1560	0.0713	0.0031	0.2905
1.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.2274

Tabela 2.1 - Entalpia específica de mistura  $\Delta h_m^{12}$ , adimensional  $\Delta \phi_m^{12}$ , calor de diluição adimensional  $\Delta \phi_1$  e  $\chi_H$ .

Os valores de  $\chi_H$  reproduzem fielmente os dados apresentados em [16], o que reforça a validade desta teoria para o par ciclohexano-poliestireno.

A figura 2.2 ilustra o comportamento da atividade e da pressão parcial de vapor do solvente ciclohexano na solução com poliestireno

como funções da concentração mássica de solvente na solução líquida  $\omega_{10}$  e da temperatura adimensional da solução  $\theta_s$ . Valores de  $y_{10}$  maiores que a unidade não representam mais uma pressão parcial, mas simplesmente uma razão de pressões.

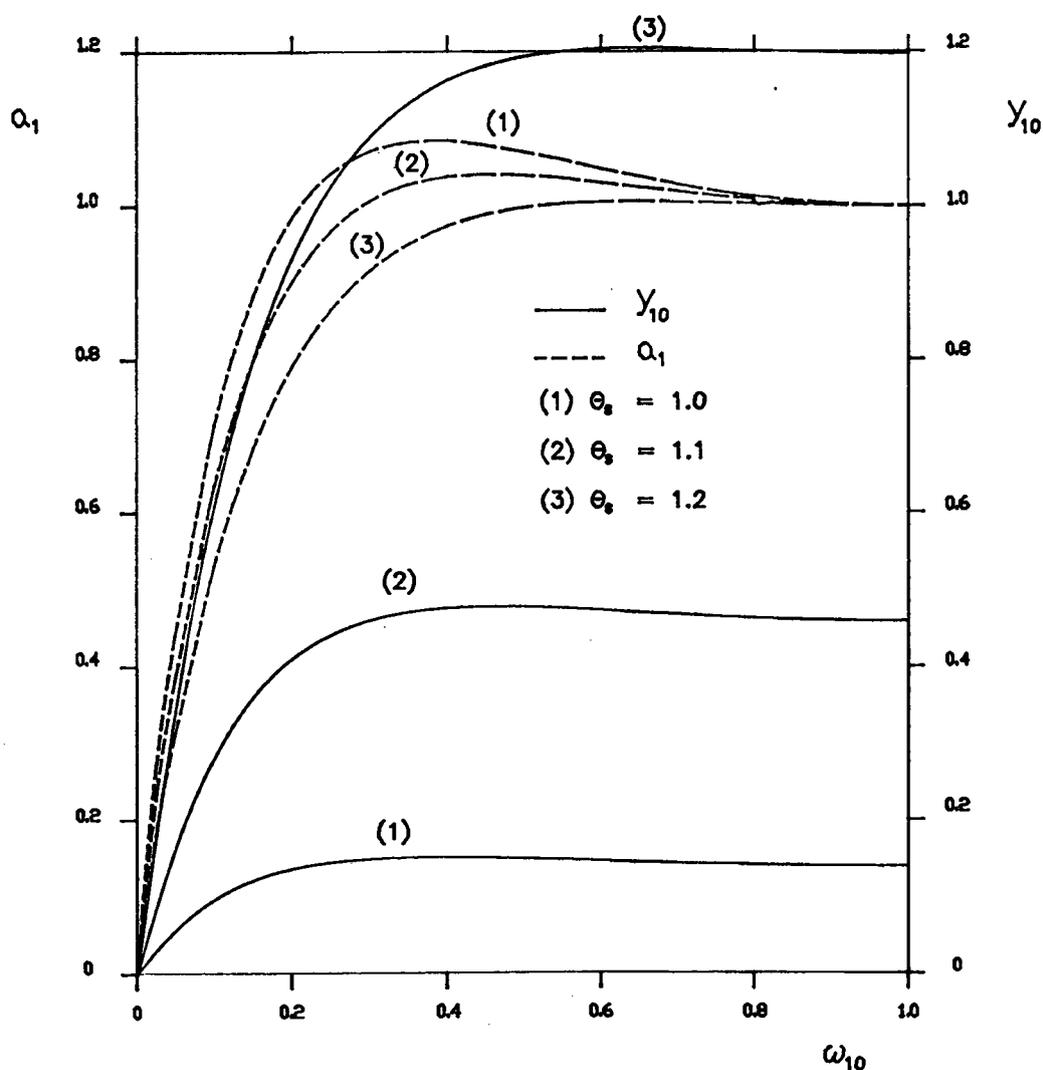


Figura 2.2 - Atividade e pressão parcial de vapor do solvente ciclohexano em solução com poliestireno em função da concentração mássica e da temperatura.

## CAPÍTULO 3

## FORMULAÇÃO DO PROBLEMA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA

## 3.1 - INTRODUÇÃO

O problema de transferência de calor e massa no processo de destilação de solventes em fios adentrando continuamente em túneis foi primeiramente formulado admitindo-se a validade da analogia de Chilton-Colburn. Este problema consiste de um fio de diâmetro  $d$ , com uma velocidade  $U$  e temperatura  $T_0$ , adentrando continuamente um reservatório de calor e massa constituído de ar em repouso à temperatura  $T_A$ , com uma concentração de solvente nula, conforme a figura 3.1.

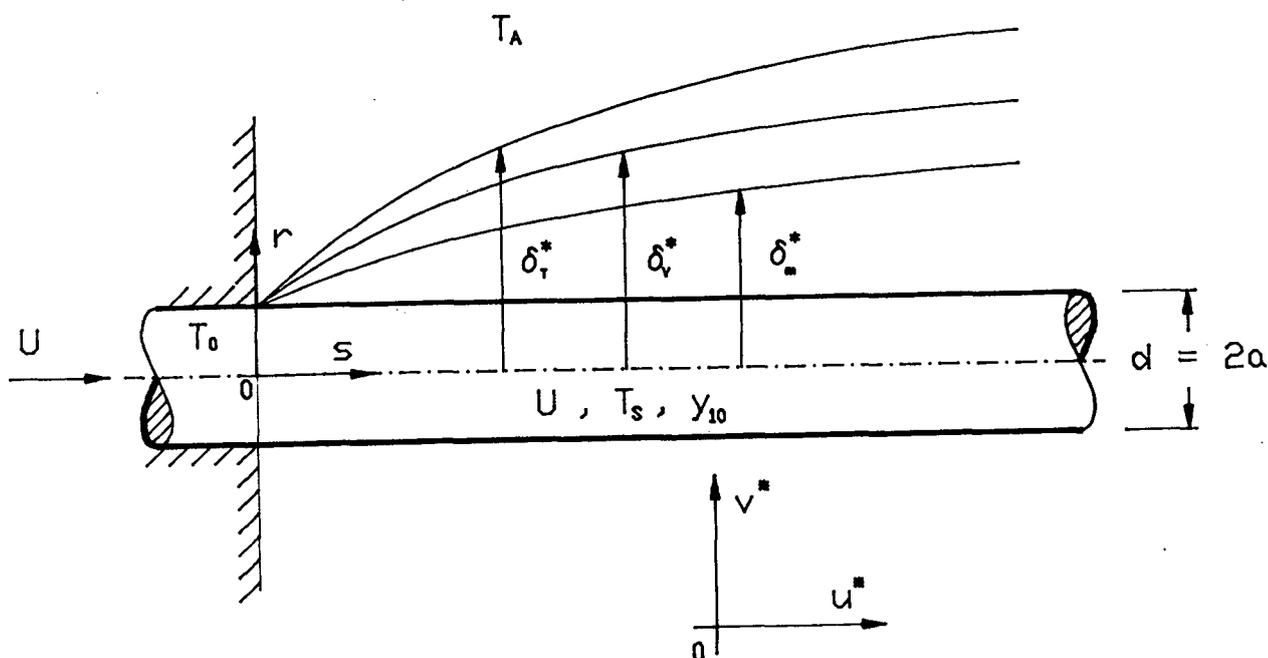


Figura 3.1 - Geometria do fio adentrando continuamente no reservatório de calor e massa.

Segundo esta analogia o número de Sherwood em base molar  $\bar{Sh}$  relaciona-se ao número de Nusselt  $Nu$  pela equação

$$\bar{Sh} = Nu \left( \frac{Sc}{Pr} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

onde  $Sc$  é o número de Schmidt e  $Pr$  é o número de Prandtl.

Conforme Bird [1] e Burmeister [23] a analogia citada é válida para problemas de transferência de calor e massa quando a taxa de massa transportada é suficientemente pequena para não perturbar a transferência de calor. Na verdade a analogia de Chilton-Colburn foi verificada entre problemas de transferência de calor pura e problemas de transferência de massa, por isso é necessário que um processo não interfira no outro. Assim estabeleceu-se uma série de condições para que a analogia exista, uma delas é a condição de não escorregamento do fluido na parede, pois esta é uma das condições de contorno do problema de transferência de calor pura, então é necessária uma baixa taxa de evaporação de solvente para que a velocidade transversal na parede do fio  $v_w^*$  possa ser desprezada. Uma outra condição de validade da analogia é a necessidade de manter-se a pressão parcial do solvente destilado  $y_{10}$  uniforme e constante durante o processo, bem como as propriedades físicas do fio, do ar e do solvente devem permanecer inalteradas.

### 3.2 - HIPÓTESES SIMPLIFICATIVAS:

- a) O escoamento do fluido na vizinhança do fio, isto é, na região de camada-limite é laminar e axissimétrico
- b) O fluido é Newtoniano e incompressível
- c) A dissipação viscosa é desprezível

- d) A solução polimérica é binária e somente o solvente é destilado
- e) Não há sucção de fluido induzida pelo fio na entrada do reservatório
- f) As propriedades físicas do ar, do solvente e do fio são constantes
- g) O solvente forma com o ar uma solução gasosa muito diluída, ou seja, admite-se a hipótese de baixa taxa de transferência de massa. Em outras palavras, a solução gasosa é considerada ideal
- h) O ar não penetra na solução líquida do fio
- i) O fio tem condutibilidade térmica muito maior que a do ar, o que permite desprezar os gradientes radiais de temperatura no fio
- j) A espessura da camada de solução líquida sobre o fio  $e_1$ , é muito menor que o diâmetro do fio  $d$ , o que permite desprezar sua resistência térmica. Para um caso crítico onde  $d = 0.2mm$ ,  $e_2 = 20\mu m$  e  $Nu = 0.5$ , obteve-se  $R_T(ar)/R_T(solução) = O(10)$ , onde  $R_T$  é a resistência térmica em questão. Logo, a temperatura da solução em cada ponto é aproximadamente igual a do fio
- k) Devido a pequena espessura de solução líquida sobre o fio, são desprezados os gradientes radiais de concentração de solvente sobre o fio
- l) Supõe-se que o número de Peclet do fio  $Pe_s$  seja grande o suficiente para que a difusão de calor axial ao fio possa ser desprezada.

### 3.3 - EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO DA MASSA, QUANTIDADE DE MOVIMENTO E ENERGIA NO AR

Diante das hipóteses estabelecidas anteriormente, as

equações de conservação da massa, quantidade de movimento e energia no ar, reduzem-se respectivamente, as equações parabólicas tradicionais de camada-limite em coordenadas cilíndricas

$$r \frac{\partial u^*}{\partial s} + \frac{\partial(rv^*)}{\partial r} = 0 \quad (3.2)$$

$$u^* \frac{\partial u^*}{\partial s} + v^* \frac{\partial u^*}{\partial r} = \frac{\nu}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial u^*}{\partial r} \right) \quad (3.3)$$

$$u^* \frac{\partial T}{\partial s} + v^* \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\sigma}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3.4)$$

onde  $\nu$  é a viscosidade cinemática do fluido e  $\sigma$  é a difusividade térmica do fluido.

Assumindo a validade da hipótese (g), pode-se considerar o fluido como sendo composto de ar puro, ou seja,  $\nu = \nu_A$  e  $\sigma = \sigma_A$ .

As condições de contorno são as seguintes

$$u^*(a, s) = U \quad (3.5)$$

$$v^*(a, s) = v_w^* \quad (3.6)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u^*(r, s) = u^*(\delta_v^*, s) = 0 \quad (3.7)$$

$$T(a, s) = T_s(s) \quad (3.8)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} T(r, s) = T(\delta_T^*, s) = T_A \quad (3.9)$$

$$T(r, 0) = T_0 \quad (3.10)$$

onde  $\delta_v^*$  é a altura da camada-limite hidrodinâmica,  $\delta_T^*$  é a altura da camada-limite térmica e  $T_s$  é a temperatura do fio. A altura de camada-limite é expressa pela soma da espessura da camada-limite com o raio do fio, conforme figura 3.1.

Definindo-se  $\xi = s/a$ ,  $\eta = r/a$ ,  $u = u^*/U$ ,  $v = v^*/U$  e

$\Theta = (T - T_A)/T_0$ , tem-se as equações adimensionalizadas seguintes

$$\eta \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial(\eta v)}{\partial \eta} = 0 \quad (3.11)$$

$$u \frac{\partial u}{\partial \xi} + v \frac{\partial u}{\partial \eta} = \frac{1}{Re} \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \frac{\partial u}{\partial \eta} \right) \quad (3.12)$$

$$u \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} + v \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} = \frac{1}{Re Pr} \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} \right) \quad (3.13)$$

onde  $Re$  é o número de Reynolds baseado na velocidade e no raio do fio e  $Pr$  é o número de Prandtl do ar

Conforme as equações (3.5) a (3.10), as condições de contorno adimensionais são

$$u(1, \xi) = 1 \quad (3.14)$$

$$v(1, \xi) = v_w \quad (3.15)$$

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} u(\eta, \xi) = u(\delta_v, \xi) = 0 \quad (3.16)$$

$$\Theta(1, \xi) = \Theta_s = \theta_s - \theta_A \quad (3.17)$$

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} \Theta(\eta, \xi) = \Theta(\delta_T, \xi) = 0 \quad (3.16)$$

$$\Theta(\eta, 0) = 1 - \theta_A \quad (3.19)$$

onde

$$v_w = \frac{v_w^*}{U} \quad (3.20)$$

$$\delta_v = \frac{\delta_v^*}{a} \quad (3.21)$$

$$\delta_T = \frac{\delta_T^*}{a} \quad (3.22)$$

$$\theta_s = \frac{T_s}{T_0} \quad (3.23)$$

$$\theta_A = \frac{T_A}{T_0} \quad (3.24)$$

Para resolver estas equações de conservação usou-se o método integral de Kármán-Pohlhausen [2]. Este é um método simples, conciso e não exige o uso de métodos numéricos sofisticados para a obtenção da solução. Este trabalho fundamenta-se nos artigos de Karniř e Pechoč [6], Bourne e Dixon [7] e Chida e Katto [8] que também usaram este método pelas mesmas razões.

O método integral é baseado na integração das equações de conservação em uma dada direção, ou seja, faz-se uma média integral neste eixo de coordenadas e resolve-se a equação diferencial resultante no outro eixo (no caso de escoamento bidimensional). Assim o método integral transforma uma equação diferencial parcial a duas variáveis em uma equação diferencial ordinária de primeira ordem.

Esta integração só pode ser obtida se for proposto um perfil de variação da grandeza física em estudo com a coordenada a ser integrada. Originalmente foi proposto um perfil que praticamente coincide com a solução exata da camada-limite. Propôs-se um perfil logarítmico de variação da grandeza em estudo com a coordenada radial, de tal forma que este coincida com os primeiros termos de um perfil polinomial. Sabe-se que um perfil polinomial é tanto mais próximo da solução exata quanto mais termos houver no polinômio e quanto mais condições de contorno ele satisfizer. No caso, o perfil de Kármán-Pohlhausen expandido em séries de Taylor aproxima-se do polinômio de terceira ordem, que é de boa precisão nos métodos

integrais, principalmente na região mais próxima ao fio, na vizinhança de  $r = \alpha$ , onde o polinômio é menos sensível aos termos de maior grau (ver Apêndice A de Bourne e Dixon [7]).

Assim, aplica-se este método integral às equações (3.12) e (3.13) com os seguintes perfis propostos

$$u(\eta, \zeta) = 1 - \frac{1}{\alpha} \ln(\eta) \quad \text{para} \quad \eta \leq \delta_v \quad (3.25)$$

$$u(\eta, \zeta) = 0 \quad \text{para} \quad \eta > \delta_v \quad (3.26)$$

onde

$$\delta_v = \exp(\alpha) \quad (3.27)$$

e como condição de contorno para  $\alpha$  em  $\zeta = 0$  tem-se

$$\alpha(0) = 0 \quad (3.28)$$

Para a temperatura,

$$\frac{\Theta(\eta, \zeta)}{\theta_s - \theta_A} = 1 - \frac{1}{\beta} \ln(\eta) \quad \text{para} \quad \eta \leq \delta_T \quad (3.29)$$

$$\Theta(\eta, \zeta) = 0 \quad \text{para} \quad \eta > \delta_T \quad (3.30)$$

onde

$$\delta_T = \exp(\beta) \quad (3.31)$$

e como condição de contorno para  $\beta$  em  $\zeta = 0$  tem-se

$$\beta(0) = 0 \quad (3.32)$$

onde  $\delta_v$  e  $\delta_T$  são as alturas dimensionais de cada camada-limite.

As equações (3.25) e (3.29), também podem ser expressas por

$$u(\eta, \zeta) = 1 - \frac{\ln(\eta)}{\ln(\delta_v)} \quad \text{para} \quad \eta \leq \delta_v \quad (3.33)$$

$$\frac{\Theta(\eta, \xi)}{\theta_s - \theta_A} = 1 - \frac{\ln(\eta)}{\ln(\delta_T)} \quad \text{para} \quad \eta \leq \delta_T \quad (3.34)$$

Aplicando-se primeiramente o método integral a equação de conservação da quantidade de movimento (3.12), integrando-a no eixo radial entre  $\eta_1 = 1$  e  $\eta_2 \rightarrow \infty$  vem

$$\int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta u \frac{\partial u}{\partial \xi} d\eta + \int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta v \frac{\partial u}{\partial \eta} d\eta = \frac{1}{Re} \int_{\eta_1}^{\eta_2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \frac{\partial u}{\partial \eta} \right) d\eta \quad (3.35)$$

Eliminando-se a velocidade transversal  $v$  através da equação da continuidade (3.11) vem

$$\frac{d}{d\xi} \int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta u^2 d\eta - v_w = -\frac{1}{Re} \frac{\partial u}{\partial \eta}(\eta_1, \xi) \quad (3.36)$$

Decorre da eq.(3.26) que o limite de integração superior  $\eta_2$  pode ser reduzido à  $\eta_2 = \delta_v$ . Substituindo-se as equações (3.25) e (3.27) em (3.36) resulta

$$\frac{d\alpha}{d\xi} = \left[ \frac{2\alpha^3}{(\alpha-1)\exp(2\alpha)+\alpha+1} \right] \left( \frac{1}{Re\alpha} + v_w \right) \quad (3.37)$$

Tendo-se o parâmetro  $\alpha(\xi)$ , conhece-se completamente a camada-limite hidrodinâmica, através do perfil proposto por Kármán-Pohlhausen dado pela eq. (3.25).

Aplicando-se o método integral à equação de conservação da energia (3.13) e integrando-se a mesma na coordenada radial entre  $\eta_1 = 1$  e  $\eta_2 \rightarrow \infty$ , resulta

$$\int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta u \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} d\eta + \int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta v \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} d\eta = \frac{1}{Re Pr} \int_{\eta_1}^{\eta_2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} \right) d\eta \quad (3.38)$$

Eliminando-se a velocidade transversal  $v$  através da equação da continuidade (3.11) vem

$$\frac{d}{d\xi} \int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta u \Theta d\eta - v_w \Theta_s = -\frac{1}{RePr} \frac{\partial \Theta}{\partial \eta}(\eta_1, \xi) \quad (3.39)$$

O limite de integração superior  $\eta_2$  será definido ou pela eq. (3.26) ou pela eq. (3.30), conforme a menor das alturas de camada-limite  $\delta_v$  ou  $\delta_T$ . Ou seja, a integração acima se anula quando qualquer uma das grandezas  $u$  ou  $\Theta$  se anule. Sabe-se que o número de Prandtl fornece uma razão entre os efeitos de difusão de quantidade de movimento e os efeitos de difusão de calor no mesmo fluido. Assim, pode-se prever as ordens de grandeza das camadas-limite hidrodinâmica  $\delta_v$  e térmica  $\delta_T$  da seguinte forma

$$\delta_v < \delta_T \quad \text{para} \quad Pr < 1 \quad (3.40)$$

$$\delta_v > \delta_T \quad \text{para} \quad Pr > 1 \quad (3.41)$$

Ou seja, na eq. (3.40) a difusão da quantidade de movimento foi menor que a difusão de calor, e na eq. (3.41) a última foi a menor.

Agora pode-se generalizar o limite superior de integração  $\eta_2$ , para um fluido qualquer definindo-se  $\eta_2$  por

$$\eta_2 = \delta_v \quad \text{para} \quad Pr < 1 \quad (3.42)$$

$$\eta_2 = \delta_T \quad \text{para} \quad Pr > 1 \quad (3.43)$$

Substituindo-se as eqs. (3.25) e (3.29) em (3.39), considerando  $Pr < 1$  vem

$$\frac{d\beta}{d\alpha} = \frac{1}{e} \left\{ \left[ 4 \left( \frac{1}{RePr\beta} + v_w \right) - \frac{g}{(\theta_s - \theta_a)} \frac{d\theta_s}{d\xi} \right] \frac{d\xi}{d\alpha} - f \right\} \quad (3.44)$$

onde

$$e = \exp(2\alpha) \left( 1 - \frac{1}{\alpha} \right) \frac{1}{\beta^2} + \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \frac{1}{\beta^2} \quad (3.45)$$

$$f = \exp(2\alpha) \left( \frac{2}{\alpha} - \frac{1}{\alpha^2} - \frac{2}{\beta} + \frac{2}{\alpha\beta} - \frac{1}{\alpha^2\beta} \right) + \left( 1 + \frac{1}{\beta} \right) \frac{1}{\alpha^2} \quad (3.46)$$

$$g = \exp(2\alpha) \left( \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\alpha\beta} \right) - \left( 2 + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\alpha\beta} \right) \quad (3.47)$$

Considerando  $Pr > 1$  tem-se a mesma equação (3.44), porém com coeficientes  $e'$ ,  $f'$  e  $g'$  expressos por

$$e' = \exp(2\beta) \left( \frac{2}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} - \frac{2}{\alpha} + \frac{2}{\alpha\beta} - \frac{1}{\alpha\beta^2} \right) + \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \frac{1}{\beta^2} \quad (3.48)$$

$$f' = \exp(2\beta) \left( 1 - \frac{1}{\beta} \right) \frac{1}{\alpha^2} + \left( 1 + \frac{1}{\beta} \right) \frac{1}{\alpha^2} \quad (3.49)$$

$$g' = \exp(2\beta) \left( \frac{1}{\beta} - \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha\beta} \right) - \left( 2 + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\alpha\beta} \right) \quad (3.50)$$

Na seção 3.7 mostra-se uma simplificação da eq. (3.44) que conduz a equação (3.98) da camada-limite térmica do trabalho de Bourne e Dixon [7]. Esta expressão é que está sendo usada para a avaliação do número de Nusselt deste capítulo.

Nesta simplificação substitui-se  $d\theta_s/d\xi$  extraído da equação (3.89), sem os termos relativos a transferência de massa, e  $d\xi/d\alpha$  da inversa da equação (3.37). A velocidade de destilação  $v_w$  foi desconsiderada.

Tendo-se o parametro  $\beta(\alpha)$  a camada-limite térmica fica completamente conhecida através da eq. (3.29).

### 3.4 - EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DA MASSA DA SOLUÇÃO LÍQUIDA NO FIO

Conforme Bird [1] o fluxo molar total de solvente na solução líquida aderida ao fio que atravessa uma seção transversal do reservatório de calor e massa  $\dot{n}_{s1}$ , pode ser relacionado à taxa molar

de solvente que se difunde no ar  $\dot{n}_1$  através do coeficiente de transferência de moles de solvente para o ar  $\bar{k}_1$ . O resultado é o seguinte

$$\dot{n}_1 = -\bar{k}_1 \frac{(y_{10} - 0)}{(1 - y_{10})} \quad (3.51)$$

Conforme a figura 3.2 pode-se fazer o seguinte balanço de massa

$$\dot{n}_{s1}(s) - \dot{n}_{s1}(s+ds) - \dot{n}_1 \pi d ds = 0 \quad (3.52)$$

Ar a  $T_A$

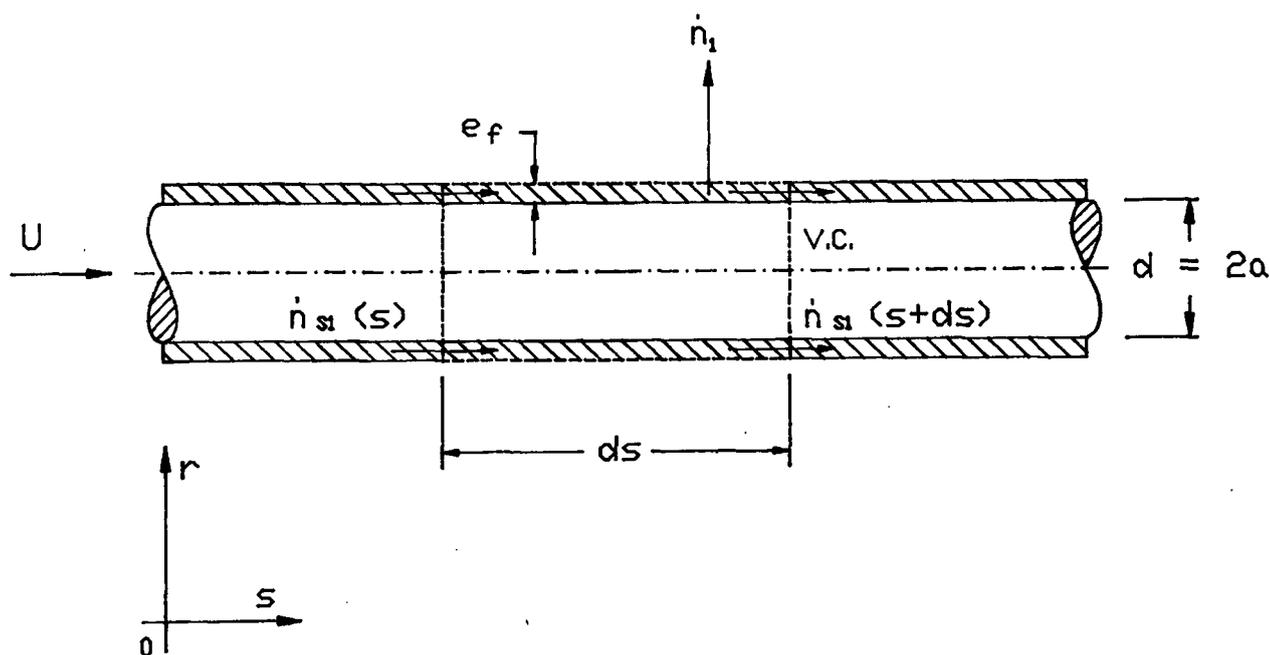


Figura 3.2 - Balanço de moles de solvente no filme de solução sobre o fio.

Avaliando-se os termos em  $(s+ds)$  da eq. (3.52) através de expansões em séries de Taylor resulta

$$\frac{d\dot{n}_{s1}}{ds} = -\dot{n}_1 \pi d \quad (3.53)$$

Sabe-se que

$$\dot{n}_{s1} = \frac{\dot{m}_{s1}}{M_1} \quad (3.54)$$

onde  $\dot{m}_{s1}$  é o fluxo mássico total do solvente aderido ao fio que passa numa secção transversal do reservatório de calor e massa e  $M_1$  é a massa molecular do solvente.

Define-se fração mássica de solvente em relação a solução por

$$\omega_{10} = \frac{\dot{m}_{s1}}{\dot{m}_{s1} + \dot{m}_{s2}} \quad (3.55)$$

onde  $\dot{m}_{s2}$  é o fluxo mássico total de soluto aderido ao fio que passa numa secção transversal do reservatório de calor e massa e é dado por

$$\dot{m}_{s2} = \frac{\pi d e_2 U}{v_{2l}} \quad (3.56)$$

onde  $e_2$  é a espessura de soluto sobre o fio após a destilação completa e  $v_{2l}$  é o volume específico do soluto puro.

A espessura final do soluto sobre o fio  $e_2$  pode ser relacionada a espessura de solução inicial sobre o fio  $e_1$ , admitindo-se que o solvente e o soluto formam uma solução ideal, ou seja, os seus volumes específicos mantêm-se constantes na mistura, o que permite somar uma camada de solvente com uma de soluto para compor a espessura total  $e_f$ . Assim, conhecendo-se a concentração mássica inicial do solvente  $\omega_0$  e os volumes específicos do solvente  $v_{1l}$  e do soluto  $v_{2l}$  puros, tem-se

$$e_2 = e_1 \left[ 1 + \frac{\omega_0}{1 - \omega_0} \left( \frac{v_{1l}}{v_{2l}} \right) \right] \quad (3.57)$$

substituindo-se a eq. (3.54) na eq. (3.53) e eliminando-se  $\dot{m}_{s1}$  em favor de  $\omega_{10}$  através da eq. (3.55) vem

$$\frac{d\omega_{10}}{ds} = -\frac{\bar{k}_1 \pi d M_1}{\dot{m}_{s2}} (1 - \omega_{10})^2 \frac{y_{10}}{(1 - y_{10})} \quad (3.58)$$

Substituindo-se a eq. (3.56) em (3.58) e adimensionalizando-a em  $\zeta$  vem

$$\frac{d\omega_{10}}{d\zeta} = -\frac{\bar{k}_1 \alpha M_1 v_{2l}}{e_2 U} (1 - \omega_{10})^2 \frac{y_{10}}{(1 - y_{10})} \quad (3.59)$$

Sabe-se que o número de Sherwood  $\bar{Sh}$  em base molar pode ser definido como

$$\bar{Sh} = \frac{\bar{k}_1 a}{c D_{1A}} \quad (3.60)$$

onde  $c$  é a concentração molar da mistura por unidade de volume e  $D_{1A}$  é a difusividade mássica do solvente no ar.

Para calcular o valor de  $c$  parte-se da sua definição

$$c = \frac{1}{\bar{v}} = \frac{N_1 + N_A}{V_r} \quad (3.61)$$

onde  $\bar{v}$  é o volume molar da mistura,  $N_1$  é o número de moles de solvente contidos em um volume  $V_r$  e  $N_A$  é o número de moles de ar contidos em um volume  $V_r$ .

Considerando-se para efeito de cálculo de  $c$  a mistura como solução gasosa ideal, ou seja o volume da mistura é igual a soma dos volumes de cada componente, a lei de Amagat pode ser aplicada

$$\bar{v} = y_{10} \bar{v}_1 + (1 - y_{10}) \bar{v}_A \quad (3.62)$$

onde  $\bar{v}_1$  é o volume molar parcial do solvente no ar e  $\bar{v}_A$  é o volume molar parcial do ar.

O ar a temperatura ambiente pode ser considerado um gás ideal

$$\bar{v}_A = \frac{\bar{R}T_s}{P} \quad (3.63)$$

onde  $\bar{R}$  é a constante universal dos gases ideais e  $P$  é a pressão ambiente (atmosférica).

Já que não se conhece o comportamento do solvente gasoso presente na mistura, este será considerado um gás real para tornar seu equacionamento genérico. Desta forma

$$\bar{v}_1 = \frac{Z_1 \bar{R}T_s}{P} \quad (3.64)$$

onde  $Z_1$  é o coeficiente de compressibilidade do solvente.

O valor de  $Z_1$  expresso pela eq. (A.19) é dado por

$$Z_1 = 1 + \frac{\bar{B}_{11}(T_s)P}{\bar{R}T_s} \quad (3.65)$$

Substituindo-se as equações (3.63), (3.64) e (3.65) na eq. (3.62) resulta

$$\bar{v} = \left[ 1 + y_{10} \frac{\bar{B}_{11}(T_s)P}{\bar{R}T_s} \right] \frac{\bar{R}T_s}{P} \quad (3.66)$$

e portanto

$$c = \frac{P}{[\bar{R}T_s(1 + y_{10}\bar{B}_{11}(T_s)P/\bar{R}T_s)]} \quad (3.67)$$

Adimensionalizando-se o primeiro coeficiente do virial  $\bar{B}_{11}(T_s)$ , através da eq. (A.26) e também a temperatura  $T_s$  através da eq. (3.23) vem

$$c = \frac{P}{[\bar{R}T_0\theta_s(1 + y_{10}\bar{b}_{11}(\theta_s)/\theta_s)]} \quad (3.68)$$

Este valor de  $c$  é função de  $\theta_s$  e  $y_{10}$  e foi avaliado desta forma abrangente para se ter uma equação genérica de transferência de massa de solvente do fio para o ar. Nesta aplicação onde as propriedades físicas do ar são mantidas constantes a equação (3.68) é simplificada fazendo-se  $y_{10}$  igual a zero, baseando-se na hipótese  $g$ , e usa-se um valor médio para a temperatura  $\theta_s$ .

Substituindo-se as equações (3.68), (3.60) em (3.59) resulta conforme [13] o que segue

$$\frac{d\omega_{10}}{d\xi} = - \frac{2\bar{S}h\lambda_m^1 (1-\omega_{10})^2 y_{10}}{[\theta_s(1-y_{10})(1+y_{10}\bar{b}_{11}(\theta_s)/\theta_s)]} \quad (3.69)$$

onde

$$\lambda_m^1 = \frac{\pi_1}{Pe_2} \quad (3.70)$$

$$\pi_1 = \frac{PD_{1A}}{k_s T_0} \quad (3.71)$$

$$Pe_2 = \frac{2e_2 U \bar{R}}{u_{2i} k_s M_1} \quad (3.72)$$

onde  $k_s$  é a condutibilidade térmica do material do fio.

### 3.5 - EQUAÇÃO DA ENERGIA NO FIO E NA SOLUÇÃO LÍQUIDA

O balanço de energia no fio é feito considerando-se também a solução líquida sobre este através de um volume de controle que abranja uma secção elementar do fio, conforme [13] e [20]

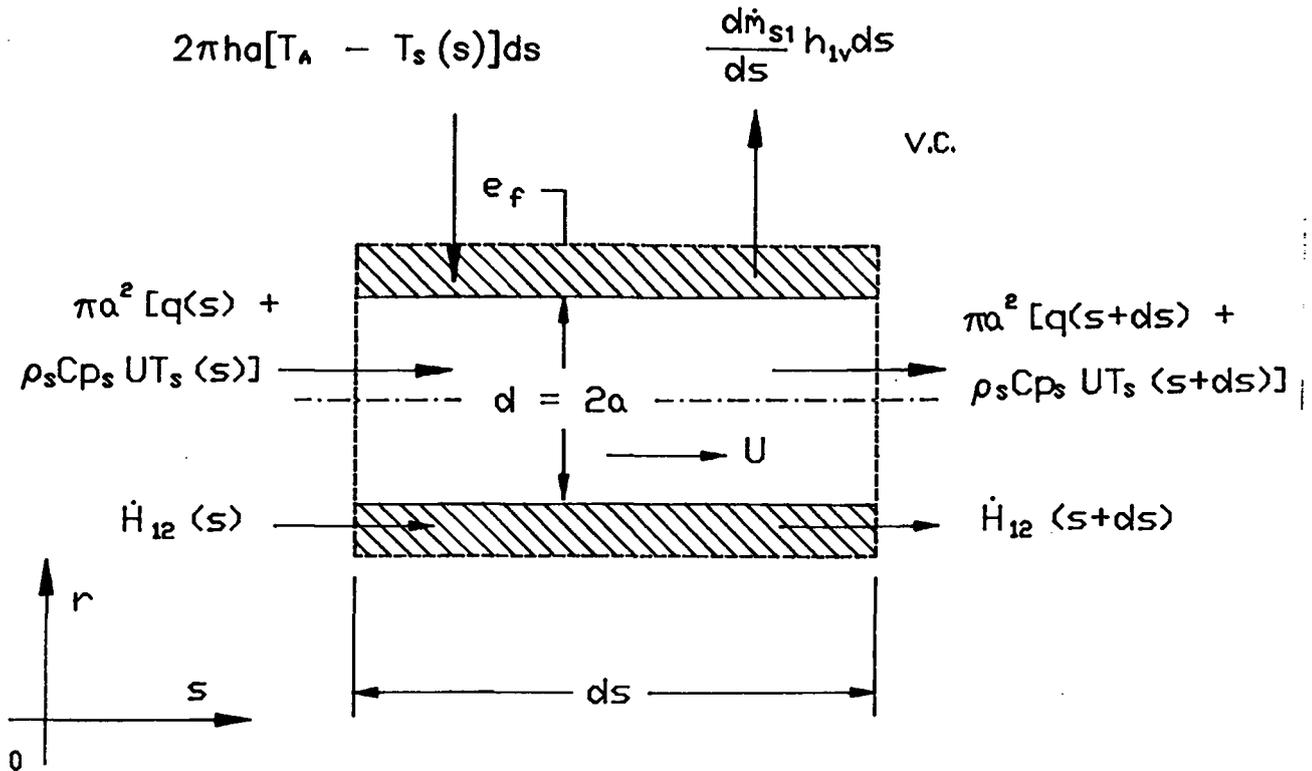


Figura 3.3 - Balanço de energia no fio com solução polimérica.

Do balanço de energia no volume de controle indicado na figura 3.3 tem-se

$$\pi a^2 [q(s) + \rho_s C_{p_s} U T_s(s)] - \pi a^2 [q(s+ds) + \rho_s C_{p_s} U T_s(s+ds)] + \dot{H}_{12}(s) - \dot{H}_{12}(s+ds) + \frac{d\dot{m}_{s1}}{ds} h_{1v} ds + 2\pi h a [T_A - T_s(s)] ds = 0 \quad (3.73)$$

onde  $q(s)$  é o fluxo de calor transferido para o volume de controle por condução,  $\rho_s$  é a massa específica do material do fio,  $C_{p_s}$  é o calor específico do material do fio,  $\dot{H}_{12}$  é o fluxo global da entalpia da solução líquida,  $h_{1v}$  é a entalpia do solvente puro gasoso por kilograma de solvente e  $h$  é o coeficiente de transferência de calor por convecção entre o fio e o ar.

Substituindo-se  $q(s)$  pela Lei de Fourier unidimensional,

$$q(s) = -k_s \frac{dT_s}{ds} \quad (3.74)$$

e avaliando-se os termos em  $(s+ds)$  através de expansões em séries de Taylor vem

$$\pi a^2 k_s \frac{d^2 T_s}{ds^2} - \pi a^2 \rho_s C_{p,s} U \frac{dT_s}{ds} - \frac{d\dot{H}_{12}}{ds} + \frac{d\dot{m}_{s1}}{ds} h_{1v} + 2\pi h a [T_A - T_s(s)] = 0 \quad (3.75)$$

A taxa de variação do fluxo de solvente no fio em relação ao comprimento axial é equacionada em função da eq. (3.55) na forma

$$\frac{d\dot{m}_{s1}}{ds} = \frac{\dot{m}_{s2}}{\alpha(1-\omega_{10})^2} \frac{d\omega_{10}}{d\zeta} \quad (3.76)$$

onde  $\dot{m}_{s2}$  e  $d\omega_{10}/d\zeta$  estão definidos pelas eqs. (3.56) e (3.69) respectivamente.

O fluxo global da entalpia da solução líquida  $\dot{H}_{12}$  é avaliado conforme a figura 3.4 como segue

$$\dot{H}_{12} = \Delta\dot{H}_{12} + \dot{m}_{s1} h_{1t} + \dot{m}_{s2} h_{2t} \quad (3.77)$$

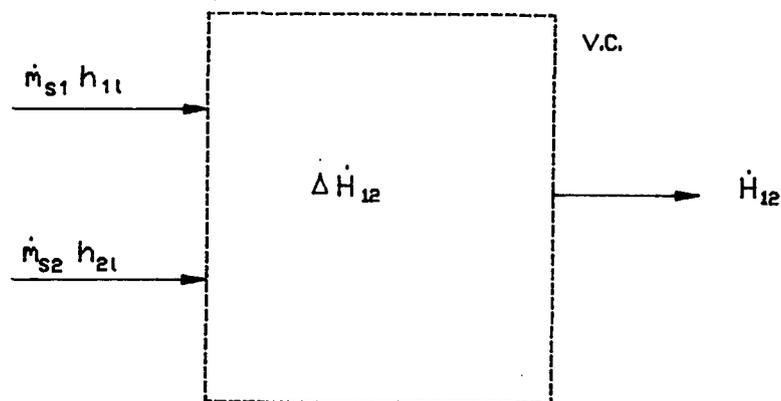


Figura 3.4 - Balanço de energia no processo de mistura solvente-soluto.

Onde  $\Delta \dot{H}_{12}$  é o fluxo global da entalpia de mistura, que é a energia envolvida no processo de mistura de dois ou mais componentes.

Pode-se então avaliar o termo  $d\dot{H}_{12}/ds$  baseado na eq. (3.77) segundo a derivada composta a seguir

$$\frac{d\dot{H}_{12}}{ds} = \left[ \frac{\partial \Delta \dot{H}_{12}}{\partial T_s} + \dot{m}_{s1} \frac{dh_{1l}}{dT_s} + \dot{m}_{s2} \frac{dh_{2l}}{dT_s} \right] \frac{dT_s}{ds} + \left[ \frac{\partial \Delta \dot{H}_{12}}{\partial \dot{m}_{s1}} + h_{1l} \right] \frac{d\dot{m}_{s1}}{ds} \quad (3.78)$$

de onde define-se

$$\frac{\partial \Delta \dot{H}_{12}}{\partial \dot{m}_{s1}} = \Delta h_{1R} \quad (3.79)$$

$$\frac{\partial \Delta \dot{H}_{12}}{\partial T_s} = \dot{m}_s \frac{\partial \Delta h_m^{12}}{\partial T_s} \quad (3.80)$$

onde  $\Delta h_{1R}$  é o calor de diluição do solvente na solução por kilograma de solvente,  $\dot{m}_s$  é o fluxo mássico total de solução aderida ao fio numa secção transversal do reservatório,  $\Delta h_m^{12}$  é a entalpia de mistura por kilograma de solução,

$$\frac{dh_{1l}}{dT_s} = C_{P_1} \quad (3.81)$$

onde  $C_{P_1}$  é o calor específico do solvente puro na fase líquida e

$$\frac{dh_{2l}}{dT_s} = C_{P_2} \quad (3.82)$$

onde  $C_{P_2}$  é o calor específico do soluto puro. A entalpia de vaporização do solvente  $h_{1w}$  é definida pela diferença entre  $h_{1v}$  e  $h_{1l}$ .

A adimensionalização de todas as grandezas é definida conforme as expressões

$$C_{P_1} = \frac{C_{P_1}}{R_0} \quad (3.83)$$

$$c_{P_2} = \frac{C_{P_2}}{R_0} \quad (3.84)$$

$$\Delta \phi_m^{12} = \frac{\Delta h_m^{12}}{R_0 T_0} \quad (3.85)$$

$$\Delta \phi_1 = \frac{\Delta h_{1R}}{R_0 T_0} \quad (3.86)$$

$$\phi_{1lv} = \frac{h_{1lv}}{R_0 T_0} \quad (3.87)$$

$$R_0 = \frac{\bar{R}}{M_1} \quad (3.88)$$

onde  $R_0$  é a constante de Clapeyron do solvente gasoso.

Desprezando-se a difusão axial de calor baseado na hipótese simplificativa (1), tem-se finalmente a equação da conservação da energia para o fio como segue

$$\left[ Pe_2 \left( \frac{1}{(1-\omega_{10})} \frac{\partial \Delta \phi_m^{12}}{\partial \theta_s} + \frac{\omega_{10}}{(1-\omega_{10})} c_{P_1} + c_{P_2} \right) + Pe_s \right] \frac{d\theta_s}{d\xi} + (\Delta \phi_1 - \phi_{1lv}) \frac{Pe_2}{(1-\omega_{10})^2} \frac{d\omega_{10}}{d\xi} - 2Nu(\theta_A - \theta_s)K = 0 \quad (3.89)$$

onde  $Pe_s$  é o número de Peclet do fio definido por

$$Pe_s = \frac{\rho_s C_{P_s} \alpha U}{k_s} = \frac{Re Pr \sigma_A}{\sigma_s} \quad (3.90)$$

e  $Nu$  é o número de Nusselt definido por

$$Nu = \frac{h\alpha}{k_A} \quad (3.91)$$

e

$$K = \frac{k_A}{k_s} \quad (3.92)$$

Deve-se observar que a derivada parcial de  $\Delta\phi_m^{12}$  com  $\theta_s$  para os materiais orgânicos é muito menor que os calores específicos do solvente e do soluto, por isso foi desconsiderada neste trabalho.

### 3.6 - DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE NUSSOLT

Neste ponto é necessário determinar o valor de  $Nu$  para que se possa resolver as equações diferenciais. Toma-se a definição de fluxo de calor local na parede do fio  $q_w$  por

$$q_w = -k_A \frac{\partial T}{\partial r}(a, s) = h(T_s - T_A) \quad (3.93)$$

Adimensionalizando-se a igualdade dada pela eq. (3.93) vem

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta}(1, \zeta) = -Nu(\theta_s - \theta_A) \quad (3.94)$$

Para calcular o primeiro membro da eq. (3.94), admite-se o perfil de Kármán-Pohlhausen proposto para a temperatura expresso pela eq. (3.29) e calcula-se o gradiente adimensional da temperatura do ar na parede do fio como segue

$$\frac{\partial \theta}{\partial \eta}(1, \zeta) = -\frac{1}{\beta}(\theta_s - \theta_A) \quad (3.95)$$

Igualando-se a eq. (3.94) com (3.95) vem

$$Nu = \frac{1}{\beta} \quad (3.96)$$

Calculando-se o número de Nusselt  $Nu$  tem-se o número de Sherwood  $\bar{Sh}$  através da analogia de Chilton-Colburn dada pela eq. (3.1).

### 3.7 - INICIALIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS

Após obter-se as relações de  $Nu$  e  $\bar{Sh}$ , tem-se todos os parâmetros

para iniciar a integração numérica das equações (3.37), (3.44), (3.69) e (3.89), porém a condição inicial de  $\alpha$  e  $\beta$  em  $\zeta = 0$ , leva as equações (3.37) e (3.44) a uma singularidade neste ponto. Bourne e Dixon [7] solucionaram esta indeterminação resolvendo um problema de transferência de calor puro em fios, onde propõem um polinômio da forma  $\beta(\alpha)$  para inicializar a eq. (3.44). A hipótese de um polinômio função apenas de  $\alpha$  só é plausível porque a eq. (3.44) é uma equação diferencial ordinária de  $\alpha$ . O polinômio proposto é de 3ª ordem na forma

$$\beta = b_1\alpha + b_2\alpha^2 + b_3\alpha^3 \quad (3.97)$$

que satisfaz a condição inicial em  $\alpha = 0$ , exigida pela eq. (3.32).

Com este polinômio determinado Bourne e Dixon conseguem iniciar o processo de integração numérica. O método usado para determinação dos coeficientes  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  será detalhado no capítulo 4. Diante da disponibilidade das equações de transferência de calor apresentadas em [7] e considerando que a formulação deste capítulo baseada na analogia de Chilton-Colburn é aproximada, efetuou-se uma simplificação na equação da energia, de modo que se pudesse empregar as mesmas equações de [7] para o cálculo do número de Nusselt.

No presente caso, desprezou-se todos os termos relativos a camada de solução polimérica sobre o fio, para que se obtivesse uma equação da energia no ar idêntica a do trabalho de Bourne e Dixon [7]. Simplificando-se os termos de transferência de massa da equação da energia no fio, bem como a velocidade  $v_w$  da equação da energia no ar, obtém-se a equação de transferência de calor pura

no fio, que é substituída na eq. (3.44). Resultando então a própria equação da energia no ar da referência [7], a qual é válida para  $Pr < 1$ , como segue

$$\frac{d\beta}{d\alpha} = \frac{\beta}{\alpha} \left[ \frac{2}{Pr} - 1 + \frac{(\alpha - \beta)(\alpha \exp(\alpha) - \sinh(\alpha))}{(\alpha \cosh(\alpha) - \sinh(\alpha))} + \frac{2t \exp(\alpha)}{\alpha^2} \right] (1 + \beta) \sinh(\alpha) + \left. - \alpha \cosh(\alpha) - \alpha \beta \exp(-\alpha) \right] \quad (3.98)$$

onde

$$t = \frac{\rho_A C_{PA}}{\rho_S C_{PS}} \quad (3.99)$$

A simplificação da equação da energia no fio é apenas um artifício para substituição na eq. (3.44), de onde resulta uma equação mais simples, que é efetivamente usada para o cálculo de  $\beta$  e conseqüentemente de  $Nu$ . Mas a equação que corrige a temperatura  $\theta_s$  do fio permanece com todos os termos relativos a camada de solução polimérica. Esta aproximação é tanto mais precisa quanto menor for a taxa de transferência de massa, ou seja, quanto mais real for a hipótese (g). O parâmetro importante no processo de destilação é o número de Nusselt, que segundo a tabela 5.7 não depende significativamente da transferência de massa.

A grande vantagem desta simplificação é que de desta forma tem-se o polinômio de inicialização determinado, dado pela eq. (3.97) anexa no Apêndice B e portanto tem-se um método simplificado para avaliar a destilação de solventes em soluções poliméricas.

Para uma avaliação mais precisa desta questão pode-se resolver o problema do transporte de massa no ar ou seja, resolver a equação da camada-limite mássica. Esta extensão vem complicar muito a

determinação das equações, principalmente os polinômios de inicialização, porém é um caminho prático para se tentar verificar a validade da analogia de Chilton-Colburn em um problema como este.

## CAPÍTULO 4

### SOLUÇÃO DO PROBLEMA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ATRAVÉS DE ANÁLISE DE CAMADA-LÍMITE

#### 4.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo pretende-se justificar a validade da analogia entre os processos de transferência de calor e massa em fios em movimento contínuo, através da solução da camada-limite mássica no ar, pois esta solução permite o cálculo do número de Sherwood.

#### 4.2 - EQUAÇÃO DA DIFUSÃO DE MASSA NO AR

A equação de difusão binária do solvente no ar, simplificada pelas hipóteses dadas na seção 3.2, segundo Bird [1] é dada por

$$u \cdot \frac{\partial \psi_1}{\partial s} + v \cdot \frac{\partial \psi_1}{\partial r} = \frac{D_{1A}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \psi_1}{\partial r} \right) \quad (4.1)$$

onde  $\psi_1$  é a concentração mássica de solvente no ar e  $D_{1A}$  é a difusividade de solvente no ar.

As condições de contorno são as seguintes

$$\psi_1(a, s) = \psi_{10} \quad (4.2)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi_1(r, s) = \psi_1(\delta_m^*, s) = 0 \quad (4.3)$$

$$\psi_1(r, 0) = \psi_0 \quad (4.4)$$

onde  $\delta_m^*$  é a altura da camada-limite mássica definida como a soma da espessura da camada-limite mássica e o raio do fio.

Adimensionalizando-se as variáveis conforme o capítulo 3 tem-se

$$u \frac{\partial \psi_1}{\partial \zeta} + v \frac{\partial \psi_1}{\partial \eta} = \frac{1}{Re} \frac{1}{Sc} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \frac{\partial \psi_1}{\partial \eta} \right) \quad (4.5)$$

As condições de contorno adimensionais são

$$\psi_1(1, \zeta) = \psi_{10} \quad (4.6)$$

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} \psi_1(\eta, \zeta) = \psi_1(\delta_m, \zeta) = 0 \quad (4.7)$$

$$\psi_1(\eta, 0) = \psi_0 \quad (4.8)$$

onde

$$\delta_m = \frac{\delta_m^*}{a} \quad (4.9)$$

Para resolver a eq. (4.5) aplicou-se o mesmo método integral de Kármán-Pohlhausen, também empregado para a solução das equações (3.12) e (3.13) pelos motivos expostos no capítulo 3.

O perfil de variação de  $\psi_1$  com a coordenada  $\eta$  é dada por,

$$\frac{\psi_1(\eta, \zeta)}{\psi_{10}} = 1 - \frac{1}{\gamma} \ln(\eta) \quad \text{para} \quad \eta \leq \delta_m \quad (4.10)$$

$$\frac{\psi_1(\eta, \zeta)}{\psi_{10}} = 0 \quad \text{para} \quad \eta > \delta_m \quad (4.11)$$

onde

$$\delta_m = \exp(\gamma) \quad (4.12)$$

e para condição de contorno de  $\gamma$  em  $\zeta = 0$  tem-se

$$\gamma(0) = 0 \quad (4.13)$$

A eq. (4.10) também pode ser expressa por

$$\frac{\psi_1(\eta, \zeta)}{\psi_{10}} = 1 - \frac{\ln(\eta)}{\ln(\delta_m)} \quad \text{para} \quad \eta < \delta_m \quad (4.14)$$

Tendo-se o perfil de Kármán-Pohlhausen para  $\psi_1$  dado pela eq. (4.10) pode-se aplicar o método integral a eq. (4.5), integrando-a na coordenada radial entre  $\eta_1 = 1$  e  $\eta_2 \rightarrow \infty$  como segue

$$\int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta u \frac{\partial \psi_1}{\partial \xi} d\eta + \int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta v \frac{\partial \psi_1}{\partial \eta} d\eta = \frac{1}{ReSc} \int_{\eta_1}^{\eta_2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \frac{\partial \psi_1}{\partial \eta} \right) d\eta \quad (4.15)$$

Eliminando-se a velocidade transversal  $v$  através da equação da continuidade (3.11) resulta

$$\frac{d}{d\xi} \int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta u \psi_1 d\eta - v_w \psi_{10} = -\frac{1}{ReSc} \frac{\partial \psi_1}{\partial \eta}(\eta_1, \xi) \quad (4.16)$$

O limite de integração superior  $\eta_2$  será definido de acordo com o menor valor das alturas de camada-limite  $\delta_v$  ou  $\delta_m$ , conforme  $u$  ou  $\psi_1$  se anule primeiro na coordenada  $\eta$ .

Assim,

$$\eta_2 = \delta_v \quad \text{para} \quad \delta_v < \delta_m \quad (4.17)$$

$$\eta_2 = \delta_m \quad \text{para} \quad \delta_m < \delta_v \quad (4.18)$$

Se a condição de contorno  $\omega_{10}$  fosse constante, poder-se-ia dizer que a eq. (4.17) valeria para  $Sc < 1$  e a eq. (4.18) valeria para  $Sc > 1$ , pois o número de Schmidt fornece uma razão entre difusão de quantidade de movimento e difusão de massa no mesmo fluido. Porém, devido ao comportamento não-linear de  $\alpha_1$  mostrado nas figuras 2.1 e 2.2, as condições de contorno para  $y_{10}$  ou  $\psi_{10}$  caem bruscamente para baixos valores de  $\omega_{10}$ , conseqüentemente nada se pode afirmar.

Substituindo-se a eq. (3.25) e (4.10) em (4.16) e considerando-se o caso da eq. (4.17) resulta

$$\frac{d\gamma}{d\alpha} = \frac{1}{E} \left\{ \left[ 4 \left( \frac{1}{ReSc\gamma} + v_w \right) - \frac{G}{\psi_{10}} \frac{d\psi_{10}}{d\xi} \right] \frac{d\xi}{d\alpha} - F \right\} \quad (4.19)$$

onde

$$E = \exp(2\alpha) \left( 1 - \frac{1}{\alpha} \right) \frac{1}{\gamma^2} + \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \frac{1}{\gamma^2} \quad (4.20)$$

$$F = \exp(2\alpha) \left( \frac{2}{\alpha} - \frac{1}{\alpha^2} - \frac{2}{\gamma} + \frac{2}{\alpha\gamma} - \frac{1}{\alpha^2\gamma} \right) + \left( 1 + \frac{1}{\gamma} \right) \frac{1}{\alpha^2} \quad (4.21)$$

$$G = \exp(2\alpha) \left( \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\alpha\gamma} \right) - \left( 2 + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\alpha\gamma} \right) \quad (4.22)$$

Considerando-se agora o caso da eq. (4.18) resulta a mesma equação (4.19) porém com coeficientes  $E'$ ,  $F'$  e  $G'$  dados por

$$E' = \exp(2\gamma) \left( \frac{2}{\gamma} - \frac{1}{\gamma^2} - \frac{2}{\alpha} + \frac{2}{\alpha\gamma} - \frac{1}{\alpha\gamma^2} \right) + \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \frac{1}{\gamma^2} \quad (4.23)$$

$$F' = \exp(2\gamma) \left( 1 - \frac{1}{\gamma} \right) \frac{1}{\alpha^2} + \left( 1 + \frac{1}{\gamma} \right) \frac{1}{\alpha^2} \quad (4.24)$$

$$G' = \exp(2\gamma) \left( \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha\gamma} \right) - \left( 2 + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\alpha\gamma} \right) \quad (4.25)$$

O termo  $d\psi_{10}/d\xi$  pode ser avaliado numericamente segundo a derivada composta a seguir

$$\frac{d\psi_{10}}{d\xi} = \frac{d\psi_{10}}{dy_{10}} \left( \frac{\partial y_{10}}{\partial \theta_s} \frac{d\theta_s}{d\xi} + \frac{\partial y_{10}}{\partial \omega_{10}} \frac{d\omega_{10}}{d\xi} \right) \quad (4.26)$$

onde

$$\frac{d\psi_{10}}{dy_{10}} = \frac{M_1 M_A}{(y_{10} M_1 + (1 - y_{10}) M_A)^2} \quad (4.27)$$

é derivada de

$$\psi_{10} = \frac{y_{10} M_1}{y_{10} M_1 + (1 - y_{10}) M_A} \quad (4.28)$$

As derivadas parciais  $\partial y_{10}/\partial \theta_s$  e  $\partial y_{10}/\partial \omega_{10}$  são avaliadas numericamente através da eq. (A.28).

Tendo-se o parâmetro  $\gamma(\alpha)$ , passa-se a conhecer completamente a camada-limite mássica através da eq. (4.10).

#### 4.3 - DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE SHERWOOD

Conhecida a camada-limite mássica pode-se determinar o número de Sherwood em base mássica  $Sh$ . Toma-se para isto a definição de fluxo mássico local na parede do fio  $\dot{m}_1$  através da Lei de Fick [1]

$$\dot{m}_1 = -\frac{\rho D_{1A}}{(1-\psi_{10})} \frac{\partial \psi_1}{\partial r}(a,s) = k_1 \frac{(\psi_{10}-0)}{(1-\psi_{10})} \quad (4.29)$$

onde  $\rho$  é a massa específica da mistura no ar e  $k_1$  é o coeficiente de transferência de massa de solvente para o ar em kilogramas por metro quadrado por segundo.

Define-se o número de Sherwood em base mássica em função da massa específica da mistura  $\rho$  que varia localmente com a concentração de solvente. Na eq. (4.1) porém desprezou-se esta variação de massa específica. Isto é uma boa aproximação para soluções diluídas.

Em consequência

$$Sh = \frac{k_1 a}{\rho D_{1A}} \quad (4.30)$$

Aplicando-se a definição da eq. (4.30) e adimensionalizando-se a igualdade dada pela eq. (4.29) resulta

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \eta}(1,\xi) = -Sh \psi_{10} \quad (4.31)$$

Da eq. (4.10) tem-se

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \eta}(1, \zeta) = -\frac{1}{\gamma} \psi_{10} \quad (4.32)$$

Comparando-se a eq. (4.31) com (4.32) resulta

$$Sh = \frac{1}{\gamma} \quad (4.33)$$

A eq. (4.33) é análoga a eq. (3.96), pois o perfil de Kármán-Pohlhausen para a equação de difusão de solvente no ar é análogo a equação da energia no ar. Esta semelhança aparece também nas equações (3.44) e (4.19), as quais diferem apenas entre os parâmetros de temperatura e concentração mássica.

Diante destas semelhanças pode-se pensar que o problema de transferência de massa é completamente análogo ao problema de transferência de calor, e que forçosamente esta solução será a mesma dada pela analogia de Chilton-Colburn. Mas como num método integral um parâmetro fica independente, as soluções serão independentes. No caso,  $\beta$  ou  $\gamma$  são parâmetros independentes em suas respectivas equações. Poder-se-á então verificar se realmente a analogia proposta no capítulo 3 é válida para este tipo de problema.

#### 4.4 - EQUAÇÃO DA DIFUSÃO DE MASSA DA SOLUÇÃO LÍQUIDA NO FIO

Na sequência é necessário achar uma equação de transporte de massa no fio em função dos parâmetros mássicos  $\psi_{10}$  e  $Sh$ .

Neste sentido toma-se a definição dada na eq. (4.29),

$$\dot{m}_1 = k_1 \frac{(\psi_{10} - 0)}{(1 - \psi_{10})} \quad (4.34)$$

onde  $\psi_{10}$  é dado pela eq. (4.28) e  $\gamma_{10}$  é calculado através da eq.

(A.28).

Fazendo-se um balanço de massa de solvente semelhante ao da figura (3.2) com as grandezas mássicas tem-se

$$\frac{d\dot{m}_{s1}}{ds} = -\dot{m}_1 \pi d \quad (4.35)$$

onde  $\dot{m}_{s1}$  é o fluxo mássico total de solvente aderido ao fio que passa numa secção transversal do reservatório de calor e massa.

Eliminando-se  $\dot{m}_{s1}$  em favor de  $\omega_{10}$  através da eq. (3.55) e substituindo-se a eq. (4.34), na eq. (4.35) tem-se

$$\frac{d\omega_{10}}{ds} = -\frac{k_1 \pi d}{\dot{m}_{s2}} (1 - \omega_{10})^2 \frac{\psi_{10}}{(1 - \psi_{10})} \quad (4.36)$$

Para substituir-se a definição de  $Sh$  dada pela eq. (4.30) é necessário calcular o valor de  $\rho$ . Partindo da sua definição

$$\rho = \frac{m}{V_r} \quad (4.37)$$

onde

$$m = m_{1A} + m_A \quad (4.38)$$

e  $m_{1A}$  é a massa de solvente contida num volume  $V_r$ , e  $m_A$  é a massa de ar contida no mesmo volume  $V_r$ , no ar.

Pode-se relacionar  $\rho$  com  $c$ , através da conversão da base mássica para molar

$$m = N M \quad (4.39)$$

onde  $N$  é o número de moles total de solvente e ar, contidos em um volume  $V_r$ , e  $M$  é a massa molecular equivalente da mistura solvente e ar dada por

$$M = y_{10} M_1 + (1 - y_{10}) M_A \quad (4.40)$$

Dividindo-se a eq. (4.39) por  $V_r$  e substituindo-se a eq. (4.40)

resulta

$$\rho = c(y_{10}M_1 + (1 - y_{10})M_A) \quad (4.41)$$

substituindo-se a eq. (4.30) juntamente com as equações (4.41), (3.67) e (3.56) na eq. (4.36) e adimensionalizando-se  $s$  através de  $\zeta$  vem

$$\frac{d\omega_{10}}{d\zeta} = -2Sh\lambda_m^2 \frac{(y_{10}M_1/M_A + 1 - y_{10})}{\theta_s(1 + y_{10}\bar{b}_{11}(\theta_s)/\theta_s)} (1 - \omega_{10})^2 \frac{\psi_{10}}{(1 - \psi_{10})} \quad (4.42)$$

onde

$$\lambda_m^2 = \frac{KPr\pi_2 M_A}{M_1 ScPe_2} \quad (4.43)$$

$$\pi_2 = \frac{P}{\rho_A C_{pA} T_0} \quad (4.44)$$

Para soluções gasosas muito diluídas, como é o caso, pode-se substituir no número de Sherwood  $\rho$  por  $\rho_A$  à uma temperatura média obtendo-se

$$\frac{d\omega_{10}}{d\zeta} = -2Sh\lambda_m^2 \frac{(1 - \omega_{10})^2}{\theta_s} \frac{\psi_{10}}{(1 - \psi_{10})} \quad (4.45)$$

A eq. (4.42) é genérica para massa específica da mistura variável com  $\theta_s$  e  $y_{10}$ , mas nessa aplicação onde as propriedades físicas são mantidas constantes, usou-se a massa específica do ar  $\rho_A$  para avaliar o Sherwood.

#### 4.5 - CÁLCULO DA VELOCIDADE DE EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE

Para completar as equações desta solução de camada-limite é necessário avaliar a velocidade  $v_w$ . Sabe-se que o fluxo mássico

local de solvente na parede do fio  $\dot{m}_1$ , é dado por

$$\dot{m}_1 = \rho_1 v_1^* \quad (4.46)$$

e que a velocidade global  $v_w^*$  é dada por uma média ponderada [1] conforme

$$\rho v_w^* = \rho_1 v_1^* + \rho_A v_A^* \quad (4.47)$$

Baseado na hipótese simplificativa (h) do capítulo 3 pode-se dizer que

$$\rho_A v_A^* = 0 \quad (4.48)$$

substituindo-se as equações (4.48) e (4.46) em (4.47) resulta

$$\dot{m}_1 = \rho v_w^* \quad (4.49)$$

Substituindo-se agora a eq. (4.34) em (4.49) e adimensionalizando-se os termos resulta

$$v_w = \frac{Sh\psi_{10}}{ReSc(1-\psi_{10})} \quad (4.50)$$

A equação da energia no fio é a mesma deduzida no capítulo 3, ou seja a eq. (3.89) com todos os termos referentes a camada de solução polimérica sobre o fio. As equações de conservação de quantidade de movimento e energia no ar também são as mesmas do capítulo 3, quais sejam equações (3.37) e (3.44) respectivamente.

Sabe-se do capítulo 3 que estas equações são singulares em  $\xi = 0$ , o mesmo acontece para a eq. (4.19). Para inicializar o processo de integração numérica procede-se como Bourne e Dixon [7] propondo um polinômio para a equação da energia no ar na forma

$$\beta = b_1\alpha + b_2\alpha^2 + b_3\alpha^3 \quad (4.51)$$

Analogamente, para a equação da difusão de solvente no ar admite-se

$$\gamma = c_1\alpha + c_2\alpha^2 + c_3\alpha^3 \quad (4.52)$$

A característica mais importante destes polinômios é que eles satisfazem as condições de contorno para  $\beta$  e  $\gamma$  em  $\zeta = 0$  e que permitem o início do processo de inicialização numérica. Pode-se calcular  $\beta$  e  $\gamma$  na vizinhança de  $\alpha = 0$  e a partir destes valores pode-se continuar a integração numérica através das respectivas equações diferenciais, que já não são singulares para estes novos valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Isto equivale a determinar uma nova condição de contorno em um ponto  $\zeta$  na vizinhança da origem.

Esta expansão polinomial de  $\beta$  e  $\gamma$  como funções somente de  $\alpha$ , só foi possível por que as equações (3.44) e (4.19) contém derivadas totais de  $\beta$  e  $\gamma$  em relação a  $\alpha$ .

Para iniciar a integração numérica descrita acima é necessário determinar os coeficientes  $b_i$  e  $c_i$  dos polinômios das equações (4.51) e (4.52). Tal determinação envolve as seguintes etapas:

a) Transporta-se todos os termos das equações diferenciais, (3.44) e (4.19) ao numerador

b) Expande-se todos os termos exponenciais em séries de Taylor da seguinte forma,

$$\exp(2\alpha) = 1 + 2\alpha + 2\alpha^2 + \frac{4}{3}\alpha^3 + \frac{2}{3}\alpha^4 + \frac{4}{15}\alpha^5 + \dots \quad (4.53)$$

$$\exp(2\beta) = 1 + 2\beta + 2\beta^2 + \frac{4}{3}\beta^3 + \frac{2}{3}\beta^4 + \frac{4}{15}\beta^5 + \dots \quad (4.54)$$

$$\exp(2\gamma) = 1 + 2\gamma + 2\gamma^2 + \frac{4}{3}\gamma^3 + \frac{2}{3}\gamma^4 + \frac{4}{15}\gamma^5 + \dots \quad (4.55)$$

c) Substitui-se  $\beta$  e  $\gamma$  por seus respectivos polinômios, avaliando as derivadas  $d\beta/d\alpha$  e  $d\gamma/d\alpha$  através destes

d) Iguala-se os termos de mesma ordem em ambos membros de cada equação, desprezando-se termos de ordem superior a três

Deste procedimento resultam três equações da eq. (3.44) e três equações da eq. (4.19), de onde se pode determinar as seis incógnitas  $b_1, b_2, b_3, c_1, c_2$  e  $c_3$ . Tais expressões estão anexadas no Apêndice C.

Estas expansões em série de Taylor possuem restrições quanto a sua faixa de validade, pois além de todas as grandezas físicas terem sido avaliadas num ponto fixo ( $\xi = 0$ ), há um truncamento da série a partir de certa ordem, para que o termo da equação diferencial em que esta estiver contida tenha no máximo a terceira ordem. Assim, estes polinômios só são válidos para pequenos valores de  $\alpha$ .

A singularidade da eq. (3.37) foi equacionada através da sua eq. inversa,

$$\frac{d\xi}{d\alpha} = \left[ \frac{(\alpha - 1)\exp(2\alpha) + \alpha + 1}{2\alpha^3} \right] \frac{1}{(1/Re\alpha + v_w)} \quad (4.56)$$

onde a eq. (4.56) é explícita em  $\alpha$ , de tal forma que se pode avançar  $\alpha$  para calcular  $\xi$ , juntamente com  $\beta$  e  $\gamma$  através das equações (4.51) e (4.52) respectivamente.

## CAPÍTULO 5

### EXEMPLOS NUMÉRICOS

#### 5.1 - INTRODUÇÃO

Para exemplificar o comportamento do processo de destilação, de acordo com a formulação descrita anteriormente, optou-se por estudar duas soluções binárias com características diferentes, uma solução fraca composta de ciclohexano e poliestireno e uma solução forte composta de tolueno e poliestireno, aplicadas sobre um fio de cobre adentrando continuamente num reservatório de calor e massa com ar aquecido, cujas propriedades estão listadas nos Apêndices D e E.

No caso do solvente fraco ciclohexano as propriedades são apresentadas no Apêndice F e no caso do solvente forte tolueno as propriedades são apresentadas no Apêndice G. As propriedades do soluto poliestireno são apresentadas no Apêndice H.

Baseado nestas duas soluções binárias pode-se avaliar os parâmetros que influenciam o processo de destilação. Para facilitar a terminologia denomina-se de modelo 1 o estudo de transferência de massa baseado na analogia de Chilton-Colburn, e de modelo 2 o mesmo estudo, mas baseado numa análise de camada-limite mássica. Para todos os casos testados considerou-se a temperatura inicial do fio  $T_0$  igual a  $300K$  e a concentração mássica inicial de solvente  $\omega_0$  igual a 75%.

Para resolver este problema de acordo com a formulação dos capítulos 3 e 4 usou-se o método de integração numérica de Runge-Kutta de quarta 4ª ordem. Este método permite o avanço simultâneo dos parâmetros  $\omega_{10}$  e  $\theta_s$  com a coordenada axial  $\xi$ , juntamente com os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  que permitem o cálculo de  $Nu$  e  $Sh$ .

O método de Runge-Kutta de 4ª ordem consiste em se calcular as derivadas  $d\alpha/d\xi$ ,  $d\beta/d\xi$ ,  $d\gamma/d\xi$ ,  $d\theta_s/d\xi$  e  $d\omega_{10}/d\xi$  primeiramente em um ponto  $\xi_i$ , e através destas calcula-se todas as variáveis em  $\xi_i + \Delta\xi/2$  conforme a equação a seguir

$$L\left(\xi_i + \frac{\Delta\xi}{2}\right) = L(\xi_i) + \frac{dL}{d\xi}(\xi_i) \frac{\Delta\xi}{2} \quad (5.1)$$

onde  $L(\xi_i)$  é qualquer uma das variáveis em questão.

Conhecidas todas as variáveis em  $\xi_i + \Delta\xi/2$ , pode-se recalcular todas as derivadas neste ponto médio entre  $\xi_i$  e  $\xi_{i+1}$  e avançar todas as variáveis para  $\xi_{i+1}$ , conforme

$$L(\xi_{i+1}) = L(\xi_i) + \frac{dL}{d\xi}(\xi_i + \Delta\xi/2) \Delta\xi \quad (5.2)$$

onde

$$\xi_{i+1} = \xi_i + \Delta\xi \quad (5.3)$$

O avanço de  $\xi_i$  é repetido até que  $\omega_{10}$  atinja 1%. Abaixo deste valor o método Runge-Kutta não apresentou uma boa precisão visto que a derivada  $d\omega_{10}/d\xi$  se torna muito pequena. Além disso pode-se dizer que o processo de destilação do solvente termina com praticamente  $\omega_{10} = 1\%$ . Afinal esta concentração residual é permissível no processo real de destilação que precede o processo de cura do soluto. Na verdade nesta fase os processos de destilação e cura se sobrepõem.

A seguir descreve-se a sequência de cálculo das equações referentes ao modelo 1 baseado na analogia de Chilton-Colburn para avaliar o número de Sherwood.

Estabelecidas as condições iniciais do problema:

$$\zeta = 0$$

$$\omega_{10} = \omega_0$$

$$\theta_s = \theta_0$$

Primeiramente avança-se  $\beta$  através do polinômio  $\beta(\alpha)$  eq. (3.97) determinado por Bourne-Dixon [7] juntamente com  $\zeta$  dado pela eq. (4.56), pois as equações (3.37) e (3.98) são singulares em  $\zeta = 0$ . Assim tem-se

$$\beta = b_1\alpha + b_2\alpha^2 + b_3\alpha^3 \quad (3.97)$$

$$\frac{d\zeta}{d\alpha} = \left[ \frac{(\alpha-1)\exp(2\alpha) + \alpha + 1}{2\alpha^3} \right] \frac{1}{(1/Re\alpha + v_w)} \quad (4.56)$$

Avalia-se os demais parâmetros como segue

$$Nu = \frac{1}{\beta} \quad (3.96)$$

$$\bar{Sh} = Nu \left( \frac{Sc}{Pr} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

$$\frac{d\omega_{10}}{d\zeta} = - \frac{2\bar{Sh}\lambda_m^1 (1-\omega_{10})^2 y_{10}}{[\theta_s(1-y_{10})(1+y_{10}\bar{b}_{11}(\theta_s)/\theta_s)]} \quad (3.69)$$

$$\left[ Pe_2 \left( \frac{1}{(1-\omega_{10})} \frac{\partial \Delta \phi_m^{12}}{\partial \theta_s} + \frac{\omega_{10}}{(1-\omega_{10})} c_{p_1} + c_{p_2} \right) + Pe_s \right] \frac{d\theta_s}{d\zeta} + (\Delta \phi_1 - \phi_{1w}) \frac{Pe_2}{(1-\omega_{10})^2} \frac{d\omega_{10}}{d\zeta} - 2Nu(\theta_A - \theta_s)K = 0 \quad (3.89)$$

Esta sequência de cálculo é repetida até um valor máximo de  $\alpha$  igual a 0,1, pois a partir deste os erros inerentes às expansões em série de Taylor aplicadas a eq. (3.98) podem tornar-se significativos. Após este ponto a eq. (3.98) não é mais singular e pode-se substituir na sequência anterior a eq. (3.97) pela eq. (3.98) abaixo mantendo-se as demais.

$$\frac{d\beta}{d\alpha} = \frac{\beta}{\alpha} \left[ \frac{2}{Pr} - 1 + \frac{(\alpha - \beta)(\alpha \exp(\alpha) - \sinh(\alpha))}{(\alpha \cosh(\alpha) - \sinh(\alpha))} + \frac{2t \exp(\alpha)}{\alpha^2} \right] (1 + \beta) \sinh(\alpha) + \alpha \cosh(\alpha) - \alpha \beta \exp(-\alpha) \quad (3.98)$$

onde  $t$  é dado pela eq. (3.99).

Para o modelo 2 que resolve a camada-limite mássica tem-se a seguinte sequência de cálculo.

Definidas as condições iniciais do problema avança-se  $\beta$  e  $\gamma$  primeiramente através dos respectivos polinômios de inicialização equações (4.51) e (4.52) juntamente com  $\zeta$  através da eq. (4.56), pois em  $\zeta = 0$  as equações (3.44) e (4.19) são singulares. Assim avançando-se  $\alpha$  calcula-se os demais parâmetros na seguinte ordem

$$\frac{d\zeta}{d\alpha} = \left[ \frac{(\alpha - 1)\exp(2\alpha) + \alpha + 1}{2\alpha^3} \right] \frac{1}{(1/Re\alpha + v_w)} \quad (4.56)$$

$$\beta = b_1\alpha + b_2\alpha^2 + b_3\alpha^3 \quad (4.51)$$

$$\gamma = c_1\alpha + c_2\alpha^2 + c_3\alpha^3 \quad (4.52)$$

$$Nu = \frac{1}{\beta} \quad (3.96)$$

$$Sh = \frac{1}{\gamma} \quad (4.33)$$

$$\frac{d\omega_{10}}{d\xi} = -2Sh\lambda_m^2 \frac{(1-\omega_{10})^2}{\theta_s} \frac{\psi_{10}}{(1-\psi_{10})} \quad (4.45)$$

$$\left[ Pe_2 \left( \frac{1}{(1-\omega_{10})} \frac{\partial \Delta \phi_m^{12}}{\partial \theta_s} + \frac{\omega_{10}}{(1-\omega_{10})} c_{P_1} + c_{P_2} \right) + Pe_s \right] \frac{d\theta_s}{d\xi} +$$

$$+(\Delta \phi_1 - \phi_{1lv}) \frac{Pe_2}{(1-\omega_{10})^2} \frac{d\omega_{10}}{d\xi} - 2Nu(\theta_A - \theta_s)K = 0 \quad (3.89)$$

Quando o valor de  $\alpha$  atinge 0.1 substitui-se as equações (4.51) e (4.52) pela sequência a seguir, mas mantem-se as outras equações inalteradas

$$\frac{d\beta}{d\alpha} = \frac{1}{e} \left\{ \left[ 4 \left( \frac{1}{RePr\beta} + v_w \right) - \frac{g}{(\theta_s - \theta_a)} \frac{d\theta_s}{d\xi} \right] \frac{d\xi}{d\alpha} - f \right\} \quad (3.44)$$

$$\frac{d\gamma}{d\alpha} = \frac{1}{E} \left\{ \left[ 4 \left( \frac{1}{ReSc\gamma} + v_w \right) - \frac{G}{\psi_{10}} \frac{d\psi_{10}}{d\xi} \right] \frac{d\xi}{d\alpha} - F \right\} \quad (4.19)$$

com

$$\frac{d\psi_{10}}{d\xi} = \frac{d\psi_{10}}{d\gamma_{10}} \left( \frac{\partial \gamma_{10}}{\partial \theta_s} \frac{d\theta_s}{d\xi} + \frac{\partial \gamma_{10}}{\partial \omega_{10}} \frac{d\omega_{10}}{d\xi} \right) \quad (4.26)$$

$$v_w = \frac{Sh\psi_{10}}{ReSc(1-\psi_{10})} \quad (4.50)$$

Em ambos modelos apresentados usou-se as equações de equilíbrio de fases do Capítulo 2 e Apêndice A que fazem o acoplamento entre os parâmetros da fase líquida e os da fase vapor. A pressão parcial de vapor do solvente  $\gamma_{10}$  é calculada através da eq. (A.28) e a atividade do solvente na solução  $\alpha_1$  é calculada através da equação (2.6) ou (2.25) conforme o tipo de solvente usado.

Os perfis de Kármán-Pohlhausen referentes a solução das camadas-limite hidrodinâmica, térmica e mássica são mostrados nas

figuras 5.1, 5.2 e 5.3 respectivamente, para  $\zeta = 1000$ , para a mistura ciclohexano-poliestireno com  $Re = 28.50$ ,  $Pe_2 = 6.4 \times 10^{-04}$  e  $\theta_1 = 1.20$ .

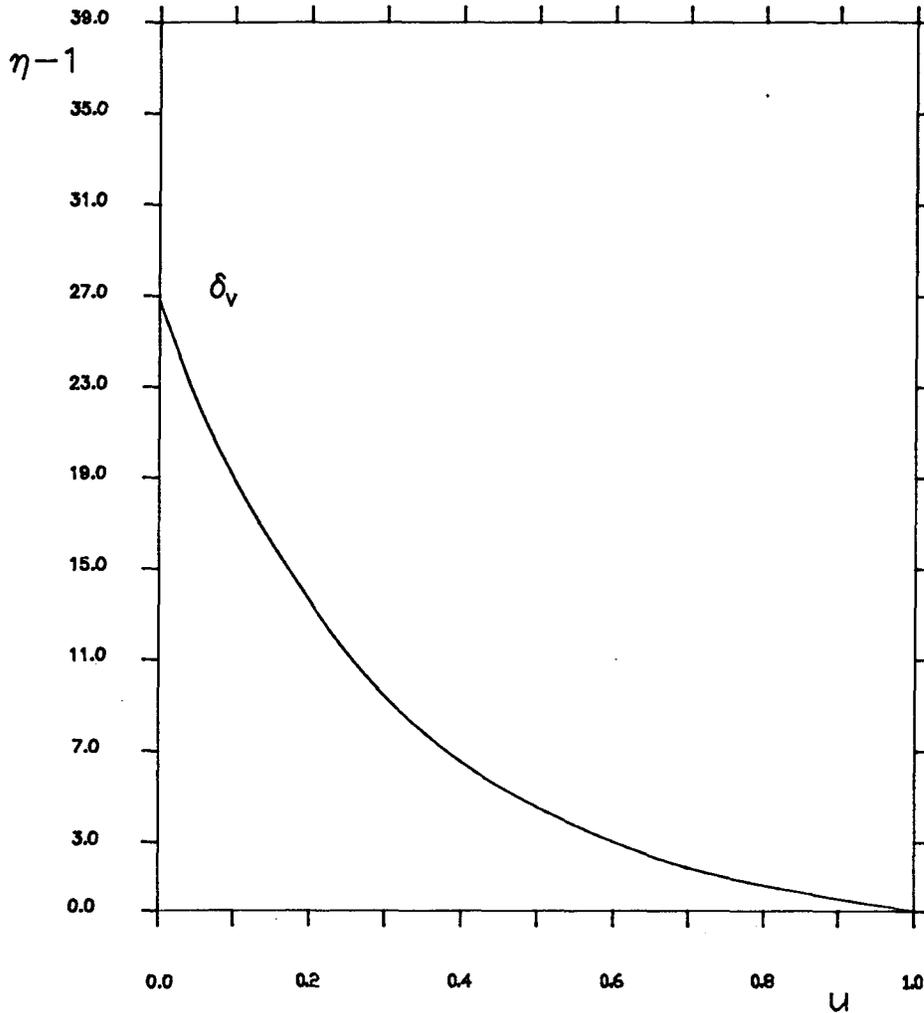


Figura 5.1 - Perfil de Kármán-Pohlhausen para velocidade do ar adimensional  $u$  ao longo da camada-limite hidrodinâmica.

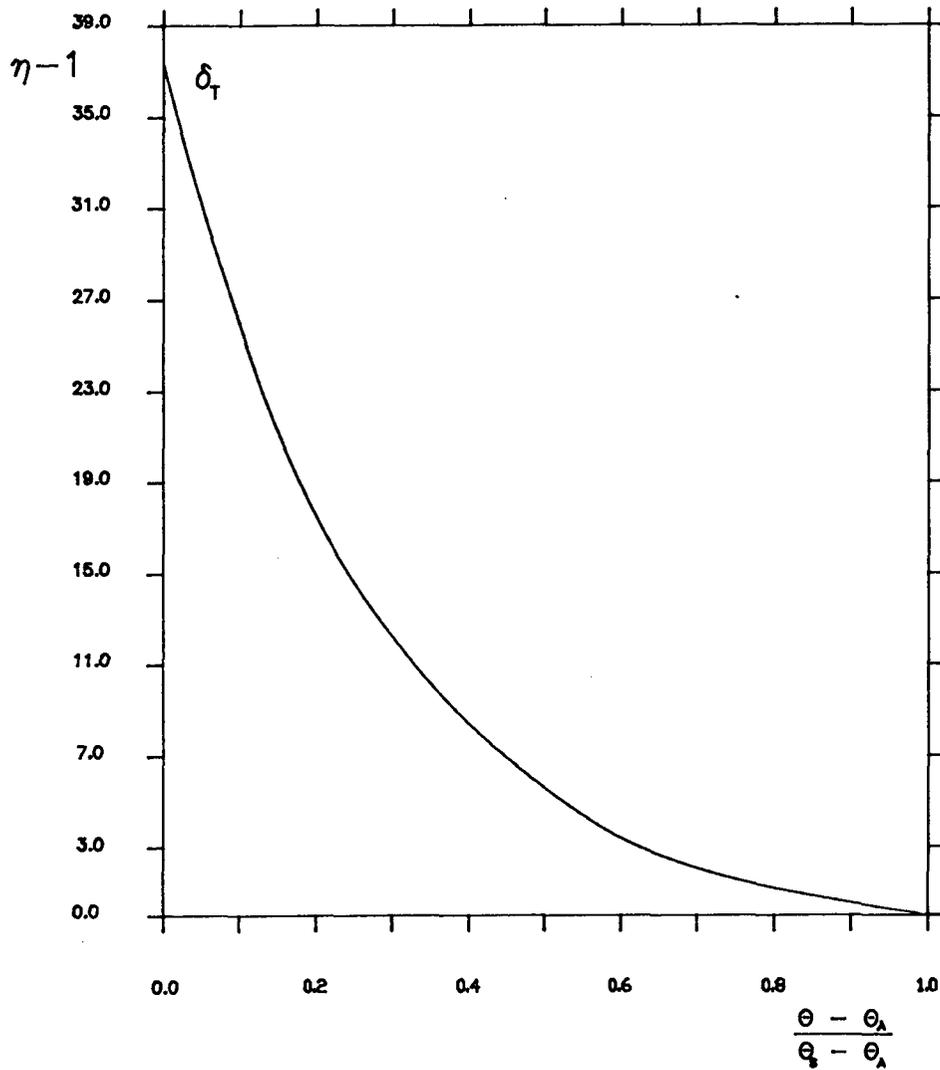


Figura 5.2 - Perfil de Kármán-Pohlhausen para temperatura do ar adimensional  $\theta/(\theta_s - \theta_A)$  ao longo da camada-limite térmica.

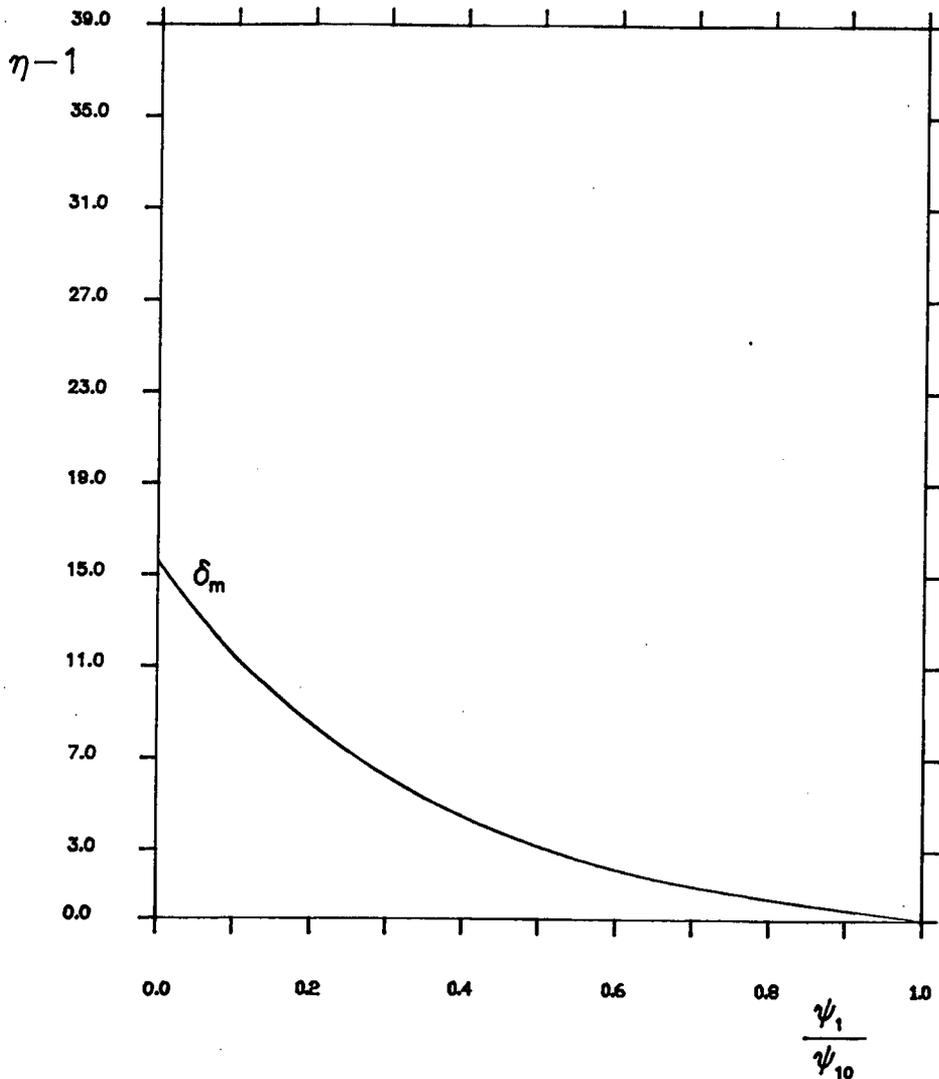


Figura 5.3 - Perfil de Kármán-Pohlhausen para concentração de solvente no ar adimensional  $\psi_1/\psi_{10}$  ao longo da camada-limite mássica.

O parâmetro principal de importância prática no processo de destilação é o comprimento de destilação  $\zeta_F$ , que foi definido como a distância que o fio tem que percorrer no reservatório de calor e massa para que a concentração mássica do solvente atinja 1 % .

## 5.2 - INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE REYNOLDS DO FIO

O número de Reynolds do fio  $Re$  é um parâmetro adimensional que

reune a influência da velocidade de passagem do fio no reservatório de calor e massa bem como a influência do seu diâmetro. Porém, no processo de transferência de massa o número de Reynolds não reúne todos os parâmetros que governam este processo. Uma análise das equações que definem a transferência de massa de solvente para o ar, equações (3.69) e (4.42), revela que além da influência do número de Sherwood, que é função do Reynolds, existe um outro parâmetro fundamental definido como número de Peclet da solução polimérica  $Pe_2$ . Este parâmetro avalia as influências da velocidade de passagem do fio  $U$  e da espessura final de soluto  $e_2$  aplicada sobre o fio.

As figuras 5.4 e 5.5 mostram respectivamente que a destilação dos solventes das soluções ciclohexano-poliestireno e tolueno-poliestireno ocorre num comprimento que decresce com  $Re$ , para o mesmo  $Pe_2$ .

Esta conclusão é válida para ambos solventes até uma concentração mássica de solvente da ordem de 5 % . A partir deste valor o efeito da pressão parcial do tolueno retarda tanto mais o processo de destilação deste solvente quanto maior for o número de Reynolds. Particularmente para o tolueno o comprimento de destilação cresce com o  $Re$ . Este efeito pode ser avaliado com base nas figuras 2.1 e 2.2, onde a pressão parcial do tolueno é a menor, e por isso a destilação se torna mais sensível com a queda do valor deste parâmetro.

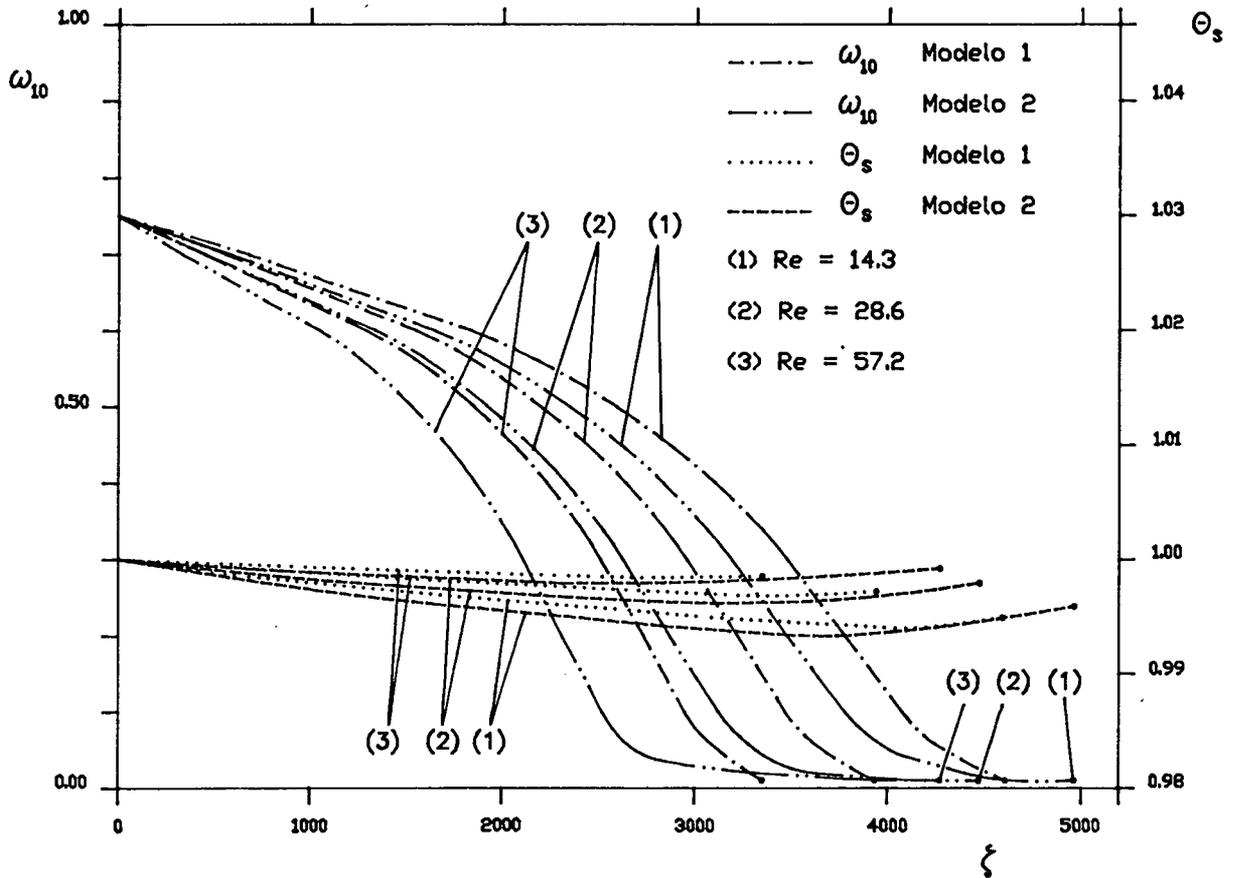


Figura 5.4 - Variação da concentração de solvente ciclohexano  $\omega_{10}$  e da temperatura adimensional do fio  $\theta_s$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com  $Re$  para  $Pe_2 = 1.3 \times 10^{-04}$  e  $\theta_A = 1.20$ .

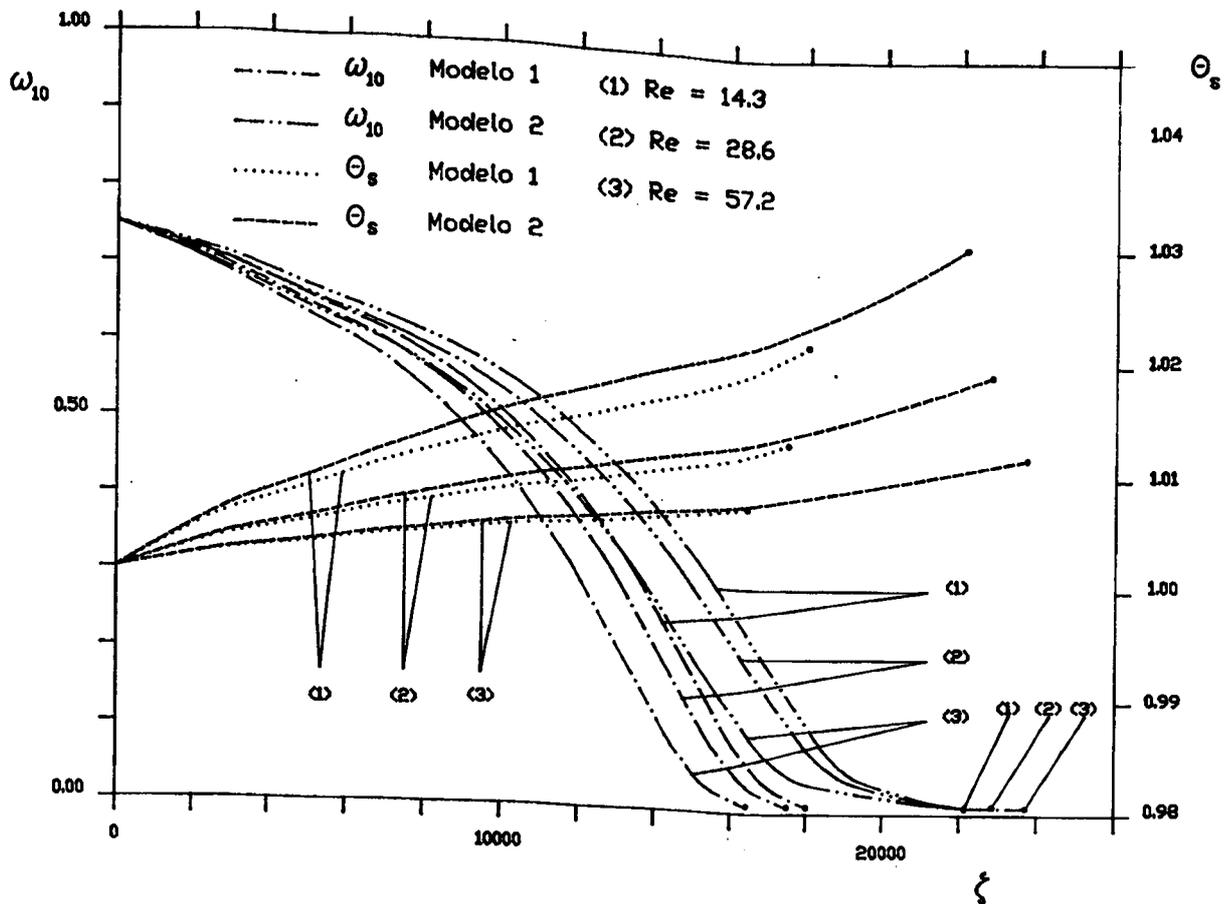


Figura 5.5 - Variação da concentração de solvente tolueno  $\omega_{10}$  e da temperatura adimensional do fio  $\theta_s$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com  $Re$  para  $Pe_2 = 1.0 \times 10^{-04}$  e  $\theta_A = 1.20$ .

Uma análise mais prática do processo de destilação se dá através da variação da velocidade de passagem do fio  $U$  no interior do reservatório. Neste caso, há uma variação proporcional de  $Pe_2$  com  $U$  para  $d$  e  $e_2$  constantes. As figuras 5.6 e 5.7 mostram este comportamento. Pode-se também mostrar que se  $\zeta$  fosse definido por  $s/aRe$ , a exemplo da adimensionalização dos problemas de Graetz, poderíamos fazer um único gráfico para todos os números de Reynolds para valores de  $Pe_2/Re$  fixos.

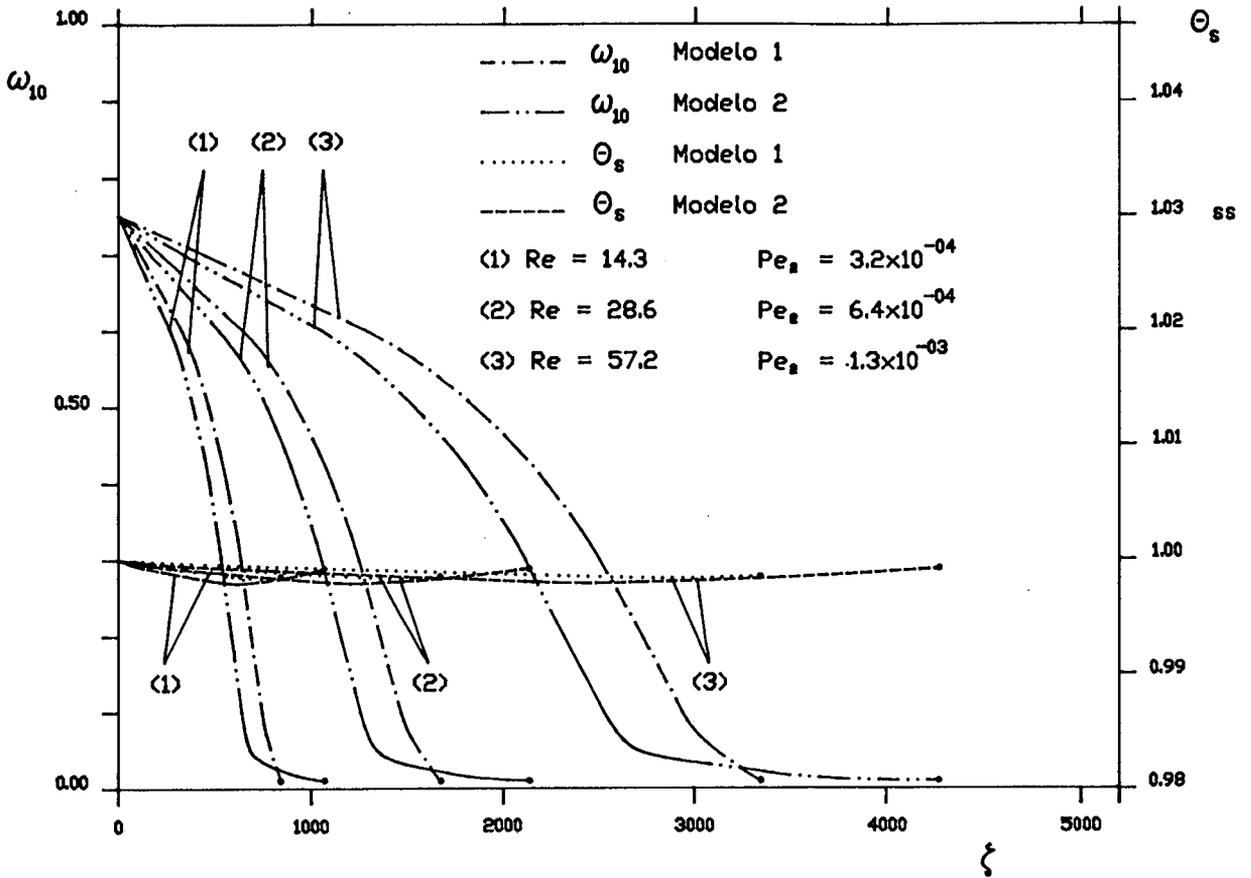


Figura 5.6 - Variação da concentração de solvente ciclohexano  $\omega_{10}$  e da temperatura adimensional do fio  $\theta_s$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com a velocidade do fio  $U$  para  $\theta_A = 1.20$ .

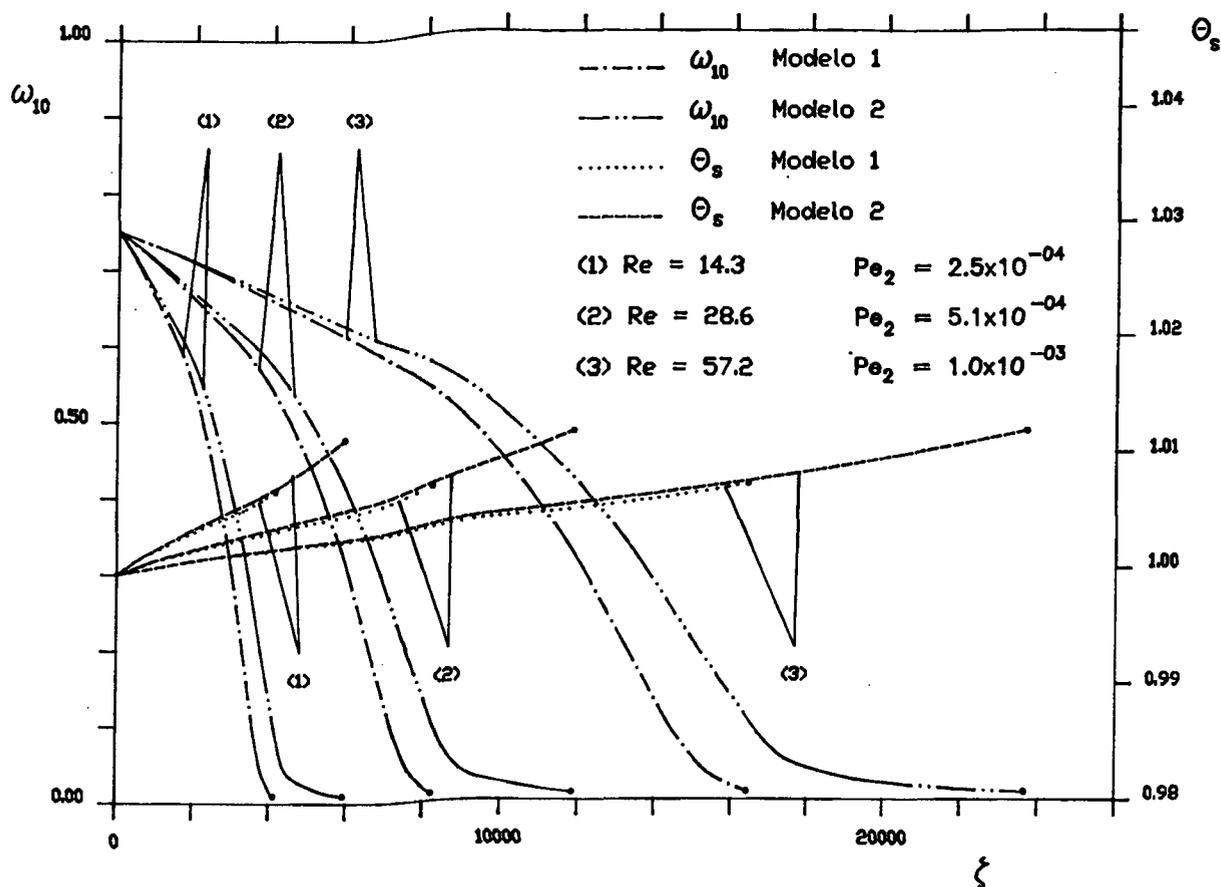


Figura 5.7 - Variação da concentração de solvente tolueno  $\omega_{10}$  e da temperatura adimensional do fio  $\theta_s$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com a velocidade do fio  $U$  para  $\theta_A = 1.20$ .

Estes resultados revelam que o aumento da velocidade de passagem do fio no reservatório, mantendo-se as demais propriedades constantes, aumenta proporcionalmente o comprimento de destilação.

### 5.3 - INFLUÊNCIA DA ESPESSURA DE SOLUTO SOBRE O FIO

A espessura de soluto residual no fio no final da destilação  $e_2$ , cuja adimensionalização é dada pelo número de Peclet da solução

polimérica  $Pe_2$  é outro parâmetro fundamental na análise do processo de destilação de solventes. As figuras a seguir mostram a variação do comprimento de destilação com o acréscimo de  $Pe_2$ .

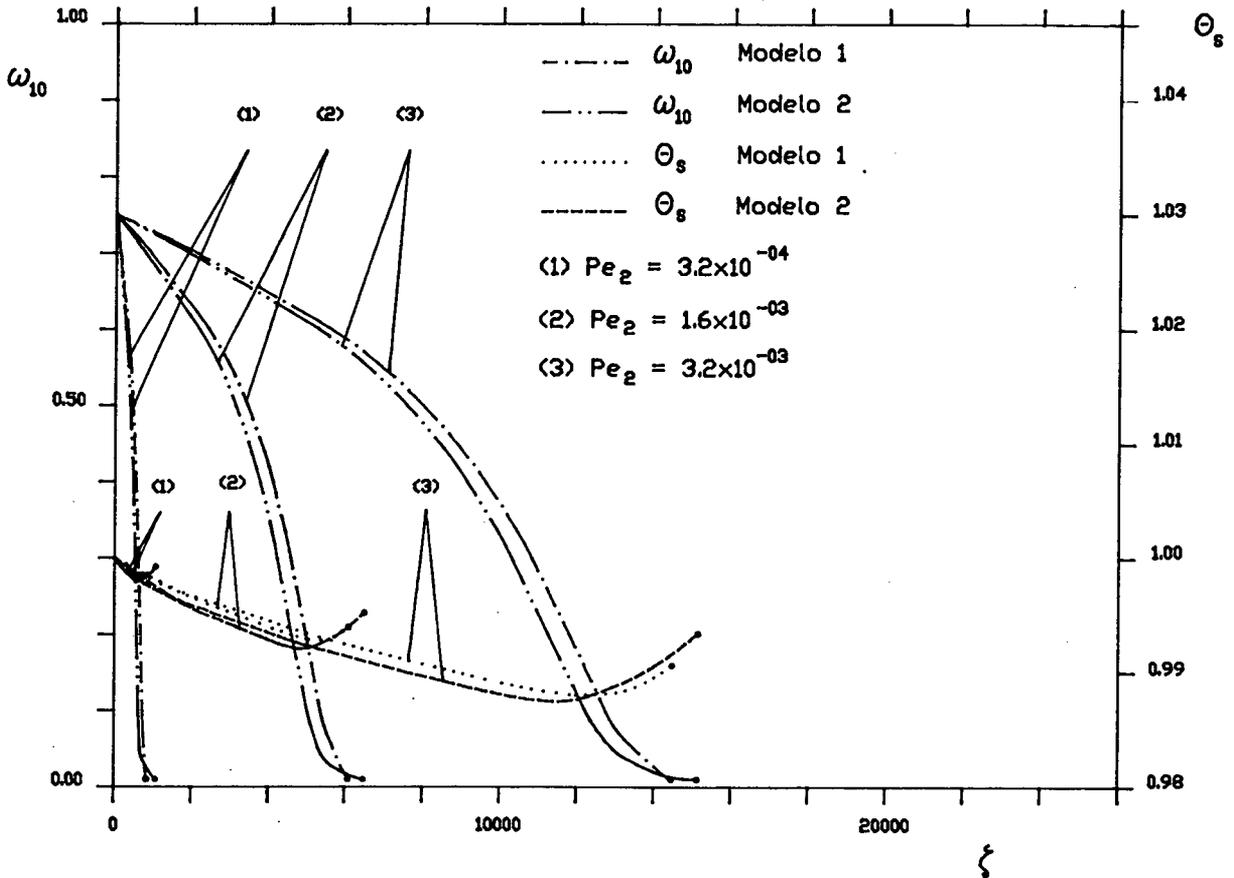


Figura 5.8 - Variação da concentração de solvente ciclohexano  $\omega_{10}$  e da temperatura adimensional do fio  $\theta_s$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com  $Pe_2$  para  $Re = 14.28$  e  $\theta_A = 1.20$ .

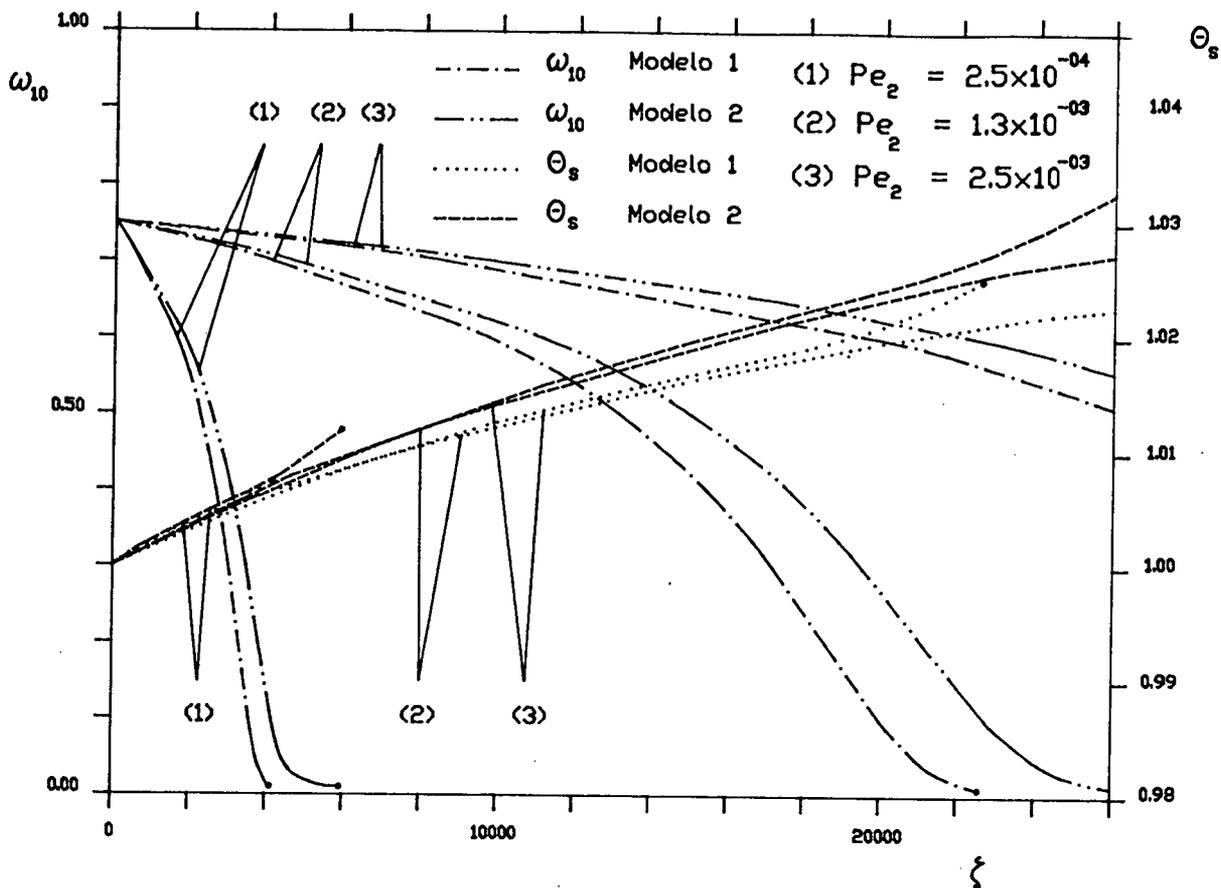


Figura 5.9 - Variação da concentração de solvente tolueno  $\omega_{10}$  e da temperatura adimensional do fio  $\theta_s$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com  $Pe_2$  para  $Re = 14.28$  e  $\theta_A = 1.20$ .

Nas figuras 5.8 e 5.9 vê-se que um acréscimo na espessura do soluto  $e_2$  aumenta proporcionalmente o comprimento de destilação, pois há um aumento proporcional da quantidade de solvente a ser destilada. No caso do processo real de destilação onde o comprimento do forno é fixado pelo reservatório de calor e massa, um acréscimo de  $e_2$  exige um aumento proporcional no tempo de residência do fio no reservatório, isto é feito com a diminuição da velocidade de passagem do fio no forno.

#### 5.4 - VALIDADE DO MODELO DE ANALOGIA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA

Sabe-se de Bird [1] que a analogia de Chilton & Colburn é válida em condições particulares, mas sempre fornece uma ordem de grandeza dos efeitos de transferência de massa baseada na transferência de calor. Por isso esta analogia foi usada como uma primeira aproximação.

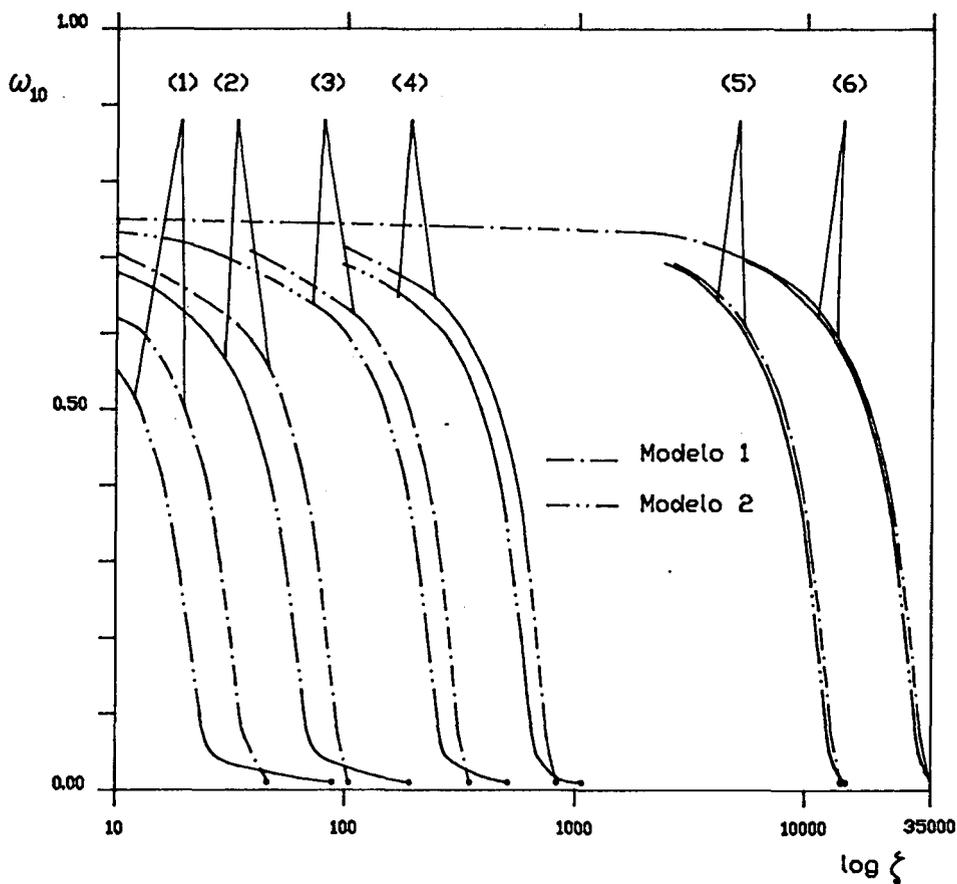


Figura 5.10 - Variação da concentração de solvente ciclohexano  $\omega_{10}$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com  $Pe_2$  para  $Re = 14.28$  e  $\theta_A = 1.20$ .

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$e_2(\mu m)$	0.1	0.2	0.5	1.0	10.0	20.0
$Pe_2$	$3.2 \times 10^{-05}$	$6.3 \times 10^{-05}$	$1.6 \times 10^{-04}$	$3.2 \times 10^{-04}$	$3.2 \times 10^{-03}$	$6.3 \times 10^{-03}$
$J(\%)$	123	83	48	28	5	0.6

Tabela 5.1 - Desvios relativos  $J$  entre modelos 1 e 2 para destilação do solvente ciclohexano com várias espessuras de soluto  $e_2$ .

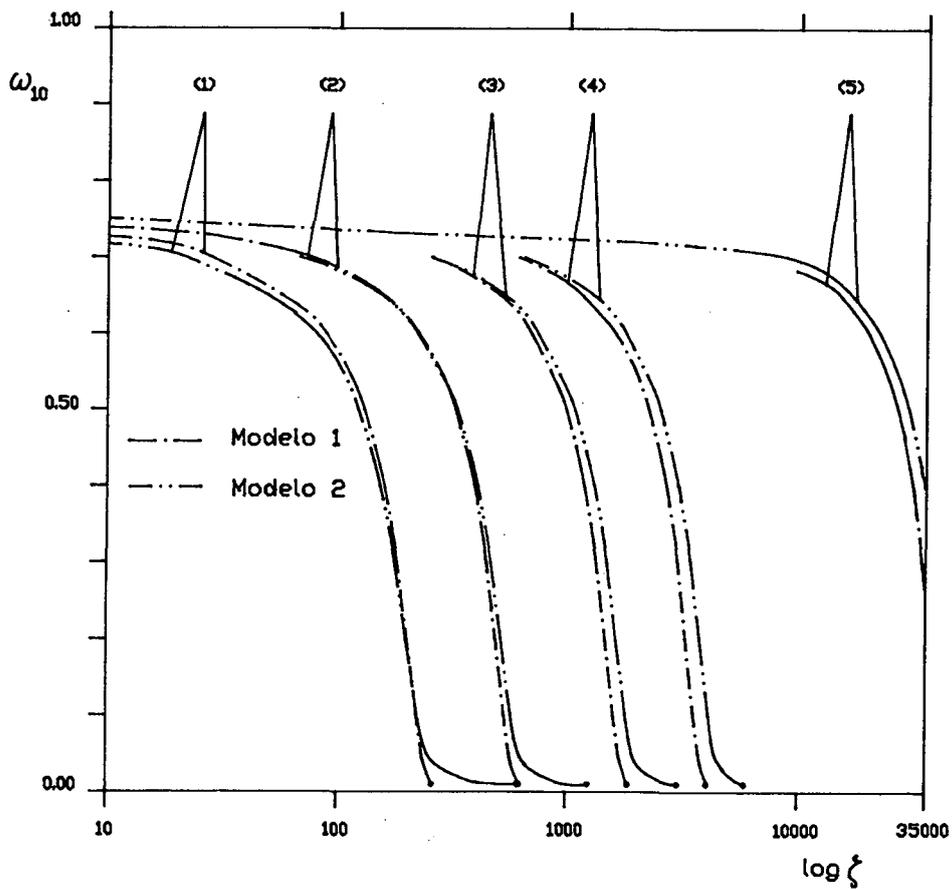


Figura 5.11 - Variação da concentração de solvente tolueno  $\omega_{10}$  com a distância adimensional  $\xi$  e com  $Pe_2$  para  $Re = 14.28$  e  $\theta_A = 1.20$ .

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$e_2(\mu m)$	0.1	0.2	0.5	1.0	10.0
$Pe_2$	$2.5 \times 10^{-05}$	$5.1 \times 10^{-05}$	$1.3 \times 10^{-04}$	$2.5 \times 10^{-04}$	$2.5 \times 10^{-03}$
$J(\%)$	134	100	65	44	14

Tabela 5.2 - Desvios relativos  $J$  entre modelos 1 e 2 para destilação do solvente tolueno com várias espessuras de soluto  $e_2$ .

As figuras 5.10 e 5.11 mostram até que ponto é razoável equacionar este processo baseado na analogia. Da comparação dos Modelos 1 e 2 obtém-se um desvio entre os comprimentos de destilação dado por  $J = [\zeta_F(2) - \zeta_F(1)] / \zeta_F(1)$ . Os números das curvas dessas figuras correspondem aqueles das tabelas 5.1 e 5.2 respectivamente.

Nessas figuras faz-se uma comparação entre os comprimentos de destilação dos modelos 1 e 2 para comprimentos inferiores ao de transição entre as camadas-limite laminar e turbulenta. No caso tomou-se o valor do número de Reynolds de transição do fio como igual a transição que ocorre em uma placa plana sob escoamento paralelo. Neste caso tem-se  $Re_c = 500000$  onde

$$Re_c = \frac{U \cdot L_c}{\nu} \quad (5.4)$$

$$Re_c = Re \cdot \left( \frac{L_c}{a} \right) \quad (5.5)$$

Assim tomou-se a velocidade do fio como sendo a do ar sobre a placa plana, no caso 0.5 metros por segundo e obteve-se um comprimento crítico  $L_c$  igual a 17.5 metros, que é onde a camada-limite deixa de ser laminar. Adimensionalizando-se o comprimento crítico  $\zeta_c$  obtém-se o valor 35000, pois o diâmetro do fio usado foi de 1 milímetro.

Verificou-se que o modelo 2 se desvia da analogia para camadas muito finas de soluto e principalmente no final da destilação. Nesta fase final a pressão parcial do solvente cai bruscamente chegando a zero no final da destilação.

No caso do tolueno as curvas de destilação se desviam menos entre os modelos 1 e 2 que no caso do ciclohexano. Este último apresenta uma destilação diferenciada para os dois modelos desde o início do processo, isto se deve ao fato de a pressão parcial de vapor  $y_{10}$  ser superior a do tolueno, conforme tabelas 5.3 a 5.6. Isto se reflete no cálculo de  $Sh$  do modelo 2 que é dependente da taxa de variação da pressão parcial com a coordenada axial adimensional  $dy_{10}/d\zeta$ , avaliada na eq. (4.26) através de derivada composta. Como o ciclohexano apresenta maiores valores de  $y_{10}$  a destilação ocorre num comprimento menor que para o tolueno e portanto, a taxa  $dy_{10}/d\zeta$  é bastante superior para o ciclohexano, caracterizando fortemente a influência da transferência de massa no cálculo do  $Sh$ . No caso do tolueno o termo  $dy_{10}/d\zeta$  é pequeno e portanto a influência da transferência de massa é menor, com isto há uma maior correspondência entre os modelos 1 e 2, exceto para espessuras muito finas de soluto. A comparação entre as taxas de transferência de massa dos solventes em estudo é feita na seção 5.6.

Estes estudos comparativos entre os modelos 1 e 2 mostraram algumas conclusões importantes sobre as limitações da formulação deste trabalho usando a analogia. Verificou-se que a eq. (3.98), usada para avaliar o número de Nusselt  $Nu$  no modelo 1, produz resultados incoerentes em testes com comprimentos de destilação superiores ao crítico. Isto ocorre para espessuras muito grossas de resina, ou seja espessuras que necessitam de um grande comprimento para que ocorra a destilação do solvente. Como nestes casos a equação da camada-limite térmica que calcula o número de Nusselt no modelo 1 não leva em conta os termos da transferência de massa, a temperatura do fio considerada nesta equação cresce continuamente. No limite, para comprimentos de destilação muito grandes, a temperatura do fio tende a temperatura do ar e conseqüentemente o Nusselt tende a zero.

A temperatura do fio com a solução polimérica por outro lado cresce menos devido a entalpia de vaporização envolvida no processo de destilação. A incompatibilidade desta simplificação esta no fato de que a temperatura do fio é corrigida pela equação da energia completa do fio com a solução polimérica, enquanto a equação da camada-limite térmica considera o fio puro sem nenhuma camada. No modelo 2 a equação que calcula o número Nusselt é a (3.44) acoplada a eq. (3.89) completa ou seja, a temperatura do fio considerada na equação da camada-limite térmica é a mesma da equação da energia do fio.

Felizmente esta diferença na temperatura do fio só influencia significativamente o cálculo do número de Nusselt quando os valores do comprimento de destilação superam ao crítico em mais de uma ordem de grandeza.

Então, a conclusão sobre a validade da analogia neste problema fica a cargo das tolerâncias que se necessita ter na avaliação do comprimento de destilação, como se vê nas figuras 5.10 e 5.11 os erros relativos  $J$  variam de 1 a 120 % conforme as espessuras de resina aplicadas sobre o fio.

#### 5.5 - INFLUÊNCIA DA ATIVIDADE DO SOLVENTE NA SOLUÇÃO BINÁRIA

A atividade do solvente  $a_1$  é um parâmetro que mede o grau de influência do soluto na solução binária. Atividade unitária significa que o comportamento do solvente na mistura é independente do soluto, o que é equivalente a se ter solvente puro.

Uma grande simplificação no cálculo da concentração molar de solvente  $y_{10}$  na interface ar-solução líquida, seria considerar o solvente como se ele estivesse puro. Por isso é importante avaliar sua influência. As figuras 5.12 e 5.13 fazem uma comparação entre os modelos de destilação considerando o solvente como puro e considerando o efeito do soluto conforme o capítulo 2.

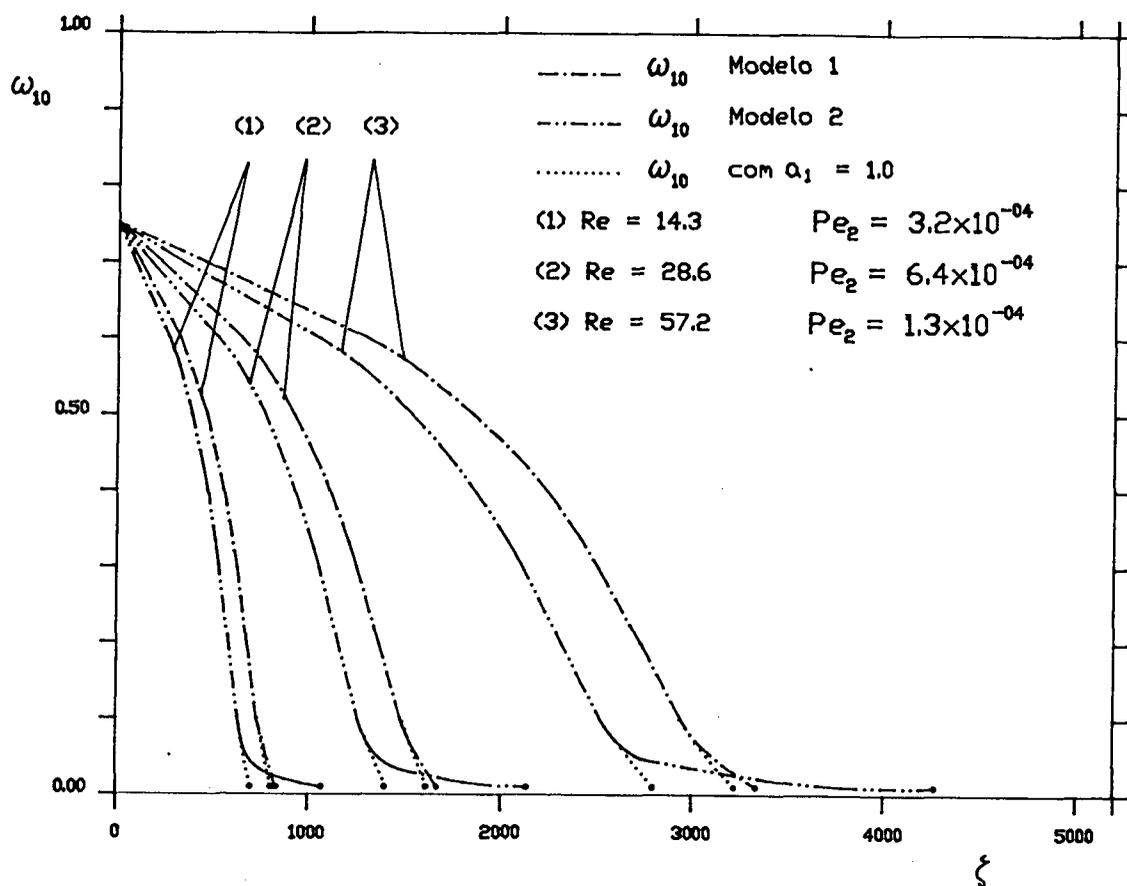


Figura 5.12 - Variação da concentração de solvente ciclohexano  $\omega_{10}$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com a velocidade do fio  $U$  para  $\theta_A = 1.20$  e com atividade  $a_1 = 1.0$ .

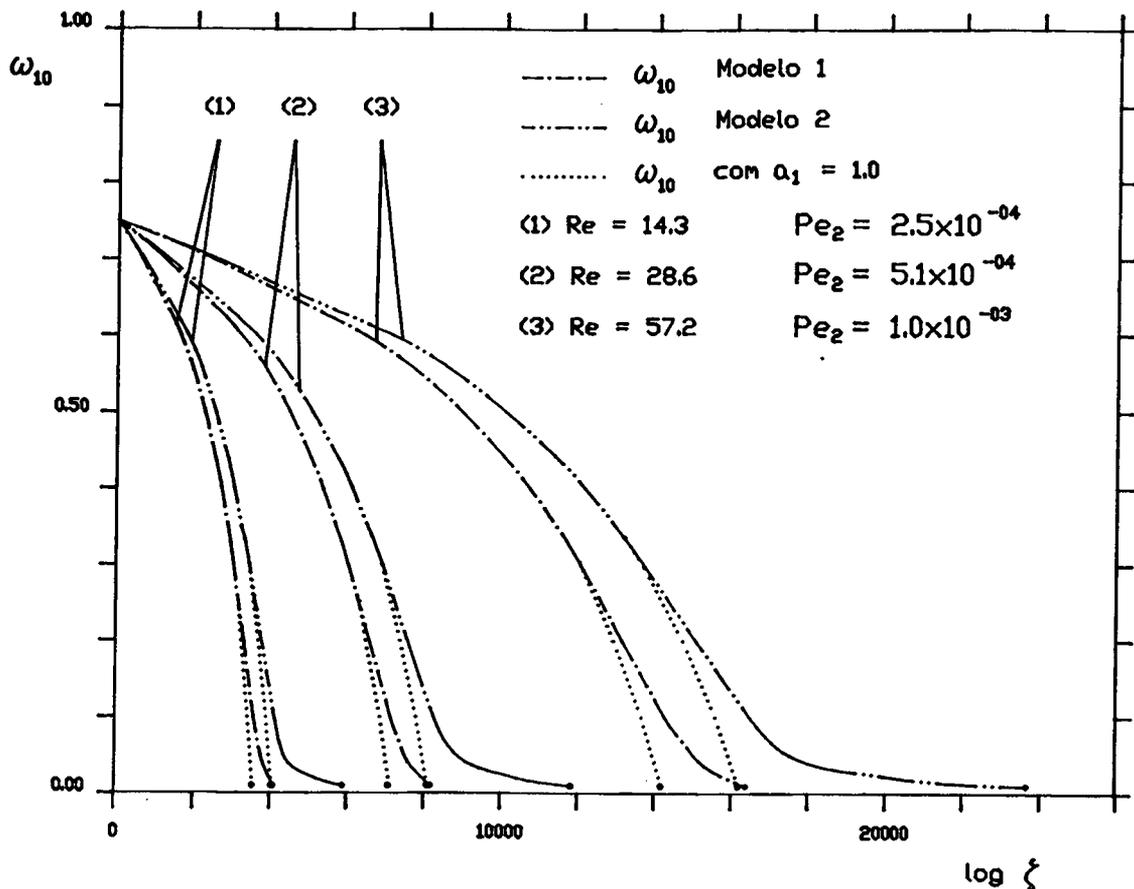


Figura 5.13 - Variação da concentração de solvente tolueno  $\omega_{10}$  com a distância adimensional  $\zeta$  e com a velocidade do fio  $U$  para  $\theta_A = 1.20$  e com atividade  $\alpha_1 = 1.0$ .

Segundo as figuras 5.12 e 5.13, a influência do soluto na mistura binária é sensível apenas na fase final da destilação. Esta influência do soluto a baixas concentrações de solvente é comprovada nas figuras 2.1 e 2.2. Estas figuras mostram o afastamento da atividade do solvente a partir do valor unitário na medida que  $\omega_{10}$  aproxima-se de zero. Verifica-se que para  $\alpha_1 = 1.0$  os modelos 1 e 2 são mais coerentes entre si, pois a concentração de solvente  $y_{10}$  na interface se mantém praticamente constante e isto é uma das condições de validade da analogia. O erro no comprimento de

destilação devido ao efeito do soluto é tanto menor quanto maior for a concentração residual de solvente na resina polimérica residual no final da destilação.

O efeito da atividade do solvente é bastante sensível na altura de camada-limite, conforme mostram as figuras 5.14 e 5.15.

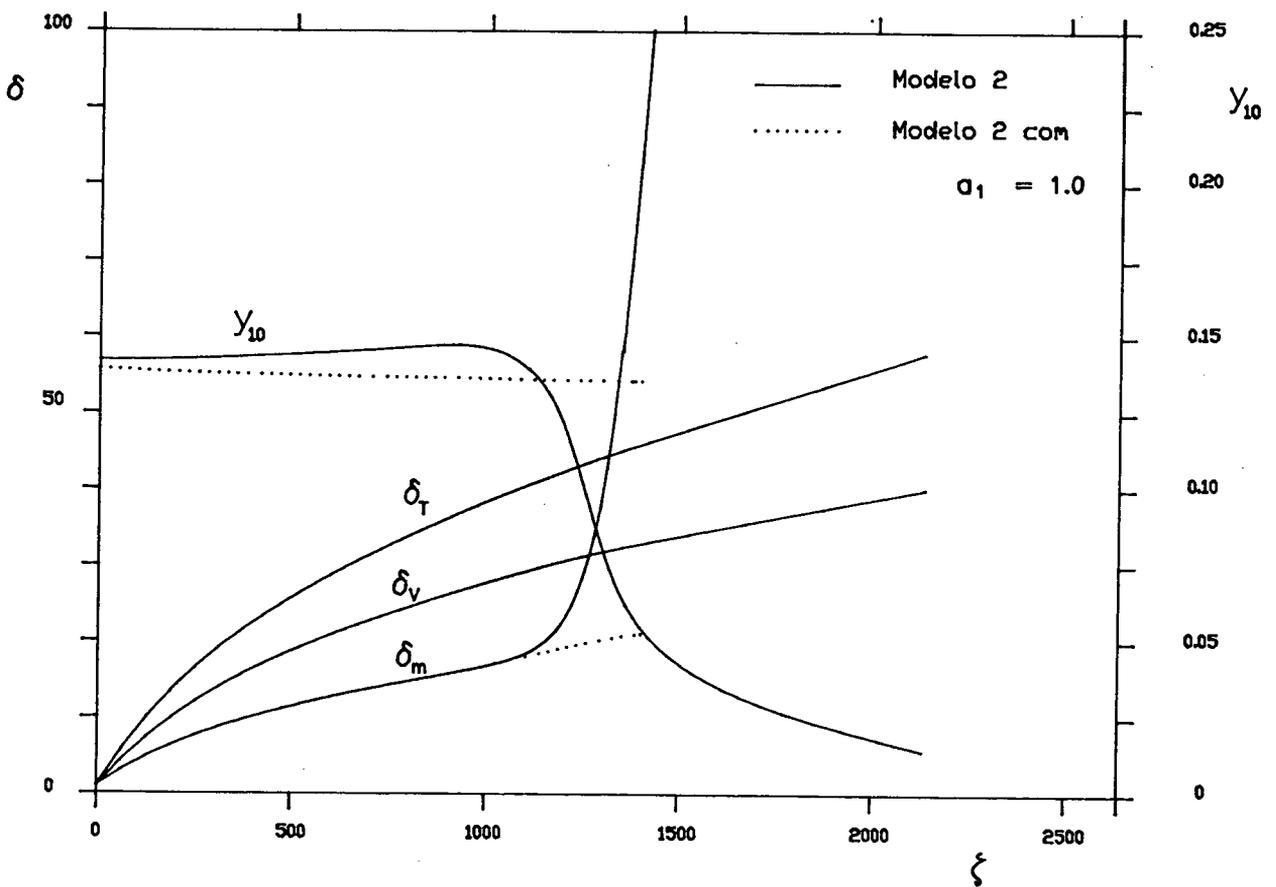


Figura 5.14 - Comparação entre as alturas de camada-limite com mistura solvente-soluto e com solvente puro ( $\alpha_1 = 1.0$ ) para Modelo 2 com ciclohexano-poliestireno, para  $Re = 28.6$   $Pe_2 = 6.4 \times 10^{-04}$  e  $\theta_A = 1.20$ .

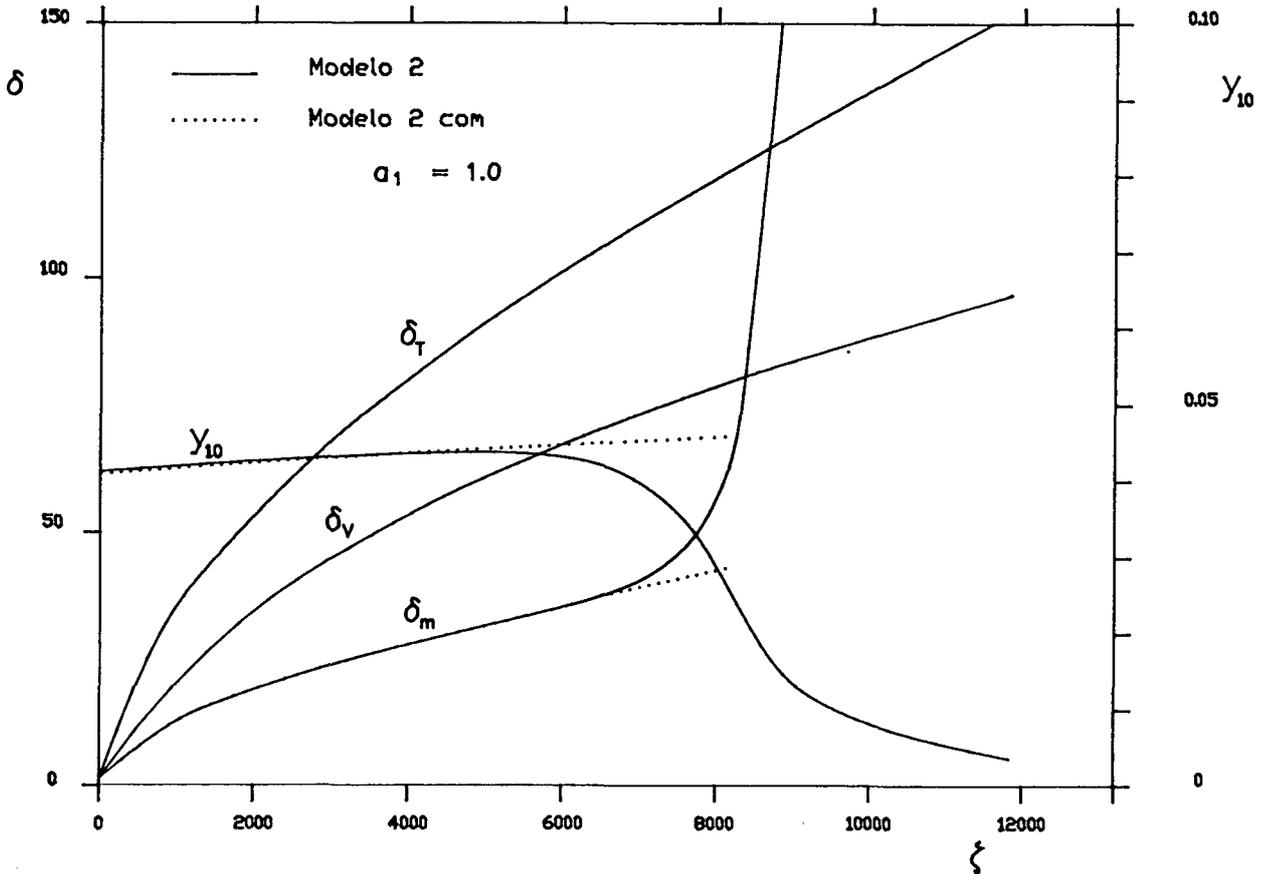


Figura 5.15 - Comparação entre as alturas de camada-limite com mistura solvente-soluto e com solvente puro ( $\alpha_1 = 1.0$ ) para Modelo 2 com tolueno-poliestireno, para  $Re = 28.6$ ,  $Pe_2 = 5.1 \times 10^{-04}$  e  $\theta_A = 1.20$ .

Como se pode observar nas figuras 5.14 e 5.15, ocorre um grande crescimento no valor da altura das camadas-limite mássicas para ciclohexano e tolueno. Verifica-se que este efeito ocorre juntamente com o decréscimo da concentração molar de solvente  $y_{10}$  na interface, a qual por sua vez é devida ao decréscimo no valor da atividade no final da destilação.

O grande crescimento verificado na altura da camada-limite mássica é uma resposta do perfil logarítmico proposto por Kármán-Pohlhausen, pois este perfil impõe um gradiente decrescente da concentração molar no ar com a coordenada radial adimensional  $\eta$ . Desta forma um decréscimo na condição de contorno  $y_{10}$  provoca uma redistribuição radial do solvente existente na camada-limite para que o gradiente se mantenha decrescente. É discutível se tratar este efeito do ponto de vista de camada-limite, pois as equações parabólicas que regem este escoamento podem não permitir que a condição de contorno  $y_{10}$  varie tanto ao longo do comprimento de destilação. Para verificar precisamente o comportamento da difusão nessa região, torna-se necessário fazer uma formulação elíptica, considerando neste caso o termo de difusão axial.

#### 5.6 - INFLUÊNCIA DO TIPO DE SOLVENTE NA MISTURA

Neste trabalho foram testados dois tipos de solventes, um forte e um fraco, no caso tolueno e ciclohexano. O primeiro é considerado um solvente forte porque apresenta uma baixa energia livre, enquanto o segundo é um solvente fraco, pois este tem uma energia livre mais alta.

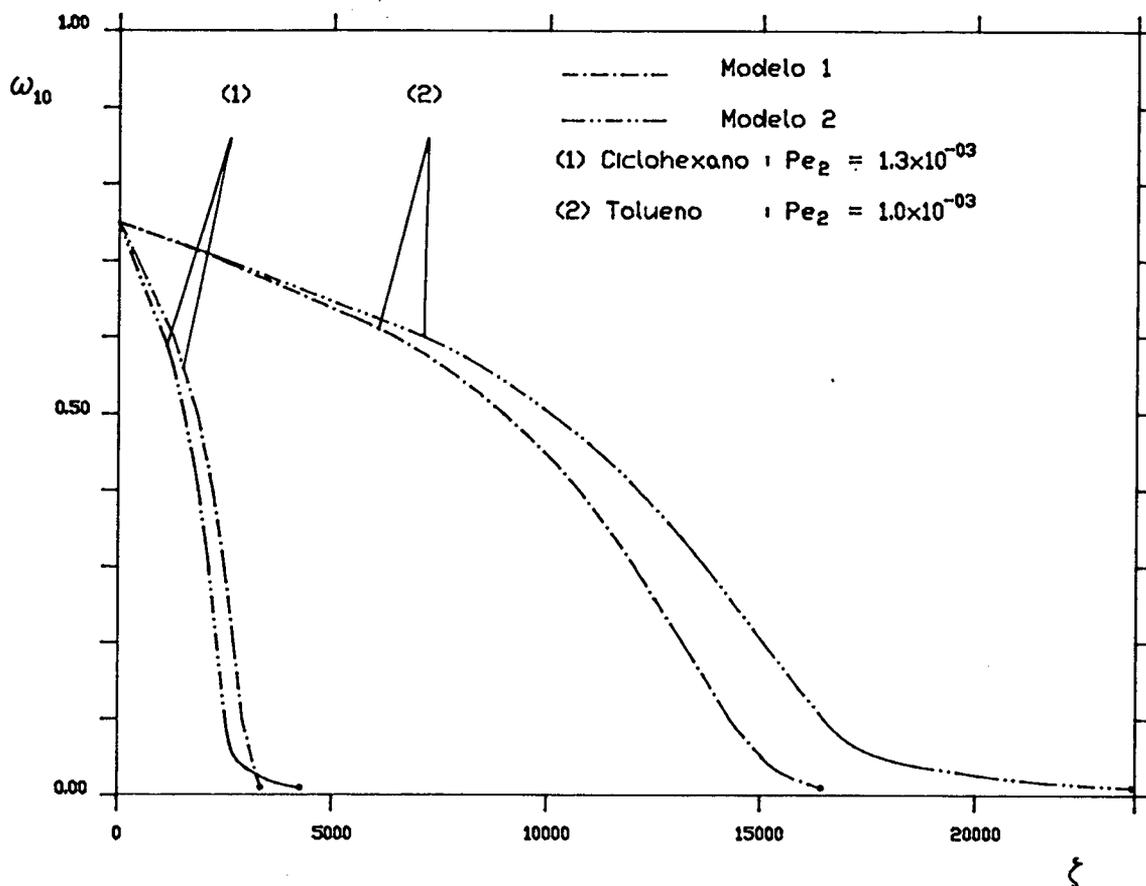


Figura 5.16 - Comparação da destilação entre os solventes ciclohexano e tolueno para  $Re = 57.1$  e  $\theta_A = 1.20$ .

Segundo a figura 5.16 o solvente ciclohexano se manifesta mais volátil que o tolueno, pois necessita de um menor comprimento para sua destilação. Para entender melhor este efeito tem-se que estudar o efeito das propriedades dos solventes no comprimento de destilação. Para isto as Tabelas 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 foram computadas

$\omega_{10}$	$\xi$	$T_s(C)$	$\Delta\phi_1$	$\phi_{1w}$	$y_{10}$	$Nu$	$\bar{Sh}$
0.75	0	26.85	0.015	13.16	0.142	105	156
0.70	450	26.73	0.024	13.17	0.142	0.36	0.54
0.60	1292	26.59	0.050	13.17	0.144	0.30	0.44
0.50	1848	26.50	0.096	13.17	0.147	0.28	0.42
0.40	2226	26.44	0.171	13.17	0.148	0.28	0.41
0.30	2504	26.39	0.292	13.17	0.146	0.27	0.40
0.20	2728	26.36	0.489	13.17	0.134	0.27	0.39
0.10	2942	26.36	0.810	13.17	0.097	0.26	0.39
0.01	3344	26.41	1.282	13.17	0.014	0.25	0.38

Tabela 5.3 - Comparação das propriedades do ciclohexano no modelo 1 de destilação para  $Re = 57.1$ ,  $Pe_2 = 1.3 \times 10^{-03}$  e para  $\theta_A = 1.2$ .

$\omega_{10}$	$\xi$	$T_s(C)$	$\Delta\phi_1$	$\phi_{1w}$	$y_{10}$	$Nu$	$Sh$
0.75	0	26.85	0.015	13.16	0.142	500	400
0.70	338	26.69	0.024	13.17	0.142	0.38	0.52
0.60	1050	26.50	0.050	13.17	0.144	0.31	0.41
0.50	1534	26.40	0.096	13.17	0.146	0.29	0.38
0.40	1866	26.32	0.171	13.17	0.148	0.28	0.36
0.30	2110	26.27	0.292	13.17	0.146	0.27	0.35
0.20	2312	26.24	0.489	13.17	0.133	0.27	0.34
0.10	2524	26.23	0.808	13.17	0.097	0.26	0.31
0.01	4270	26.61	1.282	13.17	0.014	0.25	0.02

Tabela 5.4 - Comparação das propriedades do ciclohexano no modelo 2 de destilação para  $Re = 57.1$ ,  $Pe_2 = 1.3 \times 10^{-03}$  e para  $\theta_A = 1.2$ .

$\omega_{10}$	$\zeta$	$T_s(C)$	$\Delta\phi_1$	$\phi_{1lv}$	$y_{10}$	$Nu$	$\bar{Sh}$
0.75	0	26.85	0	15.17	0.041	106	161
0.70	2421	27.28	0	15.16	0.042	0.27	0.41
0.60	6406	27.78	0	15.15	0.043	0.24	0.36
0.50	8961	28.07	0	15.15	0.043	0.23	0.34
0.40	10730	28.26	0	15.15	0.043	0.22	0.33
0.30	12066	28.41	0	15.14	0.041	0.22	0.33
0.20	13176	28.54	0	15.14	0.035	0.21	0.32
0.10	14292	28.69	0	15.14	0.024	0.21	0.32
0.01	16414	29.04	0	15.13	0.003	0.20	0.31

Tabela 5.5 - Comparação das propriedades do tolueno no modelo 1 de destilação para  $Re = 57.1$ ,  $Pe_2 = 1.0 \times 10^{-03}$  e para  $\theta_A = 1.2$ .

$\omega_{10}$	$\zeta$	$T_s(C)$	$\Delta\phi_1$	$\phi_{1lv}$	$y_{10}$	$Nu$	$Sh$
0.75	0	26.85	0	15.18	0.041	392	846
0.70	2564	27.31	0	15.17	0.042	0.27	0.37
0.60	7130	27.94	0	15.16	0.044	0.23	0.31
0.50	10100	28.31	0	15.15	0.044	0.22	0.29
0.40	12170	28.56	0	15.15	0.043	0.22	0.28
0.30	13742	28.75	0	15.15	0.041	0.22	0.27
0.20	15078	28.92	0	15.14	0.036	0.21	0.26
0.10	16494	29.12	0	15.14	0.024	0.21	0.24
0.01	23678	30.40	0	15.12	0.004	0.20	0.02

Tabela 5.6 - Comparação das propriedades do tolueno no modelo 2 de destilação para  $Re = 57.1$ ,  $Pe_2 = 1.0 \times 10^{-03}$  e para  $\theta_A = 1.2$ .

O menor comprimento de destilação exigido pelo ciclohexano deve-se ao maior valor de concentração de solvente  $y_{10}$  na interface com o ar, ou seja, há um maior gradiente radial de concentração que dá uma maior força de difusão do solvente para o ar.

Quanto ao problema térmico, nota-se que o fio com esmalte diluído em tolueno atinge uma temperatura maior no final da destilação. Isto é devido a evaporação mais lenta do solvente, o que exige uma maior distância percorrida pelo fio no reservatório para atingir o final da destilação. A menor taxa de destilação do solvente tolueno provoca um maior acréscimo de temperatura do fio comparando-se a mesma posição axial de um fio com solvente ciclohexano, pois o calor latente total necessário para destilar o tolueno é menor, devido a menor massa de solvente destilado, com isso há uma maior quantidade de energia absorvida pelo fio. Também o calor total trocado entre o ar e o fio é maior para o tolueno devido ao maior comprimento de destilação. Neste caso a entalpia de vaporização influi pouco na absorção de energia, pois a taxa de vaporização é pequena. Já o calor de diluição influi de forma inversa, pois o calor absorvido na diluição é liberado na evaporação. Esta propriedade favorece o ciclohexano, mas com efeito bem menor que a entalpia de vaporização, conforme as tabelas 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6. Por isso nenhuma das duas propriedades consegue influir muito na temperatura final.

#### 5.7 - INFLUÊNCIA DA CAMADA DE RESINA SOBRE O PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Sabe-se que a transferência de massa é um processo que consome

energia, e portanto é de se esperar que quanto menor for a camada de solução maior será a temperatura final do fio ao passar pelo reservatório. No limite, quando a espessura da camada de solução tende a zero, o processo de troca térmica entre o ar e fio deve ser idêntico ao do estudo de Bourne e Dixon [7]. Verifica-se isto através da comparação do número de Nusselt entre este trabalho e o citado [7], que independe do tipo de solvente. Para melhor ilustração apresenta-se também o número de Nusselt do trabalho de Karniš e Pechoč [6], onde o fio é considerado isotérmico. Estes valores são apresentados na tabela 5.7.

$\xi$	$Nu(1)$	$\theta_s(1)$	$Nu(2)$	$\theta_s(2)$	$Nu(3)$	$\theta_s(3)$	$Nu(4)$	$\theta_s(4)$	$Nu(5)$	$\theta_s(5)$
0	$\infty$	1.00								
1	1.79	1.00	1.91	1.00	1.98	1.00	1.98	1.00	2.00	1.00
10	0.77	1.00	0.81	1.00	0.82	1.00	0.82	1.00	0.85	1.00
100	0.42	1.00	0.43	1.00	0.43	1.00	0.43	1.00	0.43	1.00
200	0.36	1.00	0.37	1.00	0.37	1.00	0.37	1.00	0.38	1.00
400	0.32	1.00	0.32	1.00	0.32	1.00	0.32	1.00	0.33	1.00
600	0.30	1.00	0.30	1.00	0.30	1.00	0.30	1.00	0.31	1.00
800	0.28	1.00	0.29	1.00	0.29	1.00	0.29	1.00	0.29	1.00
1000	0.27	1.00	0.28	1.00	0.28	1.00	0.28	1.00	0.28	1.00
2000	0.25	1.00	0.25	1.00	-	-	0.25	1.00	0.25	1.00
4000	-	-	0.23	1.00	-	-	0.23	1.00	0.23	1.00
6000	-	-	0.22	1.01	-	-	0.22	1.01	0.22	1.00
8000	-	-	0.21	1.01	-	-	0.21	1.01	0.21	1.00
10000	-	-	0.20	1.01	-	-	-	-	0.20	1.00

Tabela 5.7 - Comparação entre e os números de Nusselt deste trabalho para ciclohexano  $Nu(1)$  e para tolueno  $Nu(2)$  (Modelo 2), Nusselt de Bourne e Dixon para ciclohexano  $Nu(3)$  e para tolueno  $Nu(4)$  (Modelo 1), e Nusselt de Karniš e Pechoč  $Nu(5)$  para  $Re = 28.6$  e  $e_2 = 1\mu m$ .

Quanto aos parâmetros de inicialização das equações (4.51) e (4.52), nota-se através da tabela 5.8 que estes não são sensíveis a variações da camada de solução, exceto o parâmetro de 3a ordem  $b_3$ , que carrega uma forte influência do processo de transferência

de massa. Os parâmetros de 1ª e 2ª ordem por outro lado são praticamente os mesmos do processo de transferência de calor puro e se aproximam daqueles obtidos no trabalho de Bourne e Dixon [7].

Solvente	$e_2$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$c_1$	$c_2$	$c_3$
ref. [7]	0	1.286	-0.075	0.002	-	-	-
Ciclohexano	1	1.258	-0.076	-0.876	0.646	0.075	0.002
	10	1.258	-0.076	-0.876	0.646	0.075	0.002
	100	1.258	-0.076	-0.876	0.646	0.075	0.002
Tolueno	1	1.277	-0.076	-0.994	0.591	0.075	0.004
	10	1.277	-0.076	-0.994	0.591	0.075	0.004
	100	1.277	-0.076	-0.994	0.591	0.075	0.004

Tabela 5.8 - Valores numéricos dos coeficientes das equações de inicialização para ciclohexano e tolueno com diversas espessuras de solução polimérica.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÃO

A determinação do número de parâmetros que definem o processo de destilação de solventes em soluções binárias é de fundamental importância no controle do processo industrial. A parametrização do problema é feita através do número de Reynolds do fio  $Re$ , dos números de Peclet do fio  $Pe_1$  e da solução polimérica  $Pe_2$ , do número de Prandtl  $Pr$  e do número de Schmidt  $Sc$ . Cada um destes números adimensionais reúne uma série de fatores, isto torna mais simples a análise do problema.

A analogia entre transferência de calor e massa de Chilton-Colburn mostrou-se pouco discordante da solução de camada-limite obtida pelo método integral de Kármán-Pohlhausen. Quanto ao comprimento de destilação verificou-se que dentro da região de camada-limite laminar, a analogia de Chilton-Colburn fornece resultados qualitativos coerentes, ou seja, na região de validade desta teoria o desvio máximo apresentado é de 120 % para espessuras de soluto muito finas, enquanto que para espessuras da ordem de 1% do diâmetro do fio, o desvio máximo não ultrapassa os 20 %. É importante salientar que este último caso é o usual em processos de esmaltação industrial, enquanto que o primeiro é impraticável.

A lei de Raoult não é válida neste tipo de solução polimérica. Todavia a atividade do solvente na mistura mostrou influenciar o processo somente no final da destilação, ou seja, para baixos

valores de concentração mássica no fio. Constata-se que para avaliar o comprimento de destilação, para espessuras usuais de solução, pode-se considerar o solvente como puro.

É importante considerar que ambas soluções estudadas formam ligações apolares entre solvente-soluto. Embora estas apresentem solventes com graus de diluição opostos, forte e fraco respectivamente para tolueno e ciclohexano, ambas apresentam uma fraca interação molecular entre os componentes. Existem outros tipos de misturas com ligações polares, que certamente apresentariam uma maior força de coesão entre as moléculas e conseqüentemente a atividade do solvente na mistura seria diferente da unitária mesmo para altas concentrações.

As soluções apresentadas neste trabalho são semelhantes do ponto de vista molecular, isto pode ser constatado nas figuras 2.1 e 2.2 onde a atividade dos solventes se desvia da unidade apenas para valores de concentração mássica de solvente inferiores a 50 %, enquanto a pressão parcial de vapor decresce efetivamente somente abaixo dos 20 % de solvente. Os valores do calor de diluição e do calor latente de vaporização do solvente não foram muito significativos na avaliação do comprimento de destilação, mas são importantes na avaliação da temperatura do fio.

Outra limitação deste trabalho é o fato de se considerar a massa específica da mistura ar-solvente constante. Seria interessante avaliar-se o problema através de uma solução numérica considerando as propriedades do ar variáveis, bem como os termos difusivos na direção axial para avaliar os efeitos elípticos das variações na concentração molar  $y_{10}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BIRD, R.B., STEWARD, W.E. e LIGHTFOOT, E.N., Transport Phenomena, Wiley Int. Ed., (1960).
- [2] SCHILICHTING, H., Boundary Layer Theory, Mcgraw Hill Book Company, 6th Ed., (1968).
- [3] PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N. e AZEVEDO, E.G., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 2nd Ed., Prentice-Hall int. (1986).
- [4] FLORY, P.J., Fifteenth Spiers Memorial Lecture-Thermodynamics of Polymer Solutions, Disc. Faraday Soc. 49: 7-29 (1970).
- [5] FLORY, P.J., Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures, J. Am. Chem. Society, 87: 1833-1839 (1965).
- [6] KARNIS, J. e PECHOC, V., The Thermal Laminar Boundary Layer on a Continuous Cylinder, Int. J. Heat and Mass Transfer, 21: 43-47 (1978).
- [7] BOURNE, D.E. e DIXON, H., The Cooling of Fibres in the Formation process, Int. J. Heat and Mass Transfer, 24: 1323-1332 (1971).
- [8] CHIDA, K. e KATTO, Y., Conjugate Heat Transfer of Continuously Moving Surfaces, Int. J. Heat and Mass Transfer, 19: 461-470 (1976).
- [9] FLORY, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, London, (1953).
- [10] REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. e SHERWOOD, T.K., The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, (1977).
- [11] BAWN, C.E.H., FREEMAN, R.F.J. e KAMALIDIN, A.R., Vapor Pressure of Polystyrene Solutions, Trans. Farad. Society, 46: 677-685 (1950).
- [12] VAN WYLEN, G.J. e SONNTAG, R.E., Fundamentos da Termodinâmica Clássica, ED. Edgard Blücher, (1976).
- [13] COLLE, S., Um Enfoque do Problema de Transferência de Calor e Massa no Processo de Esmaltação de Fios de Enrolamento, RT-352/264, Pirelli S.A. - Cia industrial brasileira, (1987).
- [14] FLORY, P.J., ORWOLL, R.A. e VRIJ, A., Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. I - An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons, J. Am. Chem. Soc., 86: 3507-3413 (1964).

- [15] FLORY, P.J., ORWOLL, R.A. e VRIJ, A., Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. II - An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons, J. Am. Chem. Soc., 86: 3515-3521 (1964).
- [16] HÖCKER, H., SHIH, H. E FLORY, P.J., Thermodynamics of Polystyrene Solutions, Part. 3 - Polystyrene and Cyclohexane, Trans. Faraday Society, 67: 2275-2281 (1971).
- [17] FLORY, P.J. e HÖCKER, H., Thermodynamics of Polystyrene Solutions, Part. 1 - Polystyrene and Methil Ethil Ketone, Trans. Faraday Society, 67: 2258-2269 (1950).
- [18] EICHINGER, B.E. e FLORY, P.J., Thermodynamics of Polymer Solutions. Part 2 - Polyisobutylene and Benzene, Trans. Faraday, Soc. 67: 2053-2060 (1971).
- [19] FLORY, P.J., ELLENSON, J.L. e EINHINGER, B. E., Thermodynamics of Mixing of n-Alkanes with Polyisobutilene, Macromolecules, 1: 279-284 (1968).
- [20] COLLE, S. e PETERS, S., Engenharia Básica de Sistema de Forno de Esmaltagem de Fios de Enrolamento, RT-352/289, Pirelli S.A. - Cia industrial brasileira, (1988).
- [21] BONNER, D.C. E PRAUSNITZ, T.M., Vapor-Liquid Equilibrium Calculations for Concentrated Polymer Solutions, AICHE Journal, 19: 943-951 (1973).
- [22] FLORY, P.J., Statistical Themodynamics of Liquid Mixtures, Journal of the Am. Chemical Society, 87: 1833-1839 (1965).
- [23] BURMEISTER, L.C., Convective Heat Transfer, John Wiley & Sons (1983).
- [24] VARGAFTIK, N.B., Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases, 2<sup>nd</sup> Ed., Hemisphere, (1975).

## APÊNDICE A

### LEIS DE EQUILÍBRIO DE FASES

A condição de equilíbrio de fases de uma mistura, ocorre a uma pressão e temperatura constantes, quando não há mais variação na quantidade de moléculas em cada fase, assim

$$dn_1^l = - dn_1^v \quad (A.1)$$

onde  $dn_1^l$  é a taxa de variação de moles de solvente na fase líquida e  $dn_1^v$  é a taxa de variação de moles de solvente na fase vapor, no caso considerando-se o soluto como invariante.

Segundo Van Wylen [12], no equilíbrio de sistemas a função de Gibbs  $G_m$  mantém-se constante

$$dG_m|_{T_s, P} = 0 \quad (A.2)$$

Este infinitésimo da função de Gibbs do sistema, segundo [12], é dado por

$$dG_m = VdP - SdT_s + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (A.3)$$

onde  $\mu_1$  é o potencial químico do solvente e  $\mu_2$  é o potencial químico do soluto.

A transferência de massa de uma fase para outra é diretamente proporcional ao potencial químico  $\mu_i$

Logo, um acréscimo  $dG$  em cada fase é dado por

$$dG^l = V^l dP - S^l dT_s + \mu_1^l dn_1^l + \mu_2^l dn_2^l \quad (A.4)$$

$$dG^v = V^v dP - S^v dT_s + \mu_1^v dn_1^v + \mu_2^v dn_2^v \quad (A.5)$$

Como o equilíbrio de fases ocorre a temperatura e pressão constantes, e considerando-se as quantidades de soluto em cada fase invariantes, vem

$$dG^L = \mu_1^L dn_1^L \quad (A.6)$$

$$dG^V = \mu_1^V dn_1^V \quad (A.7)$$

$$dG_m = dG^L + dG^V \quad (A.8)$$

Sabendo-se que a função de Gibbs do sistema não varia no equilíbrio vem

$$dG_m = \mu_1^L dn_1^L + \mu_1^V dn_1^V = 0 \quad (A.9)$$

Substituindo-se a eq. (A.1) em (A.9), tem-se

$$\mu_1^L = \mu_1^V \quad (A.10)$$

Ou seja, os potenciais de cada componente, em cada fase são iguais no equilíbrio, por isso, não mais ocorre mudança de composição nas fases.

Conforme [12] o potencial químico de solvente é idêntico a função de Gibbs molar parcial  $\bar{G}_1$  na mistura em cada fase. Portanto, a eq. (A.10) também pode ser escrita como

$$\bar{G}_1^L = \bar{G}_1^V \quad (A.11)$$

Da definição de fugacidade de um componente na mistura, segundo Prausnitz [3], vem para fase líquida

$$d(\bar{G}_1^L)_{T_s} = \bar{R}T_s d(\ln \bar{f}_1^L)_{T_s} \quad (A.12)$$

e para a fase vapor

$$d(\bar{G}_1^V)_{T_s} = \bar{R}T_s d(\ln \bar{f}_1^V)_{T_s} \quad (A.13)$$

Se a eq. (A.11) é válida, então

$$d\bar{G}_1^L|_{T_s} = d\bar{G}_1^V|_{T_s}, \quad (A.14)$$

Substituindo-se as equações (A.12) e (A.13) em (A.14), resulta uma nova forma para a equação de equilíbrio

$$\bar{f}_1^L = \bar{f}_1^V \quad (A.15)$$

onde  $\bar{f}_1^L$  é a fugacidade do solvente na mistura líquida e  $\bar{f}_1^V$  é a fugacidade do soluto na mistura gasosa.

Para calcular  $\bar{f}_1^V$ , tem-se que fazer algumas hipóteses simplificativas:

- Considera-se que o soluto é não volátil e portanto não influencia a fase de vapor

- Assume-se que a diferença entre massas moleculares o solvente e do ar seja pequena o suficiente para que se possa considerar a mistura gasosa como uniforme, ou seja, composta por uma única substância. Isto é feito com boa precisão no caso da mistura vapor d'água ( $M = 18$ ) e ar ( $M = 29$ ) onde as massas moleculares tem valores próximos.

Assim, considera-se o solvente na fase gasosa como se estivesse puro e na sua pressão parcial de vapor, em analogia ao modelo de Dalton para gases ideais. Este modelo é uma boa aproximação para soluções gasosas a baixas pressões.

Assim, na vizinhança da interface ar-solução líquida,

$$\bar{f}_1^V = f_1^V \quad (A.16)$$

onde  $f_1^V$  é a fugacidade do solvente puro na fase vapor.

O valor de  $f_1^V$  pode ser calculado através da eq. (A.17), dada em [12] para substâncias puras,

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P (Z-1)d(\ln P)_{T_s} \quad (A.17)$$

onde  $Z$  é o fator de compressibilidade, dado por

$$Z = \frac{P\bar{v}}{RT_s} \quad (A.18)$$

e  $P$  é a pressão na qual se quer calcular  $f$ .

Calcula-se  $Z$  através de uma aproximação com o 1º coeficiente do virial  $\bar{B}_{11}$  para o solvente

$$Z_1 = 1 + \frac{\bar{B}_{11}(T_s)}{\bar{v}} \quad (A.19)$$

Logo,

$$Z_1 - 1 = \frac{\bar{B}_{11}(T_s)}{\bar{v}} \quad (A.20)$$

Substituindo-se a eq. (A.20) em (A.17) e integrando-se até  $P$  igual a pressão parcial de vapor do solvente no ar  $P_1$ , que é a pressão em que se encontra o solvente em equilíbrio na fase vapor, tem-se

$$f_1^V = P_1 \exp\left(\frac{\bar{B}_{11}(T_s)P_1}{RT_s}\right) \quad (A.21)$$

onde  $T_s$  é a temperatura do fio, que é a mesma do ar na interface.

Para a fase líquida tem-se que considerar o efeito do soluto presente na mistura, isto é feito através do conceito de atividade do solvente  $a_1$  [12],

$$\alpha_1 = \frac{\bar{f}_1^L}{f_1^L} \quad (A.22)$$

onde  $f_1^L$  é a fugacidade do solvente puro na fase líquida.

Desta forma,  $f_1^L$  pode ser calculado pela eq. (A.17), integrando-a até  $P$  igual a pressão de saturação  $P_1^S$ , pois a fugacidade do solvente líquido é a mesma do líquido saturado para pressões baixas como a ambiente, que por sua vez é igual a fugacidade do vapor saturado de acordo com a eq. (A.15) de equilíbrio entre fases de uma substância pura ou de uma mistura.

Logo,

$$f_1^L = P_1^S \exp\left(\frac{\bar{B}_{11}(T_s)P_1^S}{RT_s}\right) \quad (A.23)$$

onde  $P_1^S$  é a pressão de saturação do solvente a temperatura  $T_s$ .

Substituindo-se a eq. (A.23) em (A.22) vem

$$\bar{f}_1^L = \alpha_1 P_1^S \exp\left(\frac{\bar{B}_{11}(T_s)P_1^S}{RT_s}\right) \quad (A.24)$$

Assumindo a validade da eq. (A.16), pode-se substituir a eq. (A.21), (A.24) em (A.15), obtendo-se

$$\frac{P_1}{P} = \alpha_1(\omega_{10}, T_s, P) \frac{P_1^S}{P} \exp\left[\frac{\bar{B}_{11}(T_s)P}{RT_s} \left(\frac{P_1^S}{P} - \frac{P_1}{P}\right)\right] \quad (A.25)$$

Adimensionalizando-se o primeiro coeficiente do virial, tem-se

$$\bar{b}_{11}(\theta_s) = \frac{\bar{B}_{11}(T_s)P}{RT_0} \quad (A.26)$$

onde  $\theta_s$  é a temperatura adimensional do fio definida pela eq. (3.23).

Sabendo que  $y_{10}$  é a pressão parcial de vapor do solvente,

$$y_{10} = \frac{P_1}{P} \quad (A.27)$$

onde  $y_{10}$  é a concentração molar do solvente no ar na interface.

Substituindo-se as equações (A.26) e (A.27) em (A.25) vem

$$y_{10} = a_1(\omega_{10}, T_s, P) \frac{P_1^s}{P} \exp \left[ \frac{\bar{b}_{11}(\theta_s)}{\theta_s} \left( \frac{P_1^s}{P} - y_{10} \right) \right] \quad (A.28)$$

Portanto, tem-se na eq. (A.28) uma relação entre a concentração de solvente no ar  $y_{10}$  e na solução líquida  $\omega_{10}$ , ambas na interface ar-solução líquida. Esta relação é o resultado de pequenas simplificações que não comprometem a realidade física da mistura.

Na fase gasosa, considerou-se um modelo utilizado para gases ideais para tratar a mistura solvente-soluto em equilíbrio, pois considerou-se que o solvente é o único componente e está na pressão igual a sua pressão parcial de vapor. Porém, o solvente foi tratado genericamente como gás real, através da correção dada pelo 1º coeficiente do virial. Assim a fugacidade do solvente no ar é proporcional a sua pressão parcial. Se  $\bar{B}_{11}(T_s) = 0$ , a  $\bar{f}_1^V$  torna-se a própria pressão parcial de vapor conforme a eq. (A.21) substituída na eq. (A.16).

Na fase líquida considerou-se o efeito do soluto na mistura através do cálculo da atividade do solvente, portanto a avaliação de  $y_{10}$  é tanto mais real quanto mais preciso for o valor da atividade do solvente.

Diante disto, vê-se que o modelo aqui aplicado se afasta da lei de Raoult-Gas Perfeito [12], pois este modelo simplificado de tratamento de misturas considera a mistura gasosa como sendo de gases ideais, o coeficiente de atividade na fase líquida calculado

com base na concentração molar, como sendo unitário e as fugacidades do solvente puro na fase líquida e vapor, como sendo as próprias pressões de saturação e a ambiente, respectivamente.

## APÊNDICE B

### INICIALIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DA CAMADA-LIMITE TÉRMICA DO TRABALHO DE BOURNE & DIXON

Coeficientes  $b_i$ , do polinômio de inicialização da equação da camada-limite térmica dado pela eq. (3.97), calculados por Bourne e Dixon [7],

$$\beta = b_1\alpha + b_2\alpha^2 + b_3\alpha^3 \quad (B.1)$$

$$b_1 = \frac{(Pr+2)}{3Pr} \quad (B.2)$$

$$b_2 = \frac{[(Pr-1)(Pr+2)+6t]}{[9Pr(Pr+1)]} \quad (B.3)$$

$$b_3 = \frac{[(Pr-1)(Pr+2)(3Pr-4Pr-2)+60(3Pr^2+Pr+2)t+360t^2]}{[270(Pr+1)^2(3Pr+2)]} \quad (B.4)$$

onde  $t$  é dado pela eq. (3.99)

## APÊNDICE C

### INICIAZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE CAMADA-LIMITE DESTE TRABALHO

Coeficientes  $b_i$  e  $c_i$  dos polinômios de inicialização das equações de camada-limite térmica e mássica dados pelas equações (4.49) e (4.50),

$$\beta = b_1\alpha + b_2\alpha^2 + b_3\alpha^3 \quad (C.1)$$

$$\gamma = c_1\alpha + c_2\alpha^2 + c_3\alpha^3 \quad (C.2)$$

Estes são calculados por expansões dos termos em séries de Taylor e agrupando os termos semelhantes das equações diferenciais. O coeficiente  $c_1$  é calculado pela equação cúbica abaixo

$$c_1^3 + (R_1 Re - 3)c_1^2 - 3R_1 Re c_1 + 2Re(1/ReSc + R_1) = 0 \quad (C.3)$$

onde

$$R_1 = \frac{\psi_0}{[ReSc(1 - \psi_0)]} \Big|_{z=0} \quad (C.4)$$

A eq. (C.3) normalmente apresenta três raízes reais: uma negativa e duas positivas. A raiz negativa é incoerente e entre as duas raízes positivas faz-se a escolha conforme o número de Schmidt  $Sc$ .

Através de uma análise num ponto bem próximo de  $\alpha = 0$ , onde  $c_2$  e  $c_3$  não tem grande efeito, pode-se dizer que  $c_1 \approx \gamma/\alpha$  e como o  $Sc$  é a razão entre a difusão de quantidade de movimento e a difusão de massa, pode-se dizer que  $Sc \sim \alpha/\gamma$ . Analisando as expressões de  $c_1$  e  $Sc$  vê-se que são inversamente proporcionais, portanto pode-se escolher  $c_1$  conforme as condições a seguir,

$$c_1 < 1 \text{ para } Sc > 1 \quad (C.5)$$

$$c_1 > 1 \text{ para } Sc < 1 \quad (C.6)$$

Se ambas raízes positivas forem maiores que 1 ou ambas menores que 1, escolhe-se o valor de  $c_1$  mais próximo do inverso de  $Sc$ .

As demais equações fornecem raízes únicas para um valor de  $c_1$  escolhido. Portanto

$$b_1 = (R_1 Re^2 Pr + Re Pr c_1 + 2 Rec_1) / (R_1 Re^2 Pr + 3 Re Pr c_1) \quad (C.7)$$

$$c_2 = (H_1 D_3 - H_3 D_1) / (H_2 D_1 - H_1 D_2) \quad (C.8)$$

$$b_2 = -(H_3 + H_2 c_2) / H_1 \quad (C.9)$$

onde

$$\begin{aligned} H_1 = & 4 Re Pr (R_1 Rec_1 + c_1^2) - 4 Re (2 R_1 Re Pr b_1 c_1 + c_1^2) + \\ & + 2 Re Pr (3 R_1 Re b_1 c_1 + 3 b_1 c_1^2 - 2 R_1 Rec_1 - 2 c_1^2 + 3 R_1 Re b_1 c_1 + \\ & + 3 b_1 c_1^2) \end{aligned} \quad (C.10)$$

$$\begin{aligned} H_2 = & 2 Re Pr (2 b_1 c_1 + R_1 Re b_1) - 4 Re (2 b_1 c_1 + R_1 Re Pr b_1^2) + \\ & + 2 Re Pr (3 R_1 Re b_1^2 + 6 b_1^2 c_1 - 2 R_1 Re b_1 - 4 b_1 c_1) \end{aligned} \quad (C.11)$$

$$\begin{aligned} H_3 = & 2 Re Pr (R_1 Re b_1 c_1 + b_1 c_1^2) - 4 Re (R_1 Re Pr b_1^2 c_1 + b_1 c_1^2) + \\ & + 0.5 Re^2 Pr (R_3 b_1^2 c_1 + R_4 b_1 c_1^2 - 0.333 R_3 b_1 c_1 - 0.333 R_4 c_1^2) / (T_0 - T_A) + \\ & + 2 Re Pr (4 R_1 Re b_1^2 c_1 + 4 b_1^2 c_1^2 - 3 R_1 Re b_1 c_1 - 3 b_1 c_1^2) \end{aligned} \quad (C.12)$$

$$\begin{aligned} D_1 = & 2 Re Sc ((-2 R_1 Re + 3) c_1^2 + 3 R_1 Rec_1 - 2 c_1^3) + \\ & - 4 Re (1 + R_1 Re Sc) + 2 Re Sc (R_1 Rec_1^2 + c_1^3) \end{aligned} \quad (C.13)$$

$$D_2 = 2 Re Sc ((-6 R_1 Re + 9) b_1 c_1 + 6 R_1 Re b_1 - 8 b_1 c_1^2) +$$

$$+2ReSc(3b_1c_1^2+2R_1Reb_1c_1) \quad (C.14)$$

$$D_3 = 2ReSc((-3R_1Re+4)b_1c_1^3+4R_1Reb_1c_1^2-3b_1c_1^4)+ \\ -4Re(1+r_1ReSc)b_1+0.167Re^2Sc(-R_5b_1c_1^2-R_6c_1^3+3R_5b_1c_1+ \\ +3R_6c_1^2)/\psi_0+2ReSc(R_1Reb_1c_1^3+b_1c_1^4) \quad (C.15)$$

e

$$R_2 = -\frac{2\lambda_m^2(y_0M_1/M_A+1-y_0)\psi_0(1-\omega_0)^2}{[\theta_0(1-\psi_0)(1+y_0\bar{b}_{11}(\theta_0))]} \Big|_{\zeta=0} \quad (C.16)$$

se  $\rho = \rho_A$  resultay  $y_0 = 0$ , então

$$R_2 = -\frac{2\lambda_m^2\psi_0(1-\omega_0)^2}{[\theta_0(1-\psi_0)]} \Big|_{\zeta=0} \quad (C.17)$$

$$R_3 = -Pe_2(\Delta\phi_1-\phi_{1w})R_2/\left\{(1-\omega_0)^2\left[Pe_s+\left(\frac{1}{(1-\omega_0)}\frac{\partial\Delta\phi_m^{12}}{\partial\theta_s}+\right.\right.\right. \\ \left.\left.\left.+\frac{\omega_0}{1-\omega_0}c_{P_1}+c_{P_2}\right)Pe_2\right]\right\} \Big|_{\zeta=0} \quad (C.18)$$

$$R_4 = 2K(T_A-T_0)/\left[Pe_s+\left(\frac{1}{(1-\omega_0)}\frac{\partial\Delta\phi_m^{12}}{\partial\theta_s}+\frac{\omega_0}{1-\omega_0}c_{P_1}+\right.\right. \\ \left.\left.+c_{P_2}\right)Pe_2\right] \Big|_{\zeta=0} \quad (C.19)$$

$$R_5 = \frac{d\psi_{10}}{dy_{10}}\left(\frac{\partial y_{10}}{\partial\theta_s}R_3+\frac{\partial y_{10}}{\partial\omega_{10}}R_2\right) \Big|_{\zeta=0} \quad (C.20)$$

$$R_6 = \frac{d\psi_{10}}{dy_{10}}\frac{\partial y_{10}}{\partial\omega_{10}}R_4 \Big|_{\zeta=0} \quad (C.21)$$

Os últimos coeficientes a calcular são,

$$c_3 = \frac{(H_4D_6-H_6D_4)}{(H_5D_4-H_4D_5)} \quad (C.22)$$

$$b_3 = -\frac{(H_6 + H_5 c_3)}{H_4} \quad (C.23)$$

onde

$$\begin{aligned} H_4 = & 2RePr(R_1 Rec_1 + c_1^2) - 1.333Re(2R_1 RePrb_1 c_1 + c_1^2) + \\ & + 2RePr(R_1 Reb_1 c_1 + b_1 c_1^2 - 0.667R_1 Rec_1 - 0.667c_1^2 + R_1 Reb_1 c_1 + \\ & + b_1 c_1^2) \end{aligned} \quad (C.24)$$

$$\begin{aligned} H_5 = & 0.667RePr(2b_1 c_1 + R_1 Reb_1) - 1.333Re(2b_1 c_1 + R_1 RePrb_1^2) + \\ & + 2RePr(R_1 Reb_1^2 + 2b_1^2 c_1 - 0.667R_1 Reb_1 - 1.333b_1 c_1) \end{aligned} \quad (C.25)$$

$$\begin{aligned} H_6 = & 2RePr\left(0.333\left(b_1 c_2^2 + 4b_2 c_1 c_2 + 2R_1 Reb_2 c_2 + 2b_1 c_1 c_2 + R_1 Reb_1 c_2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + 2b_2 R_1 Rec_1 + 0.2b_2 c_1^2\right) + 2(R_1 Reb_1 c_1 + b_1 c_1^2)\right) + \\ & - 4Re\left(0.333\left(R_1 RePrb_2^2 c_1 + 2b_2 c_1 c_2 + b_1 c_2^2 + 2R_1 RePrb_1 b_2 c_2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + 2b_1 c_1 c_2 + 2R_1 RePrb_1 b_2 c_1 + R_1 RePrb_1^2 c_2 + b_2 c_1^2\right) + \right. \\ & \left. + 0.2(R_1 Reb_1^2 c_1 + b_1 c_1^2)\right) + 0.167Re^2 Pr\left(2R_3 b_1 b_2 c_1 + R_4 b_2 c_1^2 + \right. \\ & \left. + 1.667R_3 b_1^2 c_1 + 1.667R_4 b_1 c_1^2 - 0.667R_3 b_1 c_1 - 0.667R_4 c_1^2 + 2R_4 b_1 c_1 c_2 + \right. \\ & \left. - 0.333R_3 b_2 c_1 - 0.667R_4 c_1 c_2 + R_3 b_1^2 c_2 - 0.333R_3 b_1 c_2\right) / (T_0 - T_A) + \\ & + 2RePr\left(R_1 Reb_1 b_2 c_2 + b_1^2 c_2^2 + 2b_1 b_2 c_1 c_2 - 0.667R_1 Reb_2 c_2 - 0.667b_1 c_2^2 + \right. \\ & \left. - 1.667b_2 c_1 c_2 + R_1 Reb_2^2 c_1 + R_1 Reb_1 b_2 c_2 + 2b_1 b_2 c_1 c_2 + b_2^2 c_1^2 + \right. \\ & \left. + 1.333R_1 Reb_1 b_2 c_1 + 1.333R_1 Reb_1^2 c_2 + 2.667b_1^2 c_1 c_2 + 1.333b_1 b_2 c_1^2 + \right. \\ & \left. - R_1 Reb_2 c_1 - R_1 Reb_1 c_2 - 2b_1 c_1 c_2 - b_2 c_1^2 + 1.333R_1 Reb_1 b_2 c_1 + \right. \end{aligned}$$

$$+1.333b_1b_2c_1^2+R_1Reb_1^2c_1+b_1^2c_1^2-0.8(R_1Reb_1c_1-b_1c_1^2)) \quad (C.26)$$

$$D_4 = ReSc((-1.333R_1Re+2)c_1^2+2R_1Rec_1-1.333c_1^3)+ \\ -1.333Re(1+R_1ReSc)+0.667ReSc(R_1Rec_1^2+c_1^3) \quad (C.27)$$

$$D_5 = ReSc((-5.333R_1Re+8)b_1c_1+6R_1Reb_1-6.667b_1c_1^2)+ \\ +ReSc(2b_1c_1^2+1.333R_1Reb_1c_1) \quad (C.28)$$

$$D_6 = ReSc\left((-1.6R_1Re+2)b_1c_1^4+(10.667-8R_1Re)b_1c_1^2c_2+2R_1Reb_1c_1^3+ \\ +8R_1Reb_1c_1c_2+(4-2.667R_1Re)b_1c_1^2-1.6b_1c_1^5-10b_1c_1^3c_2-6.667b_1c_1c_2^2+ \\ +(2.667-2R_1Re)b_2c_1^3+(6-4R_1Re)b_2c_1c_2+2.667R_1Reb_2c_1^2+4R_1Reb_2c_2+ \\ -2b_2c_1^4-5.333b_2c_1^2c_2\right)-4Re(1+R_1ReSc)(0.333b_2+0.2b_1)+ \\ +Re^2Sc\left(-0.667R_5b_2c_1^2-0.667R_6c_1^2c_2+2R_5b_2c_1+2R_6c_1c_2-0.667R_5b_1c_1^3+ \\ -0.667R_6c_1^4-1.333R_5b_1c_1c_2-1.333R_6c_1^2c_2+1.333R_5b_1c_1^2+1.333R_6c_1^3+ \\ +2R_5b_1c_2+2R_6c_1c_2-0.667R_5b_1c_1^2-0.667R_6c_1^3+2R_5b_1c_1+2R_6c_1^2\right)/(12\Psi_0)+ \\ +ReSc\left(2b_2c_1^2c_2+0.667R_1Reb_2c_1^3+0.667b_2c_1^4+2.667b_1c_1^3c_2+ \\ +1.333R_1Reb_2c_1c_2+2b_1c_1c_2^2+2R_1Reb_1c_1^2c_2+0.4R_1Reb_1c_1^4+ \\ +0.4b_1c_1^5+0.667R_1Reb_1c_2^2\right) \quad (C.29)$$

## APÊNDICE D

## PROPRIEDADES DO COBRE:

Propriedades do Cobre tomadas a uma temperatura média de 40 °

C

$$\rho_s = 8960 \text{ kg/m}^3 \quad (D.1)$$

$$C_{p_s} = 0.3825 \text{ kJ/kg.K} \quad (D.2)$$

$$k_s = 0.3813 \text{ kW/m.K} \quad (D.3)$$

$$\sigma_s = 1.12 \times 10^{-04} \text{ m}^2/\text{s} \quad (D.4)$$

## APÊNDICE E

## PROPRIEDADES DO AR:

Propriedades do Ar tomadas a uma temperatura média de 40 °C

$$\rho_A = 1.091 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (E.1)$$

$$C_{p_A} = 1.088 \text{ kJ/kg.K} \quad (E.2)$$

$$k_A = 2.72 \times 10^{-05} \text{ kW/m.K} \quad (E.3)$$

$$\sigma_A = 24.8 \times 10^{-06} \text{ m}^2/\text{s} \quad (E.4)$$

$$\nu_A = 17.5 \times 10^{-06} \text{ m}^2/\text{s} \quad (E.5)$$

$$M_A = 28.97 \text{ kg/kmol} \quad (E.6)$$

$$Pr = 0.71 \quad (E.7)$$

## APÊNDICE F

PROPRIEDADES DO CICLOHEXANO:

$$M_1 = 84.156 \text{ kg/kmol} \quad (F.1)$$

$$C_{p_1} = 0.5038 + 1.3757\theta_s \text{ (kJ/kg.K)} \quad (F.2)$$

$$h_{lv} = 390.2379 - 163.8628.\theta_p + 53.3574.\theta_p^2 - 614.3582.\theta_p^3 + \\ + 1173.1047.\theta_p^4 - 2044.1155.\theta_p^5 - 0.0220.\theta_p^6 + \\ - 2227.9783.\theta_p^7 \text{ (kJ/kg)} \quad (F.3)$$

onde

$$\theta_p = T_s/300 - 1 \quad (F.4)$$

$$P_1^s = P_c \cdot \exp \left[ \left( \frac{T_c}{T_s} - 1 \right) \cdot \left( -66.4936 + 0.1116.\theta_p - 2.7804.\theta_p^2 + \right. \right. \\ \left. \left. - 0.2519.\theta_p^3 - 8.5002.\theta_p^4 - 15.3912.\theta_p^5 + 16.5476.\theta_p^6 + \right. \right. \\ \left. \left. - 13.4158.\theta_p^7 \right) \right] \text{ (kPa)} \quad (F.5)$$

onde

$$T_c = 553.05 \text{ K} \quad (F.6)$$

$$P_c = 4082.4 \text{ kPa} \quad (F.7)$$

$$\theta_p = T_s/400 - 1 \quad (F.8)$$

$$\bar{B}_{11} = \frac{9}{128} \cdot \frac{\bar{R} \cdot T_c}{P_c} \cdot \left[ 1 - 6 \left( \frac{T_c}{T_s} \right)^2 \right] \text{ (m}^3/\text{kmol)} \quad (F.9)$$

$$V_{1SP}^* = 1.02 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (F.10)$$

$$P_1^* = 513 \quad (F.11)$$

$$T_1^* = 5060 \quad (F.12)$$

$$s_1/s_2 = 2.0 \quad (F.13)$$

$$\chi_{12} = 42 \text{ J/cm}^3 \quad (F.14)$$

$$v_{11} = 1.16 \times 10^{-03} \text{ m}^3/\text{kg} \quad (F.15)$$

$$D_{1A} = 0.077 \times 10^{-04} \text{ m}^2/\text{s} \quad (F.16)$$

$$Sc = 2.30 \quad (F.17)$$

## APÊNDICE G

## PROPRIEDADES DO TOLUENO:

$$M_1 = 84.156 \text{ kg/kmol} \quad (G.1)$$

$$C_{P_1} = -0.70552 + 3.45705\theta_s - 1.5000\theta_s^2 \text{ (kJ/kg.K)} \quad (G.2)$$

$$h_{1w} = 512.6029 - 0.170026.T_s - 0.0005628.T_s^2 \text{ (kJ/kg)} \quad (G.3)$$

$$P_1^S = \exp\left[-\frac{6120.16}{T_s} + 53.16621 - 5.140921.\ln(T_s)\right] \text{ (kPa)} \quad (G.4)$$

$$P_c = 4103 \text{ kPa} \quad (G.5)$$

$$T_c = 593.95 \text{ K} \quad (G.6)$$

$$\bar{B}_{11} = (F_1 + F_0.F_2).v_c \quad (G.7)$$

$$v_c = \frac{\bar{R}.T_c}{P_c.M_1} \quad (G.8)$$

$$F_0 = 0.2401778 \quad (G.9)$$

$$F_1 = 0.1445 - \frac{0.330}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3} \quad (G.10)$$

$$F_2 = 0.073 - \frac{0.460}{T_R} - \frac{0.500}{T_R^2} - \frac{0.097}{T_R^3} - \frac{0.0073}{T_R^4} \quad (G.11)$$

$$T_R = \frac{T_s}{T_c} \quad (G.12)$$

$$v_{1l} = 1.16 \times 10^{-03} \text{ m}^3/\text{kg} \quad (G.13)$$

$$D_{1A} = 0.0709 \times 10^{-04} \text{ m}^2/\text{s} \quad (G.14)$$

$$Sc = 2.50 \quad (G.15)$$

## APÊNDICE H

## PROPRIEDADES DO POLIESTIRENO:

$$C_{p_2} = 1.420 \text{ kJ/kg.K} \quad (H.1)$$

$$V_{2SP}^* = 0.817 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (H.2)$$

$$P_2^* = 534 \quad (H.3)$$

$$T_2^* = 7970 \quad (H.4)$$

$$v_{2l} = 9.3458 \times 10^{-04} \text{ m}^3/\text{kg} \quad (H.5)$$

$$M_2 = 51000 \text{ kg/kmol} \quad (H.6)$$

Algumas propriedades dos solventes apresentadas nos Apêndices F e G foram consultadas no Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases, de Vargaftik [24].