

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE PESQUISA EM FLUIDODINÂMICA E IMAGEM**

**“ESTUDO FLUIDODINÂMICO DO DESPRENDIMENTO DE
H₂ EM UMA CÉLULA ELETROLÍTICA, UTILIZANDO O
APLICATIVO COMPUTACIONAL CFX”**

RENATA DA SILVA CAVALCANTI

Campina Grande – Paraíba

Agosto de 2003

**“ESTUDO FLUIDODINÂMICO DO DESPRENDIMENTO DE H₂ EM
UMA CÉLULA ELETROLÍTICA, UTILIZANDO O APLICATIVO
COMPUTACIONAL CFX”**

RENATA DA SILVA CAVALCANTI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: **Operações e Processos**

Orientadores: **Prof. Dr. Severino Rodrigues de Farias Neto**

Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar

Campina Grande – Paraíba

Agosto de 2003



C376e

Cavalcanti, Renata da Silva
"Estudo fluidodinâmico do desprendimento de H₂ em
uma célula eletrolítica, utilizando o aplicativo
computacional CFX"/ Renata da Silva Cavalcanti
– Campina Grande: UFCG, 2003.
175p.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química):
UFCG/CCT.

Inclui Bibliografia.

1. Célula Catódica 2. Desprendimento de bolhas de hidrogênio
3. Fluidodinâmica computacional I. Título.

CDU: 544.6.076.324.4

"ESTUDO FLUIDODINÂMICO DO DESPRENDIMENTO DE H₂ EM
UMA CÉLULA ELETROLÍTICA, UTILIZANDO O APLICATIVO
COMPUTACIONAL CFX"

RENATA DA SILVA CAVALCANTI

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Especialidade Engenharia de Operações e Processos e aprovada em sua
forma final pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

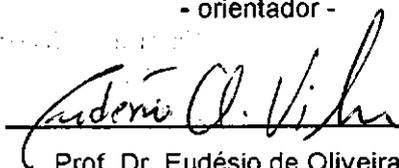
No dia 28 de Agosto de 2003.

BANCA EXAMINADORA



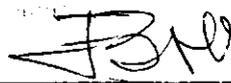
Prof. Dr. Severino Rodrigues de Farias
Neto

- orientador -



Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar

- orientador -



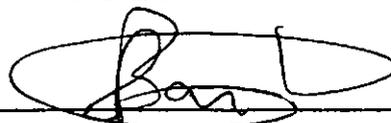
Prof^a. Dr^a. Flora Nelly Bravo de Nahui

- examinadora externa -



Prof^a. Dr^a. Vanja Maria de França Bezerra

- examinadora externa -



Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima.

- examinador externo -

*Dedico este trabalho à minha família,
em especial à minha mãe Mirian e ao meu marido Brasileiro.
A vocês o meu eterno agradecimento pelo o amor e compreensão.*

*“Se eu pudesse deixar algum presente a você,
deixaria aceso o sentimento do amor à vida dos seres humanos.
A consciência de aprender tudo o que nos foi ensinado pelo tempo.
Lembraria os erros que foram cometidos para que não mais se repetissem.
A capacidade de escolher novos rumos. Deixaria para você, se pudesse, o respeito àquilo
que é indispensável: Além do pão, o trabalho. Além do trabalho a ação.
E quando tudo mais faltasse, um segredo:
O de buscar no interior de si mesmo a resposta e a força para encontrar a saída.”*

Gandhi.

AGRADECIMENTOS

A dedicação ao estudo e a pesquisa é um “*dom*” desafiador, engrandecedor e gratificante, onde os pais, familiares, amigos e mestres tem papel fundamental. Desta forma, no final deste desafio, não posso esquecer dos grandes parceiros que tive nesta batalha, companheiros que direta ou indiretamente contribuirão para o êxito deste trabalho.

Aos meus pais Mirian e Renato, que acreditaram e apostaram na minha trajetória acadêmica, estando sempre ao meu lado, aconselhando, incentivando e dando o máximo de apoio aos meus estudos. Em especial a minha mãe, por todo amor, carinho, atenção e esforço para que eu pudesse conquistar este título.

Aos meus irmãos Raul, Murilo, Mayra e Maisa, que eles tenham a mesma sorte e que possam alcançar, em sua vida acadêmica, profissional e pessoal muito mais do que lhes posso desejar.

Ao meu marido Brasiliano, que sempre acreditou na minha capacidade, me dando força, apoio e me encorajando nos momentos difíceis, com o amor, a compreensão e a atenção necessária. Esta vitória também é sua.

Aos meus sogros Loiola (in memoriam) e Hilda, a minha cunhada Cecília e ao meu futuro cunhado Arthur, por serem realmente parte da minha família.

Meu grato reconhecimento aos orientadores Prof. Dr. Severino F. R. Neto e Prof. Dr. Eudésio O. Vilar, pela oportunidade de trabalharmos juntos, por acreditarem na minha capacidade, e pela gratificante amizade constituída ao longo destes anos de luta. Em particular ao Prof. Dr. Severino F. R. Neto, pela grande ajuda e notável orientação, e principalmente por confiar e sempre acreditar na conclusão bem sucedida deste trabalho, me apoiando e incentivando-me nos momentos de incertezas e ansiedades. O meu muito obrigado a você pelo mestre e amigo que és.

A todos os amigos, em especial a Shefora, Sebastião, Rucilana, Kleber, Andréa, Fabiana e Andréia, pela experiência de vida e grande amizade que cultivamos. Aos amigos Andréa e Prof. Shiva Prasad pelo carinho e grande ajuda no abstract.

Aos mestres que contribuíram no engrandecimento dos meus conhecimentos acadêmicos.

A todos que fazem parte do Laboratório Computacional de Térmica e Fluido, em especial ao Prof. Dr. Antônio Gilson B. Lima pela autorização à utilização deste laboratório.

Atenção à BRASKEM na pessoa do Eng. M. Sc. Márcio H. S. Andrade pelo apoio e informações necessárias para a obtenção de alguns dos resultados.

À Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, nas pessoas Prof. Dr. Luis G. S. Vasconcelos, Prof. Dr. Romildo Brito e das secretárias Maria José B. Cavalcanti e Maricé Ferreira da Silva, pelo excelente desempenho de suas funções, estando sempre prontos a me atender.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo o apoio financeiro.

Ao Laboratório de Fluidodinâmica e Imagem pela infraestrutura.

Em especial a Deus, pela sabedoria e conhecimento que me foram concedidos. Pela arte de viver, pelo amor e por tornar-me cada vez mais forte e persistente na obtenção dos meus ideais e principalmente por me fazer ter algo a oferecer.

*"Vocês podem me acorrentar, torturar e até destruir meu
corpo, mas nunca aprisionarão minha mente."*

Gandhi.

RESUMO

A maioria dos reatores eletroquímicos apresenta reações, onde ocorre o desprendimento de gás, que evoluem no sistema na forma de bolhas. O desprendimento e a evolução destas bolhas influenciam na hidrodinâmica dos reatores, muitas vezes, **melhorando a transferência** de massa entre o eletrodo e a solução eletrolítica. Conseqüentemente, devido à emissão destes gases, o comportamento hidrodinâmico em reatores eletroquímicos é, geralmente, complexo representando um campo extremamente amplo para pesquisas. O principal objetivo deste trabalho é estudar um sistema bifásico (gás-líquido) a fim de prever a influência do desprendimento das bolhas de hidrogênio, geradas eletroquimicamente no interior da semi-célula catódica, geometria eletroquímica de bancada, disponível no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da UFCG/CCT/DEQ. No entanto, para este estudo, adotou-se a hipótese de gás injetado no interior da semi-célula a partir de toda a superfície catódica. Com esta hipótese, foi possível estudar e analisar numericamente o comportamento hidrodinâmico das bolhas de hidrogênio no interior do domínio de estudo, aplicado-se os conceitos de fluidodinâmica computacional a partir do CFX-4. Desta forma, visando levar em consideração os fenômenos da coalescência e da distribuição do diâmetro das bolhas, foi implementado o modelo MUSIG ("Multiple-size-group") a fim de estudar a hidrodinâmica dos fluidos no interior do compartimento catódico. Com a aplicação deste modelo, foi possível enfatizar o caráter tridimensional do escoamento da fase gasosa na semi-célula eletrolítica. Todavia, a fase líquida apresentou um comportamento adverso do que se esperava, ou seja, não exibiu nenhuma influência advinda do comportamento da fase gás. Outro fato a ser destacado é que a coalescência e a distribuição do diâmetro das bolhas de hidrogênio, nas condições aplicadas, não apresentou influência significativa no comportamento dos fluidos, embora o perfil da cortina de gás gerada nas proximidades da superfície catódica, tenha apresentado um comportamento **semelhante** ao observado na célula experimental. Assim, os resultados apresentados neste trabalho viabilizam novos caminhos para o estudo de geometrias do eletrodo que permitam o desprendimento das bolhas de hidrogênio com maior facilidade o que proporcionará uma redução do sobrepotencial do processo de produção de cloro-soda eletroquimicamente.

ABSTRACT

Most of the electrochemical reactors present reactions, where hydrogen detachment occurs, which comes out of the system in the form of bubbles. The detachment and the evolution of these bubbles influence the hydrodynamics of the reactors, sometimes, improving the mass transfer between the electrode and the electrolytic solution. Consequently, due to the emission of these gases, the hydrodynamic behavior in electrochemical reactors is, usually complex, representing an extremely wide field for research. The main objective of this work is to study a biphasic system (gas-liquid) in order to foresee the influence of the detachment of the hydrogen bubbles, electrochemically generated inside of the cathodic half-cell, of bench-scale electrochemical geometry, available in the Laboratory of Electrochemical Engineering of UFCG/CCT/DEQ. However, the hypothesis adopted was that the gas was injected in the half-cell from all the cathodic surface. With this hypothesis, it was possible to study and to analyze numerically the hydrodynamic behavior of the hydrogen bubbles in the study domain, applying the concepts of computational fluid dynamics from the CFX-4. In this way, aiming to take in consideration the coalescence phenomena and the bubbles diameter distribution, the MUSIG model ("Multiple-Size-Group") was implemented for studying the hydrodynamics of fluids inside the cathodic compartment. With application of this model, it was possible to emphasize the three-dimensional character of gas phase draining in the electrolytic half-cell. However, the liquid phase presented an adverse behavior from what was expected, that is, it did not show any influence occurred in the gas phase behavior. Other fact to be stressed detached is that the coalescence and the distribution of the hydrogen bubbles diameter, in the applied conditions, did not present significant influence on the behavior of the fluids, although the gas curtain profile generated in the cathodic surface neighbourhood, has presented similar behavior to that observed in the experimental cell. Thus, the presented results in this work make possible new ways for the electrode geometry study that allow the detachment of the hydrogen bubbles with greater ease, which would provide a reduction in overpotential of the electrochemical process of chlor-soda production.

Sumário

Introdução.....	1
I Capítulo – Fluidodinâmica Computacional.....	3
<i>I.1 Por que simular escoamentos?</i>	<i>4</i>
<i>I.2 Histórico da Fluidodinâmica Computacional.....</i>	<i>5</i>
<i>I.3 O que é FDC ?.....</i>	<i>7</i>
<i>I.4 Métodos de Discretização das Equações de Conservação.....</i>	<i>9</i>
<i>I.5 Métodos dos Volumes Finitos.....</i>	<i>12</i>
<i>I.6 Discretização do Domínio Físico.....</i>	<i>15</i>
<i>I.7 Malhas.....</i>	<i>16</i>
I.7.1 Tipos de malhas	17
I.7.2 Estrutura da Malha Multi-Bloco no CFX-4	19
<i>I.8 Aplicativo Computacional CFX-4.4.....</i>	<i>19</i>
I.8.1 Histórico	20
I.8.2 Organização do Aplicativo	21
<i>Simbologia.....</i>	<i>24</i>
II Capítulo – Desprendimento de Bolhas de Hidrogênio	25
<i>II.1 Formação de Gás sobre Eletrodos</i>	<i>26</i>
<i>II.2 Fração de Cobertura da Bolha</i>	<i>27</i>
<i>II.3 Definição das Concentrações Envolvidas no Desprendimento de Gás.....</i>	<i>29</i>
<i>II.4 Parâmetros Característicos no Desprendimento das Bolhas.....</i>	<i>33</i>
<i>II.5 Comportamento do Desprendimento das Bolhas</i>	<i>36</i>
<i>II.6 Efeito do Desprendimento das Bolhas</i>	<i>38</i>
<i>II.7 Efeitos do Fluxo Eletrolítico na Cobertura da Bolha</i>	<i>40</i>
<i>II.8 Principais Forças que Agem no Desprendimento da Bolha</i>	<i>42</i>
<i>II.9 Desprendimento de Hidrogênio</i>	<i>43</i>
<i>II.10 Influência da Superfície do Eletrodo no Desprendimento de Hidrogênio. .</i>	<i>43</i>
<i>Simbologia.....</i>	<i>44</i>
III Capítulo – Definição do Problema.....	46
<i>III.1 Objetivo.....</i>	<i>47</i>
<i>III.2 Esquema experimental.....</i>	<i>48</i>
<i>III.3 Principais Reações.....</i>	<i>50</i>

IV	Capítulo – Modelo Matemático.....	52
	<i>IV.1 Equações governantes.....</i>	<i>53</i>
	<i>IV.2 Condições de Contorno.....</i>	<i>54</i>
	IV.2.1 Condição de Fronteira na Parede.....	54
	IV.2.2 Condição de Fluxo.....	54
	IV.2.3 Condição Eletroquímica para Geração do Hidrogênio.....	55
	<i>IV.3 Discretização das Equações Utilizadas.....</i>	<i>57</i>
	IV.3.1 Coordenadas Generalizadas.....	57
	IV.3.2 Discretização da Malha Retangular.....	58
	<i>IV.4 Solução do Algoritmo para Acoplamento Pressão-Velocidade.....</i>	<i>61</i>
	IV.4.1 Algoritmo PISO.....	62
	<i>IV.5 Modelo Multifásico.....</i>	<i>67</i>
	IV.5.1 Modelo Multi-Fluido.....	68
	IV.5.2 Forças Inter-Fase.....	69
	IV.5.3 Forças de Arraste.....	69
	IV.5.4 Cálculo do Número de Reynolds.....	71
	<i>IV.6 Teoria e Modelagem da Distribuição do Tamanho das Bolhas Utilizando o Modelo MUSIG.....</i>	<i>72</i>
	IV.6.1 Balanço Populacional.....	74
	IV.6.2 Modelo de Rompimento (BREAK-UP).....	75
	IV.6.3 Modelo da Coalescência.....	76
	<i>Simbologia.....</i>	<i>79</i>
V	Capítulo – Construção da Malha.....	82
	<i>V.1 Descrição da Geometria.....</i>	<i>83</i>
	V.1.1 Dimensões do compartimento catódico.....	83
	V.1.2 Dimensões do eletrodo.....	84
	<i>V.2 Criação da Geometria utilizando o Módulo CFX – Build.....</i>	<i>86</i>
	<i>V.3 Geração da Malha.....</i>	<i>95</i>
	<i>Simbologia.....</i>	<i>97</i>
VI	Capítulo – Resultados e Discussões.....	98
	<i>VI.1 Introdução.....</i>	<i>99</i>
	<i>VI.2 Análise da Geometria.....</i>	<i>100</i>
	<i>VI.3 Condição de Contorno.....</i>	<i>102</i>
	<i>VI.4 Parâmetros e Métodos Utilizados.....</i>	<i>105</i>
	<i>VI.5 Definição dos Diâmetros das Bolhas.....</i>	<i>106</i>
	<i>VI.6 Estratégia para a Obtenção da Solução.....</i>	<i>107</i>

VI.6.1 Fator de Relaxação Linear.....	107
VI.6.2 Método para Solução das Equações Lineares.....	108
VI.6.3 Método do Falso Passo de Tempo.....	110
VI.7 <i>Análise da Malha</i>.....	111
VI.8 <i>Análise Hidrodinâmica</i>.....	117
VI.7.1 Influência do Modelo Musig com Cinco Grupos de Bolhas.....	120
VI.7.2 Modelo de Cinco Grupos com Coalescência.....	122
VI.7.3 Evolução da Fase Gasosa na Célula Eletrolítica.....	123
<i>Simbologia</i>.....	131
Conclusões.....	132
Perpectiva para Trabalhos Futuros.....	134
Apêndice.....	135
Apêndice A.....	136
<i>Apêndice A 1</i>	136
<i>Apêndice A 2</i>	138
Apêndice B.....	144
<i>B.1 – Consistência, Estabilidade e Convergência</i>	144
Apêndice C.....	145
<i>C. 1 – Fator de Sub-Relaxação</i>	145
<i>C. 2 – Falso Passo de Tempo</i>	146
<i>C. 3 – Cálculo do Resíduo</i>	146
Apêndice D.....	147
<i>D.1 – Influência da Malha no Fluxo de Gás e Líquido</i>	147
<i>D.2 – Representação dos Vetores da Fase Gasosa, em Diferentes Planos e Posições</i>	148
<i>D.3 – Representação Tridimensional, da Fase Gasosa, no Plano ZX</i>	149
<i>D.4 – Influência do Fator de Sub-Relaxação na Variável Pressão</i>	150
<i>D.5 – Critério de Convergência</i>	151
Referências Bibliográficas.....	152

Lista de Figuras

Figura I-1 – Figuras ilustrativas: a) Aeronave com formato de asas de morcego criada por Leonardo da Vinci; b) Balão criado pelos irmãos Montgolfier.....	6
Figura I-2 – Diagrama de um fluido escoando sobre uma superfície plana mostrando o desenvolvimento da camada limite.....	7
Figura I-3 - Malha representativa para um problema bidimensional.....	13
Figura I-4 - Figura representativa de um volume de controle.....	14
Figura I-5 – Volume de controle, onde A_i , representa o fluxo mássico e i as direções cardiais.....	14
Figura I-6 - Seção de um tubo representada por células computacionais. Fonte: Bakker et alli (2001).	15
Figura I-7 – Exemplo de malhas utilizadas: a) Malha empregada para modelagem geológica; b) Malha empregada para escoamento sobre o Veículo Lançador de Satélites. 17	
Figura I-8 – Representação da Malha: a) estruturada; b) não-estruturada.	17
Figura I-9 - Malha Multi-Bloco. Cada número representa um bloco da malha.	18
Figura I-10 – Seqüência esquemática do CFX-Build para criação da geometria.....	21
Figura II-1 – Ilustração do ângulo de contato numa superfície sólida com a formação de uma bolha de gás, em meio a uma solução eletrolítica.....	28
Figura II-2 - Definição da Fração de Cobertura da Bolha.....	28
Figura II-3 - Esquema do campo de concentração nas vizinhanças de um eletrodo com desprendimento de gás, onde c' é a concentração limite para o crescimento da bolha; c_B é a concentração na interface gás-líquido e c_w é a concentração na interface sólido-líquido..	29
Figura II-4 - Esquema do crescimento e desprendimento de uma bolha aderida a um eletrodo.....	35
Figura II-5 – Cavidade de Crescimento de uma Bolha.....	36
Figura II-6 - Representação da coalescência das bolhas.....	37
Figura III-1- Foto ilustrativa do desprendimento de bolhas de hidrogênio sobre a superfície de um cátodo. Foto gentilmente cedida pela BRASKEM e LEEQ (Laboratório de Engenharia Eletroquímica do DEQ/CCT/UFCG).	47
Figura III-2 - Esquema do reator eletroquímico em estudo. Figura gentilmente cedida pelo LEEQ (Laboratório de Engenharia Eletroquímica do DEQ/CCT/UFCG).....	49
Figura III-3 – Representação do desprendimento de bolhas de hidrogênio num catodo perfurado.	51
Figura IV-1 – Ilustração da estrutura de uma malha: a) espaço computacional; b) espaço físico.....	57
Figura IV-2 - Algoritmo PISO.....	66
Figura IV-3 - Ilustração de um escoamento multifásico.....	67

Figura IV-4 – Passos para a coalescência: a) aproximação das bolhas; b) diminuição do filme líquido; c) quebra do filme.	76
Figura V-1 Compartimento catódico a ser estudado.....	84
Figura V-2- Representação do cátodo.....	85
Figura V-3 - Ilustração da construção dos orifícios e dos pontos obtidos.	87
Figura V-4 - Construção do orifício utilizando o método do <i>2D Arc2Point</i>	88
Figura V-5 - Exemplo de uma superfície sobrepondo outra.	88
Figura V-6 Representação do Método Trimmed.....	89
Figura V-7 - Geometria multi-bloco. Cada número (1 a 11) representa uma superfície multi-bloco.	90
Figura V-8 - Estrutura multi-bloco:.....	90
Figura V-9 – Malha estruturada.....	90
Figura V-10 - Superfícies transladadas.	91
Figura V-11 – Sólido gerado a partir do método Extrude.....	92
Figura V-12 - Compartimento catódico com paredes internas.....	94
Figura V-13 - Compartimento catódico a ser simulado, vista tridimensional.....	94
Figura V-14 - Ilustração da aplicação do Mesh Seed, utilizando o IsoMesh.....	96
Figura V-15 - Aplicação dos métodos Uniform Mesh Seed e Two-Way-Bias Seeding na geometria de interesse; vista frontal e tridimensional.....	96
Figura VI-1 - Comportamento hidrodinâmico de um fluido em um compartimento catódico constituído de paredes internas identificadas pelas setas em negrito.....	100
Figura VI-2 – Representação gráfica dos resíduos em função do número de iterações na presença de paredes internas no compartimento catódico.	101
Figura VI-3 – Comportamento hidrodinâmico do fluido no compartimento catódico sem a presença de paredes internas.....	102
Figura VI-4 – Gráfico de convergência utilizando o fator de relaxação e o método de resolução iterativa.	108
Figura VI-5 – Comparação entre os métodos padrões do CFX-4 (“Stone” e “ICCG”) e os métodos de “Block Stone” e “AMG”.....	109
Figura VI-6 – Gráfico representando a convergência com uma massa residual de 1×10^{-8} kg/s, com aplicação da relaxação do falso passo de tempo de 10^{-9} segundos.....	111
Figura VI-7 – <i>Razão entre o fluxo mássico total do gás e o fluxo mássico total do líquido versus a densidade da malha</i>	113
Figura VI-8 - Iso-superfícies da velocidade do líquido no plano xy nas posições: a) $z = 0.005$ m e b) $z = 0.026$ m, para os CLV 0.002, 0.001 e 0.0009 metros.	114
Figura VI-9 - Iso-superfícies da velocidade do gás no plano xy nas posições: c) $z = 0.005$ m e d) $z = 0.026$ m, para os CLV 0.002, 0.001 e 0.0009 metros.....	115
Figura VI-10 – Interface gráfica do “software” da placa mãe Asus P4T-E durante execução do CFX-4 para uma malha com CLV de 0.0009.....	116

Figura VI-11 – Geometria cortada em diferentes planos nas direções x, y e z (bidimensional).....	117
Figura VI-12 - Vetores representativo da fase contínua, no plano xy em $z = 0.005$ m.....	118
Figura VI-13 – Vetores para a fase hidrogênio. No plano xy em $z = 0.005$ m.	119
Figura VI-14 – Simulação considerando 2 grupos de bolhas.....	121
Figura VI-15 – Simulação levando em consideração 5 grupos de bolhas.	121
Figura VI-16 – Representação da iso-superfície do gás no plano xy = 0.005 m, utilizando o modelo de coalescência.	123
Figura VI-17 – Distribuição das iso-superfícies para o gás, variando a localização do plano xy.....	124
Figura VI-18 – Iso-superfícies no plano zx igual a: a) $y=0.035$ m; b) $y=0.037$ m; c) $y=0.067$ m.....	125
Figura VI-19 – Iso-superfícies do gás no plano yz igual a: a) $x=0.030$ m e b) $x=0.032$ m.	126
Figura VI-20 – Representação das iso-superfícies de velocidade do gás sobre um corte no plano yz em: a) centro da superfície do eletrodo “Inlet_Eletrodo” e b) centro dos orifícios “Inlet1”.....	127
Figura VI-21 - Representação das iso-superfícies de velocidade do líquido sobre um corte no plano yz em: a) centro da superfície do eletrodo “Inlet_Eletrodo” e b) centro dos orifícios “Inlet1”.....	128
Figura VI-22 – Representação das Iso-superfícies da Pressão no plano zx igual a: a) $y=0.035$ m; b) $y=0.037$ m; c) $y=0.067$ m.	129

Lista de Tabelas

Tabela I-1 – Comparação entre os principais métodos numéricos utilizados para resolução das equações diferenciais.	10
Tabela I-2 – Arquivos utilizados e criados pelo CFX.....	23
Tabela IV-1 - Extraída de Versteeg e Malalasekera, 1995.....	63
Tabela IV-2 - Extraída de Versteeg e Malalasekera, 1995.....	64
Tabela V-1 - Dimensões do eletrodo a partir da análise de imagem.	86
Tabela VI-1- Parâmetros utilizados.	105
Tabela VI-2 – Diâmetros relativos a cada grupo de bolhas.	106
Tabela VI-3 - Definição dos diferentes métodos para solução das equações lineares.....	109
Tabela VI-4 - Influência do refino da malha nos resultados hidrodinâmicos.	112
Tabela VI-5 - Diâmetros relativos aos 5 grupos de bolhas.	120

Introdução

A simulação numérica em Mecânica dos Fluidos e Transferência de Calor e Massa, bastante conhecida como CFD – “*Computational Fluid Dynamics*”, teve um expressivo desenvolvimento nos últimos 20 anos. Inicialmente, como uma ferramenta para análise de problemas físicos em nível de investigação científica e, atualmente, como uma poderosa ferramenta, para a solução de importantes problemas aplicados à engenharia (Maliska, 1995).

Devido a grande dificuldade e custo de implementação das condições não ideais dos processos, a partir de equipamentos de laboratório ou em escala piloto, pesquisadores, projetistas de equipamento e engenheiros de processo estão, cada vez mais, utilizando a fluidodinâmica computacional (CFD) como ferramenta na análise do comportamento do fluido e no estudo do desempenho de equipamentos de processo (Bakker et alli, 2001). O CFD permite uma investigação detalhada da mecânica do fluido, da transferência de massa e/ou calor e dos efeitos locais nestes tipos de equipamento (reatores químicos e eletroquímicos, trocadores de calor, tanques de mistura, ciclones, sistemas de combustão, entre outros). Em muitos casos estes estudos, aplicados a engenharia de processos químicos, resulta em uma maior segurança, desempenho e confiabilidade da aplicação do “scale-up” e, conseqüentemente, numa maior produtividade da planta de produção. O presente trabalho faz uso desta técnica para descrever o comportamento hidrodinâmico da evolução e desprendimento de bolhas de gás hidrogênio em uma célula eletrolítica.

É conhecido que a produção de bolhas de gás durante um processo eletroquímico, tem um efeito indesejável sobre o rendimento energético. As bolhas de gás formadas sobre o eletrodo, diminui a transferência de massa no eletrólito, aumentando a resistência específica da solução e, conseqüentemente, o sobrepotencial de operação, afetando, assim, o funcionamento da célula e o rendimento energético do sistema. Nos casos de eletrodos tridimensionais, sua geometria pode ser otimizada de forma a reduzir a permanência de bolhas de gás na sua superfície (Stevampvié et alli, 1998; Nafedov et alli, 1999 ;Vilar et alli, 2001).

A partir das micro-bolhas de gás geradas eletroquimicamente, os pequenos núcleos de bolhas aparecem devido às imperfeições na superfície do eletrodo e evoluem,

simultaneamente, em consequência da elevada supersaturação do gás, na vizinhança do eletrodo (Vogt, 1984a). Desta forma, os tamanhos e propriedades físicas das bolhas e seu desprendimento do eletrodo dependem das condições da superfície, do ângulo de contato entre a bolha e o cátodo, das propriedades de macro-convecção do eletrólito, ou seja, da natureza do eletrólito e do material do eletrodo. Por isso, a determinação, compreensão e estudo de uma geometria que represente, numérica e experimentalmente, a evolução das bolhas no eletrodo tem grande importância nos processos eletroquímicos.

Estudos realizados mostram que o sobrepotencial de RDH (Reação de Desprendimento de Hidrogênio) contribui em até 10% do potencial total de operação de uma célula industrial para produção de soda-cloro, ou seja, 340 mV de um total de 3,47 V (Andrade, 2000). Uma vez que o sistema seja otimizado do ponto de vista da geometria do eletrodo, compete então melhorar o desempenho dos eletrodos frente à reação desejada e, conseqüentemente, diminuir a diferença de potencial (ΔE). A otimização do sistema permitirá que eletrodos, nos quais a reação principal seja a RDH, operem com uma maior eficiência, reduzindo o consumo energético. Do ponto de vista tecnológico, a melhoria prevista atende a indústria de produção de cloro e soda cáustica através da eletrólise do cloreto de sódio (salmoura), a qual é a segunda maior consumidora de energia elétrica no mundo (Oniciu et alii, 1997). Sendo assim, métodos rápidos e rigorosos de determinação de perfis de velocidade e concentração, ajudam, no entendimento do processo, proporcionando ao usuário a possibilidade de simular diferentes situações e problemas.

O presente trabalho faz parte de um projeto que visa à obtenção e o estudo de geometrias catódicas que facilitem o desprendimento de bolhas de gás de hidrogênio na produção de cloro-soda. Será, então, abordado nesta dissertação um estudo do comportamento hidrodinâmico de um meio bifásico (gás hidrogênio e água) no interior de uma célula eletrolítica. Para tanto, empregou-se o método dos volumes finitos em conjunto com malhas estruturadas, utilizando o aplicativo computacional CFX, versão 4.4 da AEA Technology. Foi, igualmente, aplicado o modelo MUSIG – Multiple Size Group, disponível neste software, para modelar a fase dispersa, bolhas de hidrogênio, evoluindo na fase contínua, água.

Capítulo I: Fluidodinâmica Computacional

I Capítulo

I.1 Por que simular escoamentos?

I.2 Histórico da Fluidodinâmica Computacional

I.3 O que é FDC ?

I.4 Métodos de Discretização das Equações de Conservação

I.5. Métodos dos Volumes Finitos

I.6 Discretização do Domínio Físico

I.7 Malhas

I.7.1 Tipos de malhas

I.7.2 Estrutura da Malha Multi-Bloco no CFX-4

I.8 Aplicativo Computacional CFX-4.4

I.8.1 Histórico

I.8.2 Organização do Aplicativo

Simbologia

I Capítulo

Fluidodinâmica Computacional

"Na medida em que as leis da matemática referem-se à realidade, elas não são exatas; e na medida em que elas são exatas, não se referem à realidade. A imaginação é mais importante que o conhecimento."

Albert Einstein.

1.1 Por que simular escoamentos?

Ao longo dos anos o estudo de escoamentos tem sido objeto de estudo em vários problemas, por meio da simulação numérica. Esta, por sua vez, é uma ferramenta extremamente poderosa que vem sendo utilizada em diversificadas áreas, como a engenharia e a medicina. Todavia, existe uma pergunta que, geralmente, é feita: Por que precisamos da simulação numérica se é possível realizar um experimento com o fluido em laboratório?

Antes do advento do computador, podíamos estudar o escoamento de um fluido de duas formas distintas:

1. **Técnicas experimentais:** Desde a antiguidade que se utilizam, elaboram e executam experimentos capazes de nos fornecer informações sobre os fenômenos físicos de interesse. Sua grande vantagem é o fato de tratar com o sistema real. No entanto, alguns problemas envolvendo fluidos não podem ser modelados em laboratório, devido ao altíssimo custo, por questões de segurança, como é o caso da transferência de calor no núcleo de reatores nucleares, ou pela dificuldade de reprodução das condições reais, como por exemplo, no escoamento supersônico a grandes altitudes ou na simulação de reservatórios de petróleo (Maliska, 1995).
2. **Estudos teóricos:** Desde do século XIX, importantes avanços tem sido registrados na obtenção de equações que descrevem e modelam o escoamento de um fluido, dentre estas destacam-se as equações de Navier-Stokes. Porém, a complexidade destas equações inviabiliza a obtenção de soluções analíticas, a não ser para problemas envolvendo escoamentos simples.

A limitação das análises teóricas fez com que métodos experimentais fossem largamente empregados, como por exemplo, o túnel de vento, freqüentemente utilizado para a determinação dos efeitos do escoamento do ar sobre as superfícies de um avião ou automóvel.

Com a crescente disponibilidade dos computadores, após a década de 1960, e o avanço das técnicas computacionais, surgiu uma terceira alternativa para o estudo do escoamento de fluidos. *As soluções numéricas* dos modelos de fluidodinâmica geraram resultados satisfatórios abrindo um novo ramo de conhecimento, com fortes características interdisciplinares, recebendo o nome de dinâmica de fluidos computacional (DFC) ou fluidodinâmica computacional (FDC) ou “Computational Fluid Dynamics” (CFD). (<http://www.lcad.icmc.usp.br/~fortuna/DFC/>)

1.2 Histórico da Fluidodinâmica Computacional

O comportamento dos fluidos (gases e líquidos) tem intrigado os cientistas durante séculos. Diversos engenheiros e matemáticos têm dedicado demasiado empenho ao estudo da fluidodinâmica e a predição do movimento do fluido. O histórico aqui introduzido foi obtido a partir do site da NASA (<http://ftp.larc.nasa.gov/aero>).

Em 1500, Leonardo da Vinci projetou uma aeronave no formato de asas de morcego, a qual pode ser considerado como um progresso científico. Mais tarde, em 1783, os irmãos Montgolfier voaram pela primeira vez em um balão de ar quente sem sequer entender as razões físicas e científicas pelo o qual o balão voava. Como ilustra a Figura I-1.

O primeiro cientista com conhecimentos em comportamento de fluidos surgiu em 1834, quando o francês Benoit Clapeyron introduziu uma combinação da Lei de Charles (1802) e a Lei de Boyle (1664), conhecida como a Lei dos Gases Ideais, $pV = nRT$, tornando-se a primeira equação generalizada a ter um impacto permanente sobre a predição do comportamento do fluido.

Em 1822, Claude-Luis Navier apresentou uma série de equações que foram derivadas independentemente por George Gabriel Stokes em 1845, a qual são conhecidas como as equações de Navier-Stokes. Estas equações relacionam a pressão local e as velocidades dentro de um corpo do fluido em movimento. Elas consistem na conservação

da massa, da quantidade de movimento e da energia, que em conjunto com a lei dos gases ideais incluem todos os efeitos que a teoria do fluxo potencial¹ despreza.

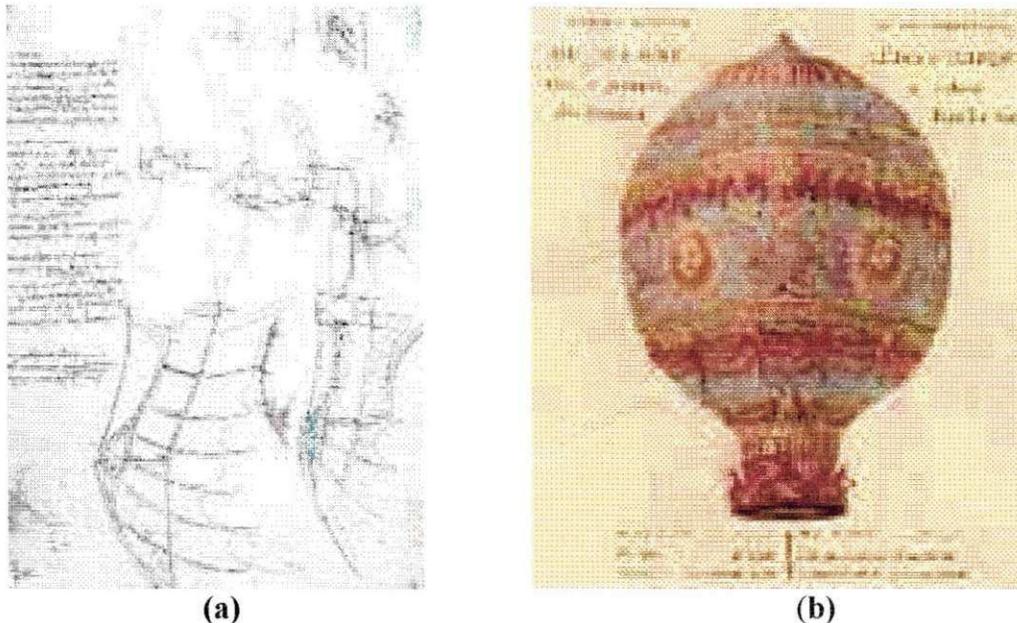


Figura I-1 – Figuras ilustrativas: a) Aeronave com formato de asas de morcego criada por Leonardo da Vinci; b) Balão criado pelos irmãos Montgolfier. Fonte: <http://ltp.larc.nasa.gov/aero>.

Apesar do fato das equações de Navier-Stokes antecederem a lei dos gases perfeitos, elas permaneceram obscuras e não foram bem compreendidas por muitos anos. A grande complexidade matemática destas, permitiu poucas soluções para fluxos simplificados. Até mesmo seu fomentador original, Navier, não conseguiu entender o mecanismo da viscosidade ou a tensão de cisalhamento interno, que fazia com que alguns fluidos parecessem mais densos que outros. Stokes foi quem compreendeu os efeitos viscosos e encontrou algumas soluções para estas equações. Entretanto, Navier apresentou a forma correta das equações que descrevem o comportamento para a maioria dos fluxos de fluidos.

Em 1904, o alemão Ludwig Prandtl, engenheiro mecânico e pesquisador, tornou-se o primeiro a estabelecer uma análise para fluidodinâmica. Sua mais notável descoberta foi à lei da *camada limite*.

A lei da camada limite descreve a fina camada de fluido que passa sobre um objeto onde as forças de atrito são significantes, ver Figura I-2. Na extremidade externa da

¹ A teoria do fluxo potencial assume que o fluido é incompressível, irrotacional e invíscido, ou seja, não indica nenhuma separação do fluxo a partir da superfície e nem que o resultado do arraste ou atrito é nulo sobre um corpo. Esta teoria foi utilizada por diversos cientistas pouco depois do início de 1900 para calcular o fluxo do fluido.

camada limite o fluido não sente os efeitos do atrito, mas sua proximidade da superfície do objeto faz com que o fluido perca, vagarosamente, o movimento devido à viscosidade. Com esta descoberta, Prandtl mostrou que os efeitos do atrito descritos pela equação de Navier-Stokes existem apenas em uma pequena camada onde o fluido escoou sobre a superfície, e que fora dela o escoamento segue o modelo do fluxo potencial.

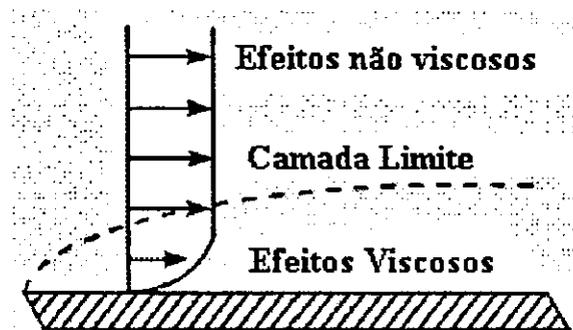


Figura I-2 – Diagrama de um fluido escoando sobre uma superfície plana mostrando o desenvolvimento da camada limite.

Em virtude da grande complexidade matemática destas equações é possível obter apenas algumas poucas soluções para fluxos simplificados. O que sugere a utilização de outras ferramentas para a utilização destas equações completas.

Os primeiros programas computacionais envolvendo a fluidodinâmica foram desenvolvidos nos anos 60, todavia em virtude das restrições dos computadores daquela época estes apresentaram severas limitações. Estes problemas continuaram até os meados de 1980, quando aplicativos comerciais começaram a ser disponibilizados e rapidamente adotados pelas indústrias aeroespaciais, de automóvel e nucleares.

1.3 O que é FDC ?

O FDC é a ferramenta responsável por prever o comportamento do escoamento do fluido, da transferência de calor, da transferência de massa, das reações químicas, e dos fenômenos relacionados, resolvendo as equações matemáticas que governam estes processos a partir de um algoritmo numérico.

A análise dos resultados do FDC são relevantes na engenharia, pois os dados podem ser usados em estudos conceituais de novos projetos, desenvolvimento de produtos detalhados, entre outros.

Para aplicar o FDC, a geometria de interesse deve passar inicialmente por um processo de discretização, ou seja, divisão em várias células computacionais. O computador em conjunto com métodos numéricos resolve um sistema de equações algébricas que representam de uma forma discreta a velocidade, pressão, concentração e temperatura do fluido confinado em uma região. Este sistema é proveniente de simplificações discretas aplicadas às equações de conservação de massa, energia e quantidade de movimento.

Apesar da crescente simpatia do usuário com os modernos aplicativos computacionais de FDC, existe alguns pontos pelos quais o usuário deve estar atento:

- i. **Uso de malhas grosseiras e de má qualidade:** Não se pode obter detalhes de um problema onde a solução desejada é menor que o tamanho da célula da malha. Frequentemente, características de pequenos fluxos em uma dada região do domínio de estudo precisam ser determinadas em grandes detalhes para prever características de grandes fluxos com precisão em outras regiões. Isto pode conduzir à necessidade de uma malha melhor confeccionada do que a inicialmente idealizada.
- ii. **Uso de resultados divergentes:** Os algoritmos que são empregados para resolver o conjunto de equações algébricas disponíveis nos aplicativos computacionais do FDC são iterativos e, então, é necessário assegurar que a convergência será atingida antes de utilizar os resultados obtidos.
- iii. **Uso dos dados das propriedades físicas errôneos:** Isto soa trivial, mas não é. Por exemplo, as curvas de viscosidade podem ter sido determinadas a uma temperatura, mas se os valores atuais no domínio de fluxo estiverem fora desta faixa, então as curvas podem não ser as esperadas e resultados válidos e incorretos podem ser obtidos.

Felizmente, nenhuns destes problemas são cruciais a tecnologia do FDC. Uma malha grosseira pode ser refinada e constantes físicas precisas podem ser medidas. Tais inconveniências podem ser desconsideradas, ao avalia-se os seguintes benefícios:

- O FDC pode ser usado para projetar quando as correlações ou dados experimentais não estão disponíveis;
- O FDC pode ser usado em scale-up, pois reduz os problemas normalmente encontrados, uma vez que os modelos estão baseados na física fundamental e são escalas independentes.

- Prevê dados inclusivos que não são facilmente alcançados experimentalmente;
- Ao avaliar problemas de planta, o FDC é capaz de destacar a causa raiz, não apenas o efeito.
- Esta técnica pode ser usada para complementar à modelagem. Alguns engenheiros de projeto usam a análise do FDC para investigar novos sistemas antes de decidir que e quantos testes de validação precisam ser executados.

No geral, o procedimento computacional na fluidodinâmica tem o intuito de tornar as investigações experimentais mais eficientes, possibilitando um entendimento mais profundo dos processos de escoamento. Deve ficar bem claro que a fluidodinâmica computacional tem como objetivo complementar, e não substituir, os estudos teóricos e experimentais sobre o movimento de fluidos, porém, em conjunto, proporcionam um entendimento mais claro do processo como um todo.

1.4 Métodos de Discretização das Equações de Conservação

O uso de técnicas numéricas para solução de complexos problemas da engenharia, tem permitido o projeto e otimização de equipamentos e sistemas de uma forma jamais imaginada a 30 ou 40 anos atrás. Isto foi possível, principalmente, devido ao fantástico desenvolvimento da capacidade computacional, tanto em termos de velocidade e capacidade de armazenamento como ao aperfeiçoamento dos métodos numéricos, que permitem converter as equações diferenciais de conservação de massa, quantidade de movimento, energia e das espécies químicas. Dentre estes métodos os mais utilizados são: o método das diferenças finitas, o método dos elementos finitos e o método dos volumes finitos. A Tabela I-1 foi gentilmente cedida por Farias Neto (1997) e ilustra algumas características destes métodos numéricos.

Tabela I-1 – Comparação entre os principais métodos numéricos utilizados para resolução das equações diferenciais.

	Diferenças Finitas	Volumes Finitos	Elementos Finitos
Princípios Básicos	O método é baseado na expansão da série de Taylor e na aplicação direta das definições de derivada (Gosman et alli, 1969; Hirsch, 1988; Saadjan, 1993).	O domínio de cálculo é dividido em subdomínios ou volumes de controle. Em seguida, sobre cada um dos volumes de controle, são escritos os balanços de conservação associados às equações que serão solucionadas (Patankar e Spalding, 1972; Hirsch, 1988; Maliska, 1995).	O domínio de estudo Ω , é subdividido em um número finito de sub-domínios Ω^e , denominando-se elementos finitos. Em seguida, sobre um ou vários Ω^e constrói-se uma função de base ϕ_k , que pode ser um polinômio. (Zienkiewicz e Taylor, 1994).
Características	As grandezas pesquisadas são calculadas sobre os pontos da malha e não existe uma função para definir os componentes entre estes pontos (Gosman et alli, 1969; Buffat, 1991).	A solução resultante sugere que a integral de conservação da quantidade de massa, movimento e energia são precisamente satisfeitas, não importa qual o grupo de volume de controle e, seguramente, sobre o domínio inteiro (Patankar, 1980; Hirsch, 1988; Maliska, 1995).	Neste método supõe-se que a variação da grandeza estudada sobre os pontos da malha e os pontos interpolados estão de acordo com a função de interpolação escolhida (Hussey et alli, 1970; Buffat, 1991).

<p>Vantagens</p>	<p>A discretização e a programação deste método são relativamente simples; Tempo de cálculo baixo; Um estudo sobre a convergência local está disponível: o Teorema da equivalência de Lax dá a condição necessária e suficiente para a convergência de um problema linear; Uma rica biblioteca de aplicações desenvolvida depois dos anos 60 esta disponível (Buffat, 1991; Saadjan, 1993).</p>	<p>Aplicações possíveis para vários domínios complexos, com considerável rendimento quando comparado as diferenças finitas, pois as malhas utilizadas não necessitam ser regulares (Patankar, 1980). Após a discretização das equações diferenciais, as propriedades conservativas são mantidas (Patankar, 1980; Hirsch, 1988; Maliska, 1995;).</p>	<p>Grande flexibilidade ao gerar malhas complexas, caso seja necessário à condição de malhas não-estruturadas. Existe uma base matemática sólida e geral, o que permite a construção de esquemas numéricos de maneira satisfatória (Zienkiewicz e Taylor, 1994).</p>
<p>Desvantagens</p>	<p>Limitações para o domínio simples; O refinamento local de uma malha, para aumentar a precisão de um cálculo é difícil de ser empregada (Gosman et alli, 1969; Saadjan, 1993).</p>	<p>Não existe até o presente, uma teoria matemática geral sobre a convergência para estimação dos erros; A utilização das malhas estruturada durante a maior parte dos casos, não permite tratar dos domínios relativamente complexos (Patankar, 1980).</p>	<p>Tempo computacional alto; Formulação sensível ao esquema de diferenças centrais, o que pode conduzir a resultados pouco realistas (Zienkiewicz e Taylor, 1994; Dhatt e Touzot, 1984; Patankar, 1980; Hughes, 1978).</p>

A maioria dos problemas técnicos/científicos ou da indústria química, que envolvem escoamento de fluidos com transferência de calor e/ou massa, exigem uma solução conjunta das equações da conservação da massa, da quantidade de movimento, da energia e/ou da espécie química. Devido ao forte acoplamento existente entre as equações e a presença de termos não-lineares, torna-se necessária a utilização de métodos numéricos. Atualmente, o estudo de transferência de calor e massa em equipamentos tridimensionais depende da solução de complexos sistemas de equações diferenciais parciais, cuja solução analítica é muito complicada ou até mesmo desconhecida.

A facilidade de utilização dos métodos numéricos e a qualidade dos resultados obtidos têm sido um atrativo sempre crescente para aumentar sua utilização, aliada a economia de tempo de projeto e obviamente, do custo total do equipamento.

1.5 Métodos dos Volumes Finitos

Segundo Hirsch (1988), o *Método dos Volumes Finitos* foi aparentemente introduzido no campo da fluidodinâmica numérica por McDonald e Mac-Cormack e Paullay para solucionar problemas bidimensionais e as equações de Euler (dependente do tempo), e estendidas mais tarde por Rizzi e Inouye para fluxos tridimensionais.

Em muitas ocasiões o método dos volumes finitos (MVF) tem sido confundido com o método das diferenças finitas (MDF) pelo fato das equações obtidas, por ambos os métodos, serem idênticas quando as propriedades termofísicas são constantes. Entretanto, os dois métodos têm bases de formação bastante diferenciadas. Enquanto o MDF tem uma dedução puramente matemática, a partir da aproximação de derivadas usando série de Taylor, a formulação do MVF tem base física.

O método dos volumes finitos foi desenvolvido para a obtenção da solução de problemas de escoamentos de fluidos, com ou sem transferência de massa, reação química e/ou bioquímica, onde todas as variáveis possuem o mesmo volume de controle. Este método associa o caráter físico de cada termo da equação diferencial com a matemática, obtendo as equações aproximadas através dos balanços de conservação da propriedade envolvida (massa, quantidade de movimento, entalpia, etc.) no volume elementar (Maliska, 1995).

Segundo Maliska (1995), algumas de suas vantagens, em relação a outros métodos, é que ao criar suas equações aproximadas, este método realiza um balanço de propriedade em nível de volumes elementares que devem ser satisfeitos para qualquer tamanho de malha, ou seja, todos os princípios de conservação podem ser checados em uma malha grosseira, tornando as execuções no computador mais rápidas.

Desta forma, o MVF, na qual a formulação integral da lei de conservação é discretizada diretamente no espaço físico, pode ser tratado como um método independente devido a sua ampla flexibilidade para malhas arbitrária (Hirsch, 1988). A Figura I-3 representa uma malha empregada para um caso bidimensional, com seu volume elementar para integração centrado no ponto P. Cada elemento da Figura I-3 é conhecido como um volume de controle e o balanço de conservação é realizado sobre o volume.

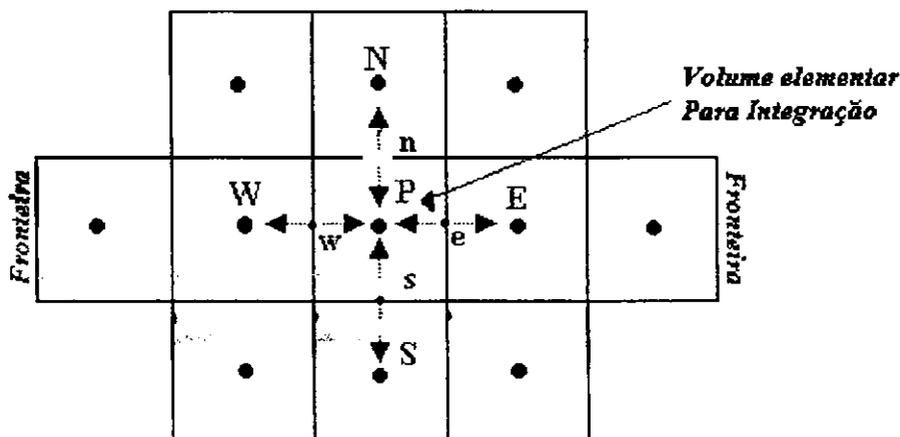


Figura I-3 - Malha representativa para um problema bidimensional.

O domínio de cálculo é dividido em vários volumes de controle não sobrepostos tal que haja um nó da malha em cada volume de controle. A equação diferencial é integrada sobre cada volume de controle, a fim de obter as equações aproximadas, pois nem todos os balanços são fáceis de deduzir. O método também pode ser demonstrado através da realização do balanço da propriedade em questão, nos volumes elementares ou finitos (Franco, 2000).

Aplicando um balanço de massa nos volumes de controle mostrados na Figuras I-4 e I-5, pode-se chegar a seguinte relação:

$$\rho u \Delta x|_e - \rho u \Delta x|_w + \rho v \Delta y|_n - \rho v \Delta y|_s + \rho w \Delta z|_u - \rho w \Delta z|_d = 0 \quad (1)$$

ou

$$A_e - A_w + A_n - A_s + A_u - A_d = 0 \quad (2)$$

onde w, n, e, s, u e d representam os pontos cardeais.

Dividindo a equação acima por $\Delta x \Delta y \Delta z$:

$$\frac{\rho u \Delta x|_e - \rho u \Delta x|_w}{\Delta x} + \frac{\rho v \Delta y|_n - \rho v \Delta y|_s}{\Delta y} + \frac{\rho w \Delta z|_u - \rho w \Delta z|_d}{\Delta z} = 0 \quad (3)$$

Aplicando o limite quando a variação de volume (ΔV) tende a zero, obtém-se a equação da conservação da massa para regime permanente na forma diferencial.

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

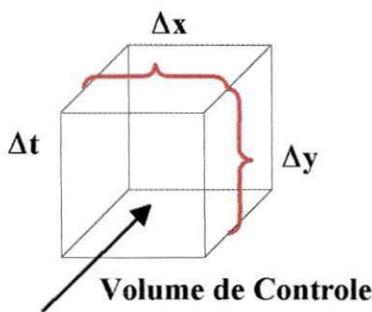


Figura I-4 - Figura representativa de um volume de controle.

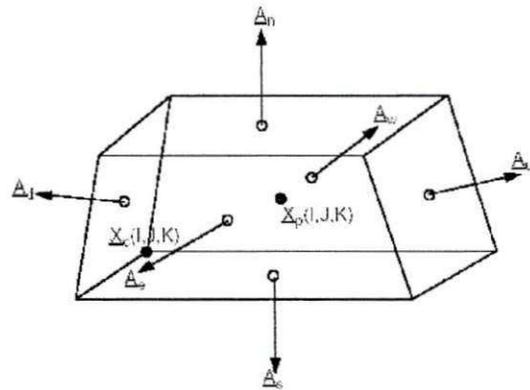


Figura I-5 – Volume de controle, onde \dot{A}_i , representa o fluxo mássico e i as direções cardeais. Fonte: AEA Technology (2000).

Hirsch (1988), afirmou que o método MVF torna-se vantajoso por trabalhar com malhas arbitrárias, uma vez que, um grande número de opções é disposto para a definição do volume de controle ao redor da lei de conservação expressa. Desta forma, modificando a forma e localização do volume de controle associado em um dado ponto da malha, ambos variando as regras e precisão para a avaliação do fluxo através da superfície de controle, tem-se considerável flexibilidade para trabalhar-se com o método dos volumes finitos, além de assegurar que a quantidade de massa, quantidade de movimento e energia, também permaneçam conservadas para o nível discretizado.

A principal característica (ou propriedade) da formulação dos volumes finitos é que a solução resultante implica que as quantidades, tais como: massa, quantidade de movimento e energia são exatamente satisfeitas sobre qualquer grupo de volumes de controle e, naturalmente, sobre todo o domínio. Esta característica é válida para qualquer número de pontos da grade. Desse modo, uma malha grosseira exhibe o balanço global exato (Hirsch, 1988).

Segundo Patankar (1980), cada parte do perfil que expressa a variação do fluxo entre os pontos da malha é usado para avaliar as integrais necessárias. O resultado é a equação de discretização que contém os valores do fluxo para um grupo de pontos da malha. Assim, a equação de discretização, obtida desta maneira, expressa o princípio de conservação do fluxo para o volume de controle finito. A equação de discretização, obtida desta maneira, expressa o princípio de conservação do fluxo para o volume de controle finito, da mesma forma que a equação diferencial expressa, para um volume de controle infinitesimal.

O procedimento aqui adotado é preferido por facilitar a generalização do cálculo dos coeficientes se todos os volumes tiverem as mesmas características, e por simplificar a aplicação das condições de contorno quando sistemas de equações estiverem sendo resolvidos.

1.6 Discretização do Domínio Físico

A *Discretização* pode ser definida como sendo o processo na qual as equações diferenciais que regem o processo são substituídas por suas contrapartes discretas, ou seja, as equações diferenciais são transformadas em equações algébricas que tentam aproximar corretamente o transporte de propriedades físicas (Spogis, 2002). Portanto, as informações contínuas contidas na solução exata da equação diferencial são substituídas por valores discretos distribuídos num conjunto de pontos nodais sobre o domínio de estudo, o qual denomina-se de *malha*. Tem-se assim, a distribuição de fluxo discretizada, a qual é conhecida como discretização. Os locais discretizados são chamados de “grid” ou malha. A Figura I-6 mostra o domínio físico contínuo do tubo na esquerda.



Figura I-6 - Seção de um tubo representada por células computacionais. Fonte: Bakker et alli (2001).

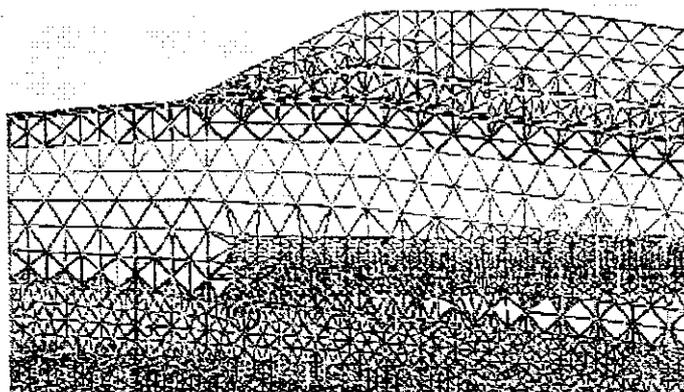
O tubo é discretizado espacialmente em várias células computacionais, mostradas à direita pela malha. A informação contínua da solução exata das equações diferenciais parciais de Navier-Stokes é agora substituída por valores discretos.

Chama-se de equações discretizadas, as equações algébricas que envolvem o valor do fluxo desconhecido nos pontos da malha escolhida, ou seja, é a relação algébrica que liga os valores de fluxo através de um grupo de pontos da malha (Patankar, 1980). Estas equações são derivadas e expressam as mesmas informações físicas contidas na equação diferencial que governa o fluxo.

Os métodos de discretização identificam as localizações dos pontos discretizados para modelar os fenômenos físicos de um problema. Há vários métodos para discretização, e há muitas discussões sobre as vantagens e desvantagens das várias aproximações. O CFX-4 utiliza o método dos volumes finitos para o cálculo das funções de transporte.

1.7 Malhas

Uma malha é a representação discreta de um domínio geométrico em formas menores e mais simples, como triângulos ou quadriláteros em duas dimensões, e tetraedros e hexaedros em três dimensões. Em virtude destas características, as malhas são largamente empregadas em diversas áreas, como por exemplo na modelagem de superfícies (topografia, geografia) e de volumes (geologia, geofísica), visando proporcionar representações mais compactas. Em simulações de processos físicos as malhas são essenciais para a solução de equações diferenciais parciais ao se empregar os diferentes tipos de métodos numéricos disponíveis² em diversas aplicações das Engenharias e da Geologia. A Figura I-7 ilustra algumas das aplicações de malhas (<http://www.inf.puc-rio.br/~heloreis/#Introdução>).



(a)

² Entre os métodos numéricos disponíveis, tem-se: diferenças finitas, elementos finitos, volumes finitos, elementos de contorno e elementos finitos baseados no volume de controle.

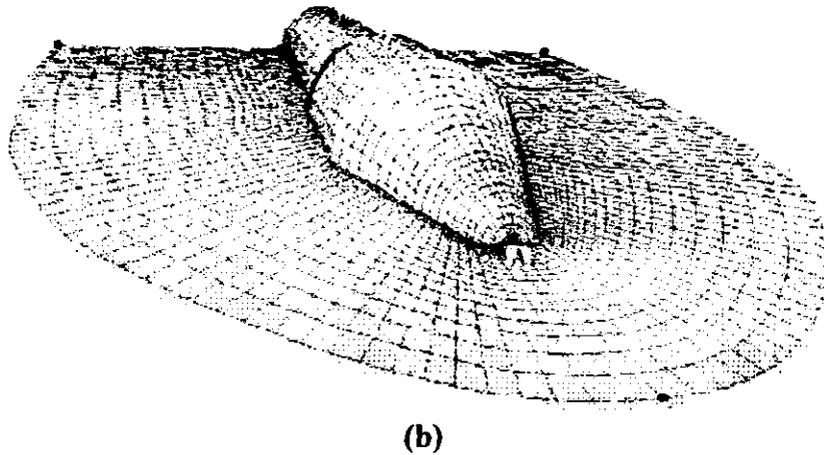
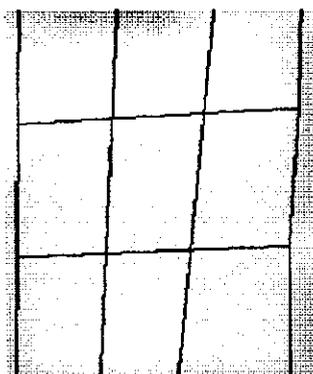


Figura I-7 – Exemplo de malhas utilizadas: a) Malha empregada para modelagem geológica; b) Malha empregada para escoamento sobre o Veículo Lançador de Satélites. Fonte: Maliska, (1995).

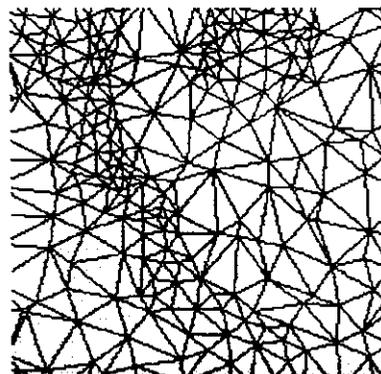
1.7.1 Tipos de malhas

De acordo com a sua topologia as malhas são divididas em estruturadas e não-estruturadas.

- Malha estruturada:** é aquela na qual cada vértice, exceto nas bordas da malha, tem uma vizinhança local isomórfica (Figura I-8^a), ou seja, todos os pontos da malha encontram-se sobre a interseção de duas (ou três) famílias de linhas, consideradas como linhas das coordenadas curvilíneas.
- Malha não-estruturada:** Corresponde àquela em que seus vértices podem apresentar vizinhos locais arbitrariamente variados (Figura I-8b), ou seja, a malha é formada pela combinação de células triangulares e quadriláteras (ou tetraédricas e pirâmides em três dimensões), onde os pontos da malha não podem ser identificados com linhas de coordenadas.



(a)



(b)

Figura I-8 – Representação da Malha: a) estruturada; b) não-estruturada.
Fonte: <http://www.inf.puc-rio.br/~heloreis/#Introdução>

A principal vantagem da malha estruturada repousa numa maior simplicidade e maior facilidade de acesso quando comparadas às malhas não-estruturadas. Todavia, ao contrário das malhas não-estruturadas, as malhas estruturadas não são flexíveis ao se ajustar a domínios de formas complexas. (Zienkiewicz e Taylor 1994; Maliska, 1995; Farias Neto, 1997; <http://www.inf.puc-rio.br/~heloreis/#Introdução>). A utilização de malhas estruturadas versus malhas não-estruturadas na solução de problemas em geometrias complexas é uma questão em aberto entre pesquisadores.

A discretização das equações de conservação auxiliada com malhas estruturadas apresenta vantagens na implementação do programa computacional, quando comparada a malhas não-estruturadas. Isto se deve ao fato das malhas estruturadas apresentarem uma lei de formação para a numeração dos volumes elementares, onde o número de vizinhos é o mesmo para cada volume, o que proporciona uma grande facilidade ao percorrer a malha (Maliska, 1995).

Por outro lado, a implementação de algoritmos para obtenção da solução das equações discretizadas são mais complexas ao se adotarem uma malha não-estruturada. Embora, elas possibilitem uma maior versatilidade na discretização de domínios complexos e a adaptação e refinamento possam ser alcançados com maior facilidade (Zienkiewicz e Taylor, 1994; Maliska, 1995). Uma alternativa intermediária para problemas envolvendo geometrias complexas é a subdivisão do domínio em blocos, onde em cada bloco é gerada uma malha estruturada, conforme ilustra a Figura I-9.

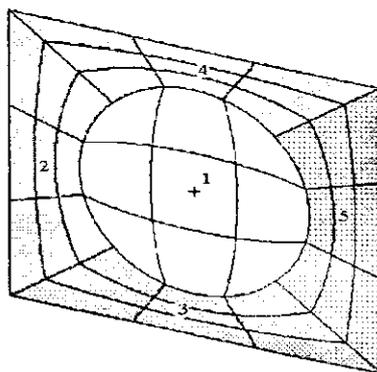


Figura I-9 - Malha Multi-Bloco. Cada número representa um bloco da malha.

Este artifício, aliado ao sistema de coordenadas generalizadas, possibilita uma maior versatilidade do mapeamento do domínio físico completo, o qual denomina-se de *multi-bloco*. A solução dos multi-blocos se dá iterativamente, bloco a bloco, onde a transferência das informações é realizada pela superposição dos domínios (Maliska, 1995; <http://www.sinmec.ufsc.br/pt/pesquisas/areas/malhasnaoestruturadas.html>).

1.7.2 Estrutura da Malha Multi-Bloco no CFX-4

O CFX-4 utiliza o conceito de coordenada local para permitir o usuário estruturar malhas multi-blocos. Um *bloco* é, topologicamente, uma malha retangular na qual é atribuído um sistema de coordenada local (ξ, η, ζ) tal que, na vizinhança, os nós da malha são separados por vetor unitário na direção ξ, η ou ζ . Uma malha *multi-bloco* consiste de vários blocos unidos uns aos outros, de tal maneira, que as células vizinhas se encontram nas faces inteiras, isto é, não são permitidos nós suspensos.

As malhas multi-blocos são construídas pela junção de um simples número de malhas retangulares para formar uma malha que não é estritamente retangular, como mostra a Figura I-9, na qual, é possível observar que a solução do domínio é dividida em cinco subdomínios, e cada um destes é associado a uma sub-malha, ou bloco. Os blocos individuais devem ser topologicamente retangulares para uma máxima eficiência computacional. Na malha multi-bloco, o dado é transferido de um bloco para outro usando uma generalização da condição de contorno periódica.

1.8 Aplicativo Computacional CFX-4.4

Atualmente, engenheiros e projetistas tem excelentes ferramentas de trabalho para solução de problemas fluidodinâmicos. Entre os softwares mais desenvolvidos tem-se: CFX, FIDAP, FLUENT, FEMLAB, PHONEX, entre outros. Estes pacotes comerciais, de fluidodinâmica computacional, na atualidade possuem módulos específicos, gerados a partir do código fonte original, para diversos problemas da indústria química.

No presente trabalho, optou-se pelo aplicativo computacional CFX-4.4 devido a dois fatos que podem ser destacados:

- i) As características conservativas que o método dos volumes finitos proporciona para a discretização das equações diferenciais envolvidas;
- ii) Fator econômico, ou seja, enquanto a grande maioria dos softwares comerciais exige a renovação da licença anual, o CFX-4.4 nos permite adquirir uma licença permanente.

O aplicativo CFX-4 é um dos mais populares códigos disponíveis para predição de escoamentos complexos, encontrados nas indústrias de processo e química. Ele oferece uma mistura de ferramentas poderosas incluindo: acesso direto aos arquivos de CAD; ferramentas altamente automatizadas para a criação de geometrias; além de modelos avançados de turbulência, combustão, radiação, e escoamentos multifásicos. Estas tecnologias permitem facilmente simular escoamentos reais da indústria de processos, desde tanques decantadores até escoamentos conduzidos por bolhas em tanques de mistura, além de muitos outros tipos de escoamentos como combustão, chama, etc.

O software CFX-4 reúne um conjunto de programas que são utilizados na resolução numérica preditiva de problemas envolvendo fluidodinâmica (fluxo laminar e turbulento) e transferência de massa e/ou calor, em conjunto com modelos adicionais de fluxos multifásicos, combustão e transporte de partículas. A primeira versão do código (denominado FLOW3D) limitou-se a geometrias simples na forma cartesiana e cilíndrica. Outras versões foram lançadas cada vez mais otimizadas e atualmente o CFX-4 amplia as potencialidades geométricas do código, usando a facilidade das malhas multi-blocos, ou malhas não-estruturadas (AEA Technology, 2000).

1.8.1 Histórico

O CFX originou-se em meados de 1970 quando a companhia AEA Technology plc começou a desenvolver o CFD para o uso em “in-house”. A primeira cópia comercial do predecessor de CFX foi a ABB em 1987. O CFX tem experimentado um crescimento rápido nos últimos 15 anos. Em 1996, AEA Technology foi admitida pelo o London Stock Exchange (LSE:AAT). Então, em 1997, o CFX adquiriu uma companhia complementar do CFD, a ASC Ltd., que tinha sido fundada em 1985 como um ramo da universidade de Waterloo, em Ontário, no Canadá. (<http://www.software.aeat.com/cfx/about/index.html>).

1.8.2 Organização do Aplicativo

O programa CFX-4 consiste de um número de módulos utilizados na geração, solução e visualização da malha estudada. São eles:

- **Módulo de Pré-Processamento** – é usado para definir o domínio de cálculo utilizando os conceitos de CAD e para gerar a malha estruturada ou multi-blocos, e, finalmente, para incluir as condições de contorno ou fronteiras do domínio físico (geometria). A seqüência para criação da geometria usando o Pré-Processador é mostrada na Figura I-10.

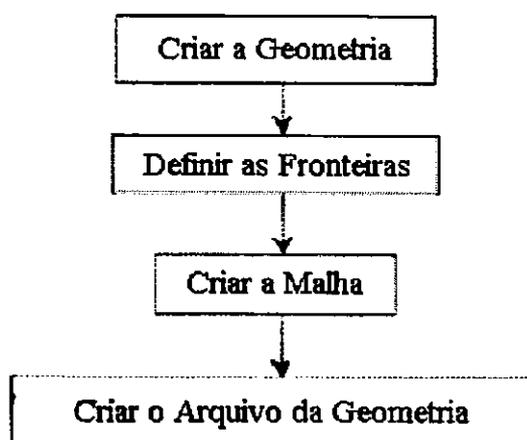


Figura I-10 – Seqüência esquemática do CFX-Build para criação da geometria.

- **Módulo de Processamento** – onde são implementadas as propriedades físicas do domínio, as características do problema (fluxo laminar ou turbulento, escoamento mono ou multifásico, meio poroso ou não, entre outros), métodos numéricos de resolução das equações discretizadas, etc, sobre o arquivo gerado no pré-processamento.
- **Módulo de Pós-Processamento** – é o responsável pelas análises dos resultados por meio da produção de gráficos a partir de curvas ou imagens que representam os campos de vetores, as linhas de fluxo, os campo de velocidade, pressão, concentração, entre outros, a partir de um arquivo gerado na fase de processamento.

O programa emprega a metodologia dos *volumes finitos* utilizando malhas estruturadas, porém com flexibilidade de adaptação de geometrias complexas através do uso de coordenadas curvilíneas generalizadas e a possibilidade de resolução com a metodologia de multi-blocos. Além de resolver as equações de Navier-Stokes em três

dimensões, o software possui uma enorme quantidade de modelos para diferentes aplicações que vão desde modelos para o escoamento turbulento até modelos para escoamentos em meios porosos, combustão e escoamentos multifásicos, entre vários outros.

Uma outra característica interessante do pacote é que este permite a inclusão de novos modelos ou modificações nos já implementados, sejam estes, para as considerações de fenômenos físicos ou modificação de esquemas numéricos, através de rotinas em linguagem FORTRAN. Isto torna o software adequado para pesquisa científica, já que possibilita testar diferentes modelos matemáticos, analisar influência de determinados parâmetros, etc., sem ser necessário o árduo trabalho de implementação numérica das equações de Navier-Stokes ou modelos matemáticos amplamente conhecidos na literatura (Paladino, 2001).

O pacote CFX-4.4 é composto por três programas principais, um programa de geração de geometrias e malhas estruturadas (CFX-Build), o código de solução numérica (CFX-Solver) e o pós-processador para visualização de resultados (CFX-Analyze) e alguns programas auxiliares que assistem ao funcionamento do pacote, como um gerenciador de programas (CFX-Launcher) e um programa de configuração dos comandos para o programa de resolução (CFX-Setup).

Outros programas de pré e pós-processamento acompanham o pacote como o (CFX-MeshBuid) e o (CFX – Visualize), porém, a critério do autor os programas de pré e pós-processamento mencionados no parágrafo anterior estão disponíveis e serão utilizados ao longo do programa de resolução (Solver).

O Solver recebe três tipos de arquivos, um contendo as informações geométricas do modelo, um arquivo com os comandos que definem o modelo a ser utilizado, condições de contorno, fenômenos a serem considerados, etc. e, se forem utilizadas rotinas de usuário, um arquivo contendo as rotinas em linguagem FORTRAN. A Tabela I-2 descreve alguns dos arquivos gerados e utilizados pelos módulos do CFX.

Tabela I-2 – Arquivos utilizados e criados pelo CFX. FONTE: AEA Technology (2000).

Nome do Arquivo	Descrição
M**.fc	Arquivo de comando escrito pelo usuário (Command File).
m**.dmp	Arquivo que armazena a resposta encontrada (Dump File).
M**.fo	Arquivo de texto simples contendo uma lista dos possíveis erros que impediram a execução do CFX-Solver.
m**.ft	Arquivo contendo o histórico e o diagnóstico da execução do CFX-Solver.
m**.geo	Arquivo que compreende a geometria construída pelo pós-processador.
m**.f	Arquivo que inclui as subrotinas escritas pelo usuário em Fortran 77.

** representa um número que inicia em 01 e termina em 99, indicando a simulação corrente, ou seja, ao iniciar a simulação, o CFX lê os arquivos necessários fornecidos anteriormente pelo usuário e faz uma cópia com esse número incrementado, assim, ao chegar a simulação 99 a próxima cópia introduzida será 01 e assim por diante.

O arquivo de comando permite passar ao programa todas as informações, inclusive as geométricas (geometrias simples). Assim, a partir deste arquivo é possível estabelecer as condições e modelos a serem utilizados, desde que estes estejam implementados no pacote. Quando se requer a implementação de novos modelos ou modificação dos já existentes, o usuário deve recorrer a inclusão de rotinas em linguagem FORTRAN. Estas rotinas são compiladas e acopladas ao código principal do programa de resolução. A implementação do modelo matemático descrito acima é feita através do arquivo de comando. O modelo é colocado da forma tradicional do modelo de vários fluidos, já implementados no pacote CFX-4, porém deixando fora os termos viscosos para as fases dispersas. O procedimento para fazer isto, é estabelecer uma viscosidade nula para as fases dispersas e colocar condição de deslizamento, ou seja, tensão cisalhante nula, nas paredes. Outros modelos, no que se refere às forças interfaciais, podem ser implementados através das rotinas em linguagem FORTRAN.

Simbologia

A_i :	Coeficiente pertencente a um determinado ponto da malha, para a qual a equação foi escrita.
D :	Ponto situado na frente do ponto central representativo na malha
E :	Ponto situado à leste do ponto central representativo na malha
N :	Ponto situado ao norte do ponto central representativo na malha
p :	Pressão, kPa
P :	Ponto central representativo na malha
n :	Número de moles, kg mol
R :	Constante universal dos gases, J/(kmolK)
S :	Ponto situado ao sul do ponto central representativo na malha
T :	Temperatura, K
U :	Ponto situado atrás do ponto central representativo na malha
V :	Volume, m ³
W :	Ponto situado à oeste do ponto central representativo na malha
u :	Velocidade na direção x , m
v :	Velocidade na direção y , m
w :	Velocidade na direção z , m
φ_k	Função de base
ρ :	Massa específica, kg/m ³
ξ, η, ζ	Sistema de coordenadas generalizadas
Ω :	Domínio da malha global
Ω^* :	Fronteira do subdomínio da malha
ΔV :	Variação do volume, m ³
CFC :	Computational fluid dynamics
DFC :	Dinâmica dos fluidos computacionais
FDC :	Fluidodinâmica computacional
MVF :	Método dos volumes finitos
MDF :	Método das diferenças finitas

Símbolos Subscritos

w, n, e, s, u e d Pontos cardeais nas direções oeste, norte, leste, sul, trás e frente.

Capítulo II: Desprendimento de Bolhas de Hidrogênio

II Capítulo

- II.1 Formação de Gás sobre Eletrodos*
 - II.2 Fração de Cobertura da Bolha*
 - II.3 Definição das Concentrações Envolvidas no Desprendimento de Gás*
 - II.4 Parâmetros Característicos no Desprendimento das Bolhas*
 - II.5 Comportamento do Desprendimento das Bolhas*
 - II.6 Efeito do Desprendimento das Bolhas*
 - II.7 Efeitos do Fluxo Eletrolítico na Cobertura da Bolha*
 - II.8 Principais Forças que Agem no Desprendimento da Bolha*
 - II.9 Desprendimento de Hidrogênio*
 - II.10 Influência da Superfície do Eletrodo no Desprendimento de Hidrogênio.*
- Simbologia*

II Capítulo

Desprendimento de Bolhas de Hidrogênio

"É muito melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfo e glória, mesmo expondo-se à derrota, do que formar fila com os pobres de espírito, que nem gozam muito, nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta que não conhece vitória nem derrota."

Martin Luther King.

II.1 Formação de Gás sobre Eletrodos

O desprendimento de gás sobre eletrodos vêm sendo estudado extensivamente durante os últimos 40 anos. Por volta da década de 60, pesquisadores como Birkhoff, Scriven, Venzel, Shibata, Glas, todos citados no artigo de Vogt (1980), deram uma maior atenção ao desprendimento de bolhas em reatores eletroquímicos, através de estudos experimentais sobre a concentração de gás e sua influência no crescimento das bolhas junto ao eletrodo.

Vogt (1980), em sua revisão bibliográfica, constatou que a lei de crescimento das bolhas definida por Birkhoff et alli, Scriven, Buehl e Westwater, pode ser expressa na forma adimensional, representada pela relação do número de Fourier com a supersaturação expressa pelo número de Jakob de transporte de massa,

$$F_o = \frac{C_1}{Ja^m} \quad (5)$$

onde, F_o é o número de Fourier de transporte de massa, C_1 é um fator numérico dado pela forma da bolha³ e m é um expoente dependente de Ja , que representa o número de Jakob definido da seguinte forma:

$$Ja = \frac{M_G}{\rho_G} (c' - c_s) \quad (6)$$

³ $C_1 = 0.5$ e $m = 1$ para $Ja \rightarrow 0$ (hemisférica)
 $C_1 = 1/\ln 4$ e $m = 1$ para $Ja \rightarrow 0$ (esférica)
 $C_1 = \pi/12$ e $m = 2$ para $Ja \rightarrow \infty$ (outras formas)

onde, M_G representa o peso molar do gás, ρ_G é a densidade do gás, c' é a concentração limite para o crescimento da bolha e c_s é a concentração na saturação.

Comparando a lei derivada por Buehl e Westwater, com os resultados encontrados por Glas, Vogt (1980) observou que a forma das bolhas de gás aderidas ao eletrodo é mais esférica que hemisférica e que esta lei de crescimento pode ser considerada aceitável. No entanto Vogt (1980), ao comparar a Lei de Crescimento com os dados encontrados por Shibata, verificou uma discrepância relevante, que o levou a considerar a aplicação do método da fração de cobertura das bolhas, na superfície do eletrodo.

II.2 Fração de Cobertura da Bolha

A cobertura de superfície fracionária Θ foi introduzida por Ibl e Venzel em 1961 segundo Vogt (1980), e inicialmente compreendida como a fração da área do eletrodo coberta, em média, por bolhas. Como o ângulo varia significativamente durante o crescimento da bolha é conveniente definir os seguintes parâmetros:

- i) *Ângulo de contato θ* : é o ângulo formado entre a superfície do eletrodo e a reta que parte da interseção das três fases (sólido, gás, líquido), conforme ilustra a Figura II-1 (Vogt, 1997). Este ângulo é resultado da ação combinada das tensões interfaciais nas três fases de acordo com a equação de Young.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (7)$$

onde, γ_{SG} representa a tensão interfacial sólido-gás, γ_{SL} representa a tensão interfacial sólido-líquido, γ_{LG} representa a tensão interfacial líquido-gás.

- ii) *Fração de cobertura da bolha ou cobertura da superfície fracionária Θ* : é a área, sombreada, obtida pela projeção perpendicular do contorno da bolha ao eletrodo, (Eigeldinger e Vogt, 2000) referindo-se a área média do eletrodo pertinente a cada bolha aderida, como mostra a Figura II-2, dada por:

$$\Theta = \frac{1}{t_r} \frac{z}{A} K_1^2 \int_0^{t_r} \pi R^2 dt \quad (8)$$

onde, t_r é o tempo de residência da bolha aderida ao eletrodo, z é o número de bolhas aderidas simultaneamente sobre a área do eletrodo A . K_1 é uma constante numérica que

esta relacionada ao ângulo de contato da bolha com a superfície⁴. A divisão z/A representa a densidade de população da bolha, ou seja, a quantidade de bolhas aderidas por unidade de área do eletrodo.

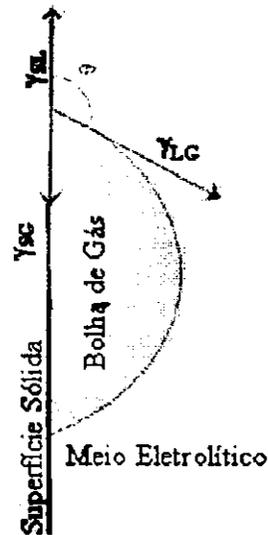


Figura II-1 – Ilustração do ângulo de contato numa superfície sólida com a formação de uma bolha de gás, em meio a uma solução eletrolítica.

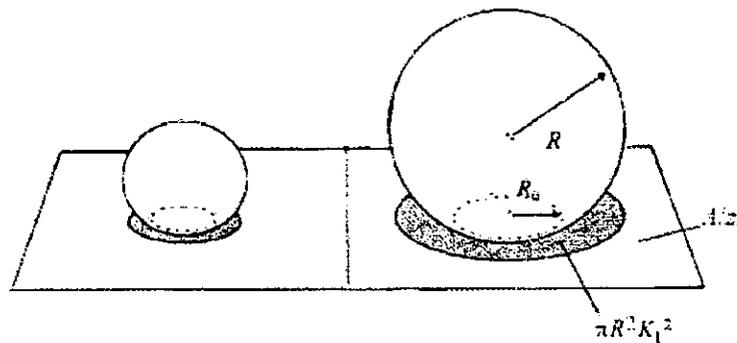


Figura II-2- Definição da Fração de Cobertura da Bolha. Fonte: Eigeldinger e Vogt (2000).

A partir da equação (8), Vogt (1980), chegou a seguinte relação:

$$\Theta = \frac{3}{C_2^{4/3}} Re Sc F_o \quad (9)$$

onde, Re é o número de Reynolds, Sc é o número de Schmidt e C_2 é um fator de forma, ($C_2 = 4$ para bolhas hemisféricas; $C_2 = 8$ para bolhas esféricas e $C_2^{1/3} = d/R_B$ para outras formas de bolhas aderidas, onde d e R_B são, respectivamente, o diâmetro e raio de partida da bolha).

⁴ $K_1 = 1$ para $\theta \leq 90^\circ$

$K_1 = \sin \theta$ para $\theta \geq 90^\circ$

Desta forma, Vogt (1980) concluiu que para uma determinada densidade de corrente, o número de Fourier pode ser calculado a partir dos valores conhecidos da fração de cobertura Θ e do diâmetro de partida da bolha⁵, d , que segundo vários pesquisadores é da ordem de $50\mu\text{m}$ nos espaços intereletródicos.

II.3 Definição das Concentrações Envolvidas no Desprendimento de Gás

Segundo Vogt (1980), presumi-se que a distribuição de concentração na camada limite de um eletrodo parcialmente coberto por bolhas de gás aderidas é, em parte, muito complexa. Mayinger, citado por Vogt (1980), empregando a técnica de interferometria holográfica, obteve fotografias que dão uma idéia realística do comportamento da distribuição de temperatura ao redor de uma bolha de vapor crescente numa superfície aquecida. Este autor, baseando-se nas fotografias de ebulição nuclear, distinguiu duas regiões de distribuição da concentração ao redor de uma bolha de gás, como mostra a Figura II-3.

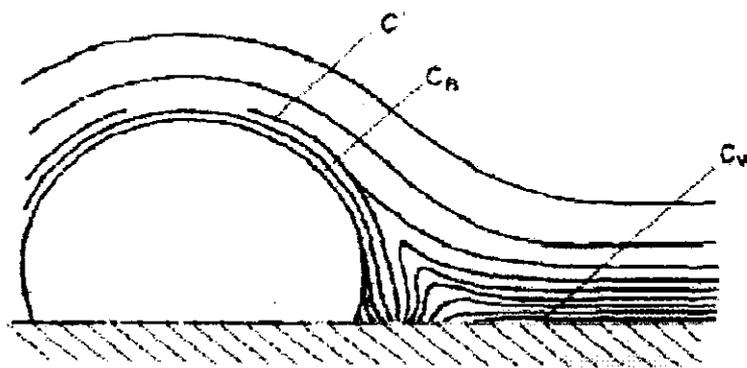


Figura II-3 - Esquema do campo de concentração nas vizinhanças de um eletrodo com desprendimento de gás, onde c' é a concentração limite para o crescimento da bolha; c_B é a concentração na interface gás-líquido e c_w é a concentração na interface sólido-líquido. Fonte: Vogt (1980).

Observa-se que a concentração c' que afeta o crescimento da bolha não é idêntica à concentração c_w (concentração na interface sólido-líquido) do eletrólito à distância zero do eletrodo. A supersaturação, $(c' - c_s)$, limite para o crescimento da bolha é sem dúvida menor que a supersaturação $(c_w - c_s)$ baseada na concentração na interface do eletrodo-eletrólito.

⁵ O diâmetro de partida de uma bolha representa o diâmetro máximo que a bolha atinge para se desprender do eletrodo.

Como os núcleos das bolhas existem virtualmente apenas na superfície do eletrodo, a supersaturação na parede é representativa da nucleação, desta forma, deve-se distinguir c_w de c' , pois ambas tem seus próprios significados e são igualmente importantes. Suas diferenciações serão discutidas mais adiante.

As observações citadas no parágrafo anterior levaram Vogt (1980) a concluir que: para baixas densidades de corrente e pequena densidade populacional de bolhas, ambas as concentrações (c_w e c'), discutidas anteriormente, apresentam comportamento semelhante de acordo com a variação da densidade de corrente; aumentando a densidade de corrente a supersaturação da parede aproxima-se de um valor limite, considerando que a supersaturação de crescimento da bolha continua aumentando.

Vogt (1984a) mostrou que a visão geralmente aceita, de que (aproximadamente) todo o gás dissolvido gerado no eletrodo era transformado na fase gasosa em forma de bolhas aderidas, deve ser considerada errônea. Ou seja, abaixo das condições operacionais industriais, 30% do gás dissolvido gerado ou até mesmo menos, pode evoluir no eletrodo. O resto é transportado para o seio do eletrólito em forma dissolvida. Por exemplo, uma substância como o hidrogênio molecular, formado num eletrodo na sequência de uma reação eletroquímica, deve ser transportado para longe do eletrodo. Como consequência, estabelece-se um gradiente de concentração suficientemente grande de hidrogênio dissolvido. Se a operação é realizada no estado estacionário, a concentração do eletrólito interfacial é demasiadamente maior que no meio líquido, logo, o hidrogênio é transportado para o seio da solução por difusão molecular e convecção simultânea.

De acordo com as circunstâncias ordinárias o aumento da concentração interfacial se dá com uma densidade de corrente elevada, conseqüentemente equilibrando o fluxo mássico. Porém, a concentração não cresce infinitamente. Se a concentração interfacial excede um certo valor nuclear (dependendo das propriedades do eletrólito, do gás e da morfologia da superfície do eletrodo) a superfície do eletrodo torna-se ativa e o hidrogênio é transformado em gás (Vogt, 1984a). Bolhas de gás crescem e partem do eletrodo quando atingem um tamanho suficiente e assim provem um segundo mecanismo de transporte. Este autor observou que no mesmo local de nucleação uma nova bolha se forma, conseqüentemente, o hidrogênio é transportado do eletrodo por meio de dois mecanismos:

- i) transporte de massa convectiva de uma substância dissolvida da superfície do eletrodo para o seio do eletrólito e

- ii) transporte de massa primária, da substância dissolvida, na região perto do eletrodo para a interface gás-líquida, onde as bolhas se desenvolvem, com a subsequente transformação da fase gasosa e afastamento da bolha do eletrodo.

Vogt (1984a), verificou que logo após o início da formação da bolha de gás, o primeiro mecanismo de transporte fica sem importância quando comparado com o segundo. Acredita-se que o transporte da substância em forma gasosa no eletrodo é predominante, considerando que o transporte da substância dissolvida, do eletrodo para o seio, é considerado desprezível.

Segundo Vogt (1984a), elucidar o papel dos dois mecanismos através de experiências diretas seria impossível, isto porque, as bolhas não deixam de crescer mesmo depois de separadas do eletrodo, mas continuam absorvendo gás do eletrólito supersaturado durante a subida, mesmo que estejam distantes do eletrodo. Em eletrólitos operando dentro da condição de estado estacionário, a quantidade total de gás evoluído (no eletrodo, bem como no seio da solução) obedece exatamente à lei de Faraday e conclusões para os mecanismos não estão completamente esclarecidas.

Vogt (1984a e 1984b) constatou que na variação da densidade de corrente da eletrólise industrial apenas uma pequena fração do total de gás gerado evolui para o eletrodo. Esta fração é expressa como a eficiência do desprendimento do gás e aumenta com a densidade de corrente crescente. O primeiro método usado para análise foi baseado nos cálculos da transferência de massa de gás dissolvido do eletrodo para o seio do eletrólito, e o segundo método baseou-se na obtenção dos dados de transferência de massa do gás dissolvido para o crescimento da bolha.

$$f_G \equiv \frac{N_G}{N_D} \quad (10)$$

A equação (10) representa a razão entre o gás evoluído sobre o eletrodo e a soma total de gás gerado na forma dissolvida, ou seja, defini a eficiência do desprendimento de gás f_G . Onde, N_D indica a densidade do fluxo da formação de gás dissolvido e N_G indica a densidade do fluxo da bolha.

A diferença de concentração⁶ Δc é decisiva na transferência de massa no meio líquido. No entanto, uma segunda diferença de concentração $\Delta c'$ que controla a transferência de massa do gás dissolvido na bolha aderida, deve ser considerada e uma distinção clara deve ser interpretada entre estas duas diferenças de concentração, uma vez que, em certas condições operacionais estas têm valores substancialmente diferentes como Vogt (1980) pode verificar.

O crescimento do raio da bolha devido à transferência de massa de gás dissolvido é determinado por:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{N_G^* M_G}{A_b \rho_G} = \frac{M_G}{\rho_G} k_G \Delta c' \quad (11)$$

onde N_G^* , denota o fluxo de gás dissolvido para a bolha aderida ao eletrodo sobre a área interfacial do gás-líquido A_b , $\Delta c'$ indica a diferença de concentração que controla o crescimento da bolha e k_G o coeficiente de transferência de massa do gás.

Vogt (1984b) chegou as seguintes conclusões:

- Apenas uma fração do hidrogênio total gerado, em forma dissolvida, é transformada em bolhas de gás aderidas ao eletrodo, não apenas para baixa, mas também para médias e altas densidades de corrente;
- A eficiência de desprendimento de gás de aproximadamente 100% é presumivelmente possível apenas para densidades de corrente extraordinariamente altas; esta conclusão sugere a reinterpretação de uma parte da literatura que compara teoria com resultados experimentais, na transferência de massa em eletrodos onde ocorre o desprendimento do gás;
- É possível estimar quantitativamente a eficiência do desprendimento do gás com base nos dados experimentais da concentração de hidrogênio dissolvido a uma distância zero do eletrodo, isto por que, o efeito da fração de superfície coberta pela bolha é bastante pequeno e é desprezível numa variação-média de densidade de corrente;
- Independentemente do item anterior, a eficiência do desprendimento do gás pode ser calculada quantitativamente a partir dos dados de crescimento das bolhas de gás, em conjunto com os dados de cobertura da superfície fracionária.

No entanto, a dispersão de dados experimentais disponíveis no momento torna-

⁶ A diferença de concentração $\Delta c = (c_e - c_0)$ controla a transferência de massa do gás dissolvido do eletrodo para o seio do eletrólito. A diferença de concentração $\Delta c' = (c' - c_B)$ controla o crescimento da bolha. Onde, c_e é a concentração do gás dissolvido na interface eletrodo-eletrólito, c_0 é a concentração no seio do gás dissolvido, c' é a concentração na vizinhança da bolha aderida e c_B é a concentração na interface gás-líquido.

se a principal dificuldade deste método e demonstra que este é inferior ao método descrito no item anterior;

- A partir da densidade de corrente da reação geradora do hidrogênio, a eficiência de desprendimento do gás depende da transferência de massa macro convectiva, logo, o fluxo hidrodinâmico do eletrólito pode produzir forte interferência. O impacto do fluxo hidrodinâmico confirma que a fração de superfície coberta pela bolha não depende apenas da morfologia da superfície, mas também das condições hidrodinâmicas, ou seja, o número de bolhas aderidas não é consequência apenas das condições de transferência de massa encontradas, mas também é afetado pelas forças mecânicas que agem na bolha;

II.4 Parâmetros Característicos no Desprendimento das Bolhas

Para um melhor entendimento do desempenho do desprendimento de gás no eletrodo, se faz necessário o conhecimento do comportamento das bolhas nas proximidades dos eletrodos. Segundo Janssen et alii (1981), este comportamento é caracterizado por um conjunto de parâmetros, tais como: raio das bolhas, grau de triagem através das bolhas fixas, volume das bolhas fixas por unidade de área da superfície do eletrodo, densidade da população das bolhas na superfície do eletrodo e função de distribuição do raio da bolha.

Vogt (1985), enfatizou que a densidade de corrente, o material, a polaridade do eletrodo e o tipo de eletrólito são parâmetros a serem considerados para controlar os processos envolvidos no desprendimento de gás, os quais, agem de modo meramente indireto. Um efeito direto deve ser atribuído à condição do eletrodo, ao seio do eletrólito e a concentração de gás dissolvido na solução (na vizinhança do eletrodo onde ocorre o desprendimento de gás). Estes efeitos formam as quantidades que governam a taxa de crescimento da bolha, a densidade de população das bolhas aderidas ao eletrodo e o raio de partida da bolha, sendo estas, as características mais importantes que caracterizam o comportamento do eletrodo de gás evoluído.

Shibata, citado por Vogt (1985), mostrou que a concentração de gás dissolvido no eletrólito a uma distância nula do eletrodo (onde a nucleação das bolhas é controlada) depende fortemente da velocidade de fluxo (macroscópico) da solução paralela ao eletrodo. Vogt (1985), observou que para pequenos valores da velocidade do eletrólito, existe uma

grande área interfacial do gás-eletrólito no seio, e a supersaturação do gás dissolvido permanece pequena na solução. Se a velocidade do eletrólito é grande, a área interfacial é pequena, mas o gás dissolvido é rapidamente afastado do espaço intereletródico sem que haja uma notável transferência para a fase gasosa, desta forma, uma grande concentração não pode se desenvolver na superfície. Outra verificação foi a de que, aumentando a temperatura ocorre um acréscimo na transferência de massa de dissociação do eletrólito supersaturado.

Neste estudo, Vogt (1985), conclui que:

- Nos espaços intereletródicos, onde ocorre desprendimento de gás sobre o eletrodo, o seio do eletrólito é supersaturado com gás dissolvido; uma exceção (parcial) só é verificada se o eletrólito presente nos espaços intereletródicos apresenta uma concentração de gás abaixo da saturação. Caso raro em células industriais;
- A supersaturação depende da geometria da célula, da velocidade do fluxo, do estado e propriedades do eletrólito (concentração de íon, temperatura, pressão) e do gás gerado, da polaridade, forma, material, condição do eletrodo e da densidade de corrente;
- A supersaturação no seio é pequena (desprezível) quando comparada à supersaturação na interface do eletrodo-eletrólito.

Em sua revisão bibliográfica, Vogt (1989-a), verificou que o tamanho das bolhas de gás no momento da separação e partida do eletrodo, comumente expressa como o diâmetro de uma esfera de igual volume (diâmetro de partida), é uma quantidade essencial na estimativa das taxas de transferência de massa e calor para eletrodo onde ocorre o desprendimento de gás, outro parâmetro de igual importância é o fator de cobertura Θ , discutido anteriormente. Tais quantidades já foram controladas na primeira equação de transferência de massa (equação 8) obtida por Ibl e Venczel e em equações adicionais (Stephan e Vogt), citados por Vogt (1989a). No entanto, no momento não existem métodos para prever, com precisão, ambas as quantidades, apesar de intensivas investigações.

Como observado em Vogt (1980), normalmente o valor fixo do diâmetro é escolhido arbitrariamente como sendo aproximadamente 50 μm , embora seja conhecido que este diâmetro possa variar dentro de uma faixa extensiva. No entanto, para o fator de cobertura Θ pode-se usar estimativas grosseiras baseando-se no conhecimento que seu valor aumenta com a densidade de corrente. O diâmetro de partida depende de um grande

número de parâmetros tais como concentração e pH do eletrólito na interface do eletrodo-eletrólito, polaridade e potencial do eletrodo e das condições de molhabilidade⁷.

À medida que as bolhas de gás crescem, ainda aderidas ao eletrodo, elas forçarão o eletrólito em todas as direções radiais, como ilustra a Figura II-4.

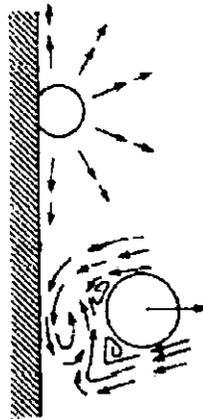


Figura II-4 - Esquema do crescimento e desprendimento de uma bolha aderida a um eletrodo. Fonte: Vogt (1993).

Pode-se imaginar facilmente que a força de arraste induzida por este micro-fluxo ao longo do eletrodo age na vizinhança das bolhas junto com as forças de empuxo e tensão interfacial e afetam o diâmetro de partida. O efeito depende indubitavelmente da densidade de população das bolhas na superfície do eletrodo e da velocidade de crescimento dR/dt no raio da bolha. Como é conhecido desde as observações antecipadas de Morse com a confirmação teórica de Langmuir, ambos citados por Vogt (1989a), o crescimento das bolhas obedece ao número de Fourier, o qual em analogia a muitos processos de transferência de calor em regime variável é assumido como uma constante;

$$F_o = \frac{Dt}{R^2} = \text{constante} \quad (12)$$

e a lei de crescimento é dada por:

$$\frac{dR}{dt} = 0.5 \left(\frac{D}{tF_o} \right)^{0.5} \quad (13)$$

onde o número de Fourier é afetado pela supersaturação média Δc do eletrólito na vizinhança da bolha aderida:

$$F_o^* = \frac{\pi}{3} Ja^{-2} \left[1 + \left(1 + \frac{2\pi}{3Ja} K \right)^{0.5} \right]^{-2} \quad (14)$$

⁷ Molhabilidade é a tendência de um determinado fluido espalhar ou aderir sobre uma superfície sólida e é medida pelo ângulo de contato entre o líquido e a superfície, desta forma, quanto menor o ângulo de contato, maior é a facilidade do líquido se espalhar na superfície.

onde F^*_0 é o número de Fourier modificado, D é o coeficiente de difusão da espécie gasosa, K é o fator de forma e Ja é dado pela equação (6) (Vogt, 1980).

Segundo Vogt (1989a), como a supersaturação do gás dissolvido aumenta com o aumento da densidade de corrente, a velocidade de crescimento não depende apenas do raio da bolha, mas também da densidade de corrente, o que acarreta um aumento da densidade de população da bolha (z/A), desta forma, pode-se avaliar o fator de cobertura Θ como uma função da densidade de corrente. Por outro lado, o fator de cobertura está rigorosamente ligado à densidade de população da bolha que depende não apenas da densidade de corrente, mas também das propriedades da superfície do eletrodo. Além disso, o fator de cobertura também afeta a supersaturação, uma vez que, ele controla a área interfacial de gás-líquido próximo da superfície do eletrodo. Desta forma, conclui-se que o fator de cobertura controla a extensão e a resistência do micro-fluxo.

Janssen et alli (1984) estudaram o desprendimento das bolhas de gás de hidrogênio e oxigênio em eletrodos de níquel em soluções de KOH e determinaram que os parâmetros que caracterizam o comportamento das bolhas aderidas à superfície do eletrodo durante o desprendimento do gás são: a dependência na densidade de corrente, a velocidade de fluxo da solução, a pressão, a temperatura e a concentração, também estudados e descritos por Sillen, citado por Janssen et alli (1984).

II.5 Comportamento do Desprendimento das Bolhas

Janssen et alli (1984) verificaram que o comportamento das bolhas sobre a superfície do eletrodo apresentava flutuações num estado quasi-estacionário, a qual variava lentamente de acordo com o tempo da eletrólise. Para cada instante, bolhas originadas de diversas cavidades, estão em diferentes fases do processo de crescimento, conseqüentemente, o número e tamanho das bolhas fixas variam com o tempo.

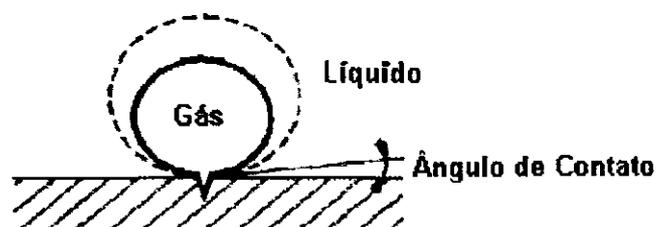


Figura II-5 – Cavidade de Crescimento de uma Bolha. Fonte: Chin Kwie Joe et alli (1988).

Foi observado que bolhas, deixando as cavidades (ver Figura II-5) de onde foram originadas sem desprender-se da superfície do cátodo, deslizam transversalmente pela superfície do eletrodo. Elas colidem com outras bolhas fixas e novas bolhas são formadas pela *coalescência* (Figura II-6). As bolhas recentemente formadas partem ou deslizam sobre a superfície do eletrodo deixando para trás rastos de bolhas-livres na superfície, depois disto, nestes rastos as bolhas formadas, recentemente, rompem-se e o ciclo recomeça. Na convecção natural as bolhas deslizantes movem-se principalmente na direção vertical para um eletrodo vertical e aleatoriamente para um eletrodo horizontal, no entanto, a direção de deslize da bolha depende do fluxo do eletrólito (Jansen et alli, 1984).

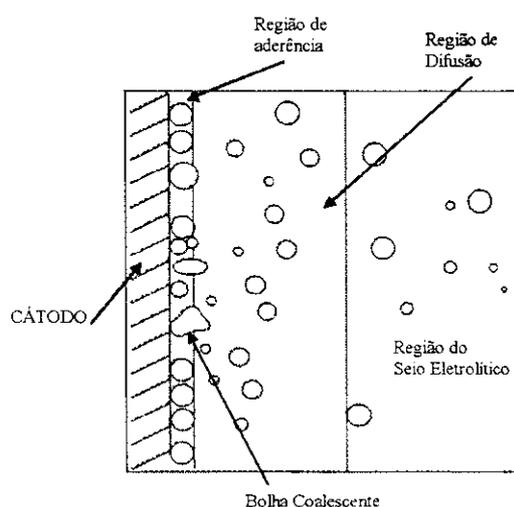


Figura II-6 - Representação da coalescência das bolhas.

Segundo Jansen et alli (1984), as bolhas de hidrogênio, em soluções alcalinas, não coalescem tão facilmente quanto fazem as bolhas de oxigênio, uma vez que as bolhas de hidrogênio são menores do que as de oxigênio. Adicionalmente, devido ao pequeno tamanho das bolhas de hidrogênio, a região de influência destas é menor do que as das bolhas de oxigênio. Estes dois fenômenos resultam em flutuações menos significativas no comportamento das bolhas de hidrogênio quando comparadas com as de oxigênio. Outra diferença notável entre a evolução de H_2 e O_2 é a ocorrência de uma camada de bolhas de hidrogênio livres, deslizando sobre a camada de bolhas de hidrogênio fixas, o que não foi observado na evolução de oxigênio. Conseqüentemente, em eletrodos onde ocorrem a geração de hidrogênio é difícil fazer uma distinção clara entre as bolhas aderidas e as bolhas livres e, por outro lado, para o eletrodo onde ocorre a evolução de oxigênio esta distinção é muito clara.

Janssen et alli (1984) verificaram que num eletrodo onde ocorre a formação de bolhas, o gás formado é transportado para o seio da solução tanto a partir de bolhas que

partem da superfície do eletrodo, como pela difusão e convecção do gás dissolvido. Durante a formação da bolha, a supersaturação no eletrodo e a taxa de transferência do gás dissolvido no seio da solução dependem de muitos fatores, tais como: fluxo da solução, taxa de formação de gás, densidade de população de bolhas fixas, taxa de crescimento das bolhas e tamanhos das bolhas destacadas. Muitos destes fatores afetam uns aos outros. Conseqüentemente, não existe nenhuma relação simples para a razão da taxa de quantidade de gás transportada pelas bolhas na transferência por difusão de massa e convecção. Quando não ocorre a formação da bolha, todo o gás formado é transferido para o seio da solução por difusão de massa e convecção. É provável que a contribuição das bolhas na transferência do gás aumente com o crescimento da taxa de formação do gás e com a decrescente velocidade do fluxo da solução.

Desta forma, Janssen et alli (1984) concluíram que, a presença de bolhas de gás na superfície do eletrodo causa um aumento na resistência ôhmica da camada do eletrólito, adjacente à superfície do eletrodo, mostrando que este aumento de resistência está relacionado ao volume de bolhas fixas por unidade da superfície e ao raio de partida das bolhas.

II.6 Efeito do Desprendimento das Bolhas

Como visto anteriormente, o gás formado, a partir da reação eletroquímica, aparece primeiramente na forma dissolvida no eletrólito e sua concentração alcança o valor máximo na interface eletrodo-eletrólito. Desde que, a supersaturação do eletrólito com gás dissolvido, permaneça suficientemente pequena, o hidrogênio é transportado do eletrodo para o seio da solução apenas por difusão convectiva. Mas, se a concentração do gás dissolvido excede um certo valor, dependendo principalmente das condições do eletrodo e da espécie do eletrólito, sítios de nucleação na superfície do eletrodo tornar-se-ão ativos levando ao surgimento das bolhas de hidrogênio. Este crescimento das bolhas provoca um efeito microconvectivo no eletrólito, na qual é empurrado na direção radial do centro da bolha. Quando a bolha alcança um tamanho suficiente, a força de aderência é excedida pela força de empuxo e a bolha deixa o eletrodo induzindo, desta forma, um fluxo de arraste (Ismail, 1989).

A formação das bolhas de gás sobre a superfície de um eletrodo geralmente significa mudanças nas condições operacionais de um reator eletroquímico. O desprendimento do gás sobre o eletrodo ou no seio do eletrólito pode beneficiar ou desfavorecer a operação da célula eletroquímica. Em alguns casos, existe um número de problemas relacionados com o desprendimento do gás que serão aqui destacados: a transferência de massa convectiva na forma dissolvida e o transporte na forma de gás.

Estes mecanismos interagem de forma que um aumento na taxa de desprendimento do gás favorece a difusão convectiva, mas um aumento na difusão convectiva impede o desprendimento do gás pela diminuição da supersaturação. A consequência disto é que, exceto para densidades de correntes extremamente elevadas, ambos os mecanismos são ativos, e a taxa de desprendimento do gás é menor que a calculada pela Lei de Faraday. A partir da analogia da transferência de massa e calor convectiva é evidente que a transferência de calor é igualmente acentuada pelo desprendimento das bolhas (Ismail, 1989). Um dos efeitos mais importantes das bolhas aderidas sobre um eletrodo é que elas cobrem parte da superfície do eletrodo, resultando em um aumento na densidade de corrente local acima do valor calculado a partir da área total do eletrodo e, adicionalmente, aumentam o sobrepotencial.

As taxas extremamente altas de desprendimento de gás que ocorrem com altas densidades de corrente, aumentam o número de nucleação de sítios ativos na superfície do eletrodo e favorecem a coalescência de bolhas aderidas ao eletrodo. Uma cortina de bolhas inicialmente cobre pequenas áreas do eletrodo, mais pode cobrir quase completamente o eletrodo interrompendo a passagem de corrente e, conseqüentemente, afetando a transferência de massa. Os vários aspectos ligados ao desprendimento do gás em reatores eletroquímicos forma um vasto campo para pesquisas e desenvolvimentos (Vogt, 1984a; Ismail, 1989).

II.7 Efeitos do Fluxo Eletrolítico na Cobertura da Bolha

Em eletrodos, onde ocorre o desprendimento de gás, uma fração da superfície do eletrodo é coberta com bolhas de gás aderidas, que são conhecidas por exercer um efeito substancial na transferência de massa e/ou calor, no sobrepotencial, na densidade de corrente limite e na resistência ôhmica. Eigeldinger e Vogt (2000) estudaram teórica e experimentalmente o efeito da velocidade líquida na cobertura da bolha sobre um eletrodo. Concluíram que, tanto o fluxo líquido como a superfície do eletrodo, afetam fortemente a fração de cobertura da bolha e que, com o aumento da velocidade, a cobertura da bolha diminui. Desta forma, observou-se, que a velocidade do fluxo líquido afeta a resistência ôhmica da distância intereletrodica, o sobrepotencial do eletrodo, a transferência de massa e a densidade de corrente limite. Assim, Eigeldinger e Vogt (2000) afirmaram que, os dados da fração de cobertura da bolha, geralmente obtidos em arranjos experimentais com eletrólitos estagnados, não são aplicáveis a reatores industriais com fluxo líquido.

A fração de cobertura da bolha Θ indica a fração da área do eletrodo obscurecida (ou sombreada) pela projeção normal na superfície do eletrodo, (Figura II-2). Esta definição é aceitável desde que a área abaixo da bolha aderida não participe, essencialmente, da reação do eletrodo como mostrado por estimativas de Tobias e Müller, citados por Eigeldinger e Vogt (2000).

Como a fração de cobertura da superfície do eletrodo é eletroquimicamente inativa, a densidade de corrente, j , do eletrodo é maior que a densidade de corrente nominal, I/A , logo:

$$j = \frac{I}{A} \frac{1}{1 - \Theta} \quad (15)$$

onde I é a corrente, A é a área da superfície do eletrodo e Θ é a fração de cobertura da bolha na superfície do eletrodo.

Portanto, as bolhas aderidas, representadas pela fração de cobertura da bolha Θ , afetam a inclinação da curva *corrente x potencial* e necessita de correções das medidas dos dados do 'sobrepotencial do eletrodo' ou meios particulares para eliminar a ação prejudicial das bolhas. Como visto da Equação (15) a densidade de corrente pode ser substancialmente maior do que em eletrodo sem desprendimento de gás conforme a fração de cobertura da bolha se aproxima da unidade (Eigeldinger e Vogt, 2000).

As bolhas aderidas não apenas reduzem a área ativa da transferência de massa e/ou calor, mas induzem um efeito adicional na vizinhança pela micro-convecção das bolhas de gás crescentes que repelem (ou impulsionam) o líquido em direções radiais com grande velocidade. Além disso, bolhas separando-se (ou destacando-se) do eletrodo causam turbulências na camada limite do eletrodo que aumenta a transferência de massa e calor. Com isto, geralmente são escritas equações de transferência de massa na forma:

$$\frac{I\varepsilon}{(n/v)F} = k_G A \Delta c \quad (16)$$

não exibindo a cobertura da bolha. Eigeldinger e Vogt (2000), afirmam que esta definição não deve sugerir que a cobertura de bolha não esteja envolvida. Neste caso a equação de transferência de massa não exhibe explicitamente Θ e, esta pode ser uma aproximação aplicável em uma faixa limite da densidade de corrente (nominal) onde o efeito de cobertura é compensado, razoavelmente, pela ação da micro-convecção.

Como visto anteriormente, o produto formado no eletrodo, como gás dissolvido, não é totalmente transferido ao seio da solução; uma fração da taxa total é transferida para interface gás-líquido das bolhas aderidas (ou mais estritamente, das bolhas presentes na camada limite de concentração do eletrodo), opostas à interface e causam o crescimento das bolhas, sendo que, apenas uma quantia complementar entra no seio da solução. Desta forma, presume-se que a cobertura da bolha é um parâmetro controlador que não apenas afeta a área ativa do eletrodo e a área de transferência de massa, mas também a área interfacial do gás-líquido e até a taxa efetiva de transferência de massa no seio da solução.

Eigeldinger e Vogt (2000) verificaram que bolhas no eletrodo só podem ser formadas em locais de nucleação ativas, isto é, irregularidades na superfície do eletrodo. Então, Θ depende do estado e do material da superfície do eletrodo. Além disso, a nucleação requer uma supersaturação interfacial suficiente com o gás dissolvido, que por sua vez é controlado pela densidade de corrente e pelo coeficiente de transferência de massa k .

Sillen, citado por Eigeldinger e Vogt (2000), investigou a cobertura da bolha para ânodos e cátodos numa corrente de solução de KOH e apresentou alguns dados que mostram o efeito de densidade de corrente e da velocidade de fluxo, ou seja, dados de Θ diminuíram quando a velocidade de fluxo foi aumentada. Sillen concluiu que a ação de Θ é provavelmente pequena para grandes valores da densidade de corrente e para baixa velocidade nominal.

II.8 Principais Forças que Agem no Desprendimento da Bolha

Eigeldinger e Vogt (2000), observaram que em líquido estagnado, a bolha destaca-se do eletrodo, quando a diferença entre a força gravitacional e a força de empuxo excede a força de adesão. Em correntes líquidas a bolha é provavelmente separada da superfície quando: move-se desde o sítio de nucleação; uni-se com bolhas aderidas; ou colide e é desviada da superfície. O processo é facilitado pela soma da força de arraste e da força de empuxo. Já que a força de tensão interfacial paralela à parede é menor que a força de adesão, é razoável estabelecer um balanço a partir da força gravitacional, força de empuxo, força de arraste e da força de tensão interfacial.

Segundo Eigeldinger e Vogt (2000), a forma da bolha aderida é aproximada por meio de uma esfera truncada com raio R e ângulo de contato θ . Com estas definições Eigeldinger e Vogt (2000), chegaram ao seguinte balanço de forças para o desprendimento das bolhas dos sítios de nucleação:

$$F_1 + F_2 - F_3 = 0 \quad (17)$$

onde F_1 denota a força de empuxo que é dada por:

$$F_1 = \frac{4}{3} \pi R^3 g (\rho_L - \rho_G) \frac{(1 \mp \cos \theta)^2 (2 - \cos \theta)}{4} \quad (18)$$

F_2 denota a força de arraste dada por:

$$F_2 = \frac{15 \pi R^2 \eta_L \bar{v}}{Y} \left(\frac{1}{1 + \sqrt{\Theta}} \right) (1 + \cos \theta) \left(1 - \frac{\theta - \cos \theta \sin \theta}{\pi} \right) \quad (19)$$

e F_3 representa a força de tensão interfacial dada por :

$$F_3 = 2 \pi R \sin \theta \gamma (\cos \theta_r - \cos \theta_a) K_2 \quad (20)$$

o parâmetro K_2 é um fator multiplicador igual a 0.25, e θ_r e θ_a são respectivamente a diferença entre o ângulo de retrocesso e o ângulo avançado na circunferência da linha do equilíbrio trifásico.

Portanto, Eigeldinger e Vogt (2000), verificaram que a micro-convecção induzida através das bolhas é fortemente considerada por exercer uma ação controladora na transferência de massa para eletrodos onde ocorre o desprendimento do gás. Mas esta visão é aplicada apenas para certas condições de operação. Em líquido estagnado, a convecção livre controla a transferência de massa para baixos valores da densidade de corrente. Já em

líquidos correntes, a macro-convecção não apenas sobrepõe outros mecanismos de transferência de massa, mas também interfere na transferência de massa micro-convectiva reduzindo a cobertura da bolha substancialmente.

II.9 Desprendimento de Hidrogênio

Müller et alli (1989), estudaram a relação entre o transporte eletroquímico do desprendimento do hidrogênio a partir da superfície do eletrodo para o seio da solução, por meio da difusão-convectiva e das bolhas do gás. Estes autores concluíram que os perfis de concentração do hidrogênio, numa solução de 1 M de H_2SO_4 , são função da densidade de corrente. Estes resultados mostraram que, para uma densidade de corrente maior que 100 mA cm^{-2} , todo o hidrogênio desprendido na superfície do eletrodo, por difusão convectiva é absorvido por bolhas de gás ascendendo dentro da camada supersaturada. Conseqüentemente, a quantidade de hidrogênio transferida na direção do seio da solução, por difusão-convectiva, é aproximadamente nula nestas condições. Ou seja, para densidade de corrente maior que 100 mA cm^{-2} todo o hidrogênio desprendido atinge o seio da solução por meio das bolhas de gás geradas.

II.10 Influência da Superfície do Eletrodo no Desprendimento de Hidrogênio.

Os processos eletroquímicos geralmente envolvem a formação de bolhas de gás, isto é, o aparecimento de uma fase gasosa numa região do eletrodo durante o curso da reação. A nucleação das bolhas neste estágio inicial de crescimento, na qual ocorre num espaço de tempo relativamente pequeno antes de alcançar a taxa de crescimento assintótica, depende das propriedades do sistema para o nível das forças interfaciais. As mudanças nestas forças são refletidas na natureza física e química da superfície do eletrodo e da composição da solução. Desta forma, as propriedades da superfície determinam o raio máximo de desprendimento da bolha do eletrodo (Ismail, 1989).

Simbologia

A :	Área da superfície do eletrodo, m^2
A_b :	Área interfacial gás-líquido de uma bolha, m^2
c' :	Concentração na vizinhança da bolha aderida, mol/m^3
c_B :	Concentração na interface gás-líquido, mol/m^3
c_e :	Concentração local de gás dissolvido na interface eletrodo-eletrolito, mol/m^3
c_o :	Concentração local de gás dissolvido no seio da solução, mol/m^3
c_s :	Concentração de saturação, mol/m^3
c_w :	Concentração na interface sólido-líquido, mol/m^3
Δc :	Diferença de concentração de gás dissolvido, mol/m^3
$\Delta c'$:	Diferença de concentração, mol/m^3
C_1, C_2 :	Fatores numéricos
d :	Diâmetro de partida da bolha, m
D :	Coefficiente de difusão, m^2/s
f_G :	Eficiência do desprendimento do gás
F_o :	Número de Fourier de transporte de massa
F'_o, F^*_o :	Número de Fourier modificado
F :	Constante de Faraday, $F = 96487 (A \cdot s)/mol$
F_i :	Força, $(kg \cdot m)/s^2$
g :	Aceleração gravitacional, m/s^2
I :	Corrente, A
j :	Densidade da corrente, A/m^2
$Já$:	Número de Jakob de transporte de massa
k :	Coefficiente de transferência de massa, m/s
K :	Fator de forma
K_1, K_2 :	Constantes numéricas
M :	Expoente da eq. (4)
M_G :	Massa molar do gás, kg/mol
n :	Número de carga
N_D :	Densidade de fluxo de formação do gás dissolvido, $mol/m^2 \cdot s$
N_G :	Densidade de fluxo de gás dissolvido para a bolha, $mol/m^2 \cdot s$

R :	Raio da bolha, m
R_0 :	Raio da área de contato entre a bolha e a superfície do eletrodo, m
Re :	Número de Reynolds
Sc :	Número de Schmidt
t_r :	Tempo de residência da bolha, s
t :	Tempo, s
v :	Velocidade do fluxo, m/s
\bar{v} :	Velocidade média do fluido, m/s
z :	Número de bolhas aderidas simultaneamente
ε :	Eficiência da corrente
γ :	Tensão interfacial, kg/s ²
η :	Viscosidade dinâmica, kg/(m s)
θ :	Ângulo de contato, °
ρ :	Densidade, kg/m ³
Θ :	Fração de cobertura da bolha

Símbolos Subscritos

a :	Avançado
G :	Gás
L :	Líquido
r :	Retrocesso
S :	Sólido

Capítulo III: Definição do Problema

III Capítulo

III.1 Objetivo

III.2 Esquema experimental

III.3 Principais Reações

III Capítulo

Definição do Problema

"O nosso ideal, devemos coloca-lo nas alturas, ainda que fiquemos no meio do caminho".

Tolstoi.

III.1 Objetivo

Eletrodos onde ocorre o desprendimento de gás são caracterizados pelo complexo comportamento das bolhas eletrolíticas que originam numerosos efeitos no desempenho da célula (Saleh, 1999). O desprendimento do hidrogênio dificulta o processo de eletrolise assim como reduz a eficiência da corrente. A análise destes fatores requer conhecimento preciso da geometria das bolhas (Eliss et alli, 1992). Segundo Dukovic, citado por Saleh (1999), embora seja difícil separar estes efeitos experimentalmente, análises teóricas podem ocasionalmente ajudar na identificação das tendências e sugerir melhorias.

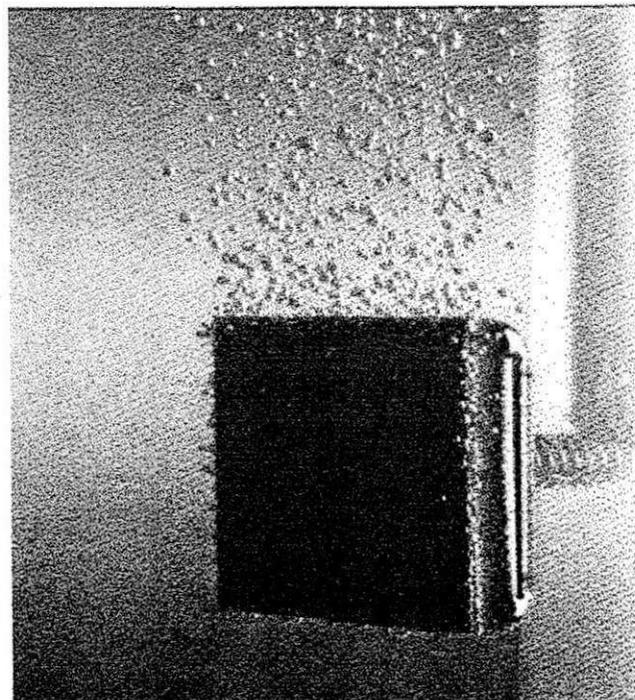


Figura III-1- Foto ilustrativa do desprendimento de bolhas de hidrogênio sobre a superfície de um cátodo. Foto gentilmente cedida pela BRASKEM e LEEQ (Laboratório de Engenharia Eletroquímica do DEQ/CCT/UFMG).

O desprendimento eletrolítico do hidrogênio em um cátodo é uma das reações mais frequentes nas células industriais. Todavia, os problemas de ativação do cátodo apenas começaram a ser ostensivamente estudados a partir da década de 70. As razões para isto repousam no fato de que o desprendimento do hidrogênio é uma reação com poucos problemas, quando comparada com outros processos eletroquímicos, como por exemplo, o desprendimento anódico do cloro e oxigênio, que são concorrentes (Andrade, 2000). Assim, a produção industrial de hidrogênio não agregou nenhum avanço considerável nos últimos anos. Com o avanço tecnológico alcançado para os ânodos, alguns fatores passaram a requerer o desenvolvimento tecnológico dos cátodos a saber:

- (a) o advento da tecnologia de membrana na indústria de cloro-soda;
- (b) o aumento no custo da energia elétrica.

Conforme estudos realizados por Andrade (2000), verificou-se que o sobrepotencial da reação catódica contribui com 10% da diferença de potencial total de operação de um eletrolisador industrial, isto equivale a 347 mV de um total de 3,47 V. Desta forma, melhorias suplementares na eficiência energética de células de diafragma dependerão significativamente da otimização do elemento catódico (modificação geométrica e/ou a ativação catódica). Isto explica a importância dos estudos para a indústria de cloro-soda e de produção de hidrogênio por hidrólise, principalmente devido à dimensão dos custos. O atual trabalho visa o estudo numérico, através do método dos volumes finitos, do escoamento de uma solução eletroquímica através de um compartimento catódico, onde ocorre a formação de bolhas de gás aderidas a parede do eletrodo.

III.2 Esquema experimental

O estudo sobre o problema da resistividade oferecida pela cortina de gás hidrogênio em diferentes geometrias catódicas durante o processo eletroquímico de produção de cloro-soda, é estudado em escala de bancada no Laboratório de Engenharia Eletroquímica do Departamento de Engenharia Química – CCF – UFCG. Esta pesquisa é realizada através de uma célula eletroquímica como mostra Figura III-2, utilizada como referência neste trabalho.

A solução de cloreto de sódio (salmoura) na concentração de 35% de cloreto é alimentada no compartimento anódico e cobre completamente o ânodo e o cátodo. Através

da eletrólise, o cloro formado deixa a célula por uma saída na parte superior deste compartimento. O anólito flui através do diafragma de amianto, em direção ao compartimento catódico, com um fluxo de aproximadamente $0,002 \text{ dm}^3/\text{s}$, em virtude de uma diferença de pressão hidrostática existente entre esses dois compartimentos. A hidroxila livre no compartimento catódico, devido a redução da molécula da água para formar o hidrogênio, combina-se com o íon sódio para formar o hidróxido de sódio. A solução de cloreto de sódio e hidróxido de sódio (chamada geralmente de licor de célula) preenche o compartimento catódico da célula, tendo o nível controlado por um tubo em U. O hidrogênio produzido é evacuado pela parte superior do compartimento catódico a uma razão de $0,00074 \text{ dm}^3/\text{s}$. A saída do licor de célula, na concentração de 12,5% de hidróxido de sódio e o restante de salmoura não convertida, é realizada através de um dispositivo situado na parte traseira deste compartimento, por diferença de nível (transbordamento controlado por um tubo em U).

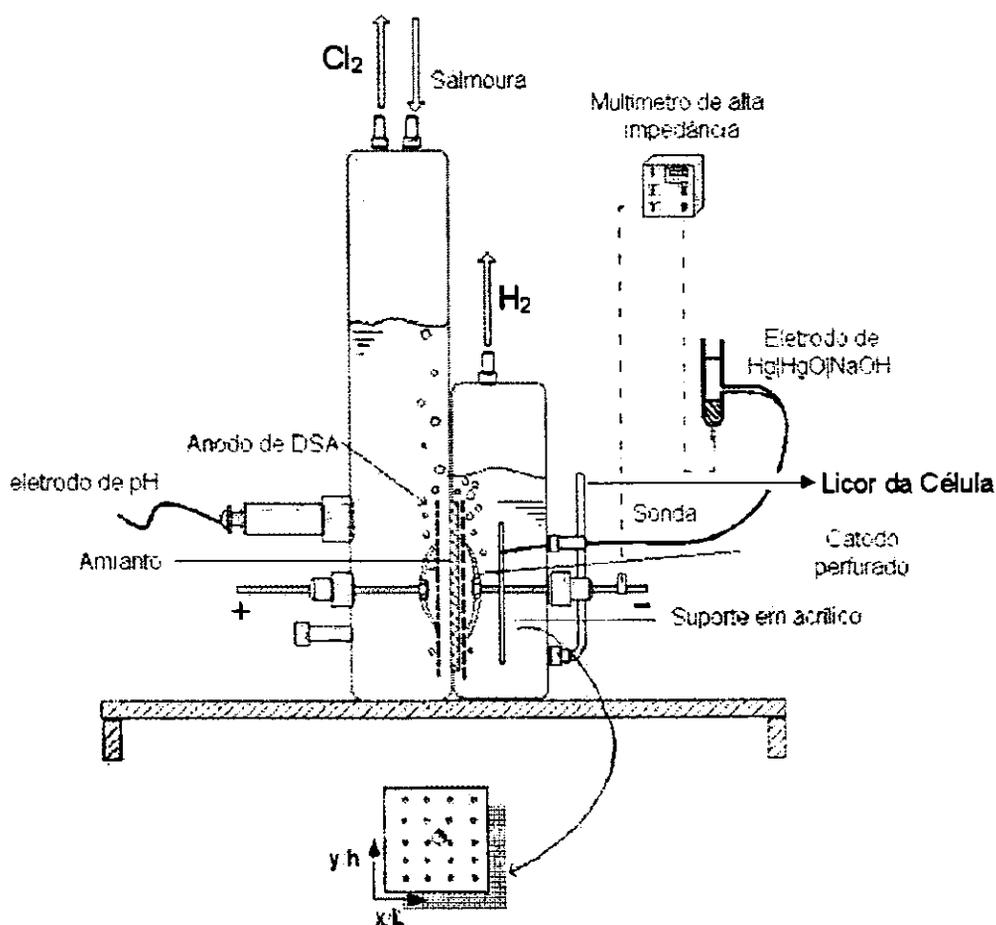
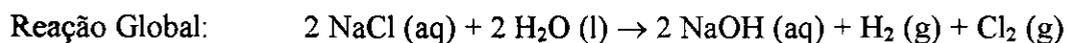
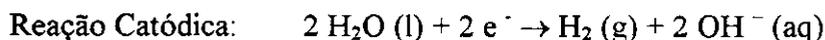
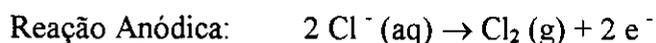


Figura III-2 - Esquema do reator eletroquímico em estudo. Figura gentilmente cedida pelo LEEQ (Laboratório de Engenharia Eletroquímica do DEQ/CCT/UFCG).

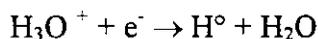
III.3 Principais Reações

As principais reações que participam do processo eletrolítico de produção de cloro-soda, utilizando células de diafragma e membrana, são dadas pela:

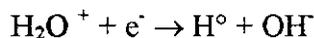


Reação Anódica: As reações que ocorrem no anódo são reações de “oxidação”, que envolve a perda de elétrons. A principal reação no anódo é a descarga de íons de cloro.

Reação Catódica: No cátodo ocorrem as reações de redução eletrolítica, estas reações envolvem o ganho de elétrons. A principal reação existente é a formação de hidrogênio, que pode ocorrer por dois mecanismos.



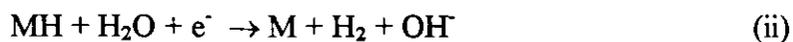
ou



A reação catódica de desprendimento do hidrogênio tem sido adotada como modelo para estudos de eletrocatalise por muitos anos, focando principalmente as dependências aparentes dos valores de $\log I$ e as propriedades do metal, segundo Gao, citado por Andrade (2000).

O mecanismo de formação eletroquímico de hidrogênio é bastante genérico e pode ser aplicado para quase todo os tipos de eletrodos, consistindo numa seqüência de 3 reações, sendo a primeira a etapa de Volmer, uma reação que envolve a absorção de hidrogênio molecular ao material catalítico (M) da superfície eletródica, a partir da redução da água por um primeiro elétron (i). As duas reações posteriores são competitivas: ou ocorre a reação de Heyrovsky (ii) – com a redução de outra molécula de água e liberação de hidrogênio gasoso ou então ocorre uma recombinação via química na superfície das

espécies H-adsorvidas, com a liberação de gás H_2 , chamada de etapa de Tafel (iii), conforme esquema abaixo Avaca, citado por Andrade (2000):



Como visto, a evolução de gás causa diversos efeitos que influenciam significativamente no processo eletroquímico. A Figura III-3, ilustra o desprendimento das bolhas de hidrogênio a partir de um dos mecanismos descritos anteriormente e exemplifica a camada de bolhas que cobrem um eletrodo perfurado.

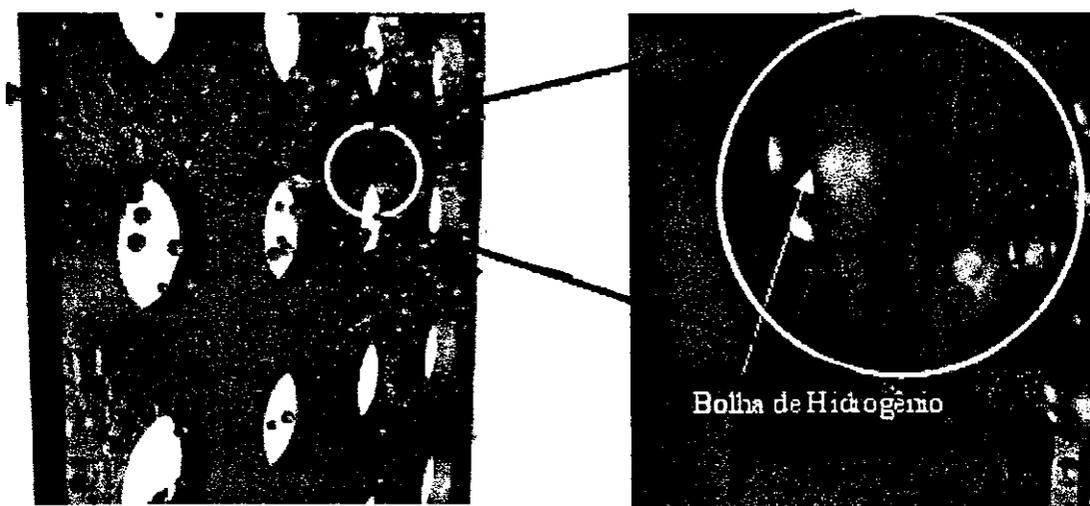


Figura III-3 – Representação do desprendimento de bolhas de hidrogênio num cátodo perfurado.

No presente estudo é de grande importância o entendimento da reação de formação de hidrogênio, uma vez que as bolhas de hidrogênio formadas na parede do cátodo influenciam significativamente na eficiência do sistema eletroquímico (Vogt, 1985; Chin Kwie Joe et alli, 1988; Andrade, 2000).

Capítulo IV: Modelo Matemático

IV Capítulo

IV.1 Equações governantes

IV.2 Condições de Contorno

IV.2.1 Condição de Fronteira na Parede

IV.2.2 Condição de Fluxo

IV.2.3 Condição Eletroquímica para Geração do Hidrogênio

IV.3 Discretização das Equações Utilizadas

IV.3.1 Coordenadas Generalizadas

IV.3.2 Discretização da Malha Retangular

IV.4 Solução do Algoritmo para Acoplamento Pressão-Velocidade

IV.4.1 Algoritmo PISO

IV.5 Modelo Multifásico

IV.5.1 Modelo Multi-Fluido

IV.5.2 Forças Inter-Fase

IV.5.3 Forças de Arraste

IV.5.4 Cálculo do Número de Reynolds

IV.6 Teoria e Modelagem da Distribuição do Tamanho das Bolhas Utilizando o Modelo MUSIG

IV.6.1 Balanço Populacional

IV.6.2 Modelo de Rompimento (BREAK-UP)

IV.6.3 Modelo de Coalescência

Simbologia

IV Capítulo

Modelo Matemático

"Quando o homem começa com certezas, termina com dúvidas, mas se ele se contenta em começar com dúvidas, terminará com a certeza."

Francis Bacon.

Todos os processos de transferência de massa e/ou calor e mecânica dos fluidos são regidos pelas leis de conservação de massa, energia e quantidade de movimento. Desta forma, estas leis de conservação podem ser escritas de uma forma geral, na qual todos os escoamentos para qualquer fluido são representados por um conjunto de equações diferenciais. Neste capítulo estão descritas as equações do modelo matemático utilizados no CFX-4.

IV.1 Equações governantes

O conjunto de equações básicas utilizadas pelo CFX-4 para resolução de um fluxo laminar compreende as equações de conservação da massa, momento (Equações de Navier-Stokes) e energia, como segue:

Equação da continuidade:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U) = 0 \quad (21)$$

Equação de momento:

$$\frac{\partial(\rho U)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U \otimes U - \mu \nabla U) = B - \nabla p' + \nabla \cdot [\mu (\nabla U)^T] \quad (22)$$

onde p' é a pressão modificada dada por:

$$p' = p + \left(\frac{2}{3} \mu - \zeta\right) \nabla \cdot U \quad (23)$$

Equação de energia:

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U H) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = \frac{\partial p}{\partial t} \quad (24)$$

onde ρ é a densidade do fluido, $U = (u, v, w)$ é o vetor velocidade do fluido, p é a pressão, T a temperatura, t é o tempo, B é a força corpo⁸, μ é viscosidade molecular, ζ é a viscosidade no seio, λ é a condutividade térmica e H é a entalpia total, dada em termos de entalpia estática h (termodinamicamente):

$$H = h + \frac{1}{2}U^2 \quad (25)$$

O expoente \bar{T} da equação (22), representa a transposta do termo.

IV.2 Condições de Contorno

IV.2.1 Condição de Fronteira na Parede

As condições de fronteira de velocidade, utilizadas no CFX-4, podem ser especificadas pelo o usuário:

$$A_i U_i + B_i \tau_i = C_i \quad \text{com } i = 1, 2, 3 \quad (26)$$

Onde $\tau_i = (\mu \frac{\partial U_i}{\partial y})_w$ é a tensão na parede. O padrão é $A_i = 1$, $B_i = 0$, $C_i = 0$, representando uma fronteira estática. Se $B_i = 0$ e $C_i \neq 0$ uma parede móvel é especificada. Se $A_i = 0$, então a tensão é especificada. Neste caso a tensão pode ser zero para solução das equações de Euler.

IV.2.2 Condição de Fluxo

A condição de fluxo é, por definição, uma fronteira onde o fluido pode entrar ou sair do domínio. Estas são divididas em:

- **Inlets:** todas as variáveis (u , v , w , p , T e escalares adicionais) são especificados;
- **Outlets:** o fluxo total mássico ou a fração total mássica na saída da fronteira é especificado. Este pode ser positivo ou negativo, podendo o fluxo entrar ou sair do domínio.

⁸ A força corpo pode ser avaliada de diversas formas, são elas: força de empuxo, força rotacional, força de resistência e força de campo magnético. Estas forças podem ser usadas em combinação a partir da subrotina (USRBF) que pode ser acoplada ao modelo pelo usuário.

IV.2.3 Condição Eletroquímica para Geração do Hidrogênio

A aplicação coerente de uma condição de contorno que represente a geração de hidrogênio a partir dos conceitos eletroquímicos tem grande importância no desenvolvimento deste trabalho, pois a partir desta é possível estudar o comportamento hidrodinâmico da cortina de gás na parede do eletrodo. No entanto, existe uma grande dificuldade na escolha desta condição, já que deve-se levar em consideração a ação eletroquímica. Com base na revisão bibliográfica, foi possível propor uma expressão matemática que represente a condição necessária para geração de hidrogênio na superfície de um cátodo, como descrito a seguir:

Vogt (1989b), partindo da equação da 1ª Lei de Fick e assumindo um perfil linear⁹ para a fração de hidrogênio na camada limite próximo ao cátodo chegou a seguinte expressão:

$$\frac{N_e^*}{A} = -D_{H_2} \left[1 - 1.5\varepsilon_e \left(1 - \frac{y}{\delta_b} \right) \right] \frac{dc}{dz} \quad (27)$$

Na interface eletrodo-líquido, ou seja, em $y=0$, tem-se:

$$\frac{N_e^*}{A} = -D_{H_2} (1 - 1.5\varepsilon_e) \frac{dc}{dz} \quad (28)$$

onde N_e^* representa o fluxo molar de gás dissolvido, A é a área do eletrodo, ε_e é a fração volumétrica de gás na interface eletrodo-líquido¹⁰, c é a concentração do gás dissolvido, z é a distância da superfície do eletrodo, δ_b é a espessura da camada limite de bolhas e D_{H_2} é o coeficiente de difusão¹¹.

Segundo Hayase et alli (2002), a velocidade de produção de hidrogênio no eletrodo, v_g , é calculado como sendo:

$$v_g = \frac{j}{2F_a} \hat{V}_{H_2} \frac{T_1}{T_2} \quad (29)$$

⁹ Pesquisas têm revelado (Vogt, 1989), que o perfil da fração volumétrica varia não linearmente com a distância do eletrodo.

¹⁰ $\varepsilon_e = \frac{(\pi/6)d^3}{\Delta z A / b}$, onde o termo inferior representa o volume médio contido em uma bolha.

¹¹ O coeficiente de difusão D_{H_2} do H_2 pode ser estimado a partir da relação de Nernst-Einstein (Hayase et alli, 2002):

$$D_{H_2} = \frac{RT}{6\pi\mu_{H_2}N_a}$$

onde j é a densidade de corrente, F_a representa a constante de Faraday, \hat{V}_{H_2} é o volume por mol de H_2 nas condições normais de temperatura e pressão ($2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$), T_1 é a temperatura em que o sistema opera e T_2 é a temperatura absoluta (273 K).

Desta forma, supondo que o fluxo molar de hidrogênio, N_{H_2} , produzido na superfície do eletrodo é:

$$N_{H_2} = \frac{v_g \cdot A_{esp.}}{\hat{V}_{H_2}} \quad (30)$$

onde $A_{esp.}$ representa a área específica do eletrodo, e substituindo a equação (30) na equação (28), chega-se a:

$$\frac{v_g \cdot A_{esp.}}{\hat{V}_{H_2}} = -A \cdot D_{H_2} (1 - 1.5\epsilon_e) \frac{dc}{dz} \quad (31)$$

Rearrajando a equação (31), tem-se:

$$\left. \frac{dc}{dz} \right|_{z=0} = \frac{v_g}{\hat{V}_{H_2} \cdot D_{H_2} (1.5\epsilon_e - 1)} \quad (32)$$

Substituindo a equação (29) na equação (32), foi possível obter uma equação representativa para condição de contorno de geração de hidrogênio na superfície do eletrodo.

$$\left. \frac{dc}{dz} \right|_{z=0} = \frac{j}{2F_a \cdot D_{H_2} (1.5\epsilon_e - 1)} \frac{T_1}{T_2} \quad (33)$$

IV.3 Discretização das Equações Utilizadas

Neste capítulo serão abordados alguns métodos de discretização utilizados no CFX-4, particularmente com respeito ao uso de coordenadas generalizadas e o tratamento do transporte convectivo e difusivo.

IV.3.1 Coordenadas Generalizadas

As Coordenadas Generalizadas são inclusas no CFX-4 permitindo o tratamento arbitrário de geometrias bi e tridimensionais. Isto foi alcançado devido ao emprego do algoritmo de Rhie e Chow (Rhie e Rhie e Chow, citados no AEA Technology, 2000).

O sistema de coordenadas generalizadas foi introduzido por Thompson et alii, citado por AEA Technology (2000), com o intuito de estender a capacidade do método das diferenças finitas para proceder com geometrias complexas. A idéia básica é usar a transformação das coordenadas curvilíneas para mapear o complexo domínio do fluido, em um espaço físico, para um simples domínio de fluxo no espaço computacional, como mostra a Figura IV-1.

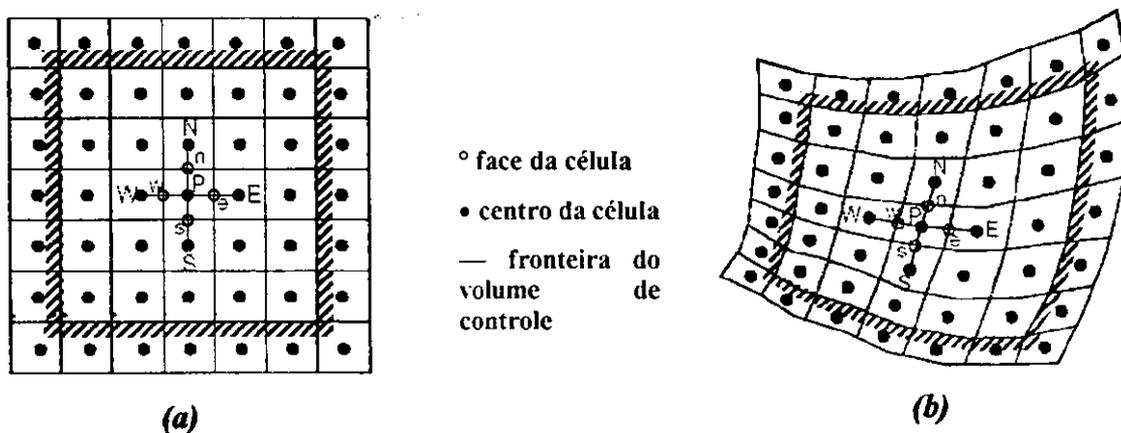


Figura IV-1 – Ilustração da estrutura de uma malha: a) espaço computacional; b) espaço físico. Fonte: AEA Technology (2000).

O sistema de coordenadas cartesianas, $(x^i) = (x, y, z)$, em um domínio físico é substituído pelo sistema de coordenadas curvilíneas, $(\xi^i) = (\xi, \eta, \zeta)$, de tal maneira que a fronteira do domínio do fluxo corresponde às superfícies $\xi^i = \text{constante}$. As equações são então discretizadas com as respectivas coordenadas para o espaço computacional. As condições de contorno podem ser implementadas naturalmente no domínio computacional

retangular, mesmo nas equações diferenciais parciais mais complicadas, devido à transformação das coordenadas não-lineares. Assume-se que o sistema de coordenadas no espaço computacional (ξ^i) é, em geral, um sistema não-ortogonal. Para maiores detalhes sobre a transformação das coordenadas cartesianas em coordenadas generalizadas, usados no CFX pode-se consultar o Manual do CFX-4 e para informações complementares ver (Thompson, 1985; Maliska, 1995; AEA Technology, 2000).

IV.3.2 Discretização da Malha Retangular

A base do código do software CFX-4 é o método conservativo dos volumes finitos, com todas as variáveis definidas no centro do volume de controle com o preenchimento do domínio físico. Cada equação é integrada sobre cada volume de controle para obter uma equação discreta na qual conecta-se as variáveis do centro do volume de controle com suas vizinhanças.

Todas as equações são resolvidas a partir da equação da continuidade, tendo a mesma forma geral:

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U\phi) - \nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi) = S \quad (34)$$

onde Γ é o efeito de difusividade para ϕ . Integrando sobre o volume de controle tem-se:

$$\int \frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} dV + \int \rho U\phi \cdot n dA - \int \Gamma \nabla \phi \cdot n dA = \int S dV \quad (35)$$

Todos os termos, em todas as equações, são discretizadas no espaço usando *diferenças centradas de segunda ordem* separando os termos de difusão e os coeficientes de convecção, obtidos a partir da interpolação de Rhie-Chow (AEA Technology, 2000).

IV.3.2.1 Termo Difusivo

Para ilustrar o termo difusivo, considere o volume de controle mostrado nas Figuras I-3 e I-5 (Capítulo I).

O termo difusivo na face w (oeste) do volume de controle é discretizado da seguinte forma:

$$\int \Gamma \nabla \phi \cdot n dA = \frac{\Gamma A_w}{h_w} (\phi_p - \phi_w) = D_w (\phi_p - \phi_w) \quad (36)$$

onde A_w é a área da face oeste (w), h_w é a distância entre o ponto na face oeste (W) e o ponto no centro do nó (P) e D_w é o coeficiente de difusividade da face oeste.

IV.3.2.2 Termo Convectivo

O tratamento dos termos convectivos determina a exatidão das soluções do modelo no CFX-4. Estes podem ser tratados utilizando diversos esquemas de interpolação: “Upwind differencing” (UDS), “Central differencing” (CDS) “Higher-order upwind differencing” (HUW), “Quadratic upwind differencing” (QUICK), “CCCT” modificação do QUICK, “CONDIF”, “MUSCL” modificação do HUW, “No convection” (NOCONV) e “No matrix” (NOMATX). Para maiores detalhes sobre estes métodos consultar o AEA Technology (2000) e/ou Fortuna (2000). O CFX-4 utiliza o “Hybrid differencing” (Diferenciação Híbrida) como esquema padrão podendo ser modificado por uma das opções de interpolação citadas anteriormente.

- **Diferenciação Híbrida (HDS):** Este esquema representa uma modificação do UDS em diferenças centradas, onde se ignora o termo difusivo e o número de Peclet de malha utilizado é maior do que 2. Neste caso, o coeficiente da matriz para face oeste é:

$$a_w = \text{MAX}\left(\frac{1}{2}C_w, D_w\right) + \frac{1}{2}C_w \quad (37)$$

Este esquema é melhor do que o UDS uma vez que em diferenças centradas de 2º ordem, e pode ser usado para correntes cruzadas e em regiões de baixo fluxo.

IV.3.2.3 Passo do tempo

O padrão do CFX-4 para passo de tempo é utilizado pela implementação do método “Backward Difference” (Diferenças Atrasadas), na qual, a equação é escrita na forma:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = F(\phi) \quad (38)$$

que na forma discretizada pode-se escrever:

$$\frac{\phi^n - \phi^{n-1}}{\Delta t} = F(\phi^n) \quad (39)$$

O CFX-4 utiliza outros métodos para o cálculo do passo de tempo, entre eles, tem-se: Tratamento de Cranck-Nicolson, Variáveis quase-estáticas, etc.

IV.3.2.4 Termo Fonte

Para cada equação, o termo Fonte é escrito do seguinte modo:

$$\int S dV = SU + SP\phi_p \quad (40)$$

onde S_p não é positivo e representa a contribuição do termo fonte para a diagonal da matriz e é dado por $SP = S_p \Delta V$, e SU contém o restante do termo fonte e é dado por $SU = S_U \Delta V$. O termo S_p aumenta a diagonal da matriz dando mais controle a diagonal e melhorando o comportamento da solução.

IV.3.2.5 Equação geral para resolução

Após o procedimento descrito nas seções anteriores, conclui-se que a equação discretizada pode ser solucionada a partir da matriz solução que tem a seguinte forma:

$$a_p \phi_p - \sum_{nb} a_{nb} \phi_{nb} = SU \quad (41)$$

onde o subscrito nb indica cada uma das seis vizinhanças do nó.

Devido aos cuidados tomados com os termos convectivos, a matriz coeficiente na diagonal da matriz é dada, independentemente no esquema diferenciado, como:

$$a_p = \sum_{nb} a_{nb} - SP + C_U - C_D + C_N - C_S + C_E - C_W + \frac{\rho V}{\Delta t} \quad (42)$$

No caso de estado estacionário, a soma dos coeficientes convectivos na expressão descreve a conservação da massa e a convergência da solução tende a zero.

IV.4 Solução do Algoritmo para Acoplamento Pressão-Velocidade

Em problemas incompressíveis e escoamentos onde a massa específica não é uma função forte da pressão, a solução segregada das equações de conservação da quantidade de movimento e da equação de conservação da massa, gera um problema de acoplamento pressão-velocidade. Escoamento de gases sem variação de pressão e de líquidos com ou sem variação da pressão se encaixam nesta classe de problemas (Maliska, 1995).

Segundo Maliska (1995), a solução correta para problemas de transporte de quantidade de movimento é obtido quando o campo de pressão introduzido nas equações de Navier-Stokes gera velocidades que satisfaçam a equação da continuidade. Geralmente, um valor para o campo de pressão é estimado a fim de se obter um valor intermediário para o campo de velocidade e assim solucionar a equação da continuidade. A equação para a correção da pressão, na qual é obtida a partir da equação da continuidade, é solucionada utilizando as velocidades intermediárias. Desta forma, a pressão e a velocidade são corrigidas a partir da correção da pressão e o procedimento é repetido até que a equação da continuidade seja satisfeita (Shu e Wee, 2002).

Atualmente, existem diferentes métodos para tratar este tipo de acoplamento. “O objetivo de todos eles é criar uma equação para a pressão que permita que o processo iterativo avance, observando a conservação da massa (Maliska, 1995).” Dentre estes métodos os mais conhecidos são: o Método SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations) desenvolvido por Patankar e Spalding (1972), o SIMPLER (SIMPLE Revisado) por Patankar (1980), o SIMPLEC (SIMPLE Modificado) por Van Doormaal (1984) e o PISO (Pressure-Implicit with Splitting of Operators) desenvolvido por Issa (1986). Estes possuem um comportamento estimativo e corretivo, e são essencialmente iterativos (com exceção do PISO que é um método não iterativo e dependente do tempo, quando em estado transiente).

IV.4.1 Algoritmo PISO

O algoritmo PISO foi introduzido por Issa em 1986 e é descrito, neste trabalho, para malhas arranjadas segundo Versteeg e Malalasekera (1995). Este método de acoplamento pressão-velocidade (PISO) tem como princípio fundamental o algoritmo SIMPLE, e é baseado no alto grau de aproximação entre as correções para pressão e velocidade. O método PISO foi desenvolvido inicialmente para cálculos não iterativos de fluxos compressíveis em estado transiente, no entanto, suas equações foram adaptadas para soluções iterativas em problemas de estado permanente (Versteeg e Malalasekera, 1995).

Uma das limitações dos algoritmos SIMPLE e SIMPLER é que novas velocidades e fluxos correspondentes não satisfazem o balanço de momento após a equação de correção da pressão ser solucionada. Como resultado, os cálculos têm que ser repetidos até que o balanço seja satisfeito. Para melhorar a eficiência destes cálculos, o algoritmo PISO executa um passo preditivo e dois passos corretivos e pode ser tido como uma expansão do método SIMPLE com um passo corretor.

Passo Preditivo

Neste passo, a discretização das equações de momento são solucionadas com uma estimativa ou campo de pressão intermediário p^* para fornecer as componentes de velocidade u^* e v^* usando a mesma metodologia empregada no algoritmo SIMPLE.

1º Passo: Corretivo

“Os campos u^* e v^* só irão satisfazer equação da continuidade se o campo da pressão estiver correto. O primeiro passo corretivo do SIMPLE é introduzido para fornecer o campo de velocidade (u^{**} , v^{**}) na qual satisfaz a discretização da equação da continuidade. As equações resultantes são as mesmas que as das equações de correção da velocidade do SIMPLE mas, já que existe um passo corretivo adicional no algoritmo PISO, utilizou-se a seguinte notação” (Versteeg e Malalasekera, 1995):

$$p^{**} = p^* + p' \quad (43)$$

$$u^{**} = u^* + u' \quad (44)$$

$$v^{**} = v^* + v' \quad (45)$$

As equações (43-45) permitem definir as seguintes velocidades corrigidas u^{**} e v^{**} :

$$u_{i,j}^{**} = u_{i,j}^* + d_{i,j} (p'_{i-1,j} - p'_{i,j}) \quad (46)$$

$$v_{i,j}^{**} = v_{i,j}^* + d_{i,j} (p'_{i,j-1} - p'_{i,j}) \quad (47)$$

onde o termo d da equação de correção da pressão é dado por:

$$d_{i,j} = \frac{A_{i,j}}{a_{i,j}} \quad e \quad d_{i,j} = \frac{A_{i,j}}{a_{i,j}}$$

Como no algoritmo SIMPLE, as equações (46-47) são substituídas dentro da equação da continuidade para produzir a equação de correção da pressão com seus coeficientes e termos fontes.

$$a_{i,j} p'_{i,j} = a_{i+1,j} p'_{i+1,j} + a_{i-1,j} p'_{i-1,j} + a_{i,j+1} p'_{i,j+1} + a_{i,j-1} p'_{i,j-1} + b'_{i,j} \quad (48)$$

onde $a_{i,j} = a_{i+1,j} + a_{i-1,j} + a_{i,j+1} + a_{i,j-1}$ e os coeficientes são:

Tabela IV-1 - Extraída de Versteeg e Malalasekera, 1995.

Coeficientes da matriz				Termo fonte
$a_{i+1,j}$	$a_{i-1,j}$	$a_{i,j+1}$	$a_{i,j-1}$	$b'_{i,j}$
$(\rho dA)_{i+1,j}$	$(\rho dA)_{i-1,j}$	$(\rho dA)_{i,j+1}$	$(\rho dA)_{i,j}$	$(\rho u^* A)_{i,j} - (\rho u^* A)_{i+1,j} + (\rho v^* A)_{i,j} - (\rho v^* A)_{i,j+1}$

No método PISO a equação de correção da pressão (48) é chamada de primeira equação corretiva da pressão e é solucionada para dar o primeiro campo da pressão p' . Uma vez que as correções da pressão são conhecidas, as componentes da velocidade u^{**} e v^{**} podem ser obtidas por meio das equações (46-47) (Versteeg e Malalasekera, 1995).

2º Passo: Corretivo

Para otimizar o SIMPLE o método PISO executa um segundo passo corretor. As equações de momento para u^{**} e v^{**} discretizadas são:

$$a_{i,j} u_{i,j}^{**} = \sum a_{nb} u_{nb}^* + A_{i,j} (p_{i-1,j}^{**} - p_{i,j}^{**}) + b_{i,j} \quad (49)$$

$$a_{i,j} v_{i,j}^{**} = \sum a_{nb} v_{nb}^* + A_{i,j} (p_{i,j-1}^{**} - p_{i,j}^{**}) + b_{i,j} \quad (50)$$

Resolvendo as equações de momento é possível obter uma dupla correção do campo de velocidade (u^{***} , v^{***}):

$$a_{i,j} u_{i,j}^{***} = \sum a_{nb} u_{nb}^{**} + A_{i,j} (p_{i-1,j}^{***} - p_{i,j}^{***}) + b_{i,j} \quad (51)$$

$$a_{i,j} v_{i,j}^{***} = \sum a_{nb} v_{nb}^{**} + A_{i,j} (p_{i,j-1}^{***} - p_{i,j}^{***}) + b_{i,j} \quad (52)$$

Observa-se que os termos cumulativos são avaliados usando as velocidades u^{**} e v^{**} calculadas no passo corretivo anterior.

Subtraindo a equação (49) da (50) e (51) da (52) tem-se:

$$u_{i,j}^{***} = u_{i,j}^{**} + \frac{\sum a_{nb}(u_{nb}^{**} - u_{nb}^*)}{a_{i,j}} + d_{i,j}(p_{i-1,j}^* - p_{i,j}^*) \tag{53}$$

$$v_{i,j}^{***} = v_{i,j}^{**} + \frac{\sum a_{nb}(v_{nb}^{**} - v_{nb}^*)}{a_{i,j}} + d_{i,j}(p_{i,j-1}^* - p_{i,j}^*) \tag{54}$$

onde p^* é a segunda correção da pressão desde que p^{**} possa ser obtido por:

$$p^{***} = p^{**} + p^* \tag{55}$$

Ao substituir as equações (53-54) na equação de conservação de massa obtêm-se a segunda equação de correção da pressão:

$$a_{i,j} p_{i,j}^{**} = a_{i+1,j} p_{i+1,j}^{**} + a_{i-1,j} p_{i-1,j}^{**} + a_{i,j+1} p_{i,j+1}^{**} + a_{i,j-1} p_{i,j-1}^{**} + b_{i,j}^* \tag{56}$$

onde $a_{i,j} = a_{i+1,j} + a_{i-1,j} + a_{i,j+1} + a_{i,j-1}$ e os coeficientes são:

Tabela IV-2 - Extraída de Versteeg e Malalasekera, 1995.

Coeficientes da matriz				Termo fonte
$a_{i+1,j}$	$a_{i-1,j}$	$a_{i,j+1}$	$a_{i,j-1}$	$b_{i,j}^*$
$(\rho dA)_{i+1,j}$	$(\rho dA)_{i,j}$	$(\rho dA)_{i,j+1}$	$(\rho dA)_{i,j}$	$\left(\frac{\rho A}{a}\right)_{i,j} \sum a_{nb}(u_{nb}^{**} - u_{nb}^*)$ $- \left(\frac{\rho A}{a}\right)_{i+1,j} \sum a_{nb}(u_{nb}^{**} - u_{nb}^*)$ $+ \left(\frac{\rho A}{a}\right)_{i,j} \sum a_{nb}(v_{nb}^{**} - v_{nb}^*)$ $- \left(\frac{\rho A}{a}\right)_{i,j+1} \sum a_{nb}(v_{nb}^{**} - v_{nb}^*)$

Na derivação da equação (56) o termo fonte

$$[(\rho Au^{**})_{i,j} - (\rho Au^{**})_{i+1,j} + (\rho Av^{**})_{i,j} - (\rho Av^{**})_{i,j+1}]$$

é zero desde que as componentes da velocidade (u^{**} , v^{**}) satisfaçam a equação da continuidade.

A partir da solução da equação (56) obtêm-se o segundo campo de pressão corrigido p^* e a dupla correção da pressão é obtida a partir de:

$$p^{***} = p^{**} + p^* = p^* + p' + p'' \tag{57}$$

Desta forma, o campo de velocidade é obtido a partir das equações (53-54).

Nos cálculos não iterativos onde o fluxo é transiente, o campo de pressão p^{***} e os campos de velocidades u^{***} e v^{***} são considerados para obter os valores corretos de u , v e p . O diagrama (Figura 3) ilustra a seqüência de operações utilizadas pelo método PISO para cálculos iterativos no sistema estacionário. As equações descritas acima foram adaptadas para o estado permanente, bidimensional, a partir do algoritmo original desenvolvido para cálculos não iterativos em tempos dependentes (Versteeg e Malalasekera, 1995). O algoritmo transiente pode, igualmente, ser aplicado para análise em estado estacionário com uma estimativa para as condições iniciais e solucionado como um problema transiente para um longo período de tempo até que o estado permanente seja alcançado.

Segundo Versteeg e Malalasekera (1995), para solucionar a dupla equação de correção de pressão, o método PISO exige memória física adicional para o cálculo do termo fonte da segunda equação corretiva. Neste caso, a sob-relaxação é requerida para estabilizar o processo do cálculo. Embora este método implique em um considerável aumento no esforço computacional, uma vez que o PISO tem uma melhor aproximação resultando, geralmente, numa redução do número global de iterações para atingir a convergência, este tem se mostrado mais eficiente e rápido (Dahlström, 2000; CFX-4, 2002).

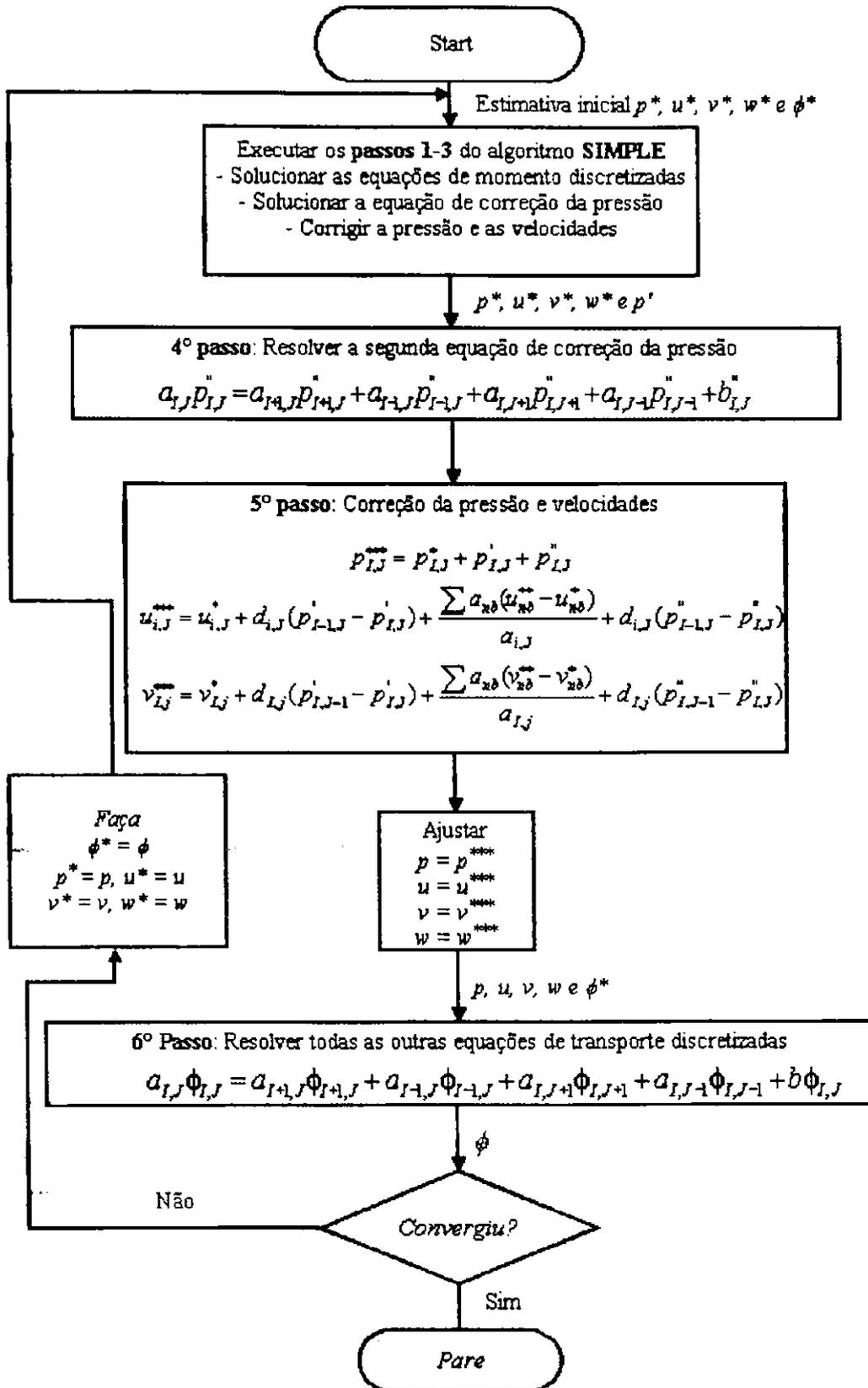


Figura IV-2 - Algoritmo PISO*. Fonte: Versteeg e Malalasekera (1995).

* designa valores estimados ou valores que não são finais
 ' designa correções

IV.5 Modelo Multifásico

Um sistema é tido como multifásico quando mais de um fluido estão presentes no escoamento, cada um dominando seu próprio campo de fluxo, como mostra a Figura IV-3. Numa célula eletrolítica tem-se em geral a presença de duas fases distintas, gás na forma de hidrogênio representando a fase *dispersa* e líquido representando a fase *contínua*, como pode ser verificado na Figura III-1. Desta forma, o aplicativo CFX-4 disponibiliza a utilização do modelo multifásico a partir de dois modelos distintos: o modelo *multi-fluido* e o modelo *homogêneo*.

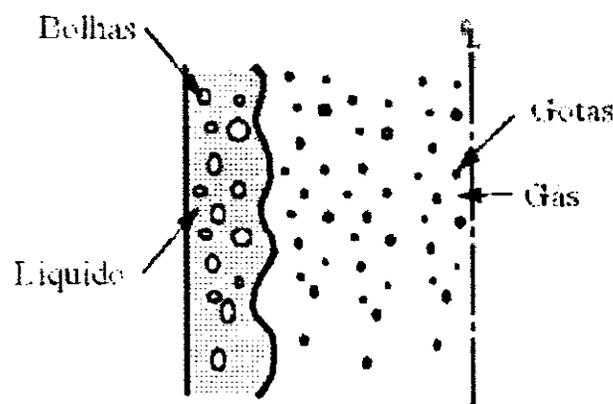


Figura IV-3 - Ilustração de um escoamento multifásico. Fonte: Paladino, 2001.

O modelo homogêneo pode ser aplicado para escoamentos dispersos uma vez que pressupõe que ambas as fases se movimentam com a mesma velocidade e o equacionamento é semelhante ao caso monofásico com pseudo-propriedades calculadas a partir de médias ponderadas pelas frações volumétricas das diferentes fases. Este modelo é válido em casos onde as velocidades das diferentes fases se equalizam em distâncias suficientemente pequenas. Isto acontece quando em escoamentos dispersos a força de arraste, exercida pela fase contínua sobre a dispersa, é ampla e não existe a força gravitacional (Paladino, 2001).

Já o modelo multi-fluido, que é o foco da parte teórica deste trabalho, pode ser aplicado a qualquer regime, desde que sejam utilizadas leis constitutivas adequadas para os termos de inter-fase. Isto, por que, este modelo considera cada fase como sendo um meio contínuo ocupando todo o domínio de cálculo, onde a quantidade presente de cada fase em cada ponto do domínio é dada pela fração volumétrica. O multi-fluido considera um sistema de equações de conservação para cada fase podendo calcular um campo de solução para cada uma destas fases separadamente (Paladino, 2001).

IV.5.1 Modelo Multi-Fluido

Os modelos de fluxos multifásicos são convencionalmente representados usando uma aproximação multi-fluido, onde cada fase é representada como um fluido separado, cada qual com seu próprio campo de velocidade e campo de pressão comum (Gobby et alli, 2002).

No modelo multi-fluido as quantidades transportadas (momento linear, calor e massa) interagem via transferência inter-fase, ou seja, duas fases podem ter campos de velocidade e temperatura separados, mas existirá uma tendência para que estas se igualem devido ao arraste de inter-fase e aos termos de transferência de calor. No CFX-4, o modelo multi-fluido é solucionado usando o algoritmo IPSA (Inter-Phase Slip Algorithm) desenvolvido por Spalding, citado no AEA Technology (2000), para calcular as frações volumétricas e as pressões. As equações acopladas são resolvidas de maneira segregada, com a opção de acelerar a convergência a partir da escolha do PEA (Partial Elimination Algorithm) de Spalding, ou a partir do método SINCE (Simultaneous Solution of Non-linearly Coupled Equations) desenvolvido por Lo (AEA Technology, 2000).

Alternativamente, o algoritmo modificado chamado IPSA-C pode ser utilizado para tratar a velocidade inter-fase acoplada de uma maneira mais consistente no procedimento de correção da pressão-velocidade. Este algoritmo mostra-se mais dispendioso por iterações quando comparado ao IPSA, especialmente se um grande número de fases estão envolvidas. No entanto, este apresenta melhores características de convergência para fluxos de arraste dominante, tais como pequenos diâmetros de partículas, ou bolhas em líquidos como é o caso do problema de desprendimento de hidrogênio em meio a uma solução eletroquímica, estudado no presente trabalho.

Segundo Gobby et alli (2002), o modelo de multi-fluido pode estenderse através da inclusão da predição da distribuição do tamanho das bolhas, a partir da utilização do modelo do balanço populacional, tal como o modelo MUSIG ("Multiple-Size-Group") implementado no software CFX-4, que será mais bem discutido posteriormente. De acordo com este autor, esta aproximação tem conduzido a um número de sucessos na indústria como um todo, embora os fatores limitantes para estes modelos sejam a exigência computacional, e a convergência, especialmente para malhas finas, usando soluções segregadas.

Com base no exposto anteriormente utilizou-se o *modelo Multi-Fluido* para descrever o escoamento multifásico, por meio do algoritmo IPSA para resolver as

equações de fração volumétrica, com a opção de acelerar a convergência a partir do método SINCE (default do CFX), levando em consideração o algoritmo IPSA-C para solucionar as equações de movimento, a fim de obter-se resultados mais consistentes.

IV.5.2 Forças Inter-Fase

Para solucionar o modelo “Multi-Fluid” se faz necessário a utilização das equações constitutivas para as forças de inter-fase. Na literatura, as forças de inter-fase são geralmente divididas em: forças de arraste e forças de não-arraste. Segundo Paladino (2001), esta distinção é feita a partir do fato de que quando um corpo é submerso numa corrente fluída, as forças de não-arraste (massa virtual, sustentação, lubrificação da parede, dispersão turbulenta) aparecem mesmo quando a fase continua é considerada inviscida. As três primeiras aparecem quando um corpo sólido é submerso numa corrente fluída viscosa, independentemente do regime de escoamento ser laminar ou turbulento, enquanto a força de dispersão turbulenta, indica a dispersão da fase gasosa (bolhas) devido à turbulência da fase continua. Para o estudo do desprendimento das bolhas de hidrogênio do presente trabalho foram introduzidas ao modelo apenas as forças de arraste, sendo “desprezadas” a massa virtual, a lubrificação da parede, a força de sustentação e a dispersão turbulenta.

IV.5.3 Forças de Arraste

A influência da força de arraste na estrutura do escoamento depende do tipo de problema que se pretende estudar. A forma padrão de expressar a força de arraste sobre um corpo num determinado escoamento é através do coeficiente de arraste,

$$C_D = \frac{D_A}{\frac{1}{2} \rho \bar{U}^2 A_P} \quad (58)$$

onde ρ é a densidade do fluido, \bar{U} é a velocidade média, D_A é a grandeza da força de arraste e A_P é a área projetada do corpo na direção do fluxo.

A força de arraste sobre um corpo resulta de dois mecanismos: a força devido ao cisalhamento superficial e aquela exercida pela distribuição de pressão ao redor do corpo, chamado de arraste de forma. Paladino (2001), afirma que para baixos números de

Reynolds o arraste da bolha é principalmente devido ao atrito superficial. Quando o número de Re aumenta, o arraste de forma vai tendo maior influência, até que para altos valores de Re o arraste é dominado por este fenômeno. Assim, três regimes amplamente conhecidos na literatura são descritos pelo CFX-4, a fim de obter-se uma solução de acordo com o escoamento.

1 – **Regime de Stokes** ($0 \leq Re \leq 0.2$): Neste regime, o coeficiente de arraste é dado pela Lei de Stokes,

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad (59)$$

2 – **Região Viscosa** ($0 \leq Re \leq 500-1000$): Nesta faixa, tanto o atrito superficial como o arraste de forma são importantes. Segundo Paladino (2001), diversas correlações empíricas são avaliadas, sendo uma das mais utilizadas a desenvolvida por Ishii e Zuber (1979), escrita como:

$$C_D = \frac{24}{Re}(1 + 0.1Re^{0.75}) \quad (60)$$

2 – **Região Inercial ou Turbulenta** ($500-1000 \leq Re \leq 2 \times 10^5$): Nesta região o arraste de forma domina o coeficiente e C_D se torna praticamente independente do número de Reynolds assumindo, para partículas esféricas sólidas, um valor aproximado de:

$$C_D = 0.44 \quad (61)$$

O CFX-4 disponibiliza outros modelos existentes para cálculo do coeficiente de arraste, que levam em consideração a forma distorcida das bolhas, gotas e/ou partículas (AEA Technology, 2000).

IV.5.4 Cálculo do Número de Reynolds

Reynolds, em sua clássica experiência, descobriu que a existência de dois tipos de escoamento depende não apenas da velocidade mas também do parâmetro $\bar{U}D_T/\nu$, onde \bar{U} representa a velocidade média em um tubo, D_T o diâmetro do tubo e é ν a viscosidade cinemática do fluido. Este parâmetro adimensional, cujo nome representa uma homenagem a Reynolds, se tornou um parâmetro primordial para o estudo fluidodinâmico (Sissom e Pitts, 1979). De maneira geral o número de Reynolds é dado por:

$$\text{Re} \equiv \frac{\bar{U}L}{\nu} = \rho \frac{\bar{U}L}{\mu} \quad (62)$$

onde L é o comprimento característico.

O número de Reynolds foi calculado levando-se em consideração a seção reta e horizontal a superfície do eletrodo do compartimento catódico (Figura V-1), assim:

$$\text{Re} = \frac{U\rho}{\mu} * \frac{4.L.W}{2W + 2L} = \frac{2ULW\rho}{\mu(W + L)}$$

Sabendo que:

$$U = \frac{Q}{S} = \frac{Q}{WL}$$

Tem-se:

$$\text{Re} = \frac{2Q\rho}{\mu(W + L)} \quad (63)$$

IV.6 Teoria e Modelagem da Distribuição do Tamanho das Bolhas Utilizando o Modelo MUSIG

O uso da fluidodinâmica computacional (CFD) mostra-se capaz de aperfeiçoar os conhecimentos, proporcionando uma descrição completa da hidrodinâmica local quando um modelo adequado é utilizado. Entretanto, na modelagem, as complexas interações entre as fases gás e líquido, causam inúmeros problemas para serem solucionados. Numerosos estudos têm mostrado a existência de fortes interações entre as condições operacionais, as propriedades químicas da fase líquida, a borrifação do gás, as propriedades da bolha (tamanho e forma) e a hidrodinâmica (Olmos et alli, 2001).

Na maioria dos cálculos da fluidodinâmica computacional, onde existe a presença de fluxos multifásicos, assumi-se que as partículas dispersas têm o mesmo tamanho e forma, esta hipótese é chamada de *suposição monodispersa*. Na realidade as partículas existem em várias formas e tamanhos. Segundo Lo (2000), particularmente, em fluxos gás-líquido é quase impossível controlar o tamanho e a forma das bolhas quando ocorre a coalescência e o rompimento (“break-up”).

O balanço populacional é um método que vem sendo aplicado com bons resultados para análise da distribuição do tamanho para a fase dispersa. Modelos de rompimento e coalescência são utilizados dentro da estrutura do balanço populacional. No CFX-4, utiliza-se a combinação do método de balanço populacional com CFD a partir do modelo MUSIG (“Mutiple-Size-Group”) desenvolvido por Lo, citado em AEA Technology (2000). Este modelo foi criado para representar fluxos multifásicos dispersos em que a fase dispersa tem uma grande variação no tamanho. O MUSIG proporciona uma estrutura na qual o método do balanço populacional, em conjunto, com os modelos do rompimento e da coalescência podem ser incorporados aos cálculos tridimensionais do CFD.

Geralmente, as partículas da fase dispersa podem ser divididas em vários tamanhos (grupos) e cada um destes grupos pode ser tratado como uma fase separada nos cálculos do fluxo multifásico. Portanto, o modelo de fluxo multifásico tem $N+1$ conjunto de equações acopladas (continuidade e momento linear) para serem solucionadas, onde N é o número de grupos por tamanho. Devido ao grande número de equações envolvidas, o número de grupos por tamanho que podem ser utilizados nos cálculos práticos é limitado, geralmente duas ou três fases dispersas. Como um resultado, a distribuição do tamanho das partículas é inadequadamente representado.

No entanto, o modelo MUSIG assume que todas as partículas têm a mesma velocidade, sendo desta forma, necessário apenas um conjunto de equações do momento linear para todas estas. Essencialmente, reduz-se a aproximação multifase descrita anteriormente para uma aproximação de dois fluidos com um campo de velocidade para a fase contínua e outro para a fase dispersa. Entretanto, as equações da continuidade do grupo de partículas são conservadas e solucionadas para representar a distribuição dos tamanhos. Com esta aproximação é possível considerar um grande número de grupos (10 a 20) por tamanho das partículas, a fim de obter uma melhor representação da distribuição dos tamanhos (Lo, 2000; AEA Technology, 2000).

A equação da continuidade para a fase dispersa é escrita, considerando as mudanças no tamanho da partícula:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\alpha) + \nabla \cdot (\rho u\alpha) + \frac{\partial}{\partial r}(\rho \dot{r}\alpha) = 0 \quad (64)$$

onde t é o tempo, ρ é a densidade, α é a fração volumétrica, u é a velocidade, r é o raio da partícula e \dot{r} é a taxa de mudança do diâmetro da partícula. O primeiro termo desta equação representa a mudança de concentração da partícula com o tempo, o segundo termo a convecção no espaço físico e o terceiro termo a mudança no tamanho. Esta equação é discretizada, em relação ao tamanho, a fim de obter uma equação da continuidade para o tamanho do grupo- i .

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\alpha)_i + \nabla \cdot (\rho u\alpha)_i = S_i \quad (65)$$

O termo S_i é a taxa de transferência de massa dentro ou fora do tamanho do grupo devido ao rompimento, a coalescência, a expansão, ao crescimento, etc.

Claramente, a soma de todas as frações volumétricas das partículas é igual à fração volumétrica da fase dispersa:

$$\sum_i \alpha_i = \alpha \quad (66)$$

Pode-se reescrever a fração volumétrica individual para o tamanho-grupo em termos de fração total como:

$$f_i\alpha = \alpha \quad (67)$$

e reescrever a equação (65) como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\alpha f_i) + \nabla \cdot (\rho u\alpha f_i) = S_i \quad (68)$$

onde f_i , é a fração da fase dispersa no grupo- i . Esta equação tem a forma da equação de transporte para uma variável escalar, f_i , da fase dispersa. A distribuição de tamanho da fase dispersa é, entretanto, definida pela variável f_i . Logo, o diâmetro de Sauter¹² é deduzido da seguinte forma:

$$d_s = \frac{1}{\sum_i \frac{f_i}{d_i}} \quad (69)$$

e a área interfacial como:

$$A_i = \frac{6\alpha}{d_s} \quad (70)$$

Para a fase dispersa na qual o modelo MUSIG é aplicado, o diâmetro de Sauter é usado para calcular as forças de arraste e outras forças que agem entre as duas fases, proporcionando uma resposta para o fluxo a partir dos cálculos da distribuição do tamanho.

IV.6.1 Balanço Populacional

O balanço populacional é um método geralmente aplicado nos cálculos da distribuição do tamanho e soma os efeitos de rompimento e coalescência nos fluxos onde existe a presença de bolhas. Uma forma geral da equação do balanço populacional é:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_i + \nabla \cdot (u n_i) = B_B - D_B + B_C - D_C \quad (71)$$

onde n_i é o número de grupos- i de bolhas por unidade de volume, B_B e B_C são as taxas de nascimento devido ao rompimento e coalescência respectivamente, e D_B e D_C correspondem a taxa de desaparecimento. A densidade do número de bolha, n_i , é relacionada a fração volumétrica de gás por:

$$f_i \alpha = n_i v_i \quad (72)$$

onde v_i é o volume das bolhas. Desta forma a equação (71) pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha f_i) + \nabla \cdot (u \alpha f_i) = S_i \quad (73)$$

¹² Diâmetro de Sauter ou diâmetro médio superficial, corresponde ao diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial média das partículas constituintes do sistema. Este parâmetro é, usualmente, utilizado em estudos relacionados aos fenômenos interfaciais (Ramalho e Oliveira, 1999).

onde S'_i é o termo fonte devido a coalescência e o rompimento da bolha. A equação (73) é idêntica a equação (68), anteriormente descrita, quando multiplicada pela densidade da fase. Desta forma, se estabelece uma ligação entre o balanço populacional e as equações de movimento via o modelo MUSIG. Para completar o modelo se faz necessário definir os termos fonte devido a coalescência e ao rompimento (Lo, 2000; AEA Technology, 2000). O CFX-4 implementa o modelo de rompimento desenvolvido por Luo e Svendsen e o modelo de coalescência de Prince e Blanch, citados no AEA Technology (2000) que são descritos a seguir.

IV.6.2 Modelo de Rompimento (BREAK-UP)

O rompimento (*break-up*) das bolhas em um fluxo turbulento é causado pelos turbilhões na superfície da bolha e se a energia turbilhonar é suficientemente alta para superar a energia da superfície possibilitará a deformação da superfície, podendo ocorrer a formação de 2 ou mais bolhas filhas. Para ocorrer o rompimento da bolha, os tamanhos dos turbilhões devem ser menor ou igual ao tamanho das bolhas, desde que turbilhões extensos existam apenas para o transporte de bolhas (Venneker, 2002).

Luo e Svendsen, citados no AEA Technology (2000) desenvolveram um modelo teórico para o rompimento de gotas e bolhas em dispersões turbulentas. O modelo se baseia na teoria de turbulência isotrópica e a taxa de rompimento das bolhas de volume v_j das bolhas de volume v_i é expressa como:

$$g(v_j : v_i) = f_B 0.923(1 - \alpha) \left(\frac{\varepsilon}{d_j^2} \right)^{\frac{1}{3}} \int_{\xi_{\min}}^1 \frac{(1 + \xi)^2}{\xi^{\frac{11}{3}}} e^{-\chi_c} d\xi \quad (74)$$

onde ε é a taxa de dissipação de energia turbulenta, d é o diâmetro da bolha, ξ é o tamanho adimensional de turbilhões na sub-faixa inercial da turbulência isotrópica e χ_c é a energia crítica adimensional do rompimento. O coeficiente f_B , conhecido como coeficiente de rompimento, é adicionado para calibrar o modelo (AEA Technology, 2000).

A taxa de nascimento das bolhas do grupo- i devido ao rompimento de bolhas grandes é dada pela seguinte expressão:

$$B_B = \sum_{j=i+1}^N g(v_j : v_i) n_j \quad (75)$$

onde N é o número total de grupos.

A taxa de desaparecimento das bolhas do grupo-i devido ao rompimento de pequenas bolhas é dada pela equação:

$$D_B = g_i n_i \quad (76)$$

IV.6.3 Modelo de Coalescência

Segundo Venneker et alli (2002), o processo pelo qual duas (ou mais) bolhas coalescem, consiste de três passos sucessivos que são esboçados na Figura IV-4. Primeiro, as bolhas colidem, buscando uma pequena quantidade de líquido entre elas. O segundo passo envolve a drenagem do líquido no espaço do filme entre as superfícies das bolhas adjacentes, até que o filme líquido que separa as bolhas alcance uma espessura crítica, enquanto que no terceiro e último passo ocorre o rompimento do filme conduzindo a junção (coalescência) das bolhas. Pode-se assumir que a colisão das bolhas ocorre apenas devido ao transporte turbulento. Alternativamente, pode-se incluir outros mecanismos de colisão tais como empuxo-dirigido, que é, a colisão devido à diferença na velocidade de ascensão das bolhas de diferentes tamanhos, e a colisão devido ao cisalhamento laminar.

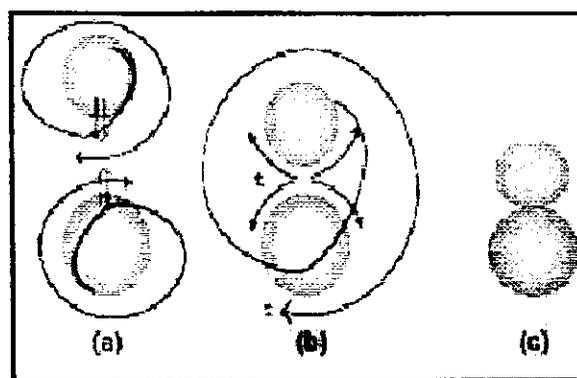


Figura IV-4 – Passos para a coalescência: a) aproximação das bolhas; b) diminuição do filme líquido; c) quebra do filme.

O processo de coalescência é modelado a partir da taxa de colisão entre duas bolhas e da eficiência relativa da colisão levando em consideração o tempo requerido para a coalescência (t_{ij}) e o tempo de contato entre duas bolhas (τ_{ij}). Prince e Blanch, citados em

AEA Technology (2000) consideraram as colisões como resultado de três diferentes mecanismos: a turbulência (θ_{ij}^T), o empuxo (θ_{ij}^B) e o cisalhamento laminar (θ_{ij}^{LS}).

A taxa de coalescência total é:

$$Q_{ij} = (\theta_{ij}^T + \theta_{ij}^B + \theta_{ij}^{LS})\eta_{ij} \quad (77)$$

onde η_{ij} representa a taxa de eficiência da colisão, dada por:

$$\eta_{ij} = e^{(-t_{ij}/\tau_{ij})} \quad (78)$$

o tempo requerido para a coalescência é:

$$t_{ij} = \left(\frac{r_{ij}^3 \rho_l}{16\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \ln \frac{h_0}{h_f} \quad (79)$$

onde ρ_l é a densidade da fase líquida, σ é a tensão superficial, h_0 é a espessura inicial do filme e h_f é a espessura crítica do filme onde ocorre a ruptura.

O tempo de contato de bolhas é dado por:

$$\tau_{ij} = \frac{r_{ij}^{\frac{2}{3}}}{\epsilon^{\frac{1}{3}}} \quad (80)$$

onde r_{ij} é o raio equivalente da bolha dado por:

$$r_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right)^{-1} \quad (81)$$

onde os índices i e j representam o grupo- i e o grupo- j respectivamente.

No modelo descrito e utilizado nas equações do CFX-4, apenas as colisões devido à turbulência são incluídas. Conseqüentemente, tem-se:

$$Q_{ij} = f_c \theta_{ij}^T e^{(-t_{ij}/\tau_{ij})} \quad (82)$$

onde f_c é o coeficiente de coalescência, adicionado para calibrar o modelo.

A taxa de colisão turbulenta é dada por:

$$\theta_{ij}^T = S_{ij} [u_i^2 + u_j^2]^{\frac{1}{2}} \quad (83)$$

onde u_i e u_j representam a velocidade turbulenta no grupo- i e - j , e S_{ij} é a área de colisão da seção transversal da partícula definida por:

$$S_{ij} = \frac{\pi}{4} [d_i + d_j]^2 \quad (84)$$

A velocidade turbulenta é dada por:

$$u_{ti} = 1.4\epsilon^{\frac{1}{3}}d_i^{\frac{1}{3}} \quad (85)$$

A taxa de nascimento das bolhas do grupo-i devido a coalescência das bolhas do grupo-j e grupo-k é:

$$B_C = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^i \sum_{k=1}^i Q_{jk} n_j n_k \quad (86)$$

A taxa de desaparecimento das bolhas do grupo-i devido a coalescência com outras bolhas é:

$$D_C = n_i \sum_{j=1}^N Q_{jk} n_j \quad (87)$$

onde N é o número total de grupos, para maiores detalhes sobre o modelo consultar AEA Technology (2000).

O modelo MUSIG é complexo e o tempo computacional pode ser significativo. Além disso, é aconselhável executar várias iterações após a chamada da rotina MUSIG para permitir a mudança feita pelo MUSIG para propagar completamente o domínio da solução e estabelecer-se corretamente.

O modelo MUSIG foi desenvolvido para resolver as equações que envolvem os modelos de coalescência, rompimento e balanço populacional, a partir de uma solução algorítmica para fluxo multifásico. Os fluxos de gás e líquido são representado a partir da utilização do modelo de dois fluidos (two-fluid) Euler-Euler, e as equações de conservação de massa e momento linear, das duas fases, são solucionadas a partir do Algoritmo de Deslizamento na Interfase (IPSA-InterPhase Slip Algorithm) desenvolvido por Spalding, citado por Lo (2000). Dentro do laço dos cálculos do IPSA as equações de transporte adicionais são resolvidas para a variável escalar f_i como dado na equação (72). A partir da solução de f_i , é definida a distribuição do tamanho da fase dispersa e o diâmetro de Sauter é calculado. O modelo MUSIG calcula e armazena o diâmetro de Sauter e a área interfacial. Estas variáveis podem ser plotadas no modo usual, fornecendo um bom resumo da distribuição do tamanho da fase dispersa.

No presente trabalho, optou-se pelo modelo MUSIG levando em consideração apenas o modelo do balanço populacional em conjunto com o modelo de coalescência, em virtude das limitações do equipamento.

Simbologia

A :	Área do eletrodo, m^2
A_{esp} :	Área específica, m^2
a_i :	Coefficientes da matriz
A_i, B_i, C_i :	Constantes utilizadas na aplicação da condição de contorno "WALL"
A_i :	Área interfacial, m^2
A_{ij} :	É a área da face da célula.
A_P :	É a área projetada de um corpo na direção do fluxo, m^2
b :	Número de bolhas livres
B :	Força corpo (de empuxo, rotacional, de resistência, entre outras)
B_B :	Taxa de nascimento devido ao rompimento
B_C :	Taxa de nascimento devido a coalescência
b_{ij} :	Termo fonte de movimento, dado por: $S\Delta V$.
c :	Concentração molar de gás dissolvido, mol/m^3
C :	Coefficiente convectivo,
C_D :	Coefficiente de arraste, adimensional
d :	Diâmetro da bolha, m
D :	Coefficiente de difusividade, m^2/s
D_A :	Grandeza da força de arraste
D_B :	Taxa de desaparecimento devido ao rompimento
D_C :	Taxa de desaparecimento devido a coalescência
D_{H_2} :	Coefficiente de difusão do hidrogênio, m^2/s
d_s :	Diâmetro de Sauter, m
D_T :	Diâmetro do tubo, m
F :	Função da propriedade transportada
F_a :	Constante de Faraday, $96487 A.s.mol^{-1}$
f_B :	Coefficiente de rompimento
f_C :	Coefficiente de coalescência
f_i :	Fração da fase dispersa no grupo-i.
g_{ij} :	É a taxa de rompimento
H :	Entalpia, J/kg
h_f :	Espessura inicial do filme para que ocorra a coalescência

h_0 :	Espessura crítica do filme onde ocorre a ruptura
h_w :	Distância entre o ponto na face oeste (W) e o ponto central do nó (P)
J :	Densidade de corrente, A/m ²
L :	Comprimento do compartimento catódico, mm
N :	É o número total de grupos.
N_a :	Número de Avogrado,
N_e^* :	Fluxo molar de gás dissolvido na interface eletrodo-líquido, mol/s
N_{H_2} :	Fluxo molar de hidrogênio dissolvido, mol/s
n_i :	Número de grupos-i de bolhas por unidade de volume
p :	Pressão, Pa
p', p'', p''' :	Pressão modificada, Pa
p^*, p^{**}, p^{***} :	Pressão intermediária (estimada), Pa
Q :	Vazão volumétrica, m ³ /s
$Q_{i,j}$:	É a taxa de coalescência total
r :	Raio da partícula, m
\dot{r} :	Taxa de mudança do diâmetro da partícula, m
r_{ij} :	Raio equivalente, m
r_{H_2} :	Raio da bolhas de hidrogênio, m
R :	Constante universal dos gases,
Re :	Número de Reynolds, adimensional
S :	Termo Fonte
S_{ij} :	É a área de colisão da seção transversal da partícula
t :	Tempo, s
T :	Temperatura absoluta, K
\bar{T} :	Transposta do termo
t_{ij} :	Tempo requerido para coalescência, s
U :	Velocidades do fluido (u, v, w), m/s
\bar{U} :	Velocidade média do fluido, m/s
v_g :	Velocidade do hidrogênio produzido na superfície do eletrodo, m/s
V :	Volume, m ³
\hat{V}_{H_2} :	Volume por mol de H ₂ nas condições normais de temperatura e pressão, 2.24x10 ⁻² m ³ /mol

v :	Volume das bolhas, m^3
W :	Largura do compartimento catódico, mm
x, y, z :	Sistema de coordenadas cartesianas
α :	Fração volumétrica
χ_c :	É a energia crítica adimensional do rompimento.
δ_b :	Espessura da camada limite de bolhas, m
ε :	Taxa de dissipação de energia turbulenta
ε_g :	Fração volumétrica do gás na interface eletrodo-líquido
ϕ :	Propriedade qualquer transportada, exemplo: temperatura
η_{ij} :	Taxa de eficiência da colisão
μ :	Viscosidade molecular, $kg/(ms)$
λ :	Condutividade térmica, $W/(mK)$
θ_{ij} :	Mecanismo ou taxa de colisão
ρ :	Massa específica, kg/m^3
σ :	Tensão superficial
τ_i :	Tensão na parede
τ_{ij} :	Tempo de contato entre as bolhas, s
ξ :	É o tamanho adimensional de turbilhões na sub-faixa inercial da turbulência isotrópica
ζ :	Viscosidade no seio, $kg/(ms)$
ξ, η, ζ :	Sistema de coordenadas generalizadas (curvilíneas)
Γ :	Termo de transporte (difusividade)

Símbolos Subscritos

w, n, e, s, u e d :	Pontos cardeais nas direções oeste, norte, leste, sul, trás e frente.
nb :	Indica cada uma das seis vizinhanças do nó (w, n, e, s, u e d)

Símbolos Sobscritos

T :	Turbulência
B :	Empuxo
LS :	Cisalhamento laminar

Capítulo V: Construção da Malha

V Capítulo

V.1 Descrição da Geometria

V.1.1 Dimensões do compartimento catódico

V.1.2 Dimensões do eletrodo

V.2 Criação da Geometria utilizando o Módulo CFX – Build

V.3 Geração da Malha

Simbologia

V Capítulo

Construção da Malha

"Pouco a pouco se fazem as grandes coisas".

Pe. Antonio Vieira.

Para realizar a simulação numérica do escoamento de um fluido, em uma dada configuração, é necessário representar a geometria de estudo com auxílio de pontos e curvas no espaço em duas ou três dimensões. Em seguida, esta representação geométrica é dividida em vários elementos ou volumes afim de representá-la sob a forma fictícia denominada *malha*. Segundo Farias Neto (1997), em geral, a construção de uma malha pode consumir cerca de 80% ou mais do tempo dedicado a definição de um determinado problema físico. No presente trabalho foi utilizado o módulo de Pré-Processamento, CFX-Build, disponível no pacote de aplicativos computacionais CFX-4.4. Para efetuar esta etapa, esta foi dividida em duas fases: descrição da geometria e geração da malha.

V.1 Descrição da Geometria

O primeiro passo para descrever uma geometria consiste em definir os pontos no espaço, os quais representam as extremidades, as interseções e os pontos de inflexão. Visando descrever a geometria de estudo, ver Figura III.1, ilustrada no item "Definição do Problema", foram definidas as dimensões do compartimento do reator eletroquímico de interesse, e a geometria do eletrodo foi caracterizada utilizando o método de análise de imagem.

V.1.1 Dimensões do compartimento catódico

As medidas do compartimento catódico foram obtidas a partir do reator eletrolítico disponível no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEQ) do DEQ/CCT/UFCG. A Figura V-1 ilustra o compartimento do reator a ser estudado, com suas respectivas dimensões. As medidas foram obtidas com o auxílio de um paquímetro digital em

milímetros, no intuito de criar a geometria de estudo. A Figura V-1 representa o compartimento catódico com espessura, $E = 50,2$ mm, altura, $H = 145,0$ mm e largura, $L = 103,0$ mm, contendo o eletrodo perfurado (com $H = e$ e $L =$, sendo desprezado a espessura) e as saídas de líquido, (1), e de gás, (2).

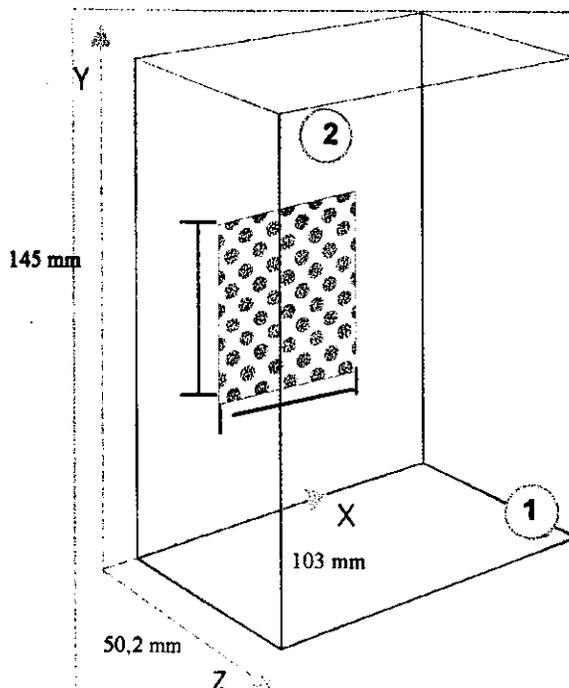


Figura V-1 Compartimento catódico a ser estudado.

V.1.2 Dimensões do eletrodo

As características geométricas do cátodo (número de orifícios, diâmetro de cada orifício, distância entre os furos na vertical e na horizontal e área específica do eletrodo) foram obtidas via análise de imagem com auxílio do aplicativo computacional *ImageTool*. As imagens digitalizadas do cátodo foram capturadas utilizando um digitalizador de imagens (“Scanner”) HP Scanjet II P. As aberturas do eletrodo foram preenchidas com carbonato de cálcio (giz) umedecido, Figura V-2b, para eliminar as sombras em cada orifício formadas durante o processo de aquisição da imagem, como pode ser observado na Figura V-2a. Estas sombras são decorrentes do caráter tridimensional do eletrodo e da incidência de luz durante o processo de digitalização. Estas, por sua vez, mascaram os resultados da análise de imagem, sobretudo na determinação da área específica do eletrodo, interferindo na determinação das dimensões reais do cátodo a serem empregadas na construção da geometria.

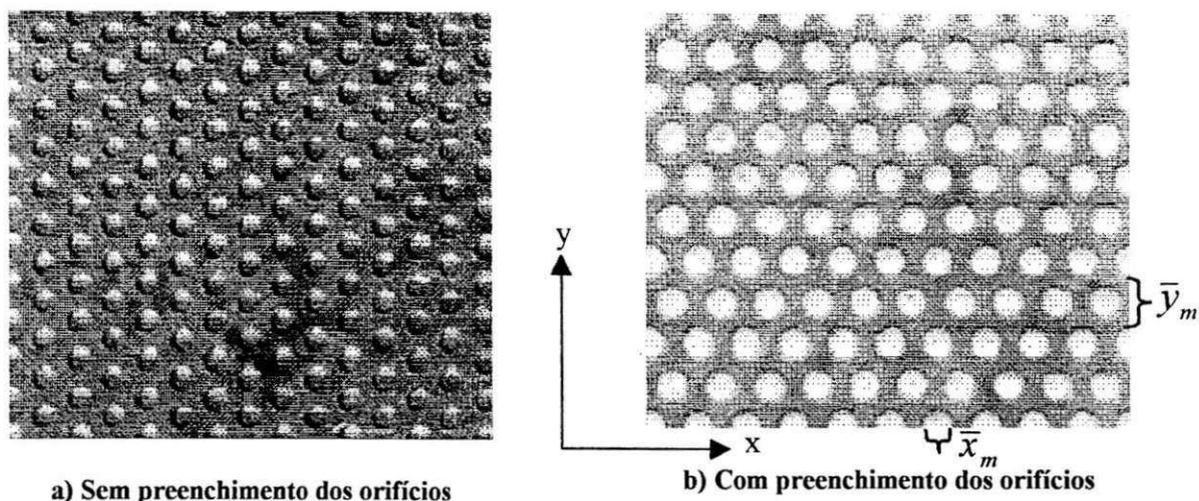


Figura V-2- Representação do cátodo.

A Figura V-2b representa uma imagem do eletrodo com carbonato de cálcio após tratamento por filtros especiais¹³. Com o auxílio do *ImagemTool* foi possível identificar e analisar as seguintes características do eletrodo de forma precisa:

- O diâmetro do orifício, d , determinado como sendo o valor médio dos diâmetros de todas as aberturas no eletrodo.
- As distâncias médias, \bar{x}_m e \bar{y}_m , referentes ao afastamento dos orifícios na horizontal e na vertical, respectivamente, onde \bar{x}_m é a distância da borda de um orifício a borda de outro orifício na direção horizontal e \bar{y}_m representa a mesma idéia, só que na direção vertical.
- A área específica média, \bar{A}_e , que corresponde à área disponível para a transferência de massa.

Os resultados desta análise estão disponíveis na Tabela V-1, os quais foram de fundamental importância para a criação da geometria de estudo a partir do módulo CFX – Build 4.4.

¹³ Filtros que: - convertem uma imagem colorida em tons cinza ou em dois tons (preto e branco);
 - convertem uma imagem em 8, 16 ou 24 bits ou vice-versa;
 - manipulam o contraste e/ou a tonalidade de uma imagem entre outros.

Tabela V-1 - Dimensões do eletrodo a partir da análise de imagem.

Dimensões	mm
Diâmetro médio, d	2,50
Distância média na horizontal, \bar{x}_m	1,53
Distância média na vertical, \bar{y}_m	4,38
Área efetiva média, \bar{A}_e (mm ²)	3672

V.2 Criação da Geometria utilizando o Módulo CFX – Build

Com as dimensões do reator definidas e utilizando a interface CFX-Build 4.4, a geometria foi construída a partir dos seguintes passos:

- *Definição dos Parâmetros para o Modelo:* Alguns parâmetros que permitem controlar o processo de criação da geometria podem ser ajustados no modelo CFX-Build. Dentre eles destaca-se a *Tolerância do Modelo Global* (Global Model Tolerance) que é responsável pela identificação da coincidência ou não dos pontos, curvas, superfícies e/ou sólidos. A forma “*New Model Preference*” (Preferência do Novo Modelo) permite ao usuário ajustar as preferências que controlam o processo de criação da geometria. Pode-se ajustar um método de tolerância, aproximar o tamanho do modelo, e identificar o código com que se planeja analisar o modelo criado. O CFX-Build usa esta tolerância para determinar se duas geometrias são coincidentes. Por exemplo, dois pontos são coincidentes se forem separados por uma distância igual ou menor do que a definida pela tolerância do modelo global. Caso dois pontos sejam considerados coincidentes o segundo ponto não é criado. O mesmo acontece com as curvas, superfícies e sólidos. De acordo com o manual do CFX-4 uma tolerância de 0,05% do tamanho do modelo máximo previsto garante a coincidência dos pontos, curvas e superfícies. A tolerância correta pode variar, entretanto, baseado no tamanho do menor elemento da malha da entidade geométrica que se deseja modelar. No presente trabalho foi necessário modificar o valor padrão da tolerância global (0,005) para 10^{-6} para garantir a coincidência destes aspectos geométricos.

- *Definição dos pontos:* A partir dos resultados da análise de imagem foi possível definir os principais pontos para criar a geometria ilustrada na Figura V-3. Com o auxílio das relações em coordenadas cartesianas, $x = (d/2) \text{ Sen}\theta$ e $y = (d/2) \text{ Cos}\theta$, foi possível construir o orifício do cátodo e, em seguida, as superfícies ao redor de cada circunferência. Para a definição dos valores que definem a circunferência de um orifício do eletrodo, pontos 2, 3, 4 e 5 da Figura V-3, o ângulo utilizado foi de $\theta = 45^\circ$ e para os pontos que representam os vértices (A, B, C e D) do retângulo que envolve a circunferência, o ângulo foi de $\theta = 66,89^\circ$. Estes pontos são introduzidos no CFX-Build por meio do método XYZ que permite a definição dos pontos em coordenadas cartesianas, a partir das coordenadas retangulares globais x,y e z.

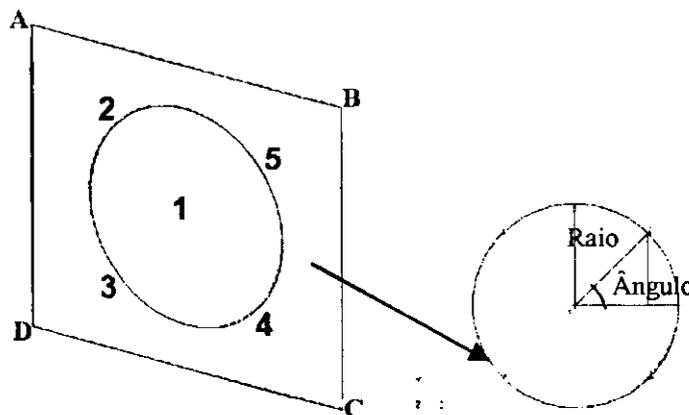


Figura V-3 - Ilustração da construção dos orifícios e dos pontos obtidos.

- *Construção das curvas:* As curvas entre os pontos definidos anteriormente foram geradas com dois dos métodos disponíveis no CFX-Build: o método *POINT* e o método *2D Arc2Point*. O primeiro permite a definição de curvas a partir de duas, três ou quatro posições do ponto, opção utilizada para obter as curvas retas da geometria, do presente trabalho, e o segundo método permite criar um arco em um plano bidimensional definido, a partir de duas opções: A *Center* que permite construir o arco, C1, sendo definido o ponto central, P1, um segundo, P2, indicando o início do arco e o terceiro, P3, marcando o final desta curva; A opção *Radius* são atribuídos o raio e os pontos inicial e final do arco. Dentre estas, a opção adotada foi a *CENTER* para construção do círculo; ver Figura V-4. Outras opções para construção das curvas, em especial para geração da circunferência, foram utilizadas, sendo que os métodos descritos anteriormente permitem a construção mais eficiente das curvas para construção da geometria.

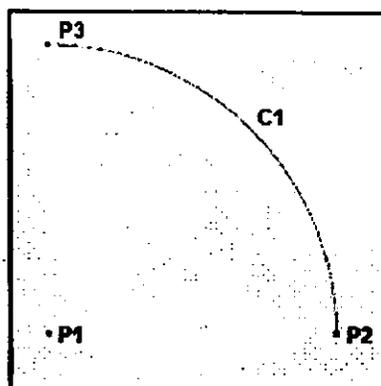


Figura V-4 - Construção do orifício utilizando o método do 2D Arc2Point.

- *Construção das superfícies*: Esta etapa da construção da geometria permite ao usuário definir a região onde será gerada a malha do domínio de estudo. O CFX-Build dispõe de vários métodos para desenvolver estas superfícies, dentre estas, as que foram utilizadas no trabalho foram:
 - *Método XYZ* – a superfície é gerada especificando um vetor de orientação e sua origem em coordenadas cartesianas;
 - *Método CURVE* – gera uma superfície a partir de três, quatro ou n curvas;
 - *Método EDGE* – cria uma superfície a partir de três ou quatro curvas ou bordas que formam um ciclo fechado e sem que haja multiplicação de superfícies vizinhas existentes (método empregado no presente trabalho).

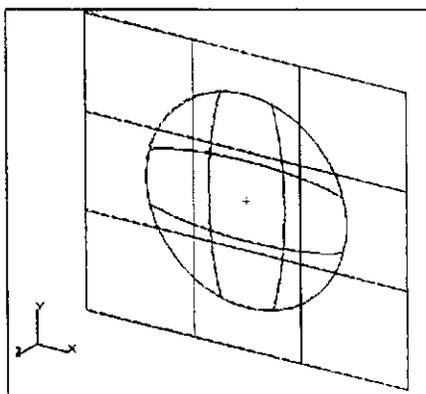


Figura V-5 - Exemplo de uma superfície sobrepondo outra.

No início do trabalho foram observados alguns problemas de sobreposição de superfícies, como pode ser observado na Figura V-5, onde verificou-se que ora a superfície circular estava sobreposta a superfície retangular ora a retangular estava sobre a circular. Neste caso, o CFX gerava automaticamente duas fronteiras do tipo WALL (condição de não-deslizamento, ou seja, velocidade nula, discutida mais adiante), impossibilitando a aplicação da condição de contorno de entrada de fluxo sobre uma das superfícies. No

intuito de solucionar este problema foram testadas duas funções disponíveis no CFX-Build: *Constraints* e *Trimmed*.

- *Constraints* – permite definir uma relação entre uma face menor unida a uma face maior, e é usada com os seguintes propósitos: i) definir uma fronteira sobre uma parte da face do bloco; ii) definir uma interface entre dois blocos onde elas são unidas e uma das faces é menor do que a outra. Todavia, a grande quantidade de faces menor sobre a face maior, em nossa geometria, inviabiliza sua utilização. Esta opção necessita que sejam utilizadas outras funções do CFX-Build fazendo com que uma grande quantidade de operações sejam necessárias para gerar a superfície;
- *Trimmed* – em geral, permite excluir uma superfície menor de outra superfície maior, como ilustra a Figura V-6, impossibilitando assim a introdução da condição de contorno de entrada de fluxo sobre o orifício ilustrado, superfície de interesse no presente trabalho;

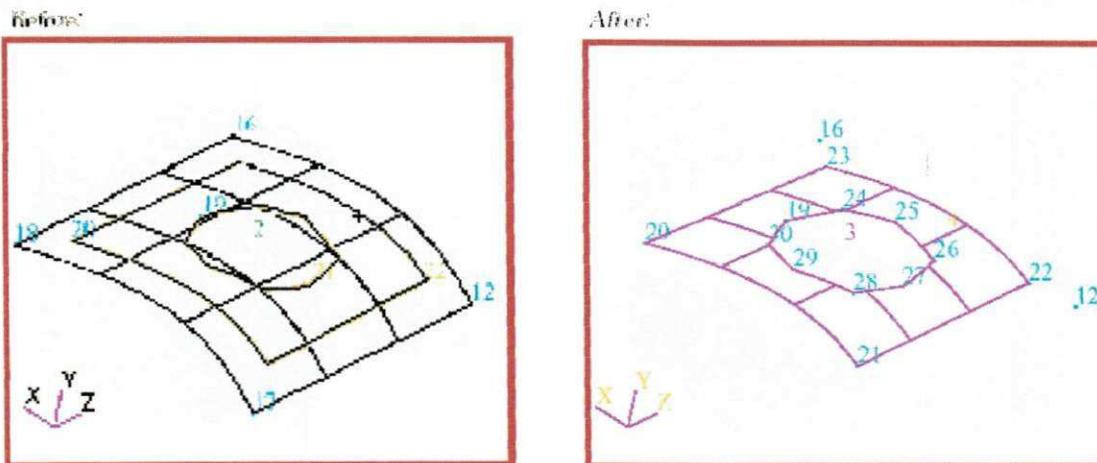


Figura V-6 Representação do Método Trimmed. FONTE: AEA Technology (2000).

Outra forma de contornar esta situação foi à criação da geometria em multi-blocos, ou seja, o domínio foi dividido em vários blocos possibilitando a criação de superfícies mais simples onde foram geradas as malhas estruturadas. Uma primeira tentativa de chegar a uma geometria multi-bloco teve por base as representações disponibilizadas em Hirsch (1994), Zienkiewicz e Taylor (1994), Farias Neto (1997) e no manual Solver do CFX-4.4 como ilustra a Figura V-7.

No entanto, a superfície do eletrodo contém cerca de 390 orifícios, sendo necessário à criação de uma grande quantidade de superfícies que seriam selecionadas uma a uma (superfícies rachuradas de 1 a 5 na Figura V-7) no instante em que fossem ser atribuídos, a cada orifício, a condição de entrada de fluxo. Outra inconveniência deste modelo seria o

valor da tolerância global que deveria ser alterado, em virtude das dimensões de cada orifício, com o objetivo de garantir a coincidência dos pontos, curvas, superfícies e sólidos, discutidos anteriormente. Valores de até 10^{-15} foram utilizados para esta tolerância, mesmo assim, ainda observou-se superfícies não coincidentes. Este fato nos levou a propor um outro modelo para a geometria como pode ser observado nas Figuras V-8 e V-9.

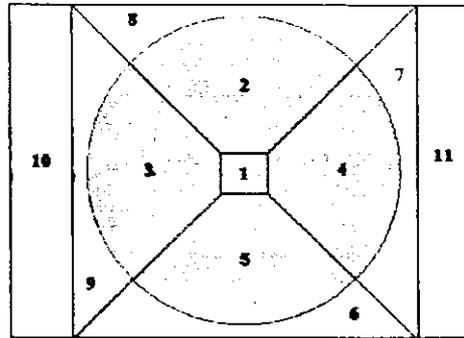


Figura V-7 - Geometria multi-bloco. Cada número (1 a 11) representa uma superfície multi-bloco.

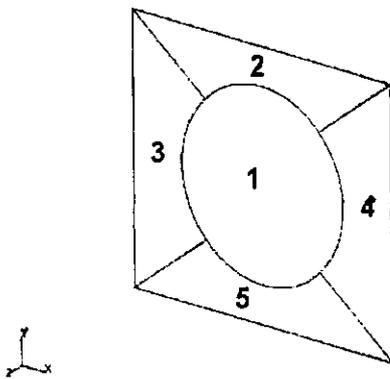


Figura V-8 - Estrutura multi-bloco.

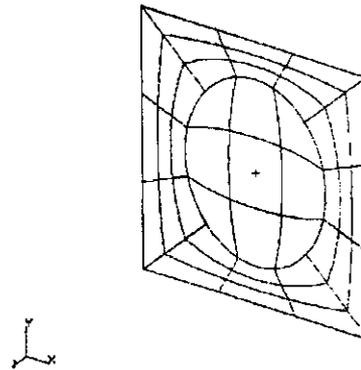


Figura V-9 - Malha estruturada.

- *Definição da superfície do eletrodo:* As superfícies ilustradas na Figura V-9 representam a base para a construção da superfície do eletrodo. Para isto, foi empregado o método *TRANSLATE*, que permite copiar esta estrutura em uma posição pré-definida por um vetor de translação $\langle dx \ dy \ dz \rangle$, ou seja, cria-se um conjunto de pontos, curvas, superfícies ou sólidos que são sucessivamente renovados reciprocamente por este vetor translação. Estas superfícies foram transladas na horizontal e na vertical até completar o número de orifícios necessários para finalizar a geometria do cátodo, conforme ilustra a Figura V-10 a-b.

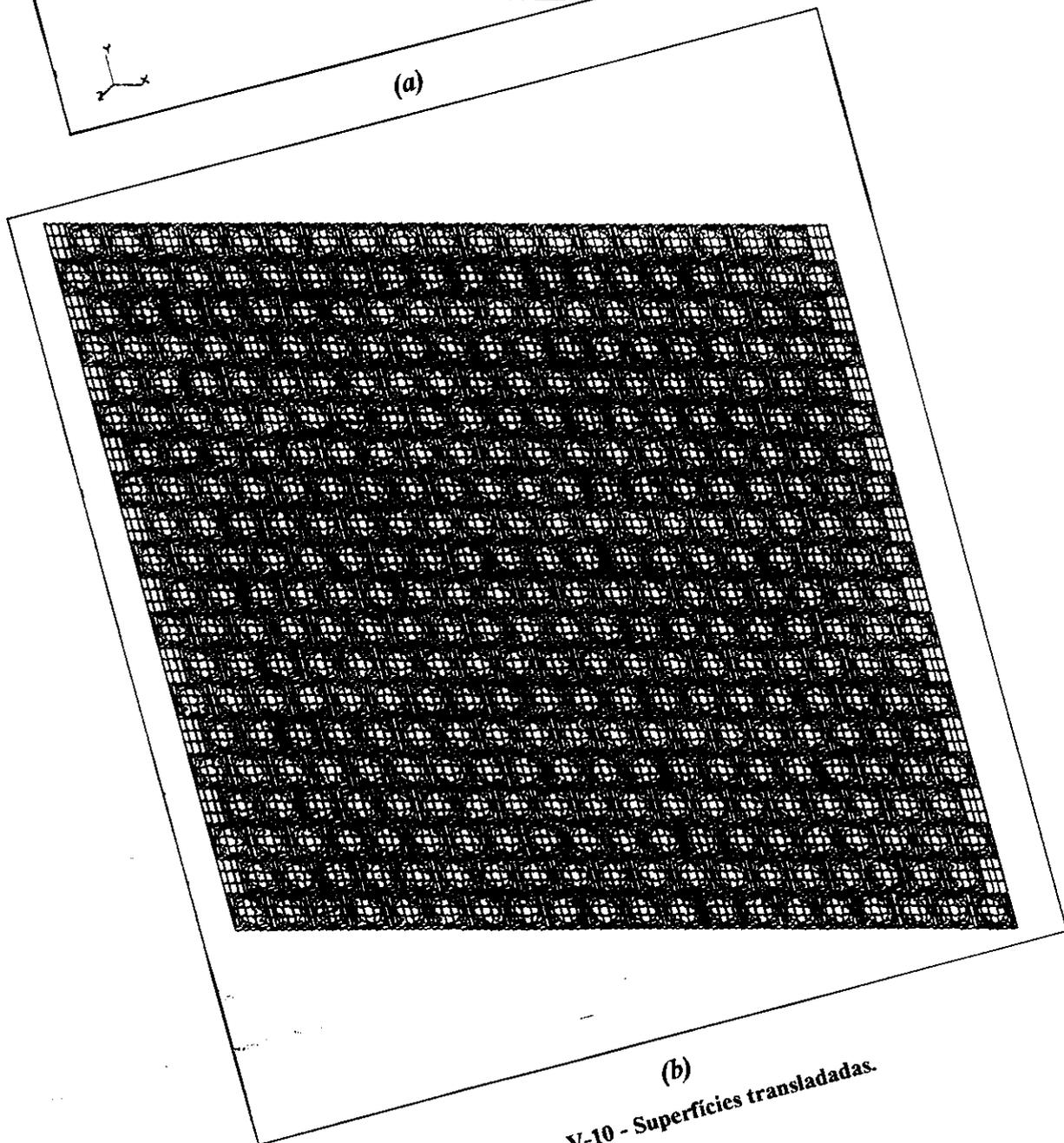
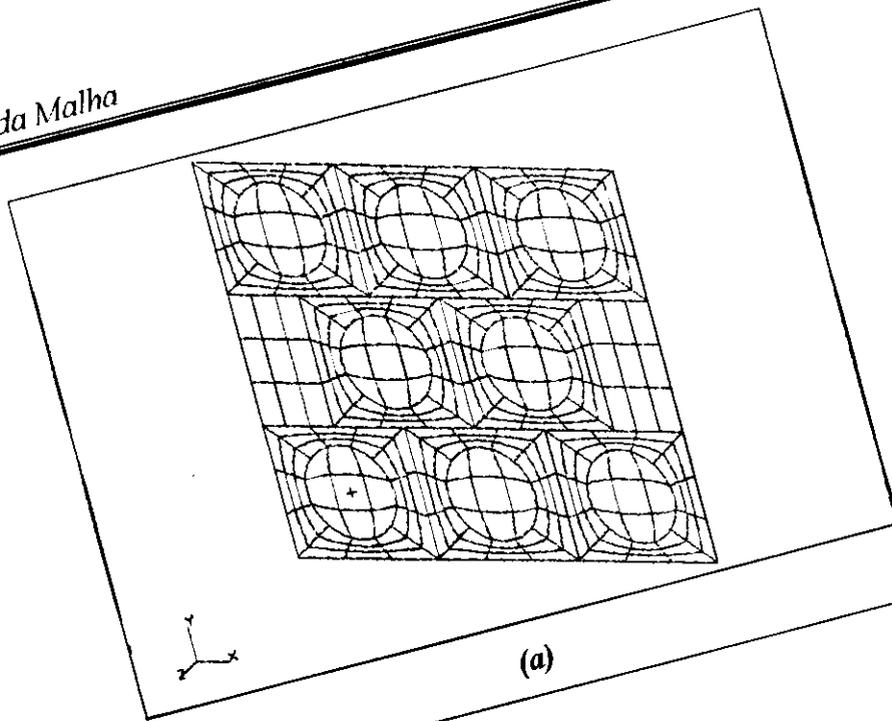


Figura V-10 - Superfícies transladas.

- *Construção do sólido:* O sólido representa o compartimento tridimensional e finaliza a construção da geometria desejada, desta forma a partir da superfície do eletrodo é possível criar todo o compartimento catódico, (Figura V-13). No presente trabalho, para a construção do sólido utilizou-se diversos métodos, sendo o método mais eficaz o *EXTRUDE*. Este método cria superfícies ou sólidos movendo uma curva, uma superfície ou face sólida em um determinado espaço, ao longo de um eixo definido (vetor de orientação) com a opção de mover e girar simultaneamente. Este método é conveniente para acrescentar profundidade a uma seção transversal podendo também ser utilizado para construções mais complexas. Uma exemplificação da extrusão do sólido é mostrada na Figura V-11.

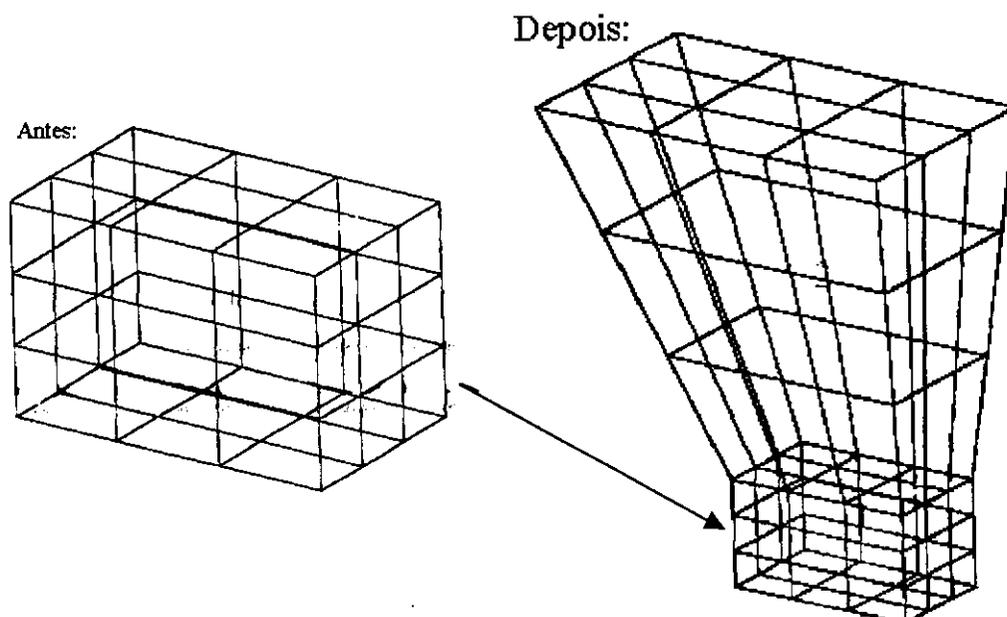


Figura V-11 – Sólido gerado a partir do método Extrude. AEA Technology (2000).

- *Definição dos “Patches” ou Fronteiras:* Após a construção do sólido o próximo passo foi definir as condições de contorno que foram fixadas através da opção “PATCH”. Normalmente, geram-se as fronteiras quando a geometria já está completa, entretanto é possível criá-los durante a construção da geometria se a informação exigida estiver presente. As fronteiras podem ser adicionadas em qualquer fase antes da geração da malha. A localização e o tipo de fronteira são armazenados em um grupo que tem o mesmo nome, por exemplo, inlet (tipo) – INLET (nome). As fronteiras são utilizadas principalmente para especificar conjuntos de superfícies na qual condições limite são impostas. Podem ser do tipo bidimensional (2-D), usada no presente trabalho, ou tridimensional (3-D). A

implementação das condições de contorno sobre as superfícies, podem ser introduzidas por meio das seguintes opções disponíveis no CFX-4:

- INLET – entrada de fluxo (vetor, vazão, pressão...)
- OUTLET – fronteira de fluxo mássico
- PRESS – fronteira de pressão
- SYMMET – plano de simetria
- WALL – parede (condição de deslizamento, velocidade nula...)
- CNDBDY – fronteira de condução
- BLKBDY – fronteira inter bloco
- USER2D – fronteira definida pelo usuário

Para introdução das fronteiras na geometria definida anteriormente, utilizou-se o prefixo “INLET” para identificar a entrada do fluido nos orifícios do cátodo e “OUTLET” para distinguir as saídas de gás e líquido no compartimento catódico. As paredes (“WALL”), interface fluido/sólido, são criadas automaticamente, em todas as superfícies no limite do domínio de fluxo, caso nenhuma outra fronteira tenha sido especificada naquele local. As paredes automaticamente geradas utilizam o padrão adiabático (não há nenhuma transferência de calor através delas) e tem a propriedade padrão de não-deslizamento. Se qualquer outra condição limite de parede é requerida, tem-se que aplicar uma fronteira de parede explicitamente. Todas as condições de contorno podem ser aplicadas diretamente à geometria dentro do CFX-Build. Quando a malha, na geometria, é criada com um conjunto de nós e elementos, o CFX-Build nomeia automaticamente as condições de contorno à malha. A vantagem deste procedimento é que as condições são associadas diretamente ao modelo, ou seja, ao se atualizar a malha inicial da geometria, estas condições permanecem associadas ao modelo.

Nesta etapa uma das grandes dificuldades encontrada foi à inserção automática da fronteira “WALL”, uma vez que paredes internas eram geradas no interior do sólido (Figura V-12), fazendo com que o fluido ficasse aprisionado em um compartimento, contrariando o comportamento hidrodinâmico esperado. Este fato é decorrente da forma pela qual as superfícies foram transladadas para a construção da geometria, bem como, da tolerância global. Após diversas tentativas chegou-se ao melhor procedimento e valor da tolerância na ordem de 10^{-6} .

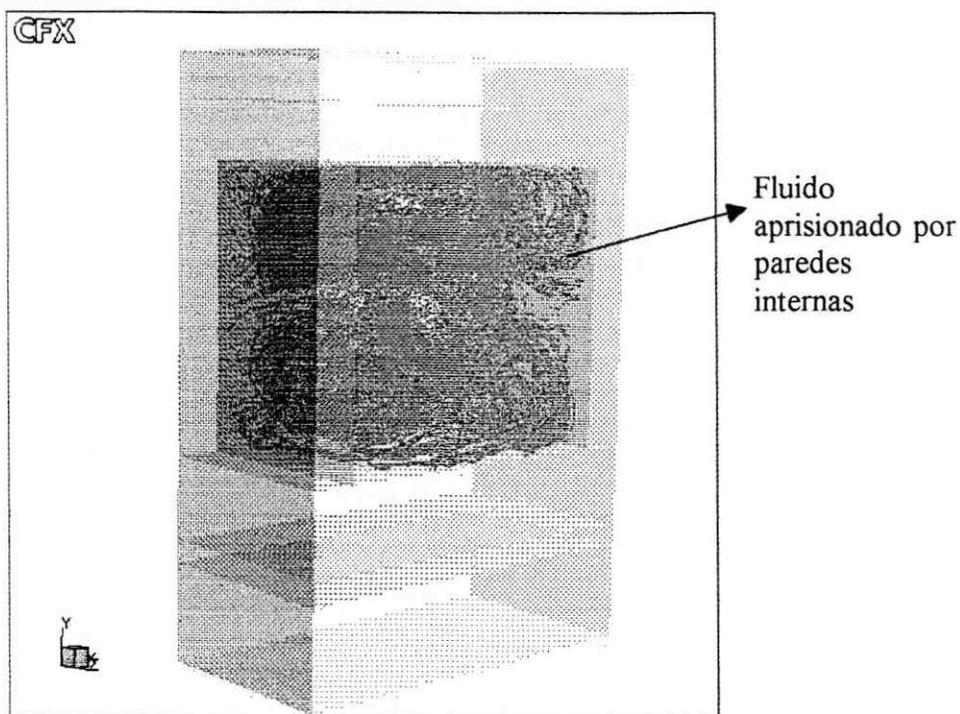


Figura V-12 - Compartimento catódico com paredes internas.

Após seguir todos os passos descritos anteriormente a geometria do compartimento catódico a ser estudado foi gerada, como ilustra a Figura V-13. O CFX-Build mantém a representação matemática exata da geometria ao longo do processo de modelagem e simulação, sem qualquer modificação da geometria.

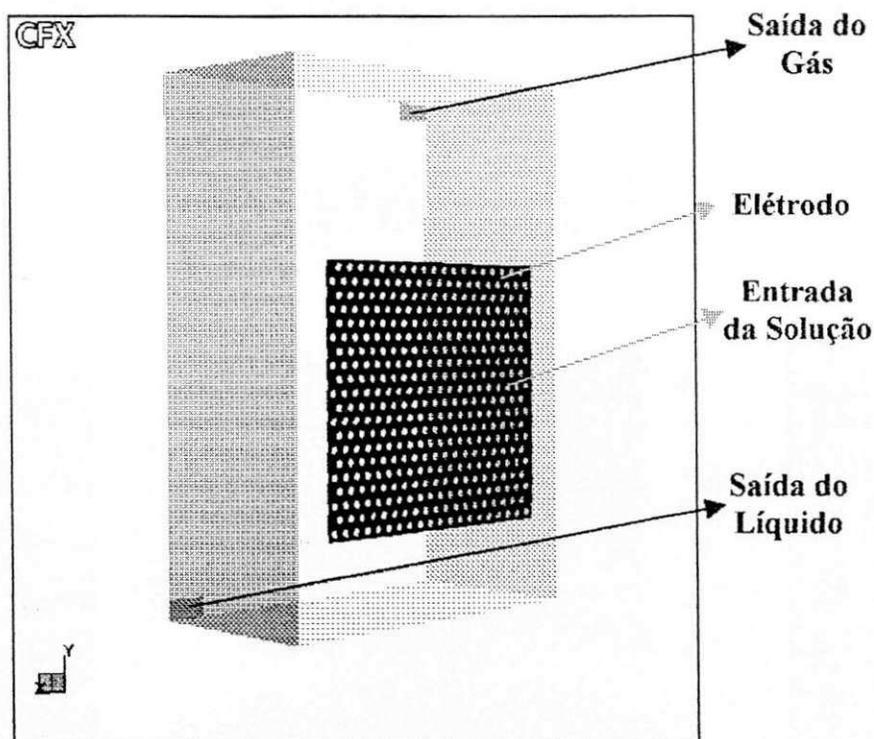


Figura V-13 - Compartimento catódico a ser simulado, vista tridimensional.

V.3 Geração da Malha

Definida a geometria, a malha, automaticamente e interativamente, é gerada pelo CFX-Build a partir da criação de vários volumes dentro dos limites da geometria. O CFX-Build dispõe dos seguintes dispositivos pra gerar a malha: o ISOMESH e o PAVER. Neste trabalho o Isomesh foi empregado para a construção da malha. O IsoMesh cria nós igualmente espaçados ao longo de cada extremidade em espaço real, até mesmo para superfícies não-uniformemente parametrizadas e calcula o número de elementos e espaçamento entre os nós, para cada borda geométrica selecionada, antes mesmo de realmente malhar qualquer região individual, isto assegura que a nova malha una-se a outra malha existente nas regiões vizinhas. O IsoMesh exige que as superfícies sejam paramétricas e tenham quatro lados, operando em curvas paramétricas, superfícies bi-paramétricas e sólidos tri-paramétricos. Normalmente, o CFX-Build cria uma malha de superfície com elementos quadriláteros e usa o VOLMSH¹⁴ para criar a malha de volume interno.

Toda geometria é classificada no CFX-Build como: Point (0 Dimensões), Curve (1-dimensão), Surface (2-dimensões), Sólido (3-dimensões). Dependendo da ordem da entidade - uni, bi ou tri-dimensional - dois ou três parâmetros classificados ξ_1, ξ_2, ξ_3 são associados com a entidade, onde este conceito é chamado de parametrização. A parametrização permite que as coordenadas X, Y, Z de uma curva, superfície ou sólido sejam representadas, no CFX-Build, como funções de variáveis ou parâmetros. Dependendo da dimensão da entidade, as localizações X, Y e Z, são funções dos parâmetros ξ_1, ξ_2, ξ_3 . Uma analogia para a parametrização da geometria é descrever a localização de X,Y como função do tempo, t. Se t muda $X=X(t)$ e $Y=Y(t)$ definem um caminho. A parametrização da geometria faz a mesma coisa, ou seja, à medida que os parâmetros ξ_1, ξ_2, ξ_3 mudam, eles definem vários pontos na curva, na superfície e no sólido. Para maiores detalhes da parametrização dos pontos, curvas, superfícies e sólidos consultar o Manual CFX-Build 4.4 e Thompson (1985).

Na geração da malha utilizou-se o método “*Uniform Mesh Seed*” (Fonte uniforme de malha) e o “*Two-Way-Bias Seeding*” para controlar o número de elementos da malha numa determinada curva, ou extremidade de uma superfície ou sólido, com um

¹⁴ O VOLMSH é um programa que cria o arquivo da geometria para o CFX-4 Solver. Quando o VOLMSH é executado, são criados vários tipos de grupos no banco de dados, e a parte interativa do CFX-Build é finalizada.

comprimento de extremidade de elemento distribuído, conforme mostra a Figura V-14 e Figura V-15.

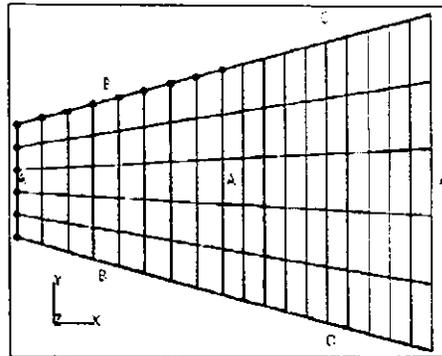


Figura V-14 - Ilustração da aplicação do Mesh Seed, utilizando o IsoMesh. AEA Technology (2000).

Com o número de elementos definidos nas curvas de interesse, como mostra a Figura V-15, a malha do sólido foi finalizada utilizando o método “*Isomesh Surface*” (superfície de mesma malha) com o tamanho dos elementos determinados pelo parâmetro *comprimento do lado do volume*, o qual permite definir o número de elementos na malha. No presente trabalho adotou-se para este parâmetro os seguintes valores: 0.002 valor máximo, 0.001 valor intermediário, 0.0009 valor mínimo permitido.

É possível observar, que ao empregar-se o “Mesh Seed” pode-se controlar ou definir o número de elementos em uma determinada extremidade, aumentando ou diminuindo a densidade dos volumes, concentrando a malha onde os gradientes das variáveis estudadas são importantes

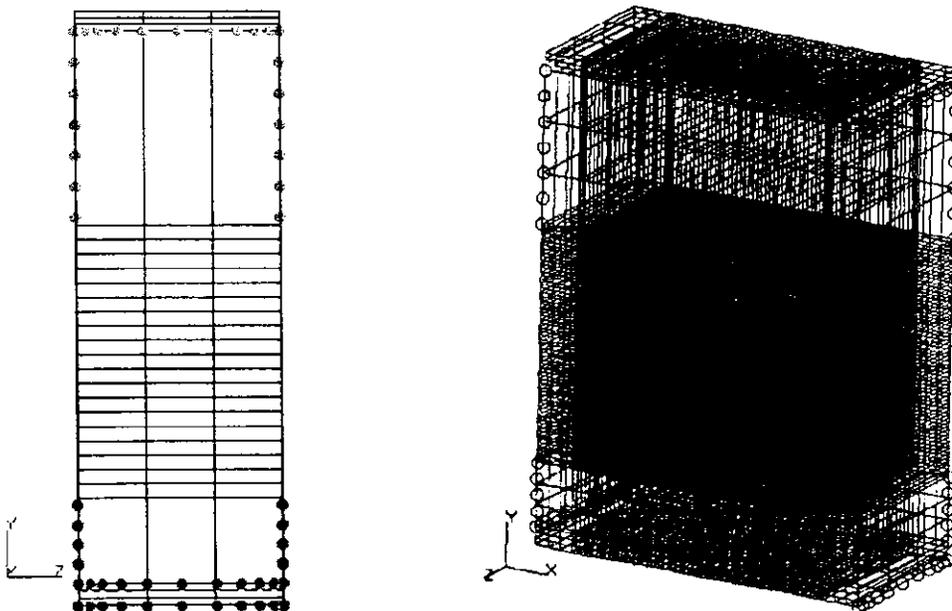


Figura V-15 - Aplicação dos métodos Uniform Mesh Seed e Two-Way-Bias Seeding na geometria de interesse; vista frontal e tridimensional..

Simbologia

\bar{A}_e :	Área efetiva média do eletrodo, mm ²
Cl	Fator Representativo da curva
d :	Diâmetro médio de cada orifício do eletrodo, mm
E :	Espessura do compartimento catódico, mm
H :	Altura do compartimento catódico, mm
L :	Largura do compartimento catódico, mm
$P1, P2$ e $P3$	Representação dos pontos na construção das curvas, superfícies e sólidos
X, Y e Z	Coordenadas cartesianas
\bar{x}_m :	Distância média entre os orifícios do eletrodo na horizontal, mm
\bar{y}_m :	Distância média entre os orifícios do eletrodo na vertical, mm
θ :	Ângulo, °
ξ_1, ξ_2, ξ_3	Parâmetros representativos das coordenadas cartesianas

Capítulo VI:

Resultados e Discussões

VI Capítulo

VI.1 Introdução

VI.2 Análise da Geometria

VI.3 Condição de Contorno

VI.4 Parâmetros e Métodos Utilizados

VI.5 Definição dos Diâmetros das Bolhas

VI.6 Estratégia para a Obtenção da Solução

VI.6.1 Fator de Relaxação Linear

VI.6.2 Método para Solução das Equações Lineares

VI.6.3 Método do Falso Passo de Tempo

VI.7 Análise da Malha

VI.8 Análise Hidrodinâmica

VI.7.1 Influência do Modelo Musig com Cinco Grupos de Bolhas

VI.7.2 Modelo de Cinco Grupos com Coalescência

VI.7.3 Evolução da Fase Gasosa na Célula Eletrolítica

Simbologia

VI Capítulo

Resultados e Discussões

"Se enxerguei mais longe foi por que estava sobre ombros de gigantes".
Isaac Newton.

VI.1 Introdução

O desprendimento das bolhas de hidrogênio que se formam sobre a superfície catódica é, de acordo com a literatura (Baber, 1998; Eigeldinger e Vogt, 2000; Janssen, 1981), fortemente influenciado pela forma geométrica do eletrodo, de maneira que quanto mais eficiente é o desprendimento, melhor é a transferência de massa entre o eletrodo e a solução eletrolítica por causa do movimento das bolhas no fluido eletroquímico. Desta forma, a hidrodinâmica em reatores eletroquímicos é geralmente complicada devido à emissão destes gases, representando um campo extremamente amplo para pesquisas. Propõe-se, portanto, analisar numericamente o comportamento hidrodinâmico das bolhas de hidrogênio no interior do compartimento catódico utilizando os conceitos de fluidodinâmica computacional a partir do aplicativo CFX-4. Para isto foram realizados diversos estudos com relação ao refinamento da malha, aos métodos numéricos utilizados e ao modelo matemático empregado para geração das bolhas.

O sistema de equações algébricas oriundas da discretização das equações diferenciais de movimento e da continuidade foram solucionadas utilizando o aplicativo computacional CFX versão 4.4, instalado em um computador com processador *Pentium IV* de 1,7 GHz e uma placa mãe "of-board", Asus P4T – E, com 1 GByte de memória física do tipo *Rambus*. Numa primeira etapa, realizou-se a construção da geometria e de sua malha, onde foram detectados alguns problemas, devido à ordem de grandeza das unidades utilizadas. Esta dificuldade foi solucionada com a correta utilização da tolerância global do modelo. Em seguida, a malha foi refinada e o modelo MUSIG implementado. Nesta segunda etapa, foram testados alguns casos a fim de se obter a melhor convergência e, conseqüentemente, uma melhor representação do modelo MUSIG, como será mostrado mais adiante.

VI.2 Análise da Geometria

Como estudo preliminar, utilizou-se uma mistura de ar e água a fim de analisar o comportamento hidrodinâmico no interior do compartimento catódico. No Capítulo V, discutiu-se a influência da Tolerância Global do Modelo na geração de uma malha consistente. Foi observado que, se os pontos, curvas, superfícies e sólidos desta malha não forem coincidentes, ocorre um problema de formação de paredes internas¹⁵ entre as fronteiras reais do compartimento catódico apresentado na Figura III-1 (Capítulo III). Esta foi uma das grandes dificuldades encontradas ao se utilizar, de forma incorreta, a tolerância global. Com um valor incorreto o CFX insere automaticamente paredes internas, como ilustra a Figura VI-1, em decorrência da geração da malha por meio da técnica de malhas multi-blocos. Estão destacadas, nesta figura, superfícies, indicadas por setas, que foram consideradas pelo CFX como sendo paredes internas, bem como as superfícies internas que estão ao redor do eletrodo.

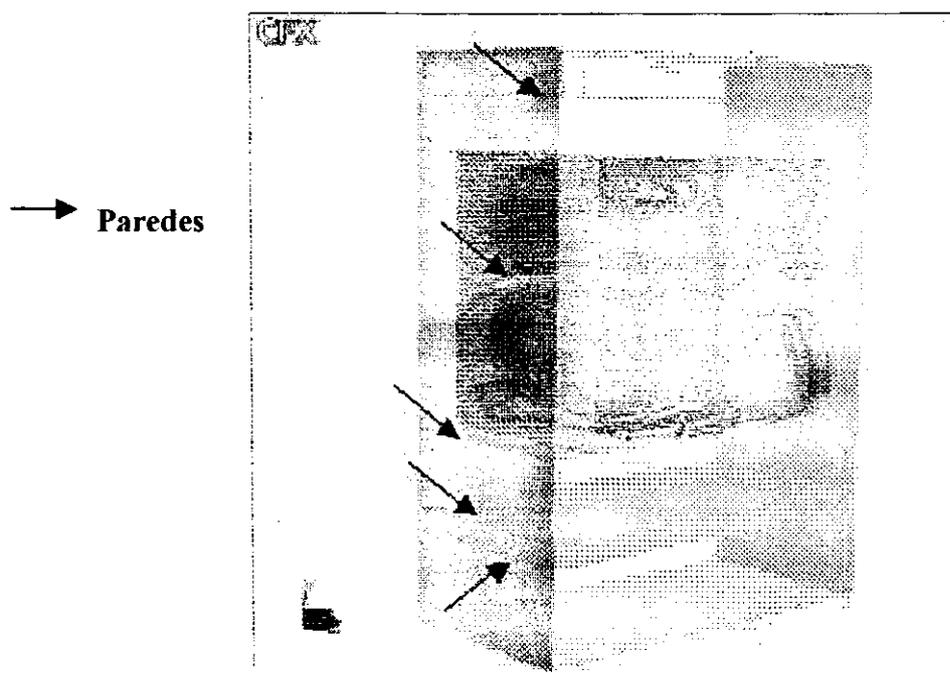


Figura VI-1 - Comportamento hidrodinâmico de um fluido em um compartimento catódico constituído de paredes internas identificadas pelas setas em negrito.

Estas últimas aprisionam o fluido num sub-compartimento catódico, indesejado, ilustrados pelas linhas de fluxo, impedindo que o mesmo caminhe em direção às saídas da geometria. Este fato levou a uma forte divergência das componentes das velocidades nas

¹⁵ Entende-se por parede interna, neste capítulo, a superfície gerada automaticamente pelo CFX para a implementação de uma condição de contorno do tipo não deslizante, $u = v = w = 0$, desde que a tolerância global não seja satisfeita.

duas fases, da fração volumétrica e da conservação de massa, conforme pode ser observado na Figura VI-2. Nesta figura é nítida a tendência de todas as curvas não convergirem com as condições apresentadas anteriormente.

Desta forma, como mencionado no Capítulo V, as paredes internas do compartimento catódico foram eliminadas ao se empregar uma tolerância global na ordem de 10^{-6} . Além do valor desta tolerância, observou-se que a maneira de extrudar¹⁶ as superfícies desejadas, obedecendo a uma direção vertical ou horizontal, também poderá influenciar na formação de paredes internas.

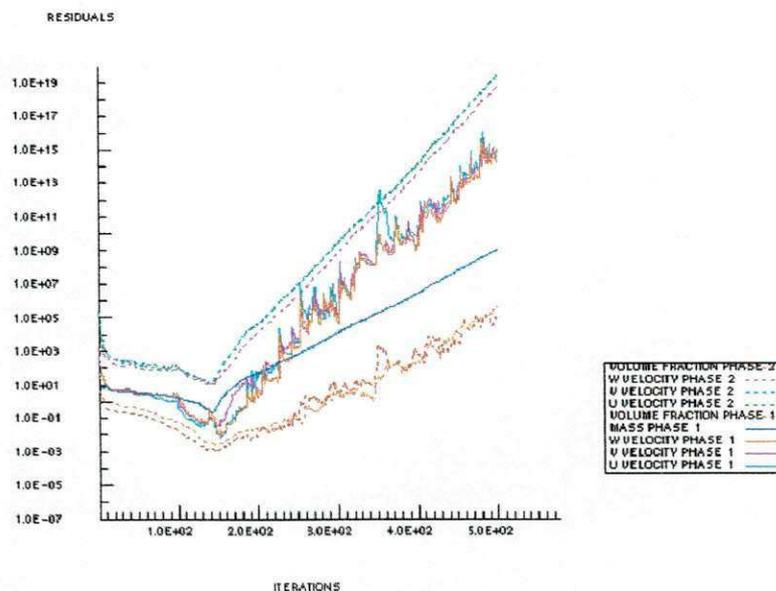


Figura VI-2 – Representação gráfica dos resíduos em função do número de iterações na presença de paredes internas no compartimento catódico.

Após algumas tentativas foi possível criar uma representação da geometria de estudo num ambiente computacional sem as inconvenientes paredes internas, como ilustra a Figura VI-13. Os resultados ilustrados, nesta figura, representam o comportamento hidrodinâmico multifásico em estado estacionário e laminar, decorrente da simulação numérica sob as seguintes condições de contorno: *i*) condição de não-deslizamento sobre todas as fronteiras do compartimento catódico; *ii*) velocidade na direção *z* em ambas as fases iguais a 0,001 m/s e nulas nas outras direções, em cada um dos orifícios do eletrodo; *iii*) frações volumétricas diferenciadas para as fases líquida e gás, 0,3 e 0,7, respectivamente. O arquivo de comando disponível no Apêndice A – 1, especifica mais precisamente os dados utilizados neste caso de estudo.

¹⁶ Extrudar representa a metodologia pela qual é criado um sólido a partir de uma superfície no CFX-Build.

A Figura VI-13 ilustra as linhas de fluxo das duas fases (água em amarelo e ar em azul), convergindo para as regiões de saída de fluxo na face oposta do eletrodo situadas no canto direito superior e canto esquerdo inferior, ficando explícito a não-presença de paredes internas.

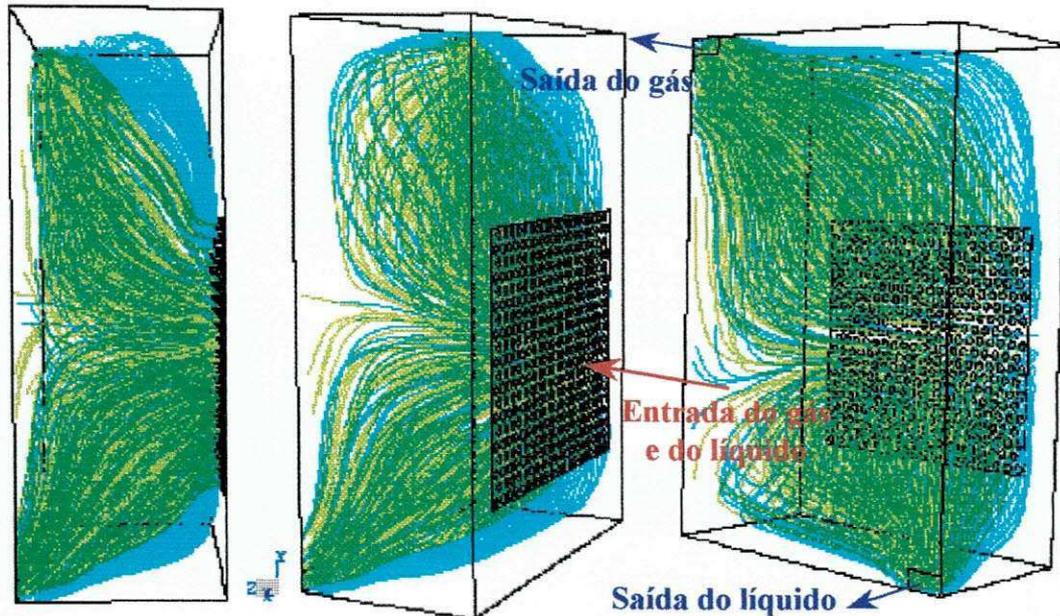


Figura VI-3 – Comportamento hidrodinâmico do fluido no compartimento catódico sem a presença de paredes internas.

VI.3 Condição de Contorno

A condição de contorno proposta para geração de hidrogênio eletroliticamente na parede do eletrodo está descrita no Capítulo IV, no entanto, em virtude das dificuldades na implementação e combinação de sub-rotinas e rotinas específicas do CFX-4 (tais como a USRBCS e a GRADS¹⁷) e devido ao tempo disponível durante o desenvolvimento deste trabalho, não foi possível utilizar esta condição para geração das bolhas de hidrogênio, ficando esta etapa como proposta para trabalhos futuros. Desta forma, optou-se pela utilização da *injeção de gás* a partir da superfície do eletrodo para o interior do compartimento catódico, como uma condição de geração de bolha de gás.

Na Figura V-13 (Capítulo V), estão representadas as fronteiras do compartimento catódico onde foram implementadas as condições de contornos, descritas abaixo. Vale

¹⁷ USRBCS sub-rotina específica do CFX-4 que permite ao usuário informar as condições de contorno na entrada, na saída e ou na parede, que variam com o tempo ou iterações.
GRADS rotina específica do CFX-4 que é utilizada para calcular o gradiente de uma variável escalar.

salientar que a condição de contorno chamada WALL, conforme descrita no Capítulo V, foi modificada para uma condição de entrada de fluido, INLET, denominada INLET_ELTRODO, a fim de introduzir o gás na semi-célula catódica por injeção. Desta forma segue-se:

Condição de contorno na entrada (INLET):

- INLET1 – condição do líquido nos orifícios do eletrodo:

<i>Parâmetro</i>	<i>Gás</i>	<i>Líquido</i>	<i>unidades</i>
U	0,0	0,0	m/s
V	0,0	0,0	m/s
W	0,0	$1,0444 \times 10^{-3}$	m/s
f	0,0	1,0	-

- INLET_ELETRODO – condição do gás na superfície do eletrodo:

<i>Parâmetro</i>	<i>Gás</i>	<i>Líquido</i>	<i>unidades</i>
U	0,0	0,0	m/s
V	0,0	0,0	m/s
W	$1,9844 \times 10^{-4}$	0,0	m/s
f	1,0	0,0	-

onde U, V e W representam os vetores velocidade nas direções x, y e z; f indica a fração volumétrica utilizada.

A condição de contorno na entrada do líquido, INLET1, foi obtida a partir de dados experimentais da semi-célula catódica, a qual possui um eletrodo perfurado, conforme ilustrado no Capítulo V, onde cada orifício é preenchido com amianto dificultando a formação de hidrogênio nas superfícies internas. Este fato permitiu supor que há apenas a passagem da fase líquida por cada um dos orifícios que compõem o cátodo. A partir desta hipótese e dos dados experimentais disponíveis foi possível estimar o valor da velocidade de entrada do líquido na semi-célula como ilustra o quadro anterior.

O valor da velocidade de entrada do gás no domínio de estudo, ver quadro acima, foi obtida a partir de observações experimentais, da semi-célula catódica do Laboratório de Engenharia Eletroquímica do UFCG/CCT/DEQ, que indicam que o gás gerado está distribuído em toda a superfície específica do eletrodo. Assim, no presente trabalho, foi considerada que a hipótese de injeção de gás é uma condição aproximada para a introdução de gás nesta semi-célula.

A velocidade de injeção de gás na direção z , W , foi determinada por meio da razão entre a vazão volumétrica de gás, Q_g , e a área específica do eletrodo, A_{eletrodo} , ($A_{\text{eletrodo}} = 3.729 \times 10^{-3} \text{ m}^2$; $Q_g = 7.4 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$). Já para o cálculo da velocidade do líquido na direção z , W , foi utilizado a razão entre a vazão volumétrica do líquido, Q_l , e o somatório das áreas dos 390 orifícios que constituem o eletrodo ($A_{\text{orifício}} = 4.91 \times 10^{-6} \text{ m}^2$; $Q_l = 2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$). Os dados correspondentes as vazões de líquido e de gás foram obtidos experimentalmente pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Engenharia Eletroquímica do UFCG/CCT/DEQ. Enquanto que as áreas específicas do eletrodo e de um orifício foram obtidas diretamente da malha gerada no aplicativo computacional CFX-4.

Condição de contorno na saída (OUTLET):

- Fração volumétrica:

<i>Saída</i>	<i>Gás</i>	<i>Líquido</i>
Inferior (OUTLET1)	0,0	1,0
Superior (OUTLET2)	1,0	0,0

- Para a velocidade na saída do compartimento catódico utilizou-se a condição de Neumann que, segundo o AEA Technology (2000), tem o gradiente normal constante.

Condição de contorno na parede (WALL):

- Para a condição de contorno do tipo WALL, o CFX assume automaticamente que as velocidades nas diferentes direções são todas nulas.

A partir destas condições foram realizadas simulações no intuito de solucionar o problema em questão, de forma a obter o comportamento hidrodinâmico representativo para geração de bolhas de hidrogênio no interior de um compartimento catódico.

VI.4 Parâmetros e Métodos Utilizados

No presente trabalho, adotou-se um sistema bifásico contendo água (*fase contínua*) e hidrogênio (*fase dispersa*), com propriedades físicas constantes obtidas a 50°C (temperatura utilizada na célula de bancada do Laboratório de Engenharia Eletroquímica), sem aplicação do campo elétrico, em regime laminar, estacionário, isotérmico e com injeção de gás para a geração das bolhas de H₂. O compartimento catódico foi representado tridimensionalmente e executado em coordenadas generalizadas, levando em consideração as forças de empuxo e de arraste. As propriedades físico-químicas estão apresentadas na Tabela VI-1.

Tabela VI-1- Parâmetros utilizados.

Parâmetros	Hidrogênio (H ₂)	Água (H ₂ O)
T (K)	323	323
ρ (kg/m ³)	0.07547	987.538
μ (kg/m.s)	9.3832x10 ⁻⁶	5.7270x10 ⁻⁴
Q (m ³ /s)	7.4x10 ⁻⁷	2.0x10 ⁻⁶
F (kg/s)	5.5848x10 ⁻⁸	1.9751x10 ⁻³

onde T é a temperatura, ρ é a densidade, μ é a viscosidade dinâmica, Q é a vazão volumétrica e F é a vazão mássica.

Como discutido no Item IV.5, para o cálculo das equações do modelo multifásico utilizou-se os algoritmos de transferência na interfase (“Inter Phase Transfer”) adotando-se o IPSA para a resolução das equações de fração mássica, o IPSAC para a solução das equações de momento e o SINCE para acelerar a convergência destes algoritmos.

Para se empregar o modelo de arraste de partículas se faz necessário determinar o coeficiente de arraste, o qual depende do valor do número de Reynolds, que foi calculado com o auxílio dos seguintes valores: vazão volumétrica do líquido ($Q_l = 2,0 \times 10^{-6}$ m³/s); densidade do líquido ($\rho = 987,538$ kg/m³); viscosidade dinâmica do líquido ($\mu = 5,727 \times 10^{-4}$ kg/m.s); largura ($W = 0,05$ mm) e comprimento ($L = 0,105$ mm) do compartimento catódico, obtendo o valor de $Re = 45$. Desta forma, e de acordo com o exposto no Item IV – 5.3, aplicou-se à correlação de “ISHII-ZUBER” (AEA Technology, 2000).

Para a correção da pressão foi empregado o método PISO, devido a sua metodologia ser bem mais robusta quando comparado com o SIMPLEC e o SIMPLE,

resultando numa redução do número global de iterações para atingir a convergência, no entanto os resultados obtidos com o método PISO não apresentaram uma diferenciação significativa quando comparado com o SIMPLEX¹⁸.

VI.5 Definição dos Diâmetros das Bolhas

Nesta fase do trabalho, o modelo de multi-grupos foi introduzido, com o objetivo de avaliar a influência da distribuição do tamanho das bolhas no comportamento hidrodinâmico da célula catódica. Para uma primeira análise do problema de geração das bolhas de hidrogênio, utilizou-se o modelo MUSIG levando em consideração apenas o modelo de *balanço populacional*, desprezando os efeitos de coalescência e do rompimento das bolhas.

Inicialmente, trabalhou-se com dois grupos de bolhas com diferentes tamanhos, variando seus diâmetros de 0,1 mm a 0,5 mm, conforme mostra a Tabela VI-2. Estes valores foram escolhidos de acordo com o trabalho de Yun et alli (2001) e observações visuais das dimensões das bolhas na célula de bancada no Laboratório de Engenharia Eletroquímica do DEQ/CCT/UFCG. Segundo Buwa e Ranade (2002), Olmos et alli (2001), Boissonneau e Byrne (2000); Pflieger et alli (1999) e Ellis et alli (1992) é possível definir, com uma certa precisão, as dimensões destas bolhas por meio de imagens capturadas via câmera analógica ou digital e uma técnica de análise de imagem adequada. No presente trabalho, não foi possível aplicar esta técnica devido à turvação da solução quando a célula catódica esta operando.

Tabela VI-2 – Diâmetros relativos a cada grupo de bolhas.

Nº de grupos	D _{inicial} (m)	D _{final} (m)	D _{médio} (m)
1	$1,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	2.41×10^{-4}
2	$3,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	4.236×10^{-4}

¹⁸ Este fato também fora observado por Versteeg e Malalasekera (1995).

VI.6 Estratégia para a Obtenção da Solução

Devido à complexidade do problema em questão, este apresentou algumas dificuldades numéricas, como falta de consistência, estabilidade e convergência¹⁹, na obtenção coerente dos resultados. Segundo o manual do CFX (AEA Technology, 2000), esta complexidade numérica, pode ser solucionada por meio de:

- uma maior precisão na obtenção da solução das iterações mais internas;
- ou, uma melhor estratégia para as iterações mais externas;
- ou, pelo emprego de um fator de relaxação (sub-relaxação e/ou falso passo de tempo);
- ou, ainda, utilizando uma combinação destas técnicas.

Desta forma, com o intuito de solucionar tais dificuldades numéricas, foram testados 3 casos distintos, no qual modificou-se a estratégia para a obtenção da solução a partir dos métodos numéricos disponíveis no CFX-4. Estes testes foram realizados utilizando as condições apresentadas e discutidas nos itens VI-3, VI-4 e VI-5, sendo apenas introduzidas e/ou combinadas às técnicas descritas a seguir.

VI.6.1 Fator de Relaxação Linear

Um dos métodos mais conhecidos para atingir a convergência de um determinado problema é o uso do *fator de relaxação linear* (“*linear relaxation factor*”). Esta técnica reduz (relaxa) a velocidade das mudanças executadas pelas variáveis passo a passo e, o mais importante, não altera a solução final, apenas a maneira como ela é alcançada (para maiores detalhes ver o Apêndice C.1).

Neste trabalho, o fator de relaxação foi definido para as variáveis velocidades, pressões, frações volumétricas e frações volumétricas do Musig, com o objetivo de diminuir a instabilidade do sistema e melhorar a convergência. Foram testadas diversas configurações envolvendo diferentes valores para o fator de sub-relaxação e observou-se que, mesmo com a definição “coerentes” dos valores para cada um dos itens citados, o problema não alcança a convergência desejada, como mostra a Figura VI-4. Esta figura

¹⁹ Para maiores detalhes sobre os conceitos de consistência, estabilidade e convergência ver o Apêndice B.

ilustra o valor residual dos parâmetros mostrados na legenda em função do número de iterações.

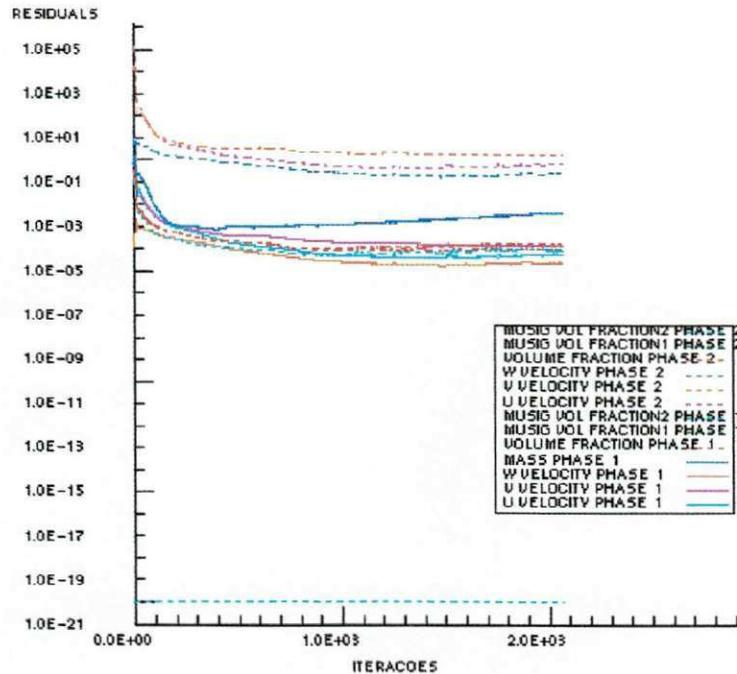


Figura VI-4 – Gráfico de convergência utilizando o fator de relaxação e o método de resolução iterativa.

Para o critério de convergência, especificou-se que, o problema converge quando o valor do fluxo mássico, representado pelo “mass phase 1”, atinge o valor da tolerância de 1×10^{-8} kg/s, ou atinge um número máximo de iterações (8000). A Figura VI-4 representa o caso ilustrado no Apêndice A-2 (arquivo de comando do CFX – Caso 1).

VI.6.2 Método para Solução das Equações Lineares

No intuito de solucionar o problema de convergência, utilizou-se da técnica dos métodos diferenciados para a solução iterativa das equações lineares presentes em cada volume de controle, juntamente, com os fatores de relaxação definidos anteriormente. O CFX-4 disponibiliza diferentes métodos de solução conforme pode ser observado na Tabela VI-3. Os métodos ilustrados nesta tabela podem “iteragir” a fim de se obter uma solução para a equação linear, em cada fase, ou seja, para cada uma das variáveis (velocidade, pressão, fração, entre outros) pode-se atribuir um método de solução diferenciado.

Tabela VI-3 - Definição dos diferentes métodos para solução das equações lineares.

<i>Método</i>	<i>Linha de Comando – CFX</i>
Relaxação Linear (“Line relaxation”)	LINE SOLVER
Gradientes Conjugados Precondicionado (“Preconditioned conjugate gradients”)	ICCG
Método de Stone (“Full field Stone’s method”)	STONE
Método Bloco Stone (“Block Stone’s method”)	BLOCK STONE
Multi Malha Algébrica (“Algebraic Multi-grid”)	AMG
Versão Geral do Multi Malha Algébrica (“General version of Algebraic Multi-grid”)	GENERAL AMG

Para maiores detalhes sobre cada método descrito anteriormente ver AEA Technology (2000).

Uma vez que, a malha gerada emprega o conceito de multi-blocos (Capítulo I) e ainda, de acordo com o manual do CFX-4 (AEA Technology, 2000), que propõe a utilização do método “Block Stone” e “AMG” para geometrias complexas, foram realizadas diferentes combinações destas técnicas, dentre as variáveis envolvidas. Com base no resultado exposto na Figura VI-5, propõe-se a aplicação dos métodos “Block Stone” para os campos de velocidades e frações volumétricas e o “AMG” para as pressões.

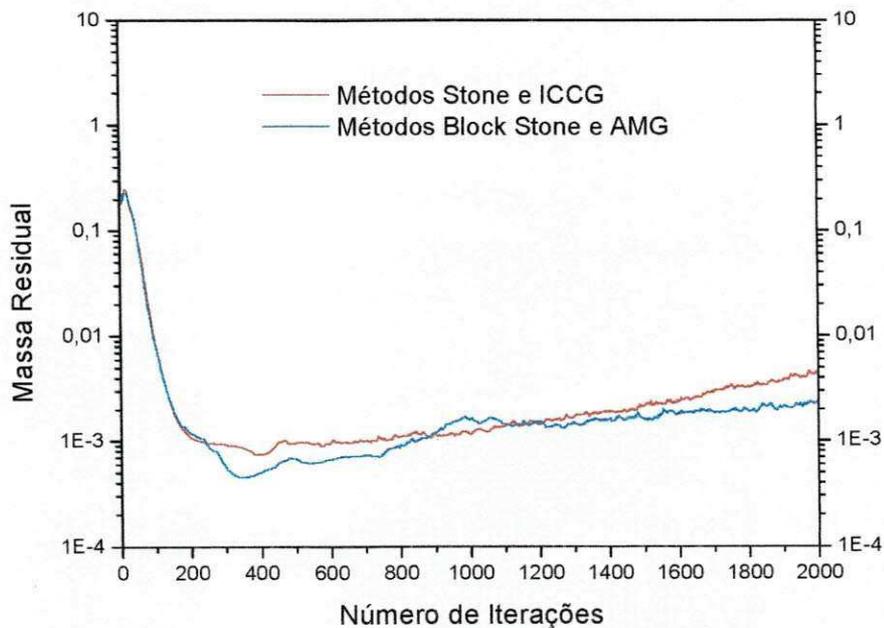


Figura VI-5 – Comparação entre os métodos padrões do CFX-4 (“Stone” e “ICCG”) e os métodos de “Block Stone” e “AMG”.

Esta figura ilustra a comparação entre os métodos padrões utilizados pelo CFX-4 (“Stone” e “ICCG”) e os métodos de “Block Stone” e “AMG”, onde, verifica-se uma pequena melhora no resíduo mássico (“mass phase 1”). No entanto, a convergência substancialmente significativa não foi alcançada, o que sugere um estudo mais detalhado utilizando diferentes combinações dentre os métodos apresentados anteriormente. Para maiores detalhes sobre as condições aplicadas para a obtenção dos resultados ilustrados na Figura VI-5, ver o Apêndice A-2 (arquivo de comando do CFX – Caso 2).

VI.6.3 Método do Falso Passo de Tempo

Com isto, uma alternativa para ajustar a convergência da solução do problema foi a de implementar o parâmetro *falso passo de tempo* (“*False Time Stepping*”)²⁰. Segundo o AEA Technology (2000), o falso passo de tempo é recomendado, principalmente, para fluxos multifásicos onde dificuldades de convergência são apresentadas com o uso de outros métodos, como observado no problema em estudo. Este manual (AEA Technology, 2000), recomenda, ainda, a utilização de um valor pequeno para o fator de falso passo de tempo para os campos de velocidade, com a possibilidade de aumentá-lo quando a sensibilidade do fluxo estiver estabilizada.

Desta forma, utilizou-se, no presente trabalho, um valor para o falso passo de tempo na ordem de 10^{-9} segundos, para todas as variáveis (u, v, w, p) nas fases líquida e gasosa. O arquivo de comando contendo as definições citadas anteriormente se encontra no Apêndice A-2 (arquivo de comando do CFX – Caso 3).

A implementação do valor para o falso passo de tempo, em conjunto com o fator de sub-relaxação e do método de solução das equações lineares, definidas anteriormente, levou a convergência, como ilustra a Figura VI-6 (com uma tolerância de 1×10^{-8} kg/s, em aproximadamente 520 iterações e um tempo de cálculo na ordem de 3 horas e meia).

²⁰ Para maiores detalhes sobre o método do falso passo de tempo consultar o Apêndice C.2.

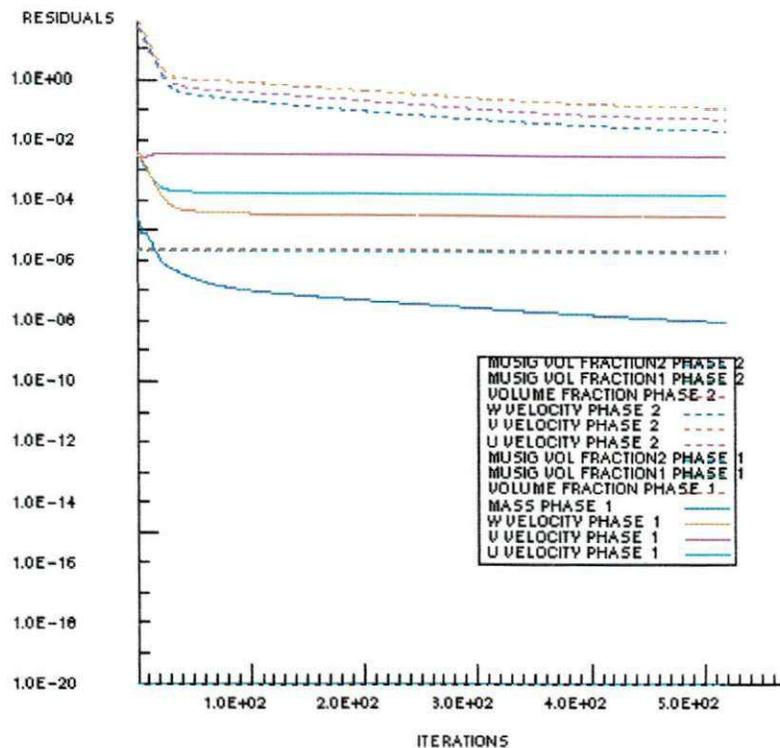


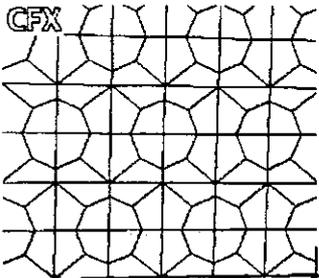
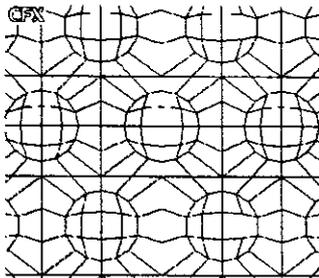
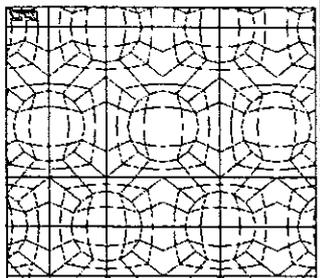
Figura VI-6 – Gráfico representando a convergência com uma massa residual de 1×10^{-8} kg/s, com aplicação da relaxação do falso passo de tempo de 10^{-9} segundos.

VI.7 Análise da Malha

É sabido que a densidade de volumes de controle contidos em uma determinada malha poderá influenciar nos resultados obtidos para um determinado problema. Desta forma, com a estratégia de solução definida e com o intuito de analisar a influência da malha sobre os resultados gerados, foram realizadas diferentes simulações numéricas na qual modificou-se, apenas, o valor do *comprimento do lado do volume* (CLV) (conforme ilustra os dados apresentados no Apêndice A-2 – Caso 3)).

A Tabela VI-4 apresenta uma amostragem da malha para o CLV de 0,002; 0,001 e 0,0009 metros. É possível visualizar a diferenciação no tamanho dos elementos presentes em cada superfície dos multi-blocos (ver Figura V – 8 e Figura V – 9), evidenciando-se o número de volumes de controle e de nós contidos em cada malha.

Tabela VI-4 - Influência do refino da malha nos resultados hidrodinâmicos.

Geometria	0.002 m (CLV máximo)	0.001 m	0.0009 m (CLV mínimo)
Ilustração			
Nº de Elementos (Volume da malha)	59,800	150,200	230,850
Nº de Nós	169,851	258,495	304,341
Nº de Iterações	359	519	573
Tempo Total de CPU (s)	$4,473 \times 10^{+03}$	$1,346 \times 10^{+04}$	$2,204 \times 10^{+04}$
Convergência	$1,000 \times 10^{-08}$	$1,000 \times 10^{-08}$	$1,000 \times 10^{-08}$

Ainda nesta tabela estão listados o número de iterações e o tempo total de CPU (tempo de processamento) referente a cada simulação. Verifica-se um crescimento gradativo destes valores em virtude de um aumento no número de operações numéricas necessárias para realização e processamento da solução.

A Figura VI-7 ilustra a razão entre o fluxo mássico total do gás (F_G) e do líquido (F_L) em função da densidade da malha dada pelo CLV^{21} . Verifica-se que a razão F_G/F_L cai bruscamente para valores de CLV inferiores a $2,0 \times 10^{-3}$ m, o que demonstra uma possível dependência dos resultados gerados com a densidade dos valores de controle.

²¹ Adotou-se no presente trabalho a razão F_G/F_L em virtude dos comportamentos da dependência de malha dos fluxos de gás e líquido serem semelhantes, diferenciando apenas na grandeza dos fluxos, conforme mostra a figura do Apêndice D.1.

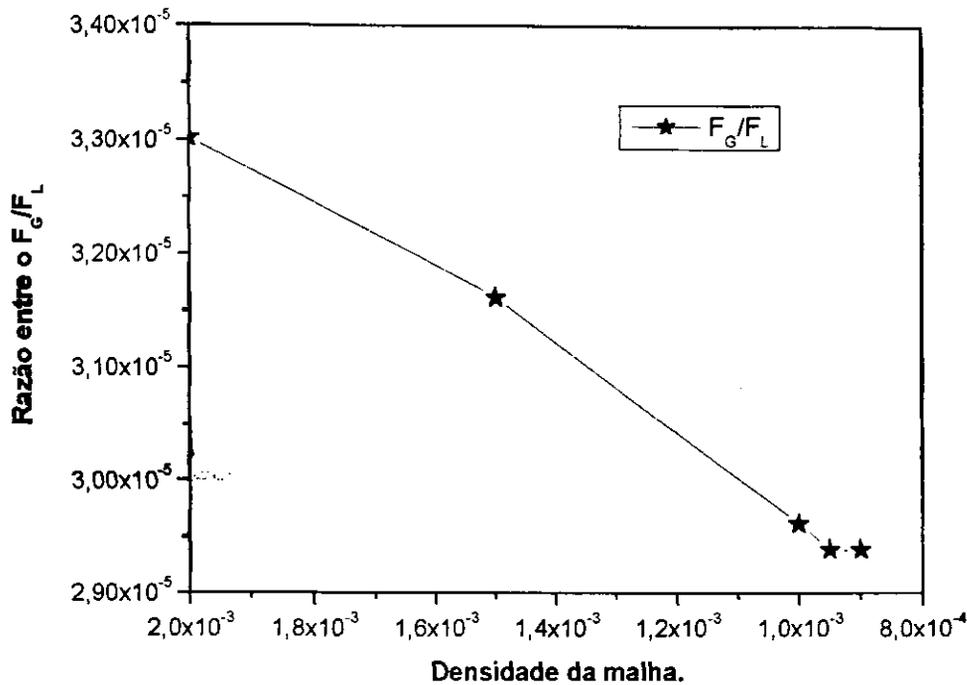


Figura VI-7 – Razão entre o fluxo mássico total do gás e o fluxo mássico total do líquido versus a densidade da malha.

No entanto, para valores menores que $1,0 \times 10^{-3}$ m, esta dependência praticamente inexistente, o que possibilita sugerir um valor de CLV para a escolha da malha de estudo. Todavia, este critério de verificação, para a não dependência dos resultados com a malha, não é suficiente para definir a malha a ser utilizada no presente estudo, sobretudo ao se observa as Figuras VI-9 e VI-10.

Estas figuras ilustram as *iso-superfícies* da velocidade resultante (ou seja, local), para três valores de CLV ($2,0 \times 10^{-3}$ m, $1,0 \times 10^{-3}$ m e $9,0 \times 10^{-4}$ m), respectivamente, para o líquido e para o gás, nas posições de 0.005 m e 0.026 m do plano xy. Observa-se na Figura VI-8, que para o CLV iguais a 0.0009 m e 0.001 m, o comportamento do campo de velocidade do líquido são semelhantes, o que pode sugerir uma escolha entre estes valores de CLV.

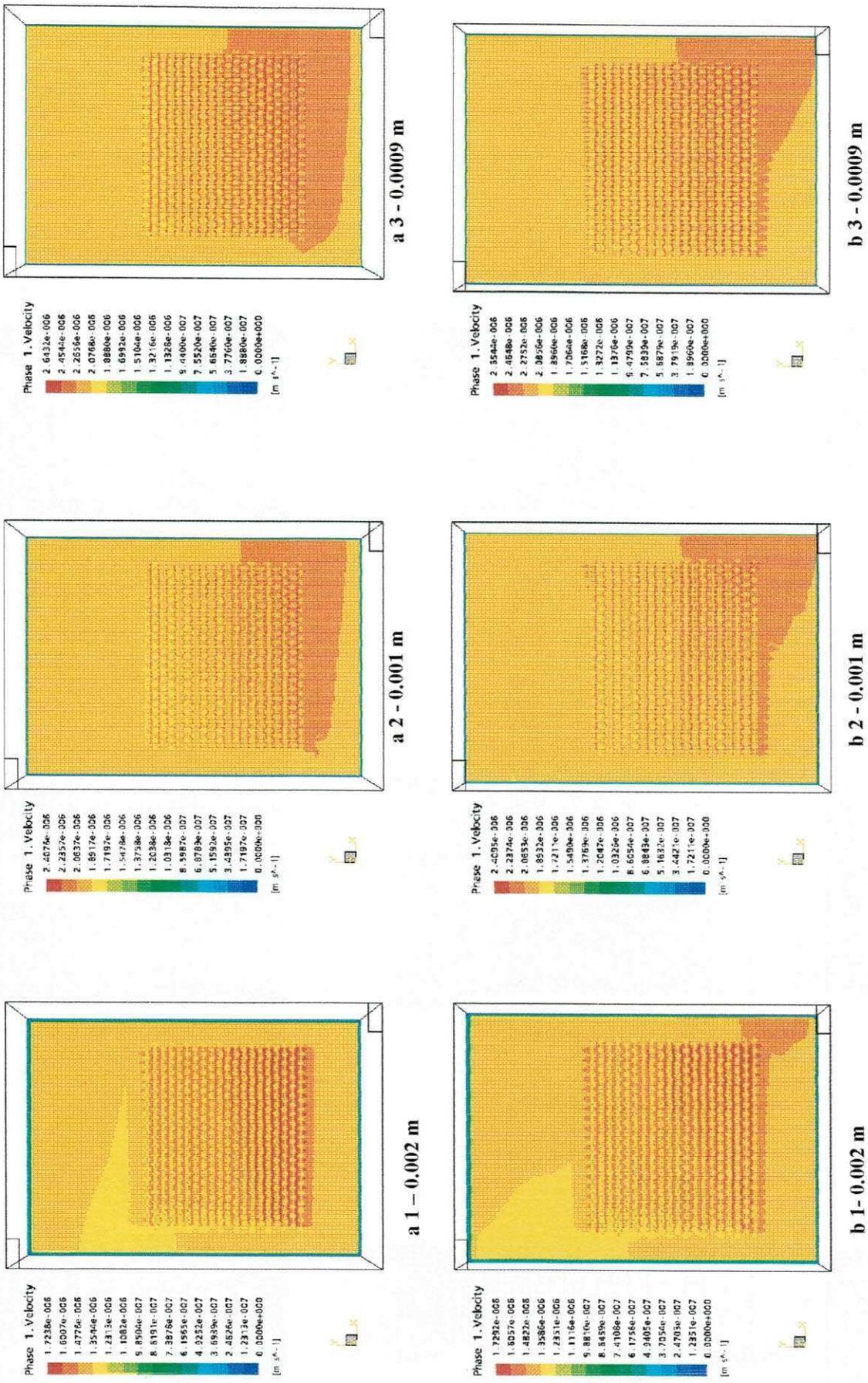


Figura VI-8 - Iso-superfícies da velocidade do líquido no plano xy nas posições: a) $z = 0.005$ m e b) $z = 0.026$ m, para os CLV 0.002, 0.001 e 0.0009 metros.

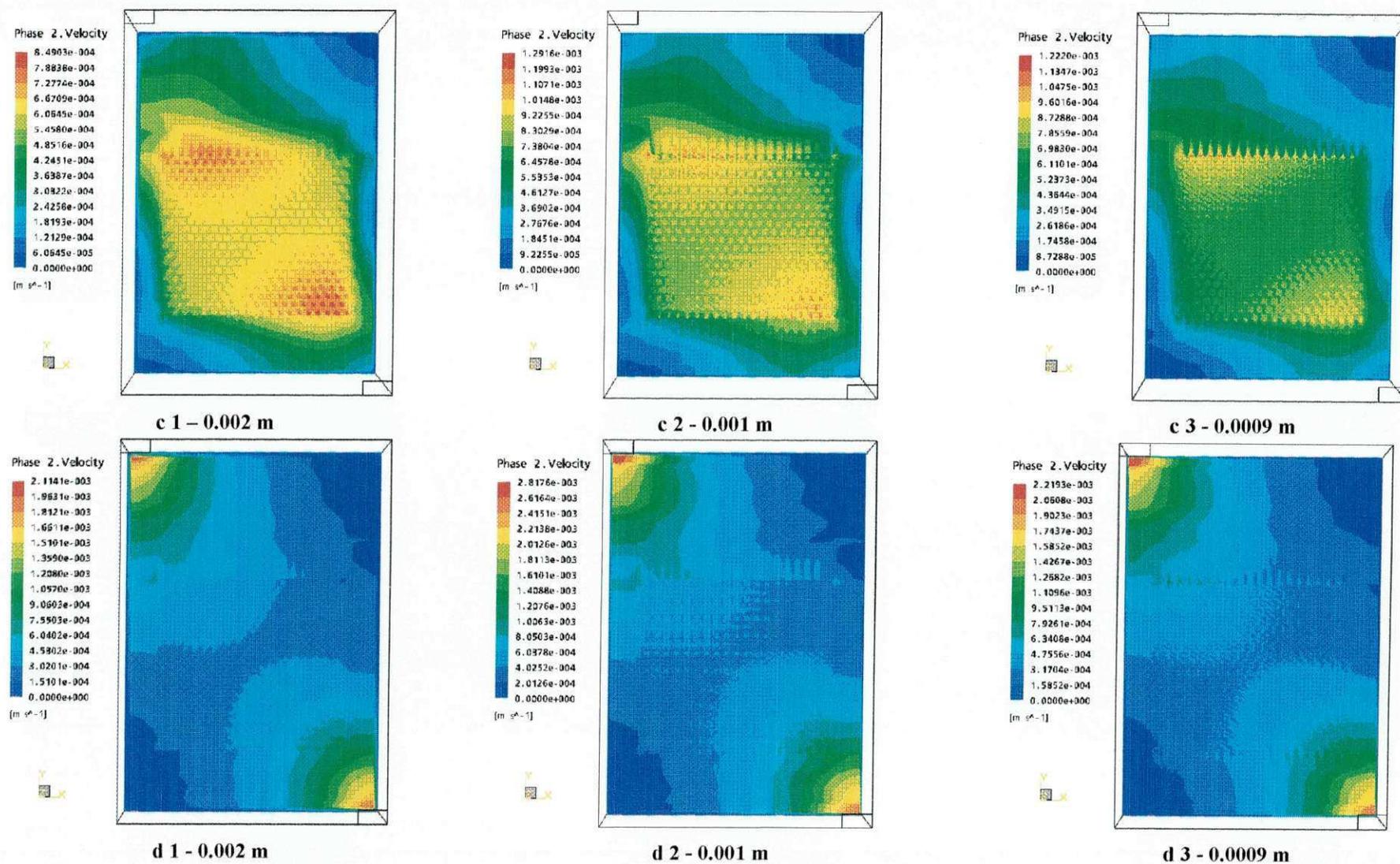


Figura VI-9 - Iso-superfícies da velocidade do gás no plano xy nas posições: c) $z = 0.005$ m e d) $z = 0.026$ m, para os CLV 0.002, 0.001 e 0.0009 metros.

Contudo, ao observar a Figura VI-9, para as mesmas condições descritas anteriormente, percebe-se que na região próxima a superfície do eletrodo o plano xy, posição z igual a 0.005 m, é nítida a influência da malha sobre os resultados das velocidades locais. Já na posição z igual a 0.026 m, o comportamento é, de uma maneira geral, semelhante para todas as densidades de malha, embora, seja possível verificar pequenas mudanças nas regiões nordeste e central das Figuras VI-10 d-1, d-2 e d-3. Estes resultados demonstram que nesta região, da célula catódica, os resultados praticamente independem da densidade de malha.

De acordo com o que foi exposto anteriormente, seria necessário realizar outros experimentos com valores de CLV menores do que 0,0009 m para verificar estas tendências. No entanto, em virtude das limitações do computador utilizado, no que tange a memória física e paginada, não foi possível reduzir este valor, pois ao se trabalhar com um valor de CLV igual a 0,0009 m, a máquina opera com 98% de sua capacidade de memória física e 90% da paginação, conforme ilustra a interface gráfica do “software” de controle da placa mãe ASUS P4T-E, Figura VI-10.

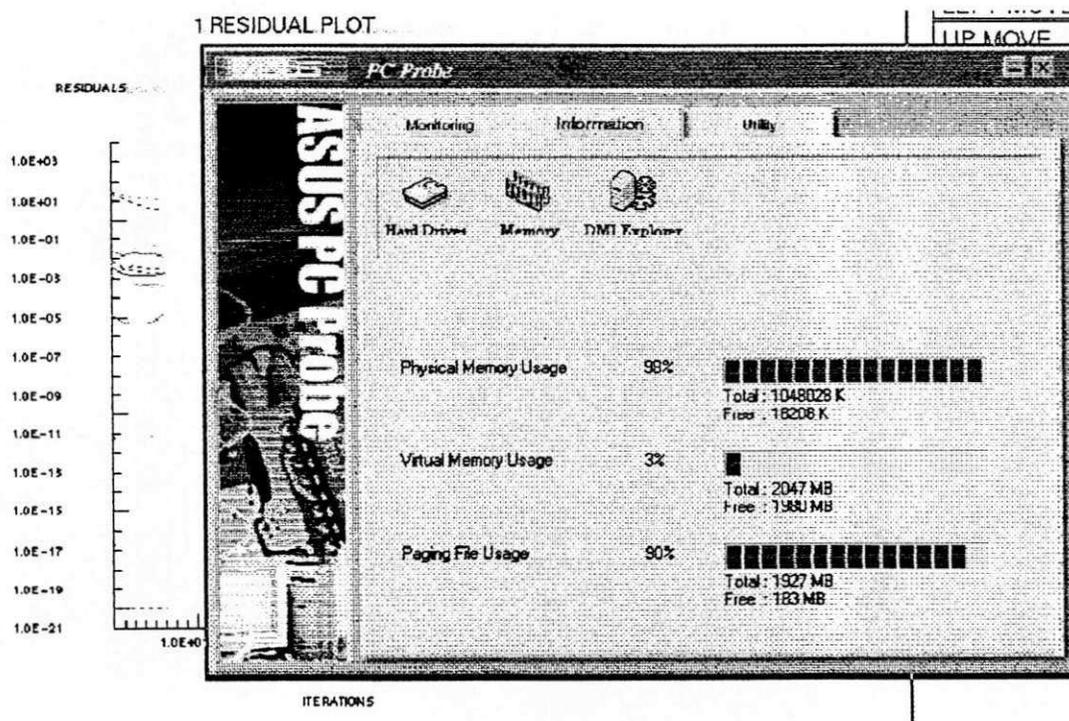


Figura VI-10 – Interface gráfica do “software” da placa mãe Asus P4T-E durante execução do CFX-4 para uma malha com CLV de 0.0009.

Considerando que, malhas com CLV de 0,001 e 0,0009 metros permitem uma melhor convergência e estabilidade quando comparadas com a malha com CLV de 0.002 m (malha pobre em número de volumes de controle, ou seja, de baixa qualidade), e

levando em conta o esforço computacional para se obter os resultados, adotou-se, no presente trabalho, a malha com CLV igual a 0,001 m como sendo a malha de estudo, uma vez que, com esta densidade de pontos é possível inserir um maior número de grupos de Musig, além das equações de estado de turbulência e coalescência, sem que ocorra problemas de memória computacional, como ocorre com a malha de densidade 0,0009 m.

VI.8 Análise Hidrodinâmica

Este item faz menção, de acordo com a malha escolhida (0,001 m) e conforme a estratégia de solução definida no Caso 3, a análise do comportamento hidrodinâmico na célula catódica. A Figura VI-11 ilustra o compartimento catódico dividido em diferentes planos bidimensionais (xy, yz, zx) com o objetivo de auxiliar na análise do fluxo bifásico no interior do compartimento catódico.

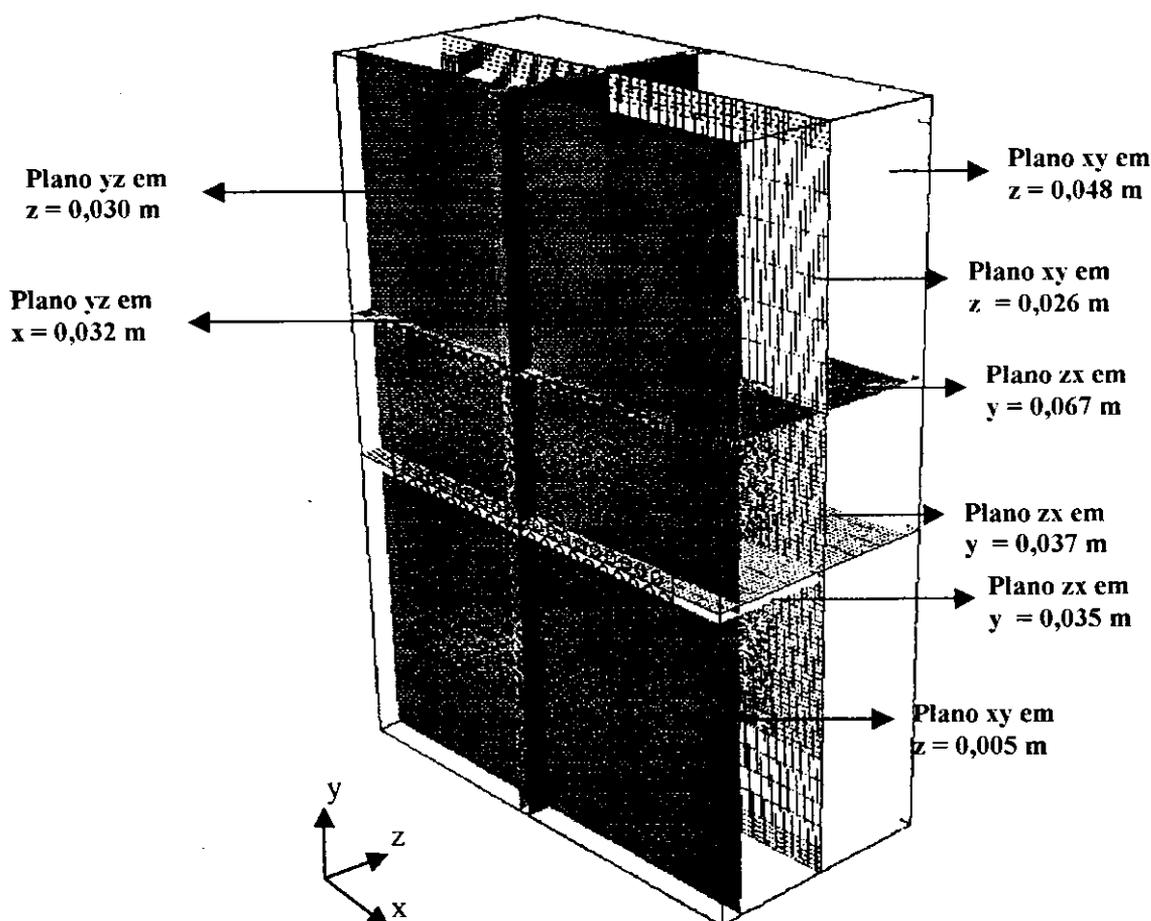


Figura VI-11 – Geometria cortada em diferentes planos nas direções x, y e z (bidimensional).

Os vetores normalizados, adquiridos a partir do pós-processador Visualize do CFX-5 (Gentilmente disponibilizado pelo Coordenador do Laboratório Computacional de Térmica e Fluido do Departamento de Engenharia Mecânica da UFCG) e apresentados na Figura VI-12 e Figura VI-13, representam a tendência de direção que cada fluido, líquido e gás respectivamente, têm no interior da célula catódica, quando analisado o plano xy na posição z igual a 0.005 m.

Conforme pode-se observar na Figura VI-12, o líquido tem a propensão natural de descer para a parte inferior da célula em virtude da diferença de densidade entre as fases. No entanto, esperava-se que a fase gasosa influenciasse no comportamento do mesmo, o que não ocorre. Esta não influencia pode estar relacionada a uma possível inadequação do modelo utilizado para representação do escoamento das fases, ou ainda pode-se atribuir ao fato da baixa velocidade, tanto para a fase líquida com para o gás, considerada no problema em estudo.

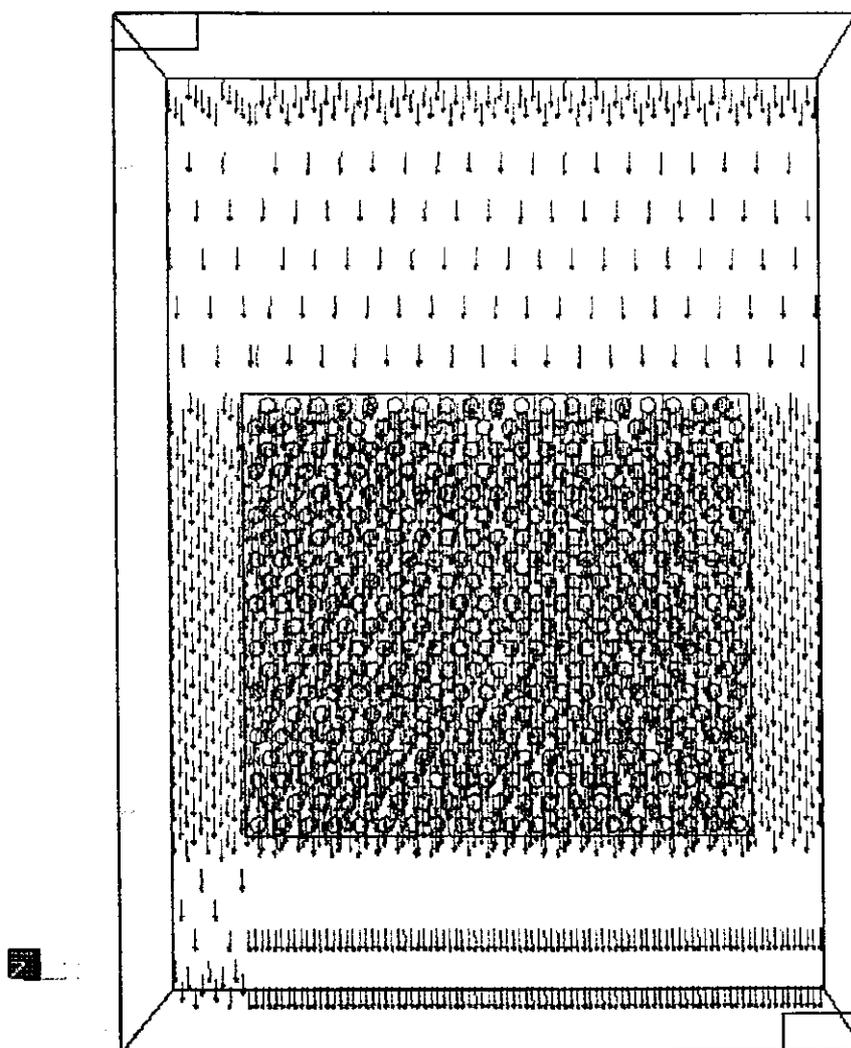


Figura VI-12 - Vetores representativo da fase contínua, no plano xy em $z = 0.005$ m

Já os vetores representativos das velocidades na face gasosa estão distribuídos em diferentes direções e apresentados com grandezas mais intensificadas das velocidades nas proximidades da região de entrada²² do gás. Verifica-se que a maior parte dos vetores de gás tende a emergir, enquanto que outros sinalizam uma disposição de serem arrastados pela fase líquida em direção a saída inferior da célula. Ao se observar o comportamento do campo vetorial em outros planos, conforme descritos na Figura VI-11, foi possível verificar um comportamento semelhante, todavia com grandezas diferenciadas. No Apêndice D.2 estão disponibilizados alguns destes resultados.

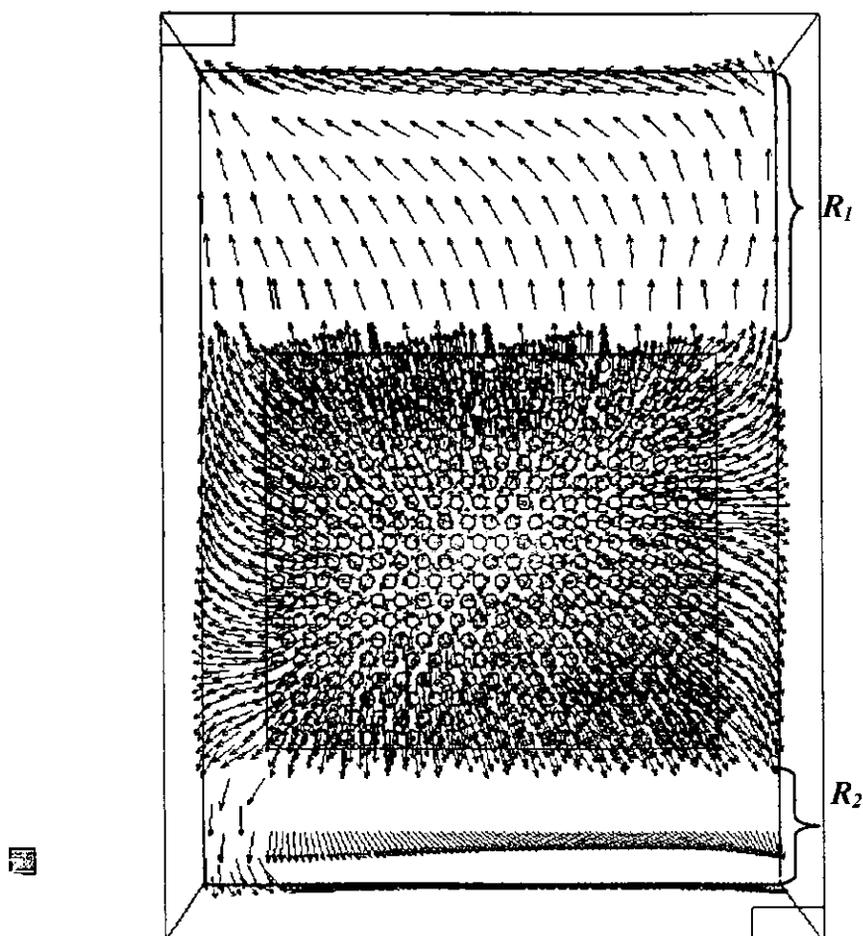


Figura VI-13 – Vetores para a fase hidrogênio. No plano xy em $z = 0.005$ m.

A definição do comportamento dos vetores, tanto na parte superior, R_1 , como inferior, R_2 , da célula catódica, poderia ser melhorado por meio de um aumento na densidade de elementos contidos nestas regiões. Todavia, conforme discutido no item VI – 6, ficou inviável o aumento da população de volumes de controle nestas regiões devido às limitações computacionais.

²² O gás é injetado na célula através da superfície do eletrodo.

VI.8.1 Influência do Modelo Musig com Cinco Grupos de Bolhas

Após uma análise qualitativa dos resultados para a malha 0,001 contendo dois grupos de bolhas com distribuição de diâmetros diferenciados, como mostra a Tabela VI-2, foi testado os modelos descritos anteriormente, para uma distribuição de bolhas compreendendo cinco grupos, conforme ilustra a Tabela VI-5. Este estudo foi realizado com o intuito de examinar a influência da distribuição das bolhas definidas para o modelo Musig, no comportamento hidrodinâmico, com as condições descritas anteriormente.

Tabela VI-5 - Diâmetros relativos aos 5 grupos de bolhas.

Nº de grupos	D_{inicial} (m)	D_{final} (m)	$D_{\text{médio}}$ (m)
1	$1,000 \times 10^{-04}$	$1,800 \times 10^{-04}$	$1,506 \times 10^{-04}$
2	$1,800 \times 10^{-04}$	$2,600 \times 10^{-04}$	$2,270 \times 10^{-04}$
3	$2,600 \times 10^{-04}$	$3,400 \times 10^{-04}$	$3,052 \times 10^{-04}$
4	$3,400 \times 10^{-04}$	$4,200 \times 10^{-04}$	$3,842 \times 10^{-04}$
5	$4,200 \times 10^{-04}$	$5,000 \times 10^{-04}$	$4,635 \times 10^{-04}$

Ao observar os valores da Tabela VI-2 e da Tabela VI-5, verifica-se que para o modelo contendo dois grupos; existe um grupo de bolhas com diâmetro médio de 0,241 mm e outro com diâmetro médio em torno de 0,424 mm. Já para o modelo Musig com cinco grupos, é possível observar uma maior variação dos diâmetros médios (de 0,15 a 0,46 mm) o que proporciona uma melhor distribuição das bolhas, conforme o item IV – 6.

As Figura VI-14 e Figura VI-15 representam as iso-superfícies de velocidades locais, nas proximidades do eletrodo, ou seja, no plano xy em z igual a 0,005 m, sendo que a Figura VI-14, ilustra o modelo Musig com dois grupos e a Figura VI-15 com cinco grupos de bolhas. Estas figuras mostram um comportamento semelhante dos campos de velocidade local da fase gasosa. Este fato pode nos levar a supor que a distribuição das bolhas não tenha uma influência significativa no comportamento hidrodinâmico, ou que, ao não se considerar o fenômeno de coalescência, esteja-se negligenciando os efeitos deste.

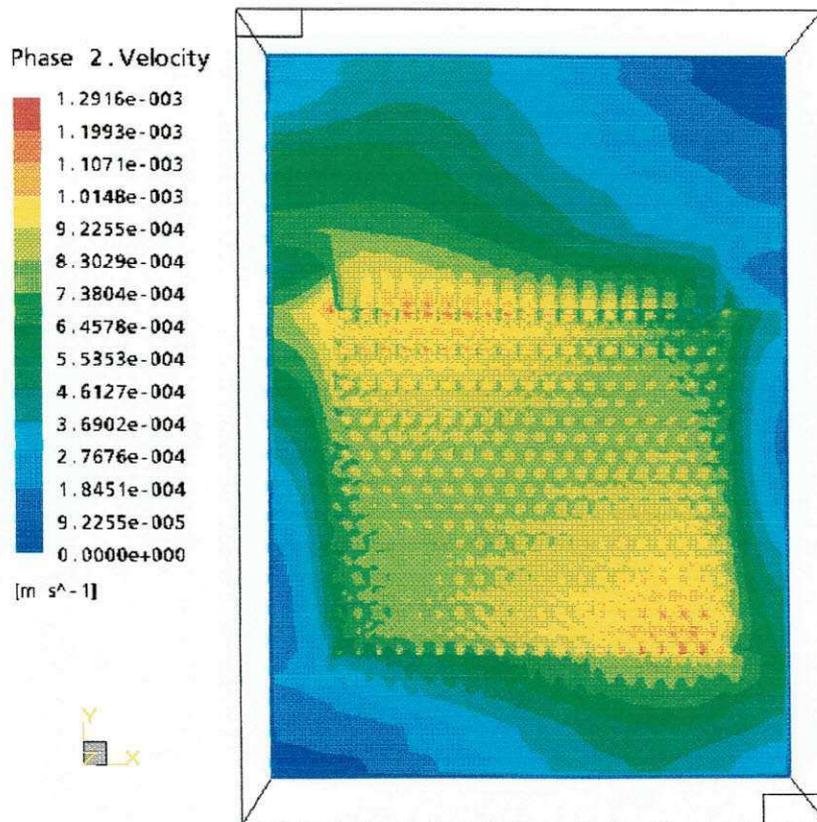


Figura VI-14 – Simulação considerando 2 grupos de bolhas.

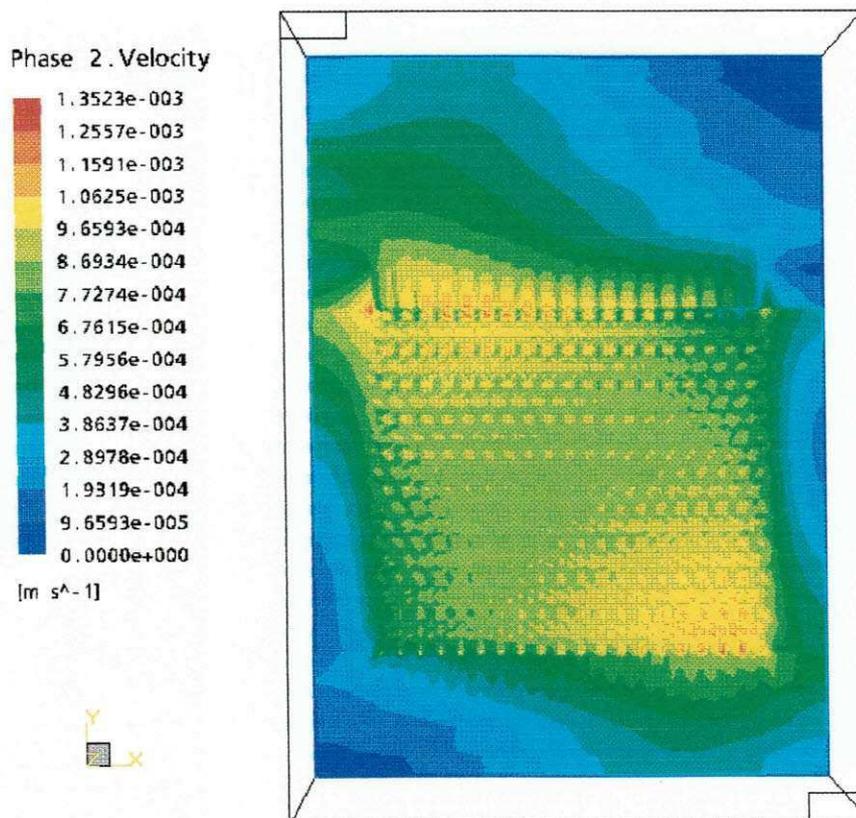


Figura VI-15 – Simulação levando em consideração 5 grupos de bolhas.

A partir destas figuras também é possível supor que os campos onde as velocidades estão mais intensificadas podem representar uma maior quantidade de grupos de bolhas com diâmetros maiores. No caso representado pela Figura VI-15, é possível que a influência de um maior número de grupos seja um pouco menor do que o observado para o caso em que foi levado em consideração apenas dois grupos, este fato pode estar relacionado a uma maior dispersão das bolhas neste último caso.

VI.8.2 Modelo de Cinco Grupos com Coalescência

Segundo Olmos et alii (2001), a frequência de coalescência e rompimento das bolhas são essencialmente determinados pela taxa de energia de dissipação turbulenta e pelo diâmetro da bolha. Assim, neste item, será analisado o efeito da coalescência sobre o comportamento hidrodinâmico. Para este estudo, manteve-se o modelo de cinco grupos (Musig) em conjunto com o modelo de turbulência k- ϵ para a fase líquida e regime laminar para a fase gasosa²³, sendo a influência da fase dispersa sobre a turbulência da fase líquida levada em consideração pelo termo adicional de Sato²⁴ ($C_{\mu b} = 0.6$). O modelo k- ϵ foi implementado com as constantes padrões ($C_{1\epsilon} = 1.44$, $C_{2\epsilon} = 1.92$, $C_{\mu} = 0.09$, $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_{\epsilon} = 1.3$)

A Figura VI-16 ilustra a iso-superfície de velocidade do gás no plano xy em z igual a 0.005 m, observa-se um comportamento hidrodinâmico semelhante ao visto nas Figura VI-14 e Figura VI-15, quando não se leva em consideração a coalescência. Todavia, é possível verificar (Figura VI-16), que há setores na figura que apresentam grandezas um pouco mais intensas do que as observadas nas Figuras VI-14 e VI-15. Este fato pode sugerir que a força de empuxo esteja influenciando no comportamento das fases nestas regiões, ou ainda, uma predominância da força de arraste no restante do compartimento.

Outra hipótese, é que esta intensidade seja decorrente da própria coalescência das bolhas, ou seja, é possível que, nos campos onde as grandezas de velocidade estão mais acentuadas, esteja ocorrendo à junção de duas ou mais bolhas, ocasionando um aumentando do diâmetro destas e, conseqüentemente, a velocidade de ascensão deste gás esteja sendo influenciada, devido às forças que agem sobre estas bolhas. No geral, verifica-

²³ O fato de adotar o modelo k- ϵ para a fase líquida e laminar para a fase dispersa está de acordo com os trabalhos de Olmos et alii (2001) e Pflieger et alii (1999), bem como com a AEA Technology (2000).

²⁴ Para maiores detalhes sobre o modelo k- ϵ e o termo adicional de Sato, ver AEA Technology (2000).

se que a influência da coalescência das bolhas de hidrogênio, para este tipo de sistema, não foi tão significativa como se esperava.

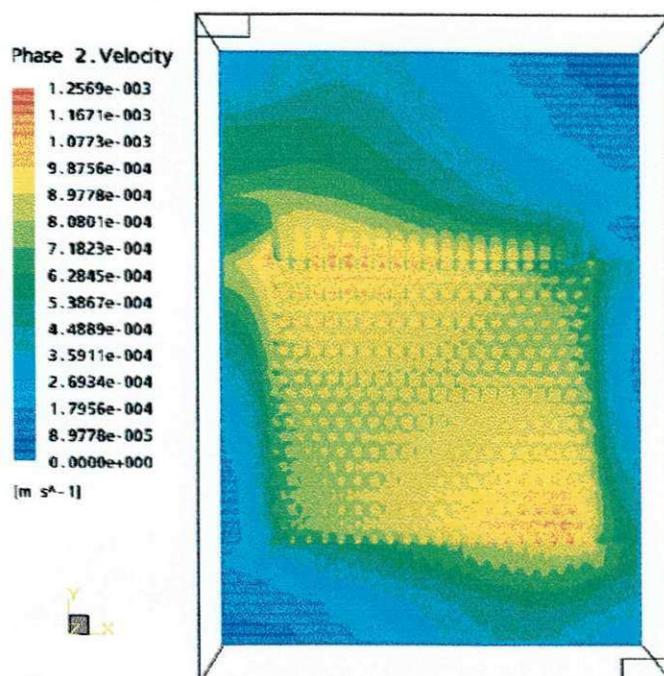


Figura VI-16 – Representação da iso-superfície do gás no plano $xy = 0.005$ m, utilizando o modelo de coalescência.

VI.8.3 Evolução da Fase Gasosa na Célula Eletrolítica

No geral, conforme observações anteriores, o comportamento hidrodinâmico não apresenta diferenciações significativas para os casos estudados. Desta forma, neste item, foram analisados os resultados de evolução do gás obtidos a partir do modelo com 5 grupos (Musig) com coalescência.

A Figura VI-17 representa as iso-superfícies das velocidades para diferentes posições de z no plano xy , observa-se que a influência da velocidade do gás é mais significativa nas regiões próximas ao eletrodo onde os gradientes de velocidades são mais importantes. No entanto, à medida que as componentes de velocidade, da fase gasosa, se afastam da superfície de entrada estas sofrem uma diminuição de sua intensidade, devido à resistência que a fase líquida oferece, com a força de empuxo direcionando uma parte para o topo da célula e a força de arraste, da fase líquida, direcionando uma certa quantidade em direção a saída na base do compartimento catódico.

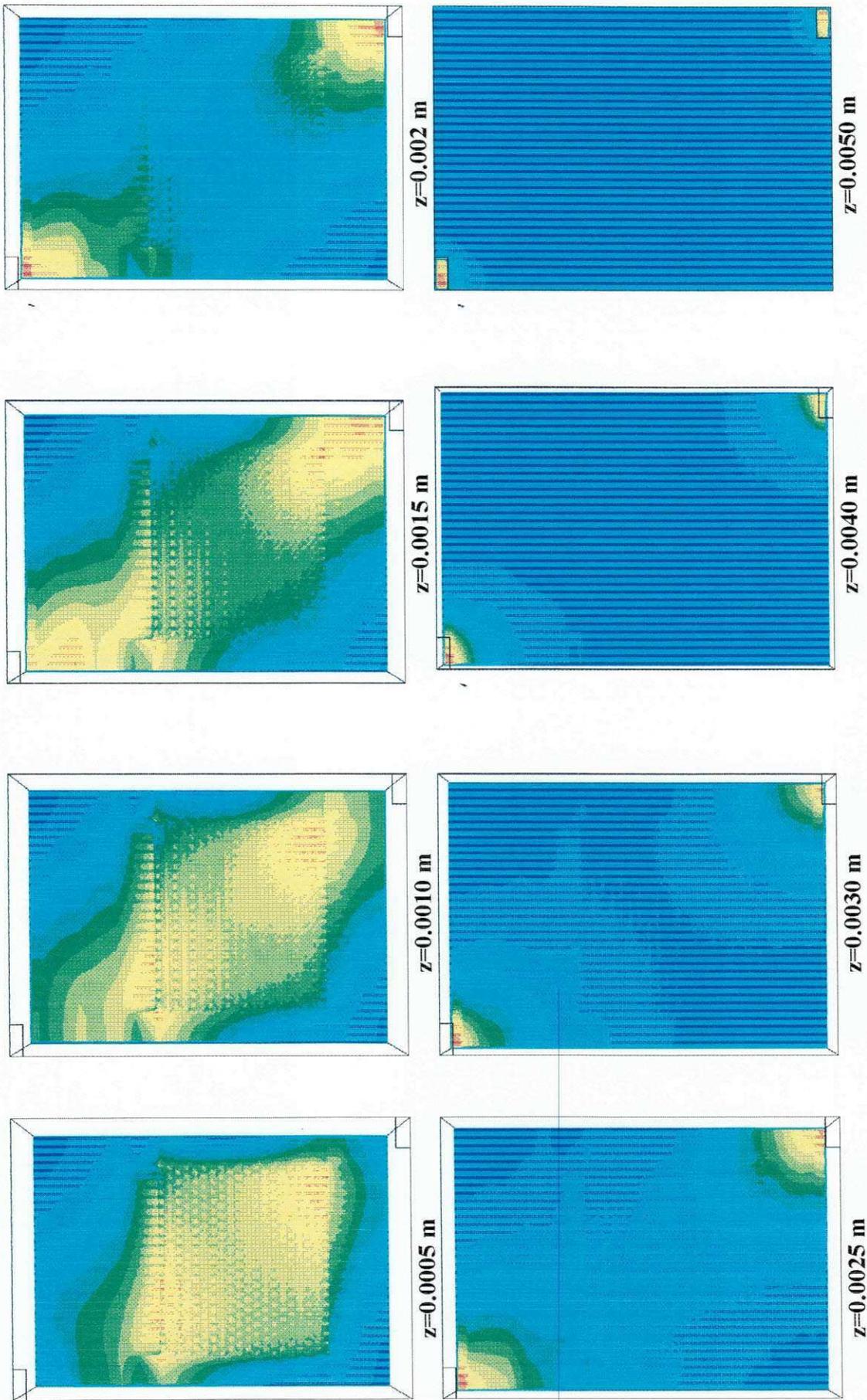


Figura VI-17 – Distribuição das iso-superfícies para o gás, variando a localização do plano xy.

As ilustrações apresentadas nas Figura VI-18 – a , b e c, mostram o comportamento hidrodinâmico do gás, em diferentes posições de y , no plano zx . Estas figuras confirmam o que fora observado na Figura VI-17, ou seja, é possível verificar que o fluido gasoso flui em direção ao topo da célula com maior intensidade nas proximidades do eletrodo, procurando a saída superior. Um outro ponto interessante que se pode destacar corresponde as Figuras VI-18 a, b e c, as quais representam os planos zx passando, respectivamente, no centro dos orifícios e logo acima destes.

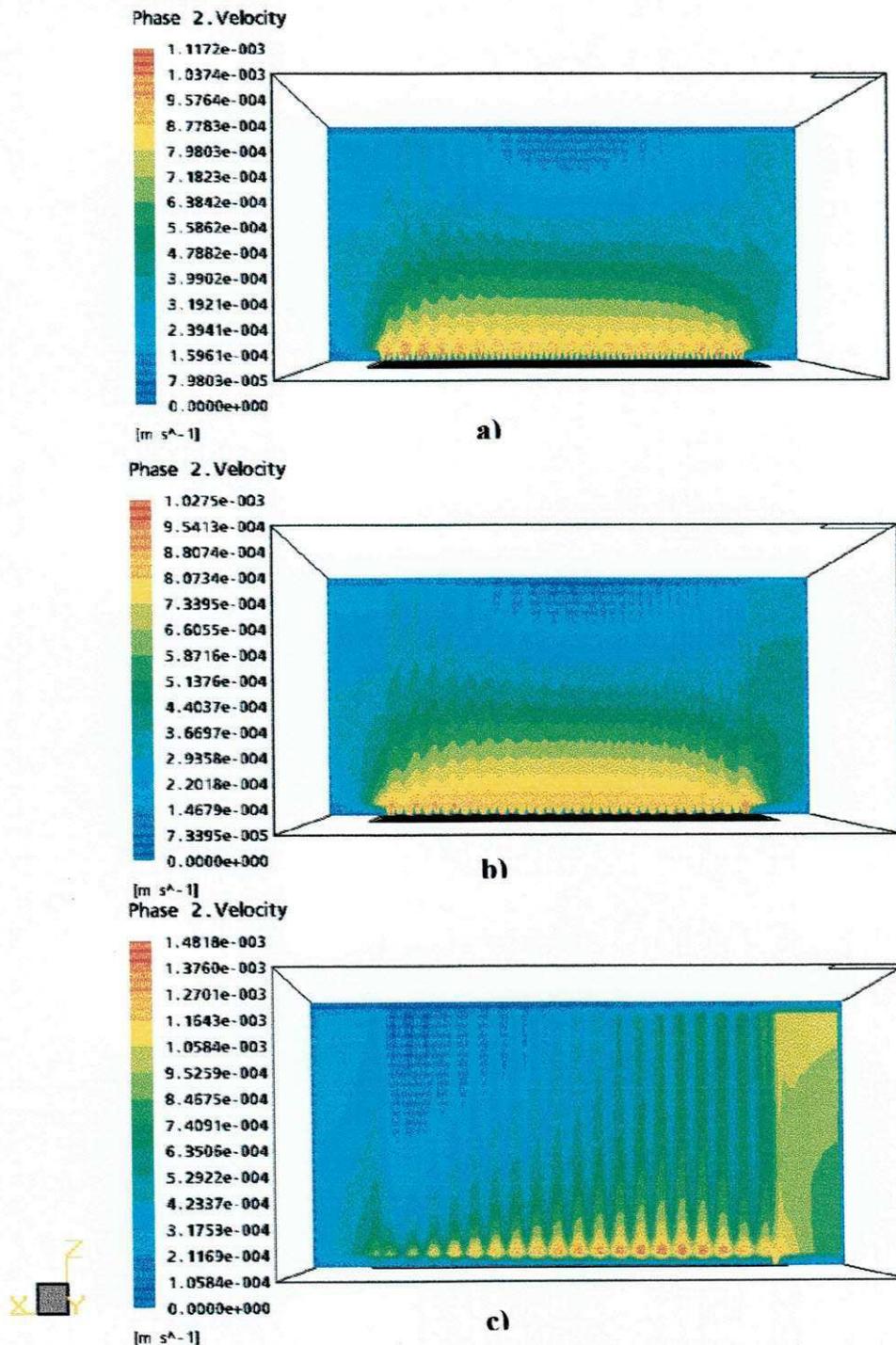


Figura VI-18 – Iso-superfícies no plano zx igual a: a) $y=0.035$ m; b) $y=0.037$ m; c) $y=0.067$ m.

É possível observar que a intensidade com que o gás é injetado no meio líquido é ligeiramente menos intensa do que a observada na Figura VI-18 – b quando comparada com a Figura VI-18 – a, isto é facilmente explicado porque neste caso, não há injeção de gás pelas aberturas ou orifícios da superfície catódica, diminuindo assim sua capacidade de penetração. Nas Figura VI-18 – b e c, além de ter uma maior quantidade de gás que está sendo continuamente injetado, há também parte da fase gasosa que ascende e que poderá estar coalescendo, propiciando um aumento da força de empuxo e, conseqüentemente, um aumento da intensidade dos campos de velocidade na direção vertical.

As Figura VI-19 – a e b representam o plano yz nas posições x igual a 0.030 e 0.032 m, respectivamente. A primeira figura corresponde ao plano passando no centro dos orifícios e a segunda localizada imediatamente ao lado sem passar pelos furos. Estas figuras, além de ilustrar o efeito da injeção de gás, comentado anteriormente, evidencia o arraste de uma parte do gás pelo líquido em direção a saída inferior da célula.

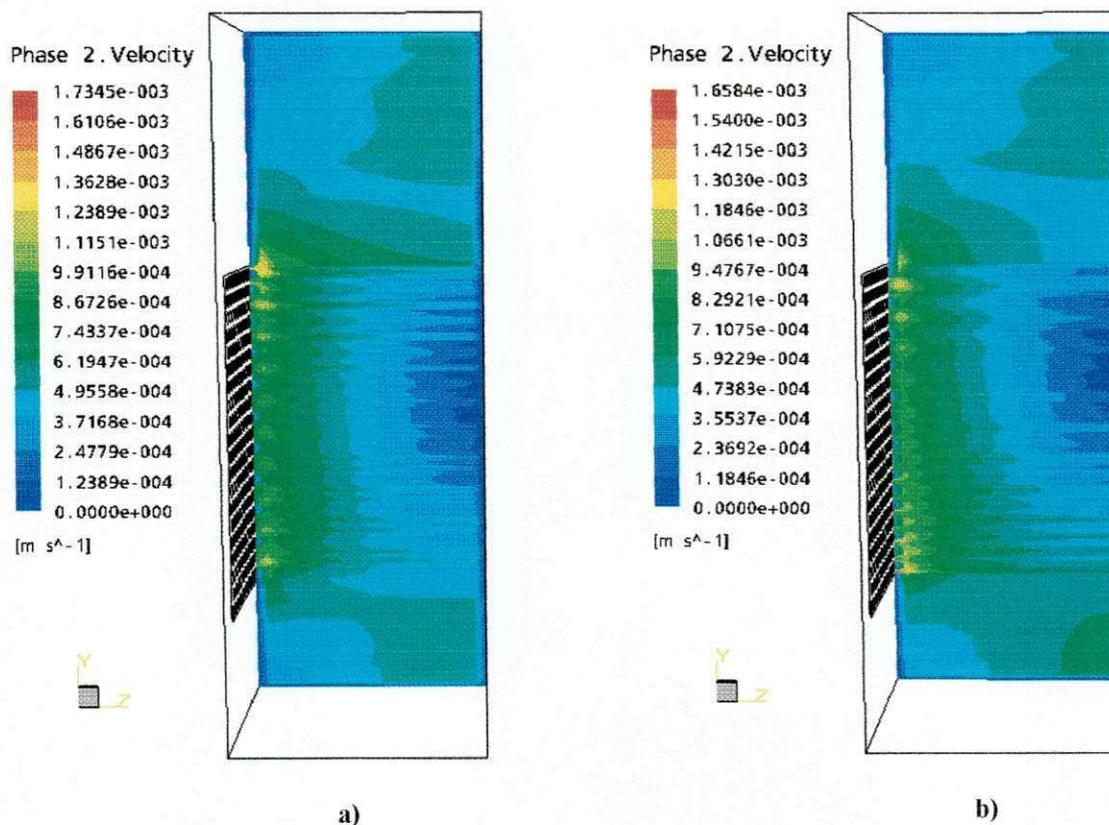


Figura VI-19 – Iso-superfícies do gás no plano yz igual a: a) $x=0.030$ m e b) $x=0.032$ m.

Para um estudo mais completo do comportamento do gás próximo ao eletrodo foi realizado um corte no plano na direção y. As Figura VI-20 e Figura VI-21 ilustram este corte tanto para a fase dispersa, como para a fase contínua.

As Figura VI-20 a e b ilustram o comportamento do gás com relação a região catódica. É possível verificar que se forma uma cortina de gás próximo ao eletrodo semelhante ao que se pode visualizar experimentalmente na célula de bancada. Na Figura VI-20-a a injeção do gás é mais acentuada (picos vermelhos mais pontiagudos) devido o corte do plano y e esta localizado sobre a superfície do cátodo (INLET_ELETRODO), enquanto que na Figura VI-20-b, este corte está sobre o centro dos orifícios.

Outra observação é que os campos de velocidade são mais intensificados na parte superior do eletrodo, o que pode evidenciar a coalescência das bolhas e, conseqüentemente, o aumento da grandeza de velocidade. Nesta figura, é possível observar a formação de uma camada de gás que flui em direção ao topo da célula nas proximidades da superfície do eletrodo com diferentes grandezas dos campos de velocidades. A partir destes resultados é possível observar a formação bem característica do perfil de velocidade. Observa-se que a distribuição dos campos de velocidades variam ao longo de todo o eletrodo, este fato como fora mencionado anteriormente pode estar relacionada com o fato das bolhas que estão sendo formadas durante a injeção do gás no interior da célula estarem coalescendo. Estas figuras também confirmam, a partir das curvas de níveis, a tendência que o gás tem de emergir para a parte superior da semi-célula.

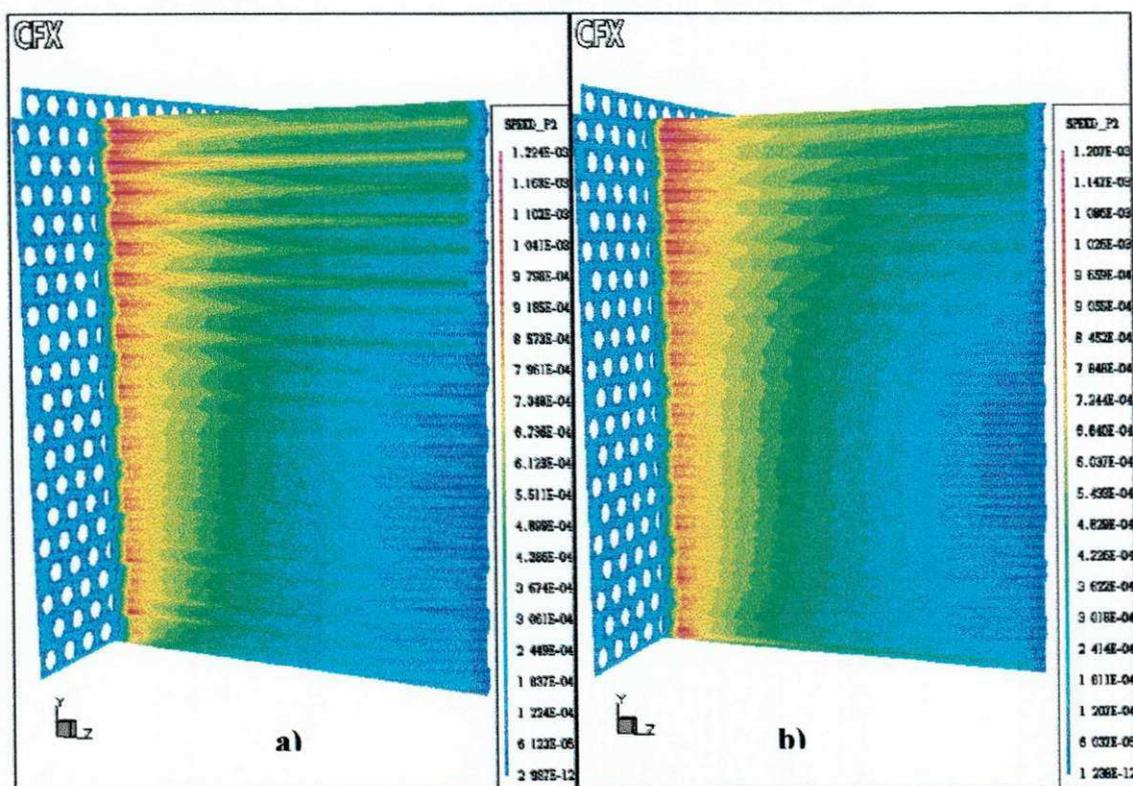


Figura VI-20 – Representação das iso-superfícies de velocidade do gás sobre um corte no plano yz em: a) centro da superfície do eletrodo “Inlet_Eletrodo” e b) centro dos orifícios “Inlet1”.

As Figura VI-21 a e b ilustram o comportamento do líquido inserido nos orifícios do cátodo. Observa-se um perfil parabólico na entrada de cada orifício e velocidade nula na superfície do eletrodo o que ilustra as condições de contorno aplicadas no início do problema. No entanto, verifica-se, mais uma vez, a não influência da fase gasosa no comportamento da fase líquida, o que confirma o que fora observado anteriormente nas Figuras VI-12 e VI-13. Este fato sugere uma análise mais profunda no que tange ao modelo numérico ou matemático que fora inicialmente proposto no estudo.

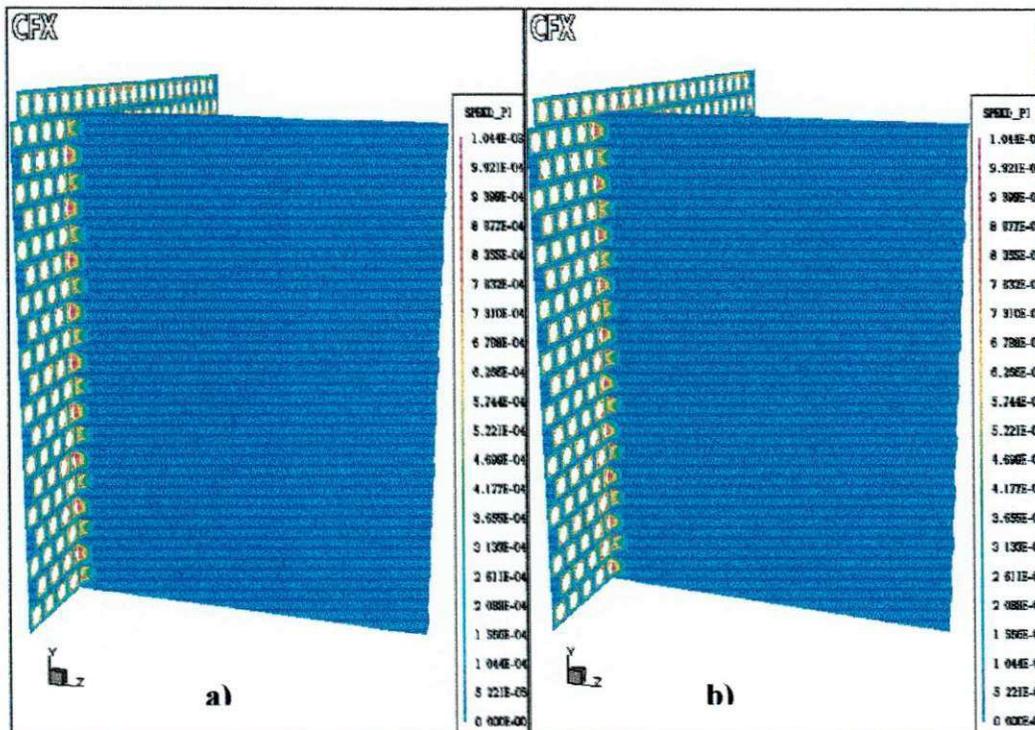


Figura VI-21 - Representação das iso-superfícies de velocidade do líquido sobre um corte no plano yz em: a) centro da superfície do eletrodo “Inlet_Eletrodo” e b) centro dos orifícios “Inlet1”.

O parâmetro da pressão também pode ser utilizado para descrever o comportamento hidrodinâmico de determinados fluidos. Neste caso específico as Figura VI-22 – a, b e c ilustram o perfil de pressão a partir de iso-superfícies plotadas sobre cortes nos planos zx. Observa-se que a pressão tem um aumento na entrada dos orifícios proporcionado pela impulsão do líquido (Figura VI-22 a). O mesmo comportamento, embora com perfil diferenciado, é verificado na Figura VI-22 b, onde a pressão é maior na superfície onde o gás é injetado. Já na Figura VI-22 c, a qual ilustra o campo de pressão na última camada de orifícios, contando-se de baixo para cima, verifica-se que a pressão tende a diminuir do lado onde se encontra a saída do gás e aumentar no lado da saída do líquido. Este

fenômeno pode ser explicado, uma vez que, quanto mais gás ou líquido sai pela parte superior da célula, mais aliviada fica esta região.

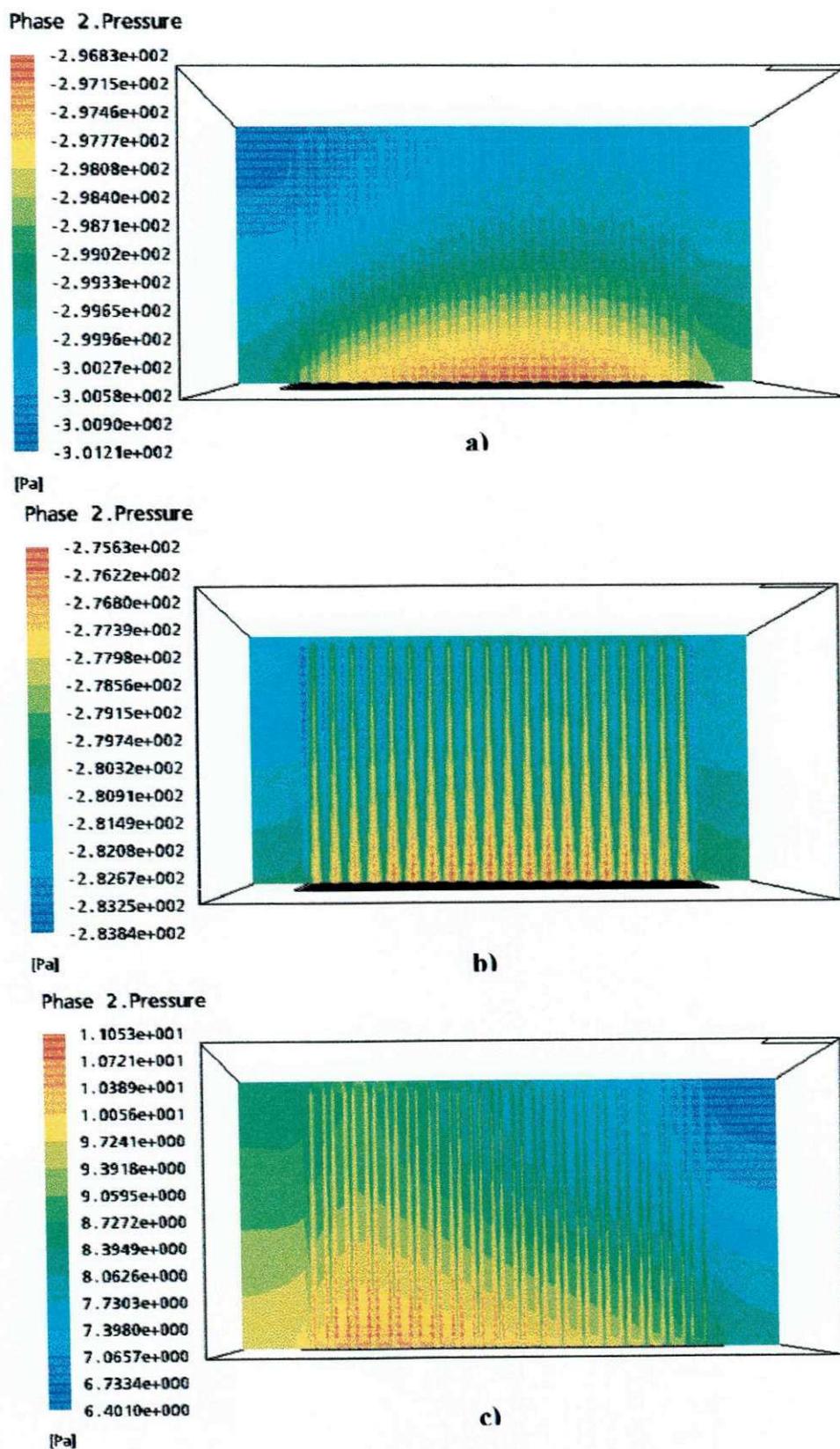


Figura VI-22 – Representação das Iso-superfícies da Pressão no plano zx igual a: a) $y=0.035$ m; b) $y=0.037$ m; c) $y=0.067$ m.

Por fim, ao se observar os resultados das figuras, Figura VI-17, Figura VI-18, Figura VI-19, Figura VI-20 e Figura VI-21 estas nos revelam um comportamento, hidrodinâmico dos fluidos com um caráter fortemente tridimensional. Este fato pode ser justificado em decorrência de não se evidenciar, em nenhuma das posições dos planos estudados, uma similaridade dos resultados, impossibilitando, assim, um estudo deste tipo de célula por meio das hipóteses de uni ou bi-dimensional do domínio de estudo.

Também foi possível observar que a coalescência, bem como a distribuição em um maior grupo das bolhas de hidrogênio são parâmetros que não apresentaram, nas condições estudadas, uma influência significativa. Desta forma, pode-se supor que a velocidade do gás injetado deveria ser maior do que aquela estimada inicialmente (vazão de saída igual a vazão de produção do hidrogênio), a fim de se ter uma representatividade mais realista do processo de desprendimento das bolhas de hidrogênio.

Simbologia

A :	Área, m
D :	Diâmetro das bolhas de hidrogênio, m
f :	Fração volumétrica
F :	Vazão mássica, kg/s
L :	Comprimento, mm
Q :	Vazão volumétrica, m ³ /s
R :	Região 1 ou 2
T :	Temperatura, K
W :	Largura, mm
μ :	Viscosidade dinâmica, kg/m.s
ρ :	Densidade, kg/m ³
U :	Vetor velocidade na direção x, m/s
V :	Vetor velocidade na direção y, m/s
W :	Vetor velocidade na direção z, m/s

Símbolos Subscritos

G :	Gás
L :	Líquido

Conclusões

As seguintes conclusões sobre o estudo do comportamento fluidodinâmico a partir da injeção do gás hidrogênio na superfície de um eletrodo (cátodo) numa célula eletrolítica utilizada para a produção de cloro e soda podem ser citadas:

- ✓ Um conhecimento do método de volumes finitos, de métodos numéricos para resolução de sistemas de equações lineares (por exemplo), e do conceito de malhas estruturadas e não-estruturadas auxilia ao pesquisador uma melhor compreensão do aplicativo computacional CFX, no que diz respeito a criação da malha e implementação das equações que definem o problema.
- ✓ A construção da malha requer, do pesquisador, uma boa visão espacial, ou seja, um panorama tridimensional da geometria, a fim de representá-la no ambiente CAD do módulo CFX-Build. Logo, é necessário, que o mesmo, faça um amplo treinamento no aplicativo computacional em questão.
- ✓ Para se obter a geometria e, conseqüentemente, a malha a ser utilizada foi necessário entender e definir um valor ideal para o parâmetro que controla a coincidência de pontos, curvas, superfícies ou sólidos, denominado no CFX-Build como Tolerância Global. Neste trabalho, o valor deste parâmetro foi da ordem de 10^{-6} , em virtude das dimensões do domínio de estudo, garantindo a não formação de paredes internas no compartimento catódico.
- ✓ A partir da análise de malha verificou-se que esta é fortemente dependente da densidade de volumes de controle, quando se empregam valores, do comprimento do lado do volume, menores que $2,0 \times 10^{-3}$. Contudo para valores inferiores a $1,0 \times 10^{-3}$, esta tendência praticamente inexistente.
- ✓ Na análise hidrodinâmica, observou-se que o comportamento hidrodinâmico da fase líquida não foi influenciado pelo comportamento da fase gasosa, isto pode estar relacionado a uma possível inadequação de alguns termos do modelo proposto ou devido à baixa velocidade de entrada dos fluidos.
- ✓ Também foi possível verificar que os campos de velocidade são mais intensos na parte superior do eletrodo, o que pode evidenciar a coalescência das bolhas e, conseqüentemente, o aumento da grandeza de velocidade.

- ✓ A formação de uma camada de gás verificada na Figura VI-23 mostrou que o gás flui em direção ao topo da célula nas proximidades da superfície do eletrodo com diferentes grandezas dos campos de velocidades, caracterizando o perfil de velocidade.
- ✓ A variação da distribuição dos campos de velocidades, ao longo de todo o eletrodo, pode estar relacionada com o fato das bolhas que estão sendo formadas durante a injeção do gás no interior da célula estarem coalescendo.
- ✓ O modelo MUSIG apresentou bons resultados com relação à distribuição do tamanho das bolhas de gás no interior da célula, embora os resultados apresentados pelas iso-superfícies de velocidade não tenham demonstrado diferenciações significativas, quando utilizado o modelo de coalescência com uma maior distribuição do diâmetro das bolhas. Este fato leva a considerar que devido à baixa velocidade de injeção e distribuição do gás, no interior da célula catódica, possa não estar ocorrendo uma influência relevante, tanto na distribuição da dimensão das bolhas quanto no efeito de coalescência, no comportamento hidrodinâmico. Estes resultados sugerem uma análise mais detalhada da influência dos grupos sobre a hidrodinâmica, através de um estudo quantitativo, dos seguintes parâmetros: campo de velocidade, diâmetro de Sauter, diâmetro médio das bolhas, frequência de coalescência e rompimento.
- ✓ Os resultados ilustram um caráter tridimensional do comportamento hidrodinâmico na célula eletrolítica, conduzindo a não-utilização do conceito de simetria na célula, o que simplificaria o estudo em um espaço bidimensional.
- ✓ Os campos de pressão confirmam o caráter tridimensional do escoamento bifásico no interior da semi-célula catódica.

Perspectivas para Trabalhos Futuros

Com base no que fora exposto no presente trabalho sugere-se como possíveis estudos futuros os seguintes pontos:

- Implementar a condição de contorno eletroquímica, proposta neste trabalho, a partir de sub-rotinas do aplicativo CFX-4, a fim de prever o desprendimento das bolhas de hidrogênio na superfície eletródica e, desta forma, estudar o comportamento hidrodinâmico na célula catódica em reais condições;
- Analisar a influência da variação da velocidade do gás, próximo à entrada, ou melhor, na “parede” catódica, onde ocorre a geração das bolhas de hidrogênio, uma vez que, experimentalmente, verifica-se que a velocidade de desprendimento das bolhas de gás é bem maior do que a velocidade na saída do gás. Desta forma, propõe-se implementar uma condição de superfície livre na célula catódica, de forma que a condição de saída do gás seja definida de acordo com a condição de geração de hidrogênio mais a condição de resistência devido à superfície livre;
- Dimensionar as bolhas de hidrogênio por meio de técnicas de análise de imagem na célula catódica;
- Estudar a transferência de massa gás-líquido-eletródo;
- Introduzir o termo transiente no modelo proposto;
- Testar outros métodos de interpolação para resolução do termo convectivo a fim de obter melhor configuração para atingir a convergência do problema, bem como testar outros valores para os fatores de relaxação, além daqueles mencionados no Apêndice D.4;
- Implementar o modelo de coalescência e rompimento, na equação de conservação da massa, a partir de diferentes modelos de turbulência, visando uma melhor representação do fenômeno que está sendo estudado.
- Implementar no modelo matemático um termo que leve em consideração a energia gasta durante o processo de cloro-soda, sendo possível calcular a quantidade de energia utilizada na célula numericamente;
- Convalidar os resultados numéricos com os dados experimentais obtidos através do Laboratório de Engenharia Eletroquímica da UFCG/DEQ;
- Propor outras geometrias do eletrodo LEEQ/UFCG/DEQ a fim de facilitar o estudo do desprendimento das bolhas de hidrogênio.

Apêndice

Apêndice A

Apêndice A 1 – Caso Teste

Apêndice A 2 – Casos Estudados na Estratégia para a Obtenção da Solução

Caso 1

Caso 2

Caso 3

Apêndice B

B.1 – Consistência, Estabilidade e Convergência

Apêndice C

C. 1 – Fator de Sub-Relaxação

C. 2 – Falso Passo de Tempo

C. 3 – Cálculo do Resíduo

Apêndice D

D.1 – Influência da Malha no Fluxo de Gás e Líquido

D.2 – Representação dos Vetores da Fase Gasosa, em Diferentes Planos e Posições

D.3 – Representação Tridimensional, da Fase Gasosa, no Plano ZX

D.4 – Influência do Fator de Sub-Relaxação na Variável Pressão

D.5 – Critério de Convergência

Apêndice A

Apêndice A.1 – Caso Teste

Dados para a simulação de teste do compartimento catódico utilizando a mistura de água e ar.

```
>>CFX4
  >>OPTIONS
    THREE DIMENSIONS
    BODY FITTED GRID
    CARTESIAN COORDINATES
    LAMINAR FLOW
    ISOTHERMAL FLOW
    INCOMPRESSIBLE FLOW
    STEADY STATE
    NUMBER OF PHASES 2
  >>PHASE NAMES
    PHASE1 'AGUA'
    PHASE2 'AR'
  >>MODEL DATA
    >>SET INITIAL GUESS
    >>SET CONSTANT GUESS
      PHASE NAME 'AGUA'
      VOLUME FRACTION 3.0000E-01
    >>SET CONSTANT GUESS
      PHASE NAME 'AR'
      VOLUME FRACTION 7.0000E-01
    >>PHYSICAL PROPERTIES
      >>STANDARD FLUID
        PHASE NAME 'AGUA'
        FLUID 'WATER'
        STANDARD FLUID REFERENCE TEMPERATURE 2.9800E+02
      >>STANDARD FLUID
        PHASE NAME 'AR'
        FLUID 'AIR'
        STANDARD FLUID REFERENCE TEMPERATURE 2.9800E+02
    >>FLUID PARAMETERS
      PHASE NAME 'AGUA'
      VISCOSITY 1.0000E-03
      DENSITY 1.0000E+03
    >>FLUID PARAMETERS
      PHASE NAME 'AR'
      VISCOSITY 1.8000E-05
      DENSITY 1.2000E+00
    >>MULTIPHASE PARAMETERS
      >>PHASE DESCRIPTION
        PHASE NAME 'AR'
        GAS
        DISPERSE
      >>PHASE DESCRIPTION
        PHASE NAME 'AGUA'
        LIQUID
        CONTINUOUS
  >>SOLVER DATA
```

```
>>PROGRAM CONTROL
  MAXIMUM NUMBER OF ITERATIONS 200
  MASS SOURCE TOLERANCE 1.0000E-07
>>MODEL BOUNDARY CONDITIONS
  >>INLET BOUNDARIES
    PHASE NAME 'AGUA'
    PATCH NAME 'INLET1'
    NORMAL VELOCITY 1.0000E-04
  >>INLET BOUNDARIES
    PHASE NAME 'AR'
    PATCH NAME 'INLET2_ELETRODO'
    NORMAL VELOCITY 1.0000E-04
  >>MASS FLOW BOUNDARIES
    >>INFLOW VARIABLES
      PHASE NAME 'AGUA'
      PATCH NAME 'OUTLET1'
      VOLUME FRACTION 9.0000E-01
    >>INFLOW VARIABLES
      PHASE NAME 'AR'
      PATCH NAME 'OUTLET1'
      VOLUME FRACTION 1.0000E-01
    >>INFLOW VARIABLES
      PHASE NAME 'AGUA'
      PATCH NAME 'OUTLET2'
      VOLUME FRACTION 1.0000E-01
    >>INFLOW VARIABLES
      PHASE NAME 'AR'
      PATCH NAME 'OUTLET2'
      VOLUME FRACTION 9.0000E-01
  >>STOP
```

Apêndice A.2 – Casos Estudados na Estratégia para a Obtenção da Solução.

Caso 1: Mistura de água e hidrogênio aplicando o fator de sub-relaxação e o método de solução acoplamento pressão-velocidade PISO.

```
>>CFX4
>>SET LIMITS
  TOTAL REAL WORK SPACE 177777945
>>OPTIONS
  THREE DIMENSIONS
  BODY FITTED GRID
  CARTESIAN COORDINATES
  LAMINAR FLOW
  BUOYANT FLOW
  STEADY STATE
  NUMBER OF PHASES 2
  NUMBER OF MUSIG SIZE GROUPS 2
>>PHASE NAMES
  PHASE1 'LIQUIDO'
  PHASE2 'GAS'
>>MODEL DATA
>>PHYSICAL PROPERTIES
>>BUOYANCY PARAMETERS
  GRAVITY VECTOR 0.000000E+00 -9.800000E+00 0.000000E+00
  BUOYANCY REFERENCE DENSITY 9.8754E+02
>>FLUID PARAMETERS
  PHASE NAME 'LIQUIDO'
  VISCOSITY 5.7270E-04
  DENSITY 9.8754E+02
>>FLUID PARAMETERS
  PHASE NAME 'GAS'
  VISCOSITY 9.3832E-06
  DENSITY 7.5470E-02
>>MULTIPHASE PARAMETERS
>>PHASE DESCRIPTION
  PHASE NAME 'LIQUIDO'
  LIQUID
  CONTINUOUS
>>PHASE DESCRIPTION
  PHASE NAME 'GAS'
  GAS
  DISPERSE
  MEAN DIAMETER 5.0000E-04
>>MULTIPHASE MODELS
>>MOMENTUM
  INTER PHASE TRANSFER
  SINCE
  IPSAC
>>INTER PHASE TRANSFER MODELS
>>MOMENTUM
  FIRST PHASE NAME 'LIQUIDO'
  SECOND PHASE NAME 'GAS'
>>PARTICLE DRAG MODEL
  FLOW REGIME 'VISCOUS'
  VISCOUS REGIME CORRELATION 'ISHII-ZUBER'
>>MUSIG MODEL
  PHASE NAME 'GAS'
  MAXIMUM DIAMETER 5.0000E-04
```

```
MINIMUM DIAMETER 1.0000E-04
EQUAL DIAMETER DIVISION
>>SOLVER DATA
  >>PROGRAM CONTROL
    MAXIMUM NUMBER OF ITERATIONS 8000
    MASS SOURCE TOLERANCE 1.0000E-05
  >>PRESSURE CORRECTION
    PISO
  >>UNDER RELAXATION FACTORS
    U VELOCITY 3.0000E-01
    V VELOCITY 3.0000E-01
    W VELOCITY 3.0000E-01
    VOLUME FRACTION 5.0000E-01
    ALL MUSIG VOL FRACTIONS 8.0000E-01
>>MODEL BOUNDARY CONDITIONS
  >>INLET BOUNDARIES
    PHASE NAME 'LIQUIDO'
    PATCH NAME 'INLET2_ELETRODO'
    U VELOCITY 0.0000E+00
    V VELOCITY 0.0000E+00
    W VELOCITY 0.0000E+00
    VOLUME FRACTION 0.0000E+00
  >>INLET BOUNDARIES
    PHASE NAME 'GAS'
    PATCH NAME 'INLET2_ELETRODO'
    U VELOCITY 0.0000E+00
    V VELOCITY 0.0000E+00
    W VELOCITY 1.9844E-04
    VOLUME FRACTION 1.0000E+00
  >>INLET BOUNDARIES
    PHASE NAME 'LIQUIDO'
    PATCH NAME 'INLET1'
    U VELOCITY 0.0000E+00
    V VELOCITY 0.0000E+00
    W VELOCITY 1.0444E-03
    VOLUME FRACTION 1.0000E+00
  >>INLET BOUNDARIES
    PHASE NAME 'GAS'
    PATCH NAME 'INLET1'
    U VELOCITY 0.0000E+00
    V VELOCITY 0.0000E+00
    W VELOCITY 0.0000E+00
    VOLUME FRACTION 0.0000E+00
  >>MASS FLOW BOUNDARIES
    >>INFLOW VARIABLES
      PHASE NAME 'LIQUIDO'
      PATCH NAME 'OUTLET1'
      VOLUME FRACTION 1.0000E+00
    >>INFLOW VARIABLES
      PHASE NAME 'GAS'
      PATCH NAME 'OUTLET1'
      VOLUME FRACTION 0.0000E+00.
    >>INFLOW VARIABLES
      PHASE NAME 'LIQUIDO'
      PATCH NAME 'OUTLET2'
      VOLUME FRACTION 0.0000E+00
    >>INFLOW VARIABLES
      PHASE NAME 'GAS'
      PATCH NAME 'OUTLET2'
      VOLUME FRACTION 1.0000E+00
  >>STOP
```

Caso 2: Mistura de água e hidrogênio aplicando o fator de sub-relaxação, o método de solução acoplamento pressão-velocidade PISO e o método de solução iterativa AMG para a pressão e BLOCK STONE para as demais variáveis (u, v, w, fm).

```
>>CFX4
  >>SET LIMITS
    TOTAL REAL WORK SPACE 177777945
  >>OPTIONS
    CARTESIAN COORDINATES
    LAMINAR FLOW
    BUOYANT FLOW
    STEADY STATE
    NUMBER OF PHASES 2
    NUMBER OF MUSIG SIZE GROUPS 2
  >>PHASE NAMES
    PHASE1 'LIQUIDO'
    PHASE2 'GAS'
  >>MODEL DATA
  >>PHYSICAL PROPERTIES
  >>BUOYANCY PARAMETERS
    GRAVITY VECTOR 0.000000E+00 -9.800000E+00 0.000000E+00
    BUOYANCY REFERENCE DENSITY 9.8754E+02
  >>FLUID PARAMETERS
    PHASE NAME 'LIQUIDO'
    VISCOSITY 5.7270E-04
    DENSITY 9.8754E+02
  >>FLUID PARAMETERS
    PHASE NAME 'GAS'
    VISCOSITY 9.3832E-06
    DENSITY 7.5470E-02
  >>MULTIPHASE PARAMETERS
  >>PHASE DESCRIPTION
    PHASE NAME 'LIQUIDO'
    LIQUID
    CONTINUOUS
  >>PHASE DESCRIPTION
    PHASE NAME 'GAS'
    GAS
    DISPERSE
    MEAN DIAMETER 5.0000E-04
  >>MULTIPHASE MODELS
  >>MOMENTUM
    INTER PHASE TRANSFER
    SINCE
    IPSAC
  >>INTER PHASE TRANSFER MODELS
  >>MOMENTUM
    FIRST PHASE NAME 'LIQUIDO'
    SECOND PHASE NAME 'GAS'
  >>PARTICLE DRAG MODEL
    FLOW REGIME 'VISCOUS'
    VISCOUS REGIME CORRELATION 'ISHII-ZUBER'
  >>MUSIG MODEL
    PHASE NAME 'GAS'
    MAXIMUM DIAMETER 5.0000E-04
    MINIMUM DIAMETER 1.0000E-04
    EQUAL DIAMETER DIVISION
  >>SOLVER DATA
  >>PROGRAM CONTROL
    MAXIMUM NUMBER OF ITERATIONS 8000
    MASS SOURCE TOLERANCE 1.0000E-05
  >>ALGEBRAIC MULTIGRID PARAMETERS
    CONNECTIVITY TOLERANCE 1.0000E-6
```

```
SINGULARITY TOLERANCE 1.0000E-01
WORK SPACE FACTOR 1.0000E+00
>>EQUATION SOLVERS
  U VELOCITY 'AMG'
  V VELOCITY 'AMG'
  W VELOCITY 'AMG'
  PRESSURE 'AMG'
  VOLUME FRACTION 'AMG'
  ALL MUSIG VOL FRACTIONS 'LINE SOLVER'
>>PRESSURE CORRECTION
  PISO
>>UNDER RELAXATION FACTORS
  U VELOCITY 3.0000E-01
  V VELOCITY 3.0000E-01
  W VELOCITY 3.0000E-01
  VOLUME FRACTION 5.0000E-01
  ALL MUSIG VOL FRACTIONS 8.0000E-01
>>MODEL BOUNDARY CONDITIONS
  >>INLET BOUNDARIES
    PHASE NAME 'LIQUIDO'
    PATCH NAME 'INLET2_ELETRODO'
    U VELOCITY 0.0000E+00
    V VELOCITY 0.0000E+00
    W VELOCITY 0.0000E+00
    VOLUME FRACTION 0.0000E+00
  >>INLET BOUNDARIES
    PHASE NAME 'GAS'
    PATCH NAME 'INLET2_ELETRODO'
    U VELOCITY 0.0000E+00
    V VELOCITY 0.0000E+00
    W VELOCITY 1.9844E-04
    VOLUME FRACTION 1.0000E+00
  >>INLET BOUNDARIES
    PHASE NAME 'LIQUIDO'
    PATCH NAME 'INLET1'
    U VELOCITY 0.0000E+00
    V VELOCITY 0.0000E+00
    W VELOCITY 1.0444E-03
    VOLUME FRACTION 1.0000E+00
  >>INLET BOUNDARIES
    PHASE NAME 'GAS'
    PATCH NAME 'INLET1'
    U VELOCITY 0.0000E+00
    V VELOCITY 0.0000E+00
    W VELOCITY 0.0000E+00
    VOLUME FRACTION 0.0000E+00
  >>MASS FLOW BOUNDARIES
    >>INFLOW VARIABLES
      PHASE NAME 'LIQUIDO'
      PATCH NAME 'OUTLET1'
      VOLUME FRACTION 1.0000E+00
    >>INFLOW VARIABLES
      PHASE NAME 'GAS'
      PATCH NAME 'OUTLET1'
      VOLUME FRACTION 0.0000E+00
    >>INFLOW VARIABLES
      PHASE NAME 'LIQUIDO'
      PATCH NAME 'OUTLET2'
      VOLUME FRACTION 0.0000E+00
    >>INFLOW VARIABLES
      PHASE NAME 'GAS'
      PATCH NAME 'OUTLET2'
      VOLUME FRACTION 1.0000E+00
>>STOP
```

Caso 3: Mistura de água e hidrogênio aplicando o fator de sub-relaxação, o método de solução acoplamento pressão-velocidade PISO, o método de solução iterativa AMG para a pressão e BLOCK STONE para as demais variáveis (u , v , w , fm) e o falso passo de tempo.

```
>>CFX4
  >>SET LIMITS
    TOTAL REAL WORK SPACE 177777945
  >>OPTIONS
    THREE DIMENSIONS
    BODY FITTED GRID
    CARTESIAN COORDINATES
    LAMINAR FLOW
    BUOYANT FLOW
    STEADY STATE
    NUMBER OF PHASES 2
    NUMBER OF MUSIG SIZE GROUPS 2
  >>PHASE NAMES
    PHASE1 'LIQUIDO'
    PHASE2 'GAS'
>>MODEL DATA
  >>PHYSICAL PROPERTIES
    >>BUOYANCY PARAMETERS
      GRAVITY VECTOR 0.000000E+00 -9.800000E+00 0.000000E+00
      BUOYANCY REFERENCE DENSITY 9.8754E+02
    >>FLUID PARAMETERS
      PHASE NAME 'LIQUIDO'
      VISCOSITY 5.7270E-04
      DENSITY 9.8754E+02
    >>FLUID PARAMETERS
      PHASE NAME 'GAS'
      VISCOSITY 9.3832E-06
      DENSITY 7.5470E-02
    >>MULTIPHASE PARAMETERS
      >>PHASE DESCRIPTION
        PHASE NAME 'LIQUIDO'
        LIQUID
        CONTINUOUS
      >>PHASE DESCRIPTION
        PHASE NAME 'GAS'
        GAS
        DISPERSE
        MEAN DIAMETER 5.0000E-04
    >>MULTIPHASE MODELS
      >>MOMENTUM
        INTER PHASE TRANSFER
        SINCE
        IPSAC
      >>INTER PHASE TRANSFER MODELS
        >>MOMENTUM
          FIRST PHASE NAME 'LIQUIDO'
          SECOND PHASE NAME 'GAS'
          >>PARTICLE DRAG MODEL
            FLOW REGIME 'VISCOUS'
            VISCOUS REGIME CORRELATION: 'ISHII-ZUBER'
        >>MUSIG MODEL
          PHASE NAME 'GAS'
          MAXIMUM DIAMETER 5.0000E-04
          MINIMUM DIAMETER 1.0000E-04
          EQUAL DIAMETER DIVISION
    >>SOLVER DATA
      >>PROGRAM CONTROL
        MAXIMUM NUMBER OF ITERATIONS 8000
        MASS SOURCE TOLERANCE 1.0000E-08
      >>ALGEBRAIC MULTIGRID PARAMETERS
        CONNECTIVITY TOLERANCE 1.0000E-06
```

```
SINGULARITY TOLERANCE 1.0000E-01
WORK SPACE FACTOR 1.0000E+00
>>EQUATION SOLVERS
U VELOCITY 'BLOCK STONE'
V VELOCITY 'BLOCK STONE'
W VELOCITY 'BLOCK STONE'
PRESSURE 'AMG'
VOLUME FRACTION 'BLOCK STONE'
ALL MUSIG VOL FRACTIONS 'BLOCK STONE'
>>FALSE TIMESTEPS
ALL EQUATIONS 1.0000E-09
>>PRESSURE CORRECTION
PISO
>>UNDER RELAXATION FACTORS
U VELOCITY 4.0000E-01
V VELOCITY 4.0000E-01
W VELOCITY 4.0000E-01
PRESSURE 4.0000E-01
VOLUME FRACTION 5.0000E-01
ALL MUSIG VOL FRACTIONS 8.0000E-01
>>MODEL BOUNDARY CONDITIONS
>>INLET BOUNDARIES
PHASE NAME 'LIQUIDO'
PATCH NAME 'INLET2_ELETRODO'
U VELOCITY 0.0000E+00
V VELOCITY 0.0000E+00
W VELOCITY 0.0000E+00
VOLUME FRACTION 0.0000E+00
>>INLET BOUNDARIES
PHASE NAME 'GAS'
PATCH NAME 'INLET2_ELETRODO'
U VELOCITY 0.0000E+00
V VELOCITY 0.0000E+00
W VELOCITY 1.9844E-04
VOLUME FRACTION 1.0000E+00
>>INLET BOUNDARIES
PHASE NAME 'LIQUIDO'
PATCH NAME 'INLET1'
U VELOCITY 0.0000E+00
V VELOCITY 0.0000E+00
W VELOCITY 1.0444E-03
VOLUME FRACTION 1.0000E+00
>>INLET BOUNDARIES
PHASE NAME 'GAS'
PATCH NAME 'INLET1'
U VELOCITY 0.0000E+00
V VELOCITY 0.0000E+00
W VELOCITY 0.0000E+00
VOLUME FRACTION 0.0000E+00
>>MASS FLOW BOUNDARIES
>>INFLOW VARIABLES
PHASE NAME 'LIQUIDO'
PATCH NAME 'OUTLET1'
VOLUME FRACTION 1.0000E+00
>>INFLOW VARIABLES
PHASE NAME 'GAS'
PATCH NAME 'OUTLET1'
VOLUME FRACTION 0.0000E+00
>>INFLOW VARIABLES
PHASE NAME 'LIQUIDO'
PATCH NAME 'OUTLET2'
VOLUME FRACTION 0.0000E+00
>>INFLOW VARIABLES
PHASE NAME 'GAS'
PATCH NAME 'OUTLET2'
VOLUME FRACTION 1.0000E+00
>>STOP
```

Apêndice B

B.1 Consistência, Estabilidade e Convergência

A maioria dos problemas da engenharia química origina sistemas de equações complexas cujo comportamento matemático é pouco conhecido. Por exemplo, em problemas governados por uma única equação linear, existem ferramentas matemáticas capazes de provar se uma determinada aproximação numérica é estável e convergente. No entanto, na presença de sistemas de equações não-lineares, geralmente resolvidas de forma seqüencial, onde se encontra variáveis acopladas, torna-se difícil provar matematicamente que uma aproximação numérica é estável e convergente (Maliska, 1995).

Desta forma, para que as aproximações numéricas dos problemas acoplados e não-lineares atinjam a estabilidade e convergência, se faz necessário um bom conhecimento do problema físico. Ao empregar o esquema numérico a um determinado problema, este necessita da definição e entendimento da *consistência, estabilidade e convergência*. Estas condições envolvem diferentes aspectos, ou seja:

- **Condição de Consistência:** define a relação entre a equação diferencial e a formulação discreta. Ou seja, os erros de truncamento devem tender a zero quando a malha tender a um número infinito de pontos (Hirsch, 1988; Maliska, 1995);
- **Condição de Estabilidade:** estabelece uma relação entre a solução computacional e a solução exata das equações discretizadas. Aqui, diversos fatores interferem, tais como erros de arredondamento da máquina, dificuldades de tratamentos dos acoplamentos das variáveis, etc. (Hirsch, 1988; Maliska, 1995);
- **Condição de Convergência:** relaciona a solução calculada computacionalmente com a solução exata da equação diferencial, ou seja, a solução numérica é convergente quando é estável e tende para solução das equações diferenciais quando a malha é refinada (Hirsch, 1988; Maliska, 1995).

Apêndice C

C.1 Fator de Sub-Relaxação

A técnica de relaxação linear ou fator de sobre-relaxação permite a variação de uma solução para a variável ϕ (Ewer, 2000). Desta forma, quando o fator de sub-relaxação é aplicado para a variável ϕ , então, o valor de $\phi_{\text{nov}}o$ para a variável de cada célula é alcançado a partir da seguinte expressão:

$$\phi_{\text{nov}}o = \tilde{\phi} + \alpha(\phi^* - \tilde{\phi}) \quad (1)$$

onde $\tilde{\phi}$ é o valor assumido; ϕ^* é o valor resultante da iteração atual e α é o fator de relaxação que varia de 0 a 1. Os termos do fator de relaxação estão definidos numa faixa de α como mostra a Tabela C 1.

Tabela C 1 – Faixa de variação do fator de relaxação. Fonte: Ewer (2000).

<i>Valor do Fator</i>	<i>Tipo de Relaxação</i>
$\alpha < 1.0$	Sub-Relaxação
$\alpha = 1.0$ ou $\alpha = 0.0$	Não ocorre relaxação
$\alpha > 1.0$	Sobre-Relaxação

Este método pode ser aplicado para qualquer variável que necessite de atualizações.

C.2 Falso Passo de Tempo

O método de relaxação do falso passo de tempo modifica as equações de volume finito pela adição de um termo suplementar denominado *pseudo-transiente*, definido por:

$$\frac{(\rho V)}{dt_f} * [(\phi_{velho} - \phi_{novo})] \quad (2)$$

onde V é o volume da célula e dt_f representa o falso passo de tempo. Para grandes valores de dt_f o termo adicionado é desprezível, pois resulta num termo adicional pequeno (relaxação frouxa). Para valores pequenos de dt_f o termo adicionado é grande (relaxação apertada).

Este tipo de relaxação é chamado de falso passo de tempo devido à equação do termo adicional ter a mesma forma que a resultante para a equação diferencial dos cálculos no estado transiente. Esta técnica pode ser normalmente usada tanto para as simulações em estado estacionário como transiente (Ewer, 2000; AEA Techonolgy, 2000).

C.3 Cálculo do Resíduo

O critério de convergência, utilizado pelo CFX, é o mesmo tanto para os cálculos em estado estacionário como no transiente, se um passo de tempo fixo é usado. Neste caso, o CFX-4 testa o erro a partir da equação da continuidade – *fonte residual de massa* – para ver se a tolerância fixada pelo usuário foi alcançada (AEA Techonolgy, 2000).

A fonte residual de massa (resíduo) não é adimensional, ou seja, ela é a soma dos valores absolutos do fluxo mássico que entra ou sai de cada célula (volume) no fluxo, e deste modo tem sua dimensão de massa por tempo.

Apêndice D

D.1 Influência da Malha no Fluxo de Gás e Líquido

Conforme visto no Item VI – 6, no presente trabalho, adotou-se a razão F_G/F_L em virtude do comportamento da dependência de malha tanto para o fluxo gasoso como para o líquido serem semelhantes, diferenciando apenas na grandeza dos fluxos, como pode ser visualizado na Figura d 1. Nesta figura pode-se observar que os valores dos fluxos mássicos caem bruscamente para valores de densidade da malha menores que $2,0 \times 10^{-3}$, o que pode evidenciar uma possível dependência dos resultados com a densidade da malha. No entanto, para valores menores que $1,0 \times 10^{-3}$, esta submissão tende a desaparecer.

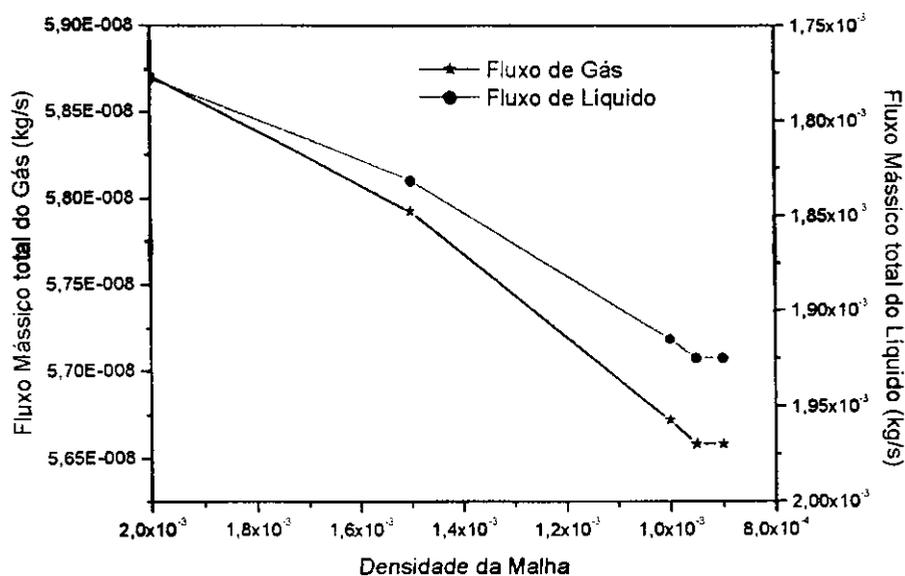


Figura d 1 – Fluxo mássico total do gás e do líquido em função da densidade da malha.

D.2 Representação dos Vetores, da Fase Gasosa, em Diferentes Planos e Posições

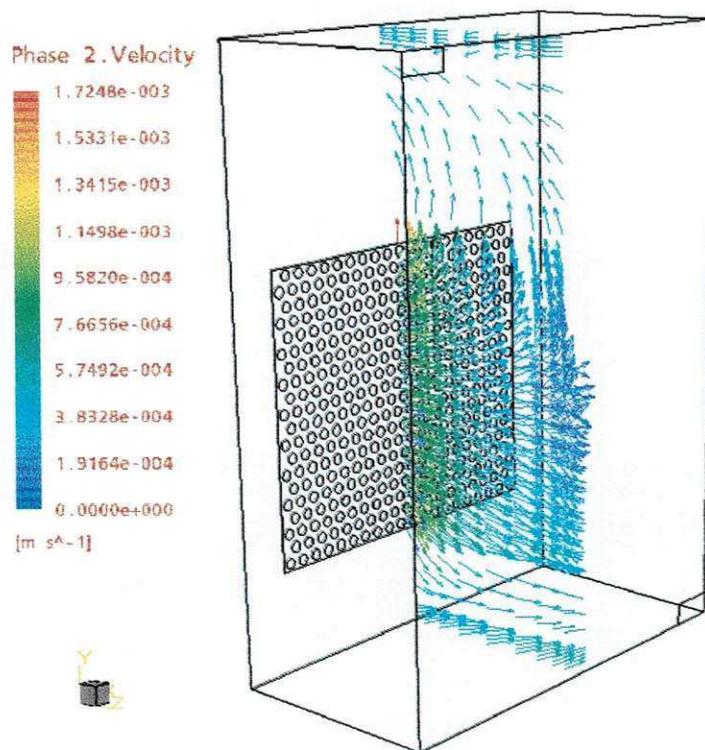


Figura d 2 – Plano yz, em x igual a 0.030 m.

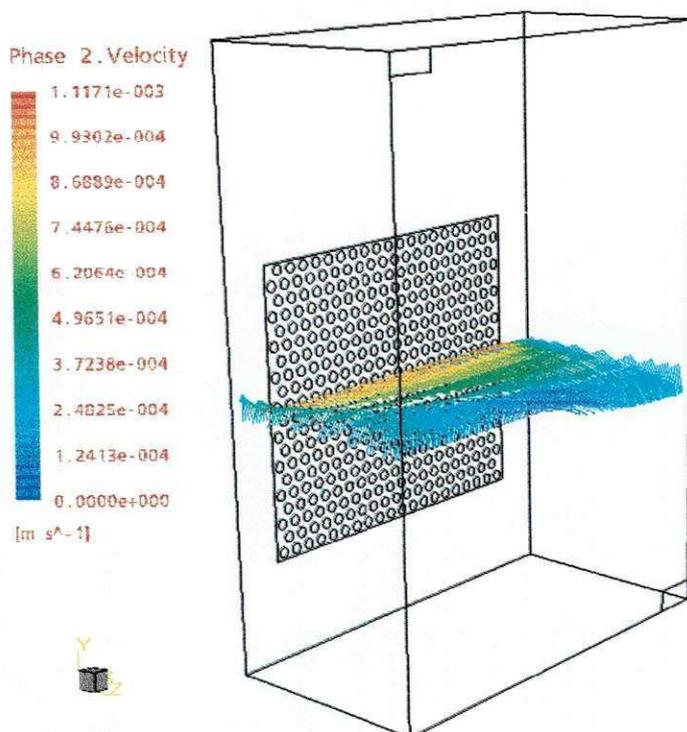


Figura d 3 – Plano zx com y igual a 0.035 m.

D.3 Representação Tridimensional, da Fase Gasosa, no Plano ZX

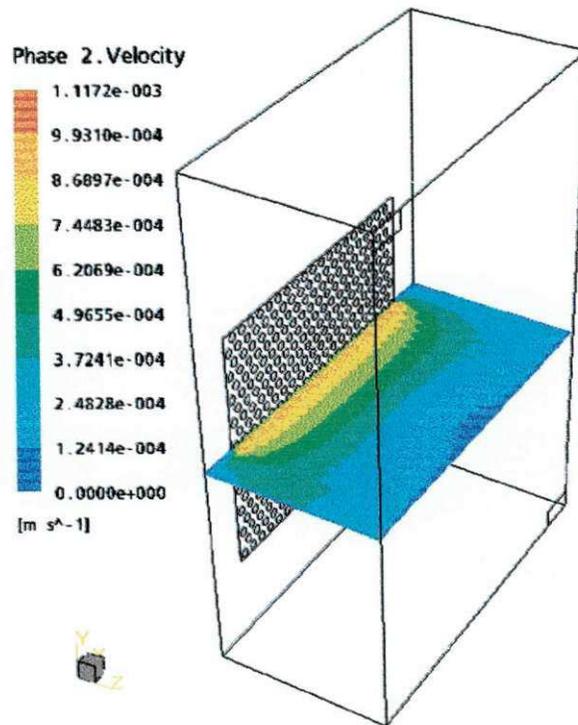


Figura d 4 – Plano zx com y igual a 0.035 m.

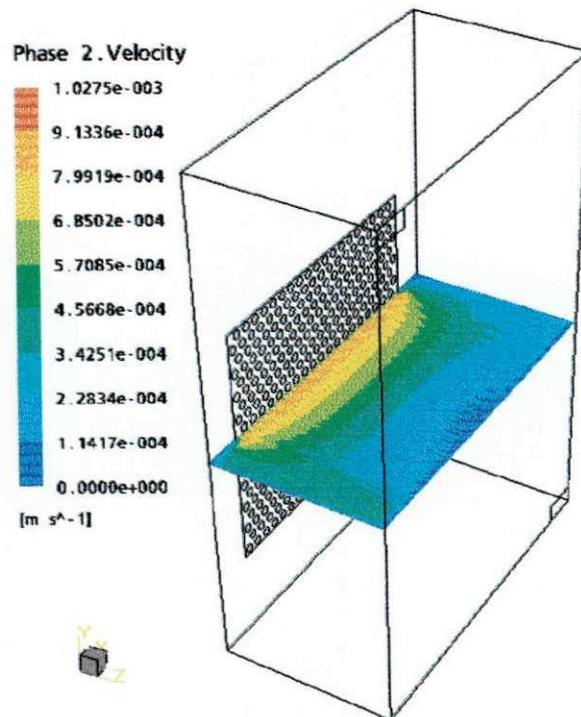


Figura d 5 – Plano zx com y igual a 0.037 m.

D.4 Influência do Fator de Sub-Relaxação na Variável Pressão

Para demonstrar a influência do uso correto do fator de sub-relaxação, realizou-se uma simulação onde foram mantidos os mesmos valores do fator de sub-relaxação para as variáveis de velocidade adotados para o caso estudado na seção VI-5.1 e para a pressão foi mantido o valor padrão do CFX versão 4.4, ou seja, fator de sub-relaxação igual a um (1). A partir da Figura d 6, observa-se que a modificação neste único parâmetro leva a uma instabilidade das curvas representando os resíduos de cada parâmetro envolvido na resolução do problema. Todavia, é possível observar que mesmo com esta instabilidade há uma tendência de convergência, mas a um custo computacional muito alto comparado quando a pressão é relaxada.

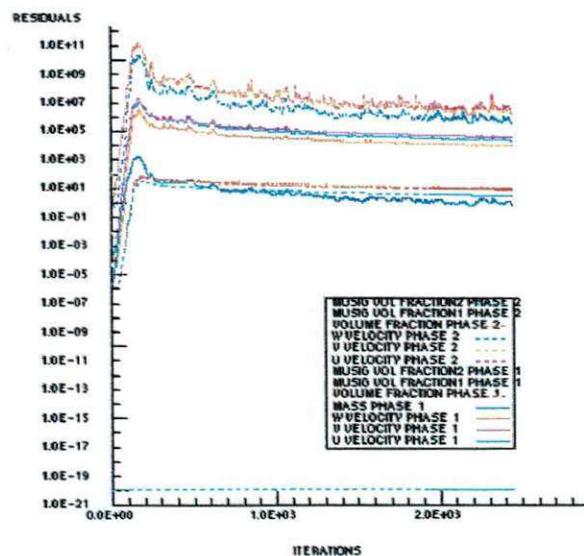


Figura d 6 – Convergência sem aplicação do fator de sub-relaxação na pressão.

Este fato torna-se evidente ao se observar a Figura d 7, onde estão ilustrados os resíduos de massa (“mass phase 1”), responsáveis pela convergência geral no CFX, em função do número de iterações para três valores de sub-relaxação para a pressão. Fica evidente, neste caso, que ao relaxar a pressão é possível estabilizar as curvas de convergências, bem como diminuir o tempo de processamento das equações envolvidas. Isto é, ao utilizar um valor de sub-relaxação de 0,8 foi possível atingir a tolerância especificada em torno de 250 iterações, enquanto que sem a relaxação tinha-se chegado a mais de 2000 iterações, simulação interrompida, e, ainda, não havia atingido a convergência. Todavia, se a pressão for relaxada para valores menores, como 0,4, é mantido uma convergência estável, mas o tempo de processamento aumenta um pouco, ou seja, seria necessário em torno de 500 iterações para atingir a convergência.

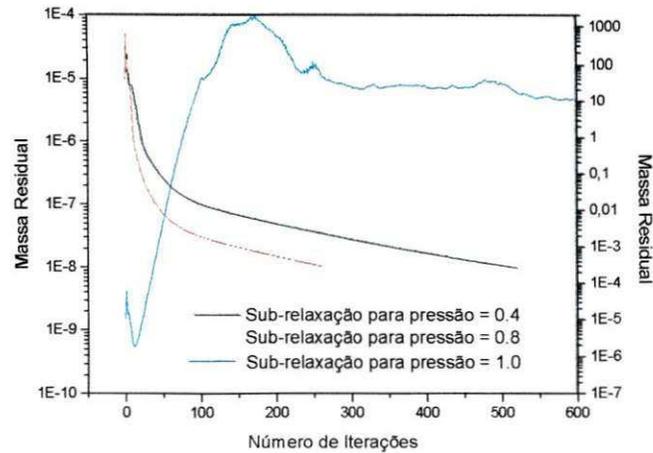
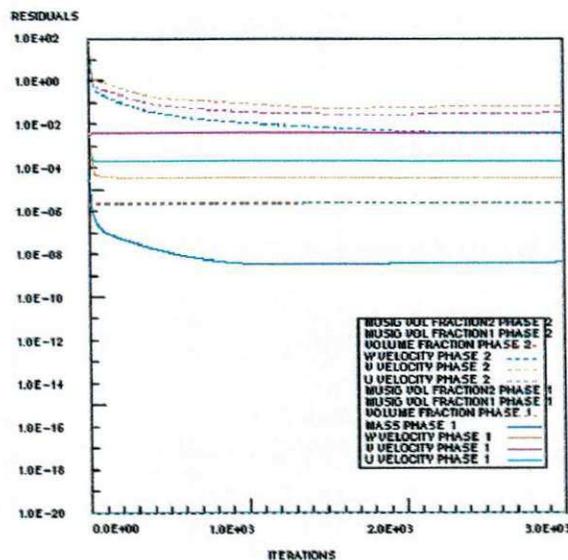


Figura d 7 – Comparação entre diferentes valores para o fator de sub-relaxação da pressão e sua influência na convergência do problema.

D.5 Critério de Convergência

No presente trabalho, foi adotado uma tolerância de 1.0×10^{-8} kg/s para a massa residual com um número máximo de 8000 iterações. No intuito de verificar a convergência máxima atingida por este problema, foi realizada uma corrida onde assumiu-se uma tolerância de $1,0 \times 10^{-20}$ kg/s. A Figura d 8, mostra as curvas residuais em função do número de iterações. Ao se observar à curva que domina a convergência do problema no CFX, é possível ver que esta curva atinge um limite na ordem de 10^{-9} em torno de 1000 iterações e se mantêm por mais duas mil iterações, o que segundo Fortuna (2000) seria considerado como a tolerância para o problema atingir a convergência.



Referências Bibliográficas

AEA Technology, *“Manual do usuário para versão do CFX-4.4”*, AEA Technology plc, Harwell, UK, Promixus Validation Report (2000).

ANDRADE, M. H. S., *“Avaliação de Ligas de Níquel como Cátodo para a Reação de Desprendimento de Hidrogênio”*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Al, Brasil (2000).

ELLIS, A. K., FAHIDY, T. Z. e PRITZKER, M. D., *“Application of Computer Vision to Bubble Detection at a Gas-Evolving Electrode”*, Chemical Engineering Science, Vol. 47, pp 3623 – 3630 (1992).

BABER, J., MORIN, S. e CONWAY, B. E., *“Specificity of the Kinetics of H₂ Evolution to the Structure of Single-Crystal Pt Surfaces, and the Relation Between opd and upd H”*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 446, pp 125 – 138 (1998).

BAKKER, A., HAIDARI, A. H. e OSHINOWO, L. M., *“Realize Greater Benefits from CFD”*, Fluids/Solids Handling, www.aiche.org/cep/ (2001).

BOISSONNEAU, P. e BYRNE, P., *“An Experimental Investigation of Bubble-induced Free Convection in a Small Electrochemical Cell”*, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 30, pp 767 – 775 (2000).

BUFFAT, M., *“Etude de la Simulation Numérique par une Méthode d'éléments Finis des Écoulements Internes Subsoniques Instationnaires bi et Tridimensionnels”*, Tese de Doutorado ès Sciences, Université Claude Bernard - Lyon I, Lyon, França (1991).

BUWA, V. V. e RANADE, V. V., *“Dynamics of Gas-liquid Flow in a Rectangular Bubble Column: Experiments and Single/Multi-group CFD Simulations”*, Chemical Engineering Science, Vol. 57, pp 4715 – 4736 (2002).

CHIN KWIE JOE, J. M., JANSSEN, L. J. J., VAN STRALEN, S. J. D., VERBUNT, J. H. G. e SLUYTER, W. M., *“Bubble Parameters and Efficiency of Gas Bubble*

Evolution for a Chlorine-, a Hydrogen- and an Oxygen-Evolving Wire Electrode", Electrochimica Acta, Vol. 33, pp 769 – 779 (1988).

DAHLSTRÖM, S., "*Large Eddy Simulation of the Flow Around a High-lift Airfoil*", Tese para o Grau de Licenciatura em Engenharia, Departamento de Termo e Fluidodinâmica, Chalmers University of Technology, Göteborg Sweden, 2000.

DHATT, G. e TOUZOT, G., "*Une Présentation de la Méthode des Eléments Finis*", Maloine S.A., Paris (1984).

EIGELDINGER, J. e VOGT, H., "*The Bubble Coverage of Gas-Evolving Electrodes in a Flowing Electrolyte*", Electrochimica Acta, Vol. 45, pp 4449 – 4456 (2000).

ELISS, K. A., FAHIDY, T. Z. e PRITZKER, M. D., "*Application of Computer Vision to Bubble Detection at a Gas-Evolving Electrode*", Chemical Engineering Science, Vol. 47, pp 3623 – 3630 (1992).

EWER, JOHN, A. C., "*An investigation into the feasibility, problems and benefits of reengineering a legacy procedural CFD code into an event driven, Object Oriented system that allows dynamic user interaction*", Tese de Pós-Doutorado, Universidade de Greenwich, School of Computing and Mathematical, Greenwich (2000).

FARIAS NETO, S. R., "*Simulation Numérique des Ecoulements Annulaires Non-Etablis de Types Axial et Tourbillonnaire – Cas du Transfert de Matière*", Tese de Doutorado, Universidade de Nantes, Saint-Nazire, França (1997).

FORTUNA, A. O., "*Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos*", Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo (2000).

FRANCO, A. T., "*Diferenças Finitas, Volumes Finitos e Elementos Finitos*", Apost. CEFET/PR – Centro Federal de Educação Tecnológico do Paraná, PR (2000).

GOBBY, D., HAMILLE, I. S.; JONES, I. P., LEWIN, J. e MONTAVON, C., "*Application of CFD to Multi-Phase Mixing*", AEA Techonology Engineering Software, artigo <http://www.software.aeat.com> (2002).

GOSMAN, A. D., PUN, W. M., RUNCHAL, A. K., SPALDING, D. B. e WOLFSHTEIN, M., "*Heat Mass Transfer in Recirculating Flows*", Academic Press, London (1969).

HAYASE, M., HATSUZAWA, T. e FUKUIZUMI, A., "*Electric Field Analysis in a Dilute Solution for the Vibrating Electrode Technique*", Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 537, pp 173 – 181 (2002).

HIRSCH, C., "*Numerical Computation of Internal and External Flows*", Vol. 1, Fundamentals of Numerical Discretization, A Wiley-Interscience Publication (1988).

Home Page – *AEA Technology*

<http://www.software.aeat.com/cfx/about/index.html>

Home Page – *An Institute for Computational Science and Engineering*

<http://www.erc.msstate.edu/publications/gridbook/>

Home Page – *CFD – Nasa*

<http://ftp.larc.nasa.gov/aero/login.htm>

Home Page – *Departamento de Informática da PUC – RJ*

<http://www.inf.puc-rio.br/~heloreis/#Introdução>

Home Page – *Laboratório de Computação de Alto Desempenho – São Carlos - USP*

<http://www.lcad.icmc.usp.br/~fortuna/DFC/>

Home Page – *Laboratório de Simulação Numérica em Mecânica dos Fluidos e Transferência de Calor – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina*

<http://www.sinmec.ufsc.br/pt/pesquisas/areas/malhasnaoestruturadas.html>.

HUGHES, T. J. R., "*A Simple Scheme for Developing 'Upwind' Finite Elements*", Inst. J. Num. Eng. 12, 1359 – 1365 (1978)

HUSSEY, M. J. L., THATCHER, R. W. e BERNAL, M. J. M., "*On the Construction and use of Finite Elements*", J. Inst. Maths Applics. 6, 263 – 282 (1970)

ISMAIL, M. I., *"Electrochemical Reactors Their Science and Technology – Part A – Fundamentals, Electrolysers, Batteries and Fuel Cells"*, Elsevier Science Publishers B. V., New York, USA (1989).

JANSSEN, L. J. J. e VAN STRALEN, S. J. D., *"Bubble Behaviour on and Mass Transfer to an Oxygen-Evolving Transparent Nickel Electrode in Alkaline Solution"*, *Electrochimica Acta*, Vol. 26, pp 1011 – 1022 (1981).

JANSSEN, L. J. J., SILLEN, C. W. M. P., BARENDRECHT, E. e VAN STRALEN, S. J. D., *"Bubble Behaviour During Oxygen and Hydrogen Evolution at Transparent Electrodes in KOH Solution"*, *Electrochimica Acta*, Vol. 29, pp 633 – 642 (1984).

LO, S., *"Application of Population Balance to CFD Modelling of Gas-Liquid reactors"*, Paper submitted to the conference "Trends in Numerical and Physical Modelling for Industrial Multiphase Flows", Corse (2000).

MALISKA, C. R., *"Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional – Fundamentos e Coordenadas Generalizadas"*, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, RJ, Brasil (1995).

MÜLLER, L., KRENZ, M. e RÜBNER, K., *"On the Relation Between the Transport of Electrochemically Evolved Cl_2 and H_2 into the Electrolyte Bulk by Convective Diffusion and by Gas Bubbles"*, *Electrochimica Acta*, Vol. 34, pp 305 – 308 (1989).

NAFEDOV, V.G.; NASLEDINIKOV, A.V. e SEREBRITSKII, V.M., *"Electrical Properties of Electrolytically Generated Gas Bubbles"*, *Colloid Journal*, Vol. 61, Iss 3, pp 342-347 (1999).

OLMOS, E., GENTRIC, C., VIAL, CH., WILD, G. e MIDOUX, N., *"Numerical Simulation of Multiphase Flow in Bubble Column Reactors Influence of Bubble Coalescence and Break-up"*, *Chemical Engineering Science*, Vol. 56, pp 6359 –6365 (2001).

ONICIU, L.; AGACHI, S. BUGAN, J. e IMRELUCACI, A., *"Steady State Model of the Electrochemical Process of Brine Electrolysis in DeNora Amalgam Reactor"*, *Hungarian Journal of industrial Chemistry*, vol. 25, Iss 2, pp 81-89 (1997).

PALADINO, E. E., "*Estudo do Escoamento Multifásico em Medidores de Vazão do Tipo Pressão Diferencial*", Dissertação de Mestrado, Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil (2001).

PATANKAR, S.V. e SPALDING, D. B., "*A Calculation Procedure for Heat, Mass and Momentum Transfer in Three-Dimensional Parabolic Flows*", Int. Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 15, p. 1797 – 1806 (1972).

PATANKAR, S.V., "*Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*", Hemisphere Publishing Corporation, Washington, USA. (1980).

PFLEGER, D., GOMES, S. GILBERT, N. e WAGNER, H. G., "*Hydrodynamic Simulations of Laboratory Scale Bubble Columns Fundamental Studies of the Eulerian-Eulerian Modelling Approach*", Chemical Engineering Science, Vol. 54, pp 5091 – 5099 (1999).

SAATDJIAN, E., "*Phénomènes de Transport et leurs Résolutions Numériques*", Polytechnica, Paris (1993).

SALEH, M. M., "*Mathematical Modeling of Gas Evolving Flow-Through Porous Electrodes*", Electrochimica Acta, Vol. 45, pp 959 – 967 (1999).

SHU, C. e WEE, K. H. A., "*Numerical Simulation of Natural Convection in a Square Cavity by SIMPLE – Generalized Differential Quadrature Method*", Computers e Fluids, Vol 31, pp 209 – 226 (2002)

SISSOM, L. E. e PITTS, D. R. "*Fenômenos de Transporte*", Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.

SPOGIS, N. "*Metodologia para Determinação de Curvas Potência e Fluxos Característicos para Impelidores Axiais, Radiais e Tangenciais Utilizando a Fluidodinâmica Computacional*", Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil (2002).

STEVAMPVIÉ, J; GOJKOVIE, S; DESPIÉ, A.; OBRADOVIC, M. e NAKIE, V. "*Hydrogen Evolution at Zn-Ni Alloys*", Electrochimica Acta, vol 43, n 2 pp 705-711 (1998).

THOMPSON, J. F., WARSI, Z. U. A. e MASTIN, C. W., "*Numerical Grid Generation Foundations and Applications*", Elsevier Science Publishing Co., Inc. (1985).

VENNEKER, B. C. H., DERKSEN, J. J. e AKKER, H. E. A. Van den, "*Population Balance Modeling of Aerated Stirred Vessels Based on CFD*", *AIChE Journal*, Vol. 48, pp 673-685 (2002).

VERSTEEG, H. K. e MALALASEKERA, W., "*An Introduction to Computational Fluid Dynamics – The Finite Volume Method*", Pearson Education Limited, England (1995).

VILAR, E. O., LIMA, V. E., BONATO, A. J. A. M. e DIAS, F. F. S., "*Desenvolvimento de Cátodos Vantajosos para a Evolução de Hidrogênio com Aplicação na Indústria de Cloro-Soda*", Relatório Interno, Laboratório de Engenharia Eletroquímica, Universidade Federal da Paraíba (2001).

VOGT, H., "*On the Supersaturation of Gas in the Concentration Boundary Layer of Gas Evolving Electrodes*", *Electrochimica Acta*, Vol. 25, pp 527 – 531 (1980).

VOGT, H., "*The Rate of Gas Evolution at Electrodes – I. An Estimate of the Efficiency of Gas Evolution from the Supersaturation of Electrolyte Adjacent to a Gas-Evolving Electrode*", *Electrochimica Acta*, Vol. 29, pp 167 – 173 (1984a).

VOGT, H., "*The Rate of Gas Evolution at Electrodes – II. An Estimate of the Efficiency of Gas Evolution on the Basis of Bubble Growth Data*", *Electrochimica Acta*, Vol. 29, pp 175 – 180 (1984b).

VOGT, H., "*Studies on Gas-Evolving Electrodes: The Concentration of Dissolved Gas in Electrolyte Bulk*", *Electrochimica Acta*, Vol. 30, pp 265 – 270 (1985).

VOGT, H., "*The Problem of the Departure Diameter of Bubbles at Gas-Evolving Electrodes*", *Electrochimica Acta*, Vol. 34, pp 1429 – 1432 (1989a).

VOGT, H., "*Mechanisms of Mass Transfer of Dissolved Gas from a Gas-Evolving Electrode and their Effect on Mass Transfer Coefficient and Concentration Overpotential*", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 19, pp 713 – 719 (1989b).

VOGT, H., "The Role of Single-phase Free Convection in Mass Transfer at Gas Evolving Electrodes – I. Theoretical", *Electrochimica Acta*, Vol. 38, pp 1424 – 1426 (1993).

VOGT, H., "Contribution to the Interpretation of the Anode Effect", *Electrochimica Acta*, Vol. 42, pp 2695 – 2705 (1997).

ZIENKIEWICZ, O. C. e TAYLOR, R. L., "The Finite Element Method", 4ª Edição, Volumes 1 e 2, (1994).

YUN, C. Y., SHIN, C. B., KIM, H. e KWON, Y. S., "Modelling of the Trajectories of the Hydrogen Bubbles Evolving from the Cathode in a Fluorine Production Cell", *Electrochemistry Communications*, Vol. xx, pp 01 – 05 (2001).