

Roteiro de atividade de laboratório:

Simulação numérica de processo de separação por transferência de massa

1 Introdução

Consideramos que um processo envolve transferência de massa quando há trânsito de massa de uma dada espécie química numa mistura devido a uma diferença de concentrações dessa espécie no espaço. Ou seja, o gradiente de concentração da espécie na mistura é o potencial motor para o transporte dessa espécie.

É importante entender claramente em que contexto o termo *transferência de massa* é usado. Embora massa seja certamente transportada sempre que há escoamento de um fluido, não é esse transporte a que nos referimos quando falamos de transferência de massa. Usamos o termo transferência de massa para descrever a movimentação relativa de espécies químicas numa mistura devida à presença de gradientes de concentração. Exemplos são a dispersão de poluentes na atmosfera ou no ambiente marinho ou a umidificação do ar.

O objeto de estudo dessa atividade será um processo de diálise, no qual o transporte de massa tem papel fundamental. Neste processo ocorre transporte de massa por difusão e por advecção, ocorrendo de forma acoplada em domínios distintos (escoamento dialisado, membrana e escoamento permeado). A ferramenta de investigação aqui será a modelagem e simulação numéricas, que permite obter informações detalhadas dos fenômenos envolvidos, mesmo num domínio de difícil acesso como são fibras de diâmetro menor do que 1 mm.

1.1 Processo de separação por diálise

Chamamos de *diálise* o processo de separar moléculas de uma solução pelo transporte dessas moléculas por difusão através de uma membrana semipermeável. Esse tipo de operação é realizado em pesquisas científicas para remover pequenas moléculas, como sais, agentes de redução ou corantes, de soluções, mantendo moléculas maiores como proteínas, DNA ou polissacarídeos. Em medicina, esse processo também é largamente utilizado para remover solutos e toxinas do sangue de pacientes com insuficiência renal, num procedimento conhecido como hemodiálise.

A membrana semipermeável tem por função separar as duas soluções e permitir o transporte de somente alguns componentes. Tipicamente, essas membranas são feitas de um filme de celulose regenerada ou ésteres de celulose. O que determina quais componentes serão transportados através da membrana é o tamanho dos poros da mesma. Moléculas grandes não conseguem atravessar a membrana, enquanto moléculas pequenas (de tamanho menor do que os poros) se difundirão através dela (Figura 1). O transporte dessas moléculas pequenas ocorrerá sempre no sentido de atingir o equilíbrio, ou seja, de igualar as concentrações das soluções nos dois lados da membrana.

As membranas de diálise são produzidas e caracterizadas de acordo com o índice MWCO (molecular-weight cutoff), que informa qual é aproximadamente o peso molecular máximo que uma substância pode ter para se difundir através da membrana. Isso é resultado do número e tamanho médio dos poros criados durante a produção da membrana. As membranas comerciais

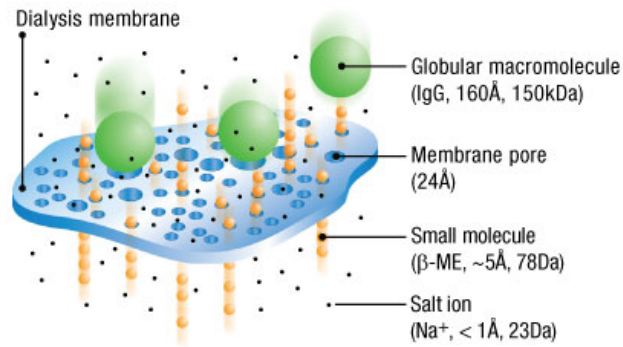


FIGURA 1 – Diagrama esquemático ilustrando o princípio de funcionamento de membranas de diálise. Extraído de <https://www.thermofisher.com/us/en/home/life-science/protein-biology/protein-biology-learning-center/protein-biology-resource-library/protein-biology-application-notes/separation-characteristics-dialysis-membranes.html>

mais comuns tem MWCO entre 1 kDa e 50 kDa, mas produtos de MWCO de até 10^6 kDa podem ser encontrados. O MWCO não deve ser entendido com um limite abrupto: moléculas com peso próximo ao MWCO se difundirão através da membrana de forma significativamente mais lenta do que moléculas muito menores. Para que a difusão pela membrana seja razoavelmente rápida, recomenda-se que o peso molecular do soluto seja ao menos 20 vezes menor do que o MWCO da membrana. Na prática, o MWCO é determinado verificando o tamanho do soluto que apresenta pelo menos 90% de retenção.

A modelagem do processo de diálise tem que acoplar o transporte convectivo (advecção + difusão) no escoamento do lado dialisado e do lado permeado com o transporte difusivo através da membrana. Para fazer essa modelagem, é preciso determinar o coeficiente de difusividade do soluto de interesse nas soluções e através da membrana. Esse coeficiente depende de muitos fatores, tais como temperatura, MWCO (no caso da membrana) e pH das soluções, e sua determinação é feita normalmente de forma experimental.

1.2 Modelagem e simulação numéricas

Uma forma de se estudar o comportamento de sistemas físicos é através da modelagem matemática. Esta consiste em descrever comportamentos de interesse com expressões matemáticas. Quando o fenômeno é dinâmico (varia no tempo), normalmente as equações que melhor o descrevem são equações diferenciais ordinárias. Quando além disso há uma dependência em relação a coordenadas espaciais, é comum que as equações resultantes sejam do tipo diferenciais parciais. Essas equações não têm uma solução geral; é preciso definir um domínio de interesse e condições de contorno apropriadas nas fronteiras desse domínio. Mesmo com essas definições, as equações diferenciais parciais são de difícil solução analítica, ainda mais se a geometria do domínio não for muito simples. Um outro grau de complexidade é adicionado se as equações tiverem algum termo não linear. As equações que regem o movimento dos fluidos, chamadas de equações de Navier-Stokes, têm todos esses níveis de complexidade. Conseqüentemente, a não ser que se trate de geometrias muito simples com escoamento laminar, é preciso lançar mão de métodos numéricos para resolver essas equações.

Existem diversos métodos numéricos para a solução de equações diferenciais parciais. Os mais comumente utilizados são o método de diferenças finitas, o método de elementos finitos e o método de volumes finitos. Cada um deles têm suas vantagens e desvantagens, algoritmos próprios de solução e propriedades numéricas diferentes. Entretanto, o que todos eles têm em comum é transformar um sistema de equações diferenciais parciais num sistema algébrico, que pode ser solucionado com o uso de computadores digitais. A solução do sistema algébrico é uma

aproximação da solução do sistema de equações diferenciais originais. Para que essa solução aproximada seja útil para alguma coisa, é preciso saber, com algum nível de confiabilidade, o quão próximo da solução exata a solução aproximada está.

Em todos os métodos acima citados, a obtenção do sistema algébrico a partir das equações diferenciais parciais envolve a subdivisão do domínio de interesse em subdomínios interconectados. O procedimento de aproximação é então aplicado a esses subdomínios, gerando para cada subdomínio uma ou um pequeno número de equações algébricas. As equações formuladas para cada um desses subdomínios são acopladas às dos vizinhos, gerando então o grande sistema de equações algébricas mencionado. A esse procedimento dá-se o nome de *discretização*. A discretização temporal dá origem a esquemas de solução que fazem uso de uma unidade de *passo de tempo* para obter a evolução dinâmica do sistema. A discretização espacial está associada com a subdivisão do domínio de interesse em pequenos volumes contíguos e não superpostos, formando uma estrutura que chamamos de *malha*.

De modo geral, a aproximação da solução numérica é tanto melhor quanto menor for o passo de tempo utilizado e quanto menor forem os volumes da malha utilizada. Entretanto, essas ações no sentido de melhorar a aproximação resultam num aumento do número de operações que precisa ser realizada, em outras palavras, aumentam o *custo computacional*. A diminuição do passo de tempo significa que mais etapas serão necessárias para se chegar ao tempo final do cálculo. O uso de uma malha mais refinada, isto é, uma malha composta por volumes menores e portanto com mais volumes cobrindo o mesmo domínio, resulta num aumento do número de equações do sistema algébrico. Esse aumento, além de exigir mais operações de processamento, também requer a utilização de mais memória para a solução do sistema. Portanto, decidir qual será a resolução das discretizações utilizadas sempre será um compromisso entre qualidade da aproximação e custo computacional. Nesse sentido, é fundamental ter clareza do objetivo da análise, e deve-se buscar uma solução que satisfaça este objetivo com o menor custo computacional possível.

A esse procedimento de obtenção das equações algébricas que nos informem sobre o comportamento do sistema chamamos de *modelagem numérica*. Ao procedimento de solução dessas equações damos o nome de *simulação numérica*. Como na grande maioria das vezes tanto a etapa de modelagem quanto a etapa de simulação são feitas com o auxílio de computadores, muitas vezes usamos os termos *modelagem computacional* e *simulação computacional*. O uso de modelagem e simulação numéricas tem diversas vantagens com relação à realização de testes em laboratório: acesso aos detalhes do fenômeno, flexibilidade, segurança e menor custo em grande parte dos estudos. Por outro lado, há desafios com relação à fidelidade da representação do fenômeno real, ao custo computacional em fenômenos mais complexos, à definição adequada de condições de contorno, à estabilidade dos métodos numéricos, entre outros.

2 Objetivos

Nesta atividade modelaremos o processo de separação por diálise no escoamento no interior de tubos concêntricos cuja interface é uma membrana semipermeável. Consideraremos que processo será axissimétrico e ocorrerá em regime permanente, ou seja, o fenômeno não dependerá do tempo, somente do espaço. A modelagem desse processo envolve:

1. Definição do domínio, condições de contorno e malha.
2. Solução numérica das equações de Navier-Stokes para obter o escoamento base para a advecção nos dois lados da membrana.
3. Solução numérica acoplada das equações de transporte de massa nos dois lados da membrana (por advecção e difusão) e através da membrana (por difusão).

4. Pós-processamento dos dados para análise dos resultados.

Em todas essas etapas utilizaremos o software COMSOL 5.3, que utiliza o método de elementos finitos para obter a solução numérica das equações diferenciais parciais.

Essa atividade tem como objetivos:

- a) Introduzir aos alunos o tópico de modelagem e simulação numéricas, usando um software comercial.
- b) Modelar e simular o processo de transporte de massa de um soluto de uma corrente com maior concentração para uma corrente de menor concentração através de uma membrana semi-permeável (processo de diálise).
- c) Entender que resultados podem ser extraídos desses cálculos e como podem ser apresentados e analisados.
- d) Analisar como variações de alguns parâmetros da simulação afetam os resultados obtidos.

3 Fundamentos teóricos

3.1 Equações de Navier-Stokes

O escoamento incompressível de um fluido Newtoniano é governado pelas equações de Navier-Stokes, que escritas em forma vetorial são:

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{V} \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0 \quad (2)$$

A eq. (1) se refere à conservação de quantidade de movimento (foram desprezadas forças de corpo) e a eq. (2) é a equação da continuidade, ou conservação de massa. Como o caso que estudaremos é de escoamento axissimétrico, é mais conveniente trabalhar com as equações em coordenadas polares. Sendo o estudo de escoamento em regime permanente, o primeiro termo da eq. (1) é nulo.

3.2 Transporte de massa por difusão

A palavra difusão vem do termo em latim *diffundere*, que significa espalhar. Difusão de massa tem origem no movimento aleatório de moléculas numa solução (movimento Browniano), que macroscopicamente resulta no transporte líquido dessas moléculas de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração até que o equilíbrio seja atingido. Porque tem origem no movimento molecular, a difusão ocorre mais facilmente em gases, depois líquidos e por último em sólidos. Uma característica fundamental da difusão é que acontece transporte de massa e mistura sem a necessidade de escoamento. A figura 2 mostra a difusão de tinta num béquer contendo água.

O fluxo difusivo molar de uma espécie A, J_A'' [kmol/(s · m²)], em uma mistura de A e B, na direção x , é dado pela lei de Fick (análoga à lei de Fourier da condução):

$$J_A'' = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

sendo D_{AB} uma propriedade da mistura binária, conhecida por coeficiente de difusão binária ou coeficiente de difusão de massa. O que a lei de Fick nos informa é que o fluxo de massa é



FIGURA 2 – Ilustração do processo de difusão de tinta roxa em água. Autor: BruceBlaus, CC BY 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=29452222>

proporcional ao negativo do gradiente de concentração. Ou seja, o fluxo vai da região de maior concentração para a de menor concentração.

Multiplicando-se os dois lados da equação pela massa molar da espécie A, \mathcal{M}_A , obtém-se a lei de Fick em base mássica:

$$j_A'' = -D_{AB} \frac{\partial \rho_A}{\partial x}$$

onde j_A'' é o fluxo mássico da espécie A [$\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$]. Considerando as três dimensões do espaço:

$$\vec{j}_A'' = -D_{AB} \nabla C_A = -CD_{AB} \nabla x_A \quad \vec{j}_A'' = -D_{AB} \nabla \rho_A = -\rho D_{AB} \nabla m_A$$

Do ponto de vista molecular, a difusão resulta do movimento aleatório das partículas, que acontece por conta da energia térmica que elas contém. O movimento aleatório de pequenas partículas em suspensão num fluido foi descoberto em 1827 por Robert Brown. Mais tarde, a teoria do chamado movimento Browniano e a fundamentação atômica da difusão foi desenvolvida por Albert Einstein. O conceito de difusão é tipicamente aplicado a qualquer fenômeno que envolva movimentos aleatórios de grupos ou indivíduos.

É importante ressaltar que os fluxos são medidos em relação a um sistema de coordenadas que se move com a velocidade média da mistura. A difusão mássica pode resultar também de gradiente de temperatura, gradiente de pressão ou força externa, mas não consideraremos esses efeitos nessa atividade.

3.3 Transporte de massa por advecção e difusão

Para soluções diluídas, pode-se modelar o transporte do soluto como o transporte de um escalar passivo advectado pelo escoamento. Isso significa que as partículas de soluto terão a mesma velocidade do escoamento do solvente e que as propriedades do fluido e campo de velocidade e pressão são independentes da concentração do soluto.

Neste caso, então, considerando o coeficiente de difusão D_{AB} constante, os transportes das concentrações molar e mássica da espécie A são dados por:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) C_A = D_{AB} \nabla^2 C_A + \dot{C}_A \quad \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \rho_A = D_{AB} \nabla^2 \rho_A + \dot{\rho}_A$$

Os segundos termos dos lados esquerdos das equações são os termos de transporte por advecção, os primeiros termos dos lados direitos das equações são os termos de transporte por difusão e os últimos termos são termos fonte, normalmente utilizados para modelar o efeito de reações químicas.

4 Aparato

As simulações serão feitas nos computadores das salas A04 e A06 no horário da atividade. Esses computadores funcionam com máquinas virtuais, onde o programa COMSOL 5.3 já está instalado. A licença de sala de aula que utilizaremos permite o uso simultâneo do programa em 30 computadores, portanto dependendo do tamanho da turma será necessário que os alunos sentem em duplas.

As máquinas virtuais também terão browsers instalados, para que seja possível acessar o Moodle da disciplina para baixar este roteiro e o arquivo `dialysis_parameters.txt` que contém os parâmetros da simulação.

5 Procedimento

A atividade consiste em fazer o tutorial de separação por diálise preparado pela COMSOL e disponibilizado no Moodle (com algumas correções e pequenas modificações indicadas), e variar alguns parâmetros e configurações do setup da simulação para responder as questões propostas. Há algumas etapas preparatórias, conforme colocado na lista abaixo.

1. Acessar o Moodle da disciplina e baixar o arquivo `dialysis_parameters.txt` e o tutorial `models.chem.dialysis-PME3238.pdf`.
2. Iniciar o software COMSOL (clique no ícone na área de trabalho ou no menu Iniciar).
3. Fazer o tutorial.
4. Fazer as variações necessárias para responder as questões propostas abaixo. Dependendo do tempo disponível, pode ser necessário distribuir os estudos entre os membros do grupo.

6 Questões propostas

1. Para os parâmetros utilizados no tutorial apresente e comente os seguintes resultados:
 - (a) Contornos de velocidade axial;
 - (b) Perfil de velocidade na metade do domínio ($z = H/2$);
 - (c) Gráfico da pressão ao longo do eixo de simetria ($r = 0$) e ao longo da linha média do domínio do permeado ($r = Rhf + Lm + Lpc/2$);
 - (d) Contornos de concentração;
 - (e) Perfil de concentração na metade do domínio ($z = H/2$) e na saída do domínio ($z = H$);
 - (f) Gráfico da concentração ao longo do eixo de simetria ($r = 0$) e ao longo da linha média do domínio do permeado ($r = Rhf + Lm + Lpc/2$).
2. Refaça os cálculos considerando velocidade média no dialisado de 0,3 mm/s e 0,7 mm/s. Apresente os mesmos gráficos traçados nos itens 1b, 1c, 1e e 1f e comente as diferenças.
3. Refaça os cálculos considerando difusividade da membrana igual a $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ e $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Apresente os mesmos gráficos traçados nos itens 1e e 1f e comente as diferenças.

4. Refaça os cálculos considerando a espessura da membrana igual a 0,04 mm e 0,12 mm. Apresente os mesmos gráficos traçados nos itens 1e e 1f e comente as diferenças.
5. Refaça os cálculos considerando sentido inverso da corrente no domínio permeado (funcionamento em contra-corrente). Para fazer essa análise, é preciso mudar as condições de contorno de entrada e saída do domínio permeado. Apresente os mesmos gráficos traçados nos itens 1b, 1c, 1e e 1f e comente as diferenças.