

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A
TESE DEFENDIDA POR Rosângela Barros
Zanoni Lopes Moreno E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 25/09/00

LOI
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Efeitos Eletrocinéticos no Escoamento de Fluidos
em Meios Porosos

Autor : Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan

78/00

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E FLUIDOS**

Efeitos Eletrocinéticos no Escoamento de Fluidos em Meios Porosos

**Autor : Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno
Orientador: Prof. Dr. Osvair Vidal Trevisan**

Curso: Engenharia Mecânica.
Área de concentração: Térmica e Fluidos

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas,
S.P. - Brasil

8270700

UNIDADE 30
 N.º CHAMADA:
T/UNICAMP
M815e
 V. _____ Ex. _____
 TOMBO BC/ 44470
 PROC. 16-392/01
 C D
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 16/05/01
 N.º CPD _____

CM00156296-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M815e Moreno, Rosângela Barros Zanoni Lopes
 Efeitos eletrocinéticos no escoamento de fluidos em
 meios porosos / Rosângela Barros Zanoni Lopes
 Moreno.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Osvaldo Vidal Trevisan.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Fenômeno do transporte. 2. Acoplamentos. 3.
 Termodinâmica de sistemas em não-equilíbrio. 4.
 Difusão. 5. Diferenças finitas. 6. Meio ambiente. 7.
 Materiais porosos. 8. Análise dimensional. 9.
 Transitórios (Dinâmica). 10. Campos elétricos. I.
 Trevisan, Osvaldo Vidal. III. Universidade Estadual de
 Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

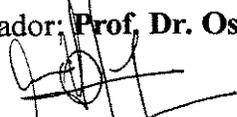
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E FLUIDOS**

TESE DE DOUTORADO

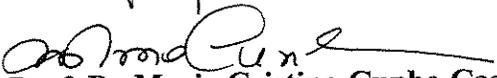
**Efeitos Eletrocinéticos no Escoamento de Fluidos
em Meios Porosos**

Autor : Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan


**Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan, Presidente
FEM/UNICAMP**


**Prof. Dr. Denis José Schiozer
FEM/UNICAMP**


**Prof. Dr. Maria Cristina Cunha Castro
FEM/UNICAMP**


**Prof. Dr. Edison Bittencourt
FEQ/UNICAMP**


**Prof. Dr. Celso de Oliveira Loureiro
DESA/UFMG**

Campinas, 25 de Setembro de 2000

AGRADECIMENTOS

A autora expressa seus sinceros agradecimentos a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial, ela agradece a dedicação e o excelente trabalho de orientação do Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan. Seu conhecimento compartilhado, sua confiança depositada e motivação persistente foram inestimáveis para o desenvolvimento profissional e pessoal da autora.

Agradecimentos sinceros são dedicados aos membros da banca examinadora - Dr. Celso de Oliveira Loureiro, Dr. Edison Bittencourt, Dra. Maria Cristina Cunha Castro e Dr. Denis José Schiozer - pelas discussões e sugestões valorosas.

Gratidão sincera é estendida aos professores das disciplinas cursadas no programa de pós-graduação pelos ensinamentos recebidos. Em especial, a autora deseja agradecer ao Prof. Dr. Edison Bittencourt pelas valorosas discussões dos conceitos de Termodinâmica de Processos Irreversíveis, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Particular reconhecimento é estendido ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pelas sugestões associadas a experimentos em eletroquímica e à construção dos eletrodos de trabalho. Sinceros agradecimentos são dedicados ao doutorando Alexandre Campana Vidal pelo suporte relacionado à amostra de testes. Ao Mestre José Euclides Bonet, a autora agradece com carinho. Sua experiência e presença constantes no laboratório foram enriquecedoras durante a realização deste trabalho. Aos professores Maria Cristina Cunha Castro, José Ricardo Figueiredo, Sérgio Nascimento Bordalo, entre outros, a autora expressa sua gratidão pela atenção recebida.

A autora agradece a todos os funcionários da Faculdade de Engenharia Mecânica e em especial aos funcionários do Departamento de Engenharia de Petróleo e do Centro de Estudos de Petróleo (CEPETRO), pelo apoio sempre presente.

Agradecimentos especiais são estendidos aos técnicos Leandro Augusto Fernandes, Luiz Benedicto Pompeo Neto, Mauro Romera e Eli Paulino de Souza pela pronta disposição e apoio fundamentais durante o desenvolvimento do trabalho experimental.

Agradecimentos carinhosos também são reservados aos seus pais, Maurício e Maria Aparecida, e a seu esposo Armando, cujo apoio e incentivos constantes foram inestimáveis.

Estimada apreciação é dedicada a Marcelo, à Adriana e à Cleide que entre tantas outras pessoas têm sido inspiradoras para a autora.

A autora quer destacar também os inesquecíveis momentos, vivenciados ao lado dos colegas da Faculdade de Engenharia Mecânica e em especial do Departamento de Engenharia de Petróleo.

A autora agradece ainda à FAPESP (Bolsa FAPESP de Pós Graduação no País: Processo nº. 96/03310-3 e Reserva técnica: Processo nº. 97/09248-0), à FINEP-RECOP (62/97) e à CAPES pelo suporte financeiro recebido e ao Departamento de Engenharia de Petróleo pela acolhida, sem os quais este trabalho não teria se concretizado.

Finalmente, a autora agradece a Deus por sua vida e por todos os acontecimentos e presentes Divinos que Ele lhe tem proporcionado.

RESUMO

MORENO, Rosângela Barros Zanoni Lopes. *Efeitos Eletrocinéticos no Escoamento de Fluidos em Meios Porosos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 244 fls.. Tese (Doutorado)

O estudo é focado na remoção eletrocinética de contaminantes de solos. Fenômenos diretos e acoplados em um meio poroso saturado sujeito a gradientes hidráulico, elétrico e químico são modelados de forma completa. O trabalho apresenta os modelos teórico, numérico e experimental desenvolvidos. O modelo teórico proposto tem como ponto de partida a Termodinâmica de Não-Equilíbrio. Seu desenvolvimento resulta num grupo de equações diferenciais parciais para os parâmetros de estado do sistema: pressão, potencial elétrico, concentração de espécies químicas e temperatura. Equações algébricas descrevendo as reações de eletrólise e de formação de água completam o modelo. As parcelas dos fenômenos acoplados foram adimensionalizadas em relação aos fenômenos diretos, possibilitando a análise da contribuição relativa de cada fenômeno nas respectivas equações de transporte, bem como a análise de transferência de escala. O sistema de equações resultante (difusão hidráulica, difusão elétrica, difusão-convecção-retardação do componente i e difusão-convecção-dissipação de calor) foi expresso na forma discreta pelo método de diferenças finitas e resolvido numericamente por um algoritmo em linguagem FORTRAN. O algoritmo foi testado e um critério para minimizar erros devidos à discretização foi proposto. O potencial de análise do modelo proposto foi verificado para um conjunto de casos hipotéticos. Três sistemas físicos (30 mD, 304 mD e 3040 mD) foram sujeitos a combinações de gradientes externos de potencial elétrico (0 V/cm, 0.1 V/cm e 0.2 V/cm), de pressão (0.01 atm/m, 0.05 atm/m, 0.1 atm/m) e de concentração (NaCl: 5.12 mol/m³ de injeção, 512 mol/m³ de saturação). Perfis e históricos para os parâmetros de estado do sistema, bem como perfis de condutividade e históricos de volume de fluido produzido acumulado e de corrente total foram determinados. A aplicação da técnica de tratamento foi testada, em laboratório, em uma amostra de arenito Botucatu de 7,66 cm de diâmetro e 35 cm de comprimento e permeabilidade na faixa de 400 mD. Trinta e uma variáveis foram monitoradas em tempo real com a ajuda de um sistema de aquisição automática de dados. A amostra foi submetida a uma seqüência de testes para comparação do processo de remoção de NaCl (512 mol/m³). Solução diluída (NaCl 5.12 mol/m³) foi injetada a pressão constante (~60 cm H₂O) sob diferentes níveis de potencial elétrico externo DC (0, 5V e 8V). Testes intermediários foram executados para restauração das condições iniciais de concentração de sal e determinação da permeabilidade hidráulica da amostra. Os ensaios apresentaram boa repetibilidade. Os resultados numéricos e experimentais foram qualitativamente comparados e estão em concordância com os dados publicados.

Palavras-chave: Fenômenos acoplados, fenômenos eletrocinéticos, difusão, difusão-convecção, Termodinâmica de Não-Equilíbrio, remoção de contaminantes, meio poroso, diferenças finitas, números de transporte.

ABSTRACT

MORENO, Rosângela Barros Zanoni Lopes. *Electrokinetic Effects in the Porous Media Fluids Flow*. Campinas: Mechanical Engineering Facult, State University of Campinas, 2000. 244 fls.. Thesis (Doctorate)

The present study focus on the electrokinetic removal of pollutants from soils. Direct and coupled phenomena in saturated porous media under electric, hydraulic and chemical gradients are comprehensively modeled. The approach is done through the development of a theoretical model, a numerical model and an experimental model. The proposed theoretical model is based on Non-Equilibrium Thermodynamics. The development results into a set of partial differential equations for the state parameters of the system: pressure, electrical potential, concentration of chemical species and temperature. Algebraic equations describing the electrolysis and water ionization reactions complete the model. The terms for the coupled phenomena are non-dimensionalized with respect to terms for the direct phenomena. Such procedure facilitates the analysis of the relative contribution of each phenomenon in the transport equations, as well as the analysis of scale transfer. The resulting set of equations (hydraulic diffusion, electric diffusion, diffusion-convection-retardation of components i and diffusion-convection-dissipation of heat) was discretised via the finite difference method and numerically solved by a FORTRAN algorithm. The algorithm was tested and a criterion to minimize discretisation errors was proposed. Some hypothetical cases were simulated to confirm the model potential. Three physical systems (30 mD, 304 mD and 3040 mD) were submitted to combinations of electric (0V/cm, 0.1 V/cm and 0.2 V/cm), hydraulic (0.01 atm/m, 0.05 atm/m, 0.1 atm/m) and chemical (NaCl: 5.12 mol/m³ injection, 512 mol/m³ saturation) external gradients. Distribution and history profiles were obtained for the state parameters of the system. Conductivity distribution, accumulated volume of produced fluid and total current history were also calculated. The application of the treatment was tested in the laboratory for a sample of Botucatu sandstone of 7,66 cm diameter, 35 cm length and permeability in the range of 400 mD. Thirty-one variables were monitored, in real time, by an automatic data acquisition system. In order to compare NaCl (512 mol/m³) removal, injection of a diluted solution (NaCl 5.12 mol/m³) was conducted under different levels of external electric potential DC (0, 5V and 8V) for a constant hydraulic head (~60 cm H₂O). The restoration of initial concentration conditions and the simultaneous determination of hydraulic permeability of the sample was carried out by intermediate tests. The results reveal good repeatability. The numeric and experimental results were qualitatively compared and show good agreement with published data.

Word-key: Coupled phenomena, electrokinetic phenomena, diffusion, diffusion-convection, Non-Equilibrium Thermodynamics, removal of pollutants, porous media, finite differences, transport numbers

CONTEÚDO

CONTEÚDO	IX
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE FIGURAS.....	XV
LISTA DE FOTOS.....	XX
NOMENCLATURA.....	XXI
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 ASPECTOS PRÁTICOS E ECONÔMICOS.....	2
1.3 OBJETIVOS DO TRABALHO	3
1.4 ESCOPO	4
1.5 ORGANIZAÇÃO DO MANUSCRITO.....	4
2. FENÔMENOS ELETROCINÉTICOS E A LITERATURA.....	7
2.1 DESCRIÇÃO DOS FENÔMENOS.....	7
2.2 TRATAMENTO ELETROCINÉTICO DE SOLOS.....	10
2.3 PRINCIPAIS APLICAÇÕES	11
2.3.1 <i>Secagem e estabilização de solos</i>	11
2.3.2 <i>Caracterização de sistemas</i>	12
2.3.3 <i>Detecção de vazamentos em barreiras de contaminação</i>	12
2.3.4 <i>Concentração de metais para mineração</i>	12
2.3.5 <i>Recuperação de solos agrícolas</i>	13
2.3.6 <i>Recuperação de petróleo</i>	13
2.3.7 <i>Remoção de contaminantes do solo</i>	14

2.4	VANTAGENS E LIMITAÇÕES NA REMEDIAÇÃO DE AQUÍFEROS.....	14
2.5	MODELOS ABORDADOS NA LITERATURA	17
3.	MODELO TEÓRICO	21
3.1	ESTRUTURA GERAL	21
3.1.1	<i>Apresentação</i>	<i>21</i>
3.1.2	<i>Produção de Entropia</i>	<i>22</i>
3.1.3	<i>Equações Fenomenológicas</i>	<i>26</i>
3.1.4	<i>Reciprocidade de Onsager</i>	<i>27</i>
3.2	INTERPRETAÇÃO DO SISTEMA.....	27
3.2.1	<i>Sistema em estudo</i>	<i>27</i>
3.2.2	<i>Interpretação dos coeficientes fenomenológicos.....</i>	<i>28</i>
3.3	MODELO PROPOSTO.....	46
3.3.1	<i>Considerações Gerais</i>	<i>46</i>
3.3.2	<i>Leis de Conservação</i>	<i>46</i>
3.3.3	<i>Reações.....</i>	<i>57</i>
3.3.4	<i>Condições iniciais e de Contorno.....</i>	<i>62</i>
3.3.5	<i>Injeção e Produção Acumulada de Fluido.....</i>	<i>63</i>
3.3.6	<i>Corrente Total.....</i>	<i>64</i>
4.	MODELO NUMÉRICO.....	67
4.1	INTRODUÇÃO.....	67
4.2	SISTEMA DE EQUAÇÕES	67
4.3	EQUAÇÕES EM DIFERENÇAS FINITAS	67
4.3.1	<i>Difusão Hidráulica.....</i>	<i>68</i>
4.3.2	<i>Difusão Elétrica.....</i>	<i>69</i>
4.3.3	<i>Difusão-Convecção-Retardação do Componente i.....</i>	<i>70</i>
4.3.4	<i>Difusão-Convecção-Dissipação de Calor.....</i>	<i>72</i>
4.3.5	<i>Balço de Reações</i>	<i>74</i>
4.3.6	<i>Condições Iniciais e de Contorno.....</i>	<i>75</i>
4.4	ESQUEMA DE SOLUÇÕES	78
4.5	CRITÉRIOS PARA DISCRETIZAÇÃO	79

4.5.1	<i>Equações do tipo “Difusão”</i>	82
4.5.2	<i>Equações do tipo “Difusão-Convecção”</i>	82
4.6	CASOS SIMULADOS.....	83
4.6.1	<i>Dados de Entrada</i>	84
4.6.2	<i>Dados de Saída</i>	84
4.6.3	<i>Análise dos Resultados</i>	91
5.	MODELO EXPERIMENTAL	147
5.1	CONDIÇÕES DE TESTE	147
5.2	DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL.....	148
5.2.1	<i>Célula de testes</i>	148
5.2.2	<i>Dispositivos de Leitura</i>	148
5.2.3	<i>Dispositivos de aplicação dos gradientes externos</i>	151
5.2.4	<i>Sistema de aquisição de dados</i>	152
5.3	CALIBRAÇÃO DOS INSTRUMENTOS.....	158
5.3.1	<i>Sensor de Pressão</i>	158
5.3.2	<i>Sensores de Temperatura</i>	158
5.3.3	<i>Eletrodos de íon específico</i>	159
5.3.4	<i>Sensores de Voltagem</i>	163
5.3.5	<i>Sensor de Corrente Elétrica</i>	163
5.3.6	<i>Balança</i>	163
5.4	PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE TESTES	165
5.4.1	<i>Fluido de Saturação</i>	165
5.4.2	<i>Fluido de Injeção</i>	165
5.4.3	<i>Meio Poroso</i>	165
5.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	169
5.5.1	<i>Saturação da Amostra de Testes</i>	169
5.5.2	<i>Posicionamento da Amostra na Célula de Testes</i>	169
5.5.3	<i>Posicionamento dos Dipositivos de Leitura</i>	170
5.5.4	<i>Seqüência de Testes</i>	171
5.6	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	172
5.6.1	<i>Determinação da Permeabilidade Hidráulica</i>	173

5.6.2	<i>Testes de Deslocamento</i>	176
5.6.3	<i>Discussão</i>	184
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	201
6.1	CONCLUSÕES.....	201
6.2	SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES.....	204
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	207
A.	SOLUÇÕES ANALÍTICAS CLÁSSICAS.	215
A.1	EQUAÇÃO DA DIFUSÃO	215
A.2	EQUAÇÃO DA DIFUSÃO-CONVECÇÃO.....	216

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - FENÔMENOS DIRETOS E ACOPLADOS.....	9
TABELA 3.1- COEFICIENTES FENOMENOLÓGICOS DIRETOS E ACOPLADOS (MATRIZ SIMÉTRICA)....	42
TABELA 3.2- UNIDADES ASSOCIADAS AOS FLUXOS, FORÇAS E COEFICIENTES DE ACOPLAMENTO DA TABELA 3.1.....	43
TABELA 3.3- COEFICIENTES FENOMENOLÓGICOS DIRETOS E ACOPLADOS (MATRIZ TRANSFORMADA)	44
TABELA 3.4- UNIDADES ASSOCIADAS AOS FLUXOS, FORÇAS E COEFICIENTES DE ACOPLAMENTO DA TABELA 3.3.....	45
TABELA 3.5- DEFINIÇÃO DA FORMA ADIMENSIONAL DAS VARIÁVEIS.....	48
TABELA 3.6 – DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS DE REFERÊNCIA	49
TABELA 3.6 – DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS DE REFERÊNCIA (CONT.).....	50
TABELA 3.7 -CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO	65
TABELA 3.8 -CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO ADIMENSIONALIZADAS.....	65
TABELA 4.1- CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO (FORMA DISCRETA).....	76
TABELA 4.2 - CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO ADIMENSIONALIZADAS (FORMA DISCRETA)..	76
TABELA 4.3 - LEGENDA PARA OS GRÁFICOS DE W VERSUS x (PERFIS)	85
TABELA 4.4 - LEGENDA PARA OS GRÁFICOS DE W^{28} VERSUS t (HISTÓRICOS).....	85
TABELA 4.5 - PARÂMETROS DO SISTEMA HIPOTÉTICO.....	86
TABELA 4.6 - CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO PARA OS CASOS HIPOTÉTICOS.....	87
TABELA 4.6 - CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO PARA OS CASOS HIPOTÉTICOS (CONTINUAÇÃO)	88
TABELA 4.7- COMBINAÇÃO DE SISTEMAS VERSUS CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO (CASOS HIPOTÉTICOS)	89
TABELA 4.8- CASOS HIPOTÉTICOS SIMULADOS VERSUS DISCRETIZAÇÃO UTILIZADA	90
TABELA 4.9- – NÚMEROS DE REFERÊNCIA RELACIONADOS AO TRANSPORTE DE FLUIDO.....	98
TABELA 4.10- NÚMEROS DE REFERÊNCIA RELACIONADOS AO TRANSPORTE DE ÍONS NA	99
TABELA 4.11- NÚMEROS DE REFERÊNCIA RELACIONADOS AO TRANSPORTE DE ÍONS CL.....	100

TABELA 4.12- NÚMEROS DE REFERÊNCIA RELACIONADOS AO TRANSPORTE DE ÍONS H	101
TABELA 4.13- NÚMEROS DE REFERÊNCIA RELACIONADOS AO TRANSPORTE DE ÍONS OH.....	102
TABELA 4.14- NÚMEROS DE REFERÊNCIA RELACIONADOS AO TRANSPORTE DE CARGA.....	103
TABELA 4.14- NÚMEROS DE REFERÊNCIA RELACIONADOS AO TRANSPORTE DE CARGA (CONT.)..	104
TABELA 4.15- NÚMEROS DE REFERÊNCIA RELACIONADOS AO TRANSPORTE DE ENERGIA INTERNA (CALOR).....	105
TABELA 4.15- NÚMEROS DE REFERÊNCIA RELACIONADOS AO TRANSPORTE DE ENERGIA INTERNA (CALOR) (CONT.).....	106
TABELA 5.1– CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DOS ELETRODOS COMBINADOS DE ÍON-ESPECÍFICO...	157
TABELA 5.2 - CALIBRAÇÃO DOS INSTRUMENTOS.....	164
TABELA 5.3 –AMOSTRA DE TESTES	167
TABELA 5.4 – PERMEABILIDADE HIDRÁULICA DA AMOSTRA, MEDIDA EM CADA TESTE	174
TABELA 5.5 – LEGENDA PARA DADOS EXPERIMENTAIS.....	177

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1- FLUXOGRAMA DO ESQUEMA DE SOLUÇÃO NUMÉRICA.....	80
FIGURA 4.4 – PERFIS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.01 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 30 MD: LINHA CONTÍNUA (1A: 0 V); LINHA TRACEJADA (2A: 3 V); LINHA PONTILHADA (3A: 6 V).....	107
FIGURA 4.5 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.01 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 30 MD: LINHA CONTÍNUA (1A: 0 V); LINHA TRACEJADA (2A: 3 V); LINHA PONTILHADA (3A: 6 V).....	108
FIGURA 4.6 – PERFIS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.05 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 30 MD: LINHA CONTÍNUA (4A: 0 V); LINHA TRACEJADA (5A: 3 V); LINHA PONTILHADA (6A: 6 V).....	109
FIGURA 4.7 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.05 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 30 MD: LINHA CONTÍNUA (4A: 0 V); LINHA TRACEJADA (5A: 3 V); LINHA PONTILHADA (6A: 6 V).....	110
FIGURA 4.8 – PERFIS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.1 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 30 MD: LINHA CONTÍNUA (7A: 0V); LINHA TRACEJADA (8A: 3 V); LINHA PONTILHADA (9A: 6 V).....	111
FIGURA 4.9 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.1 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 30 MD: LINHA CONTÍNUA (7A: 0 V); LINHA TRACEJADA (8A: 3 V); LINHA PONTILHADA (9A: 6 V).....	112
FIGURA 4.10 – PERFIS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.01 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 304	

MD: LINHA CONTÍNUA (1B: 0 V); LINHA TRACEJADA (2B: 3 V); LINHA PONTILHADA (3B: 6 V).....	113
FIGURA 4.11 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0,01 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 304 MD: LINHA CONTÍNUA (1B: 0 V); LINHA TRACEJADA (2B: 3 V); LINHA PONTILHADA (3B: 6 V)	114
FIGURA 4.12 – PERFIS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0,05 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 304 MD: LINHA CONTÍNUA (4B: 0 V); LINHA TRACEJADA (5B: 3 V); LINHA PONTILHADA (6B: 6 V).....	115
FIGURA 4.13 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0,05 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 304 MD: LINHA CONTÍNUA (4B: 0 V); LINHA TRACEJADA (5B: 3 V); LINHA PONTILHADA (6B: 6 V)	116
FIGURA 4.14 – PERFIS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0,1 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 304 MD: LINHA CONTÍNUA (7B: 0 V); LINHA TRACEJADA (8B: 3 V); LINHA PONTILHADA (9B: 6 V).....	117
FIGURA 4.15 –HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0,1 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 304 MD: LINHA CONTÍNUA (7B: 0 V); LINHA TRACEJADA (8B: 3 V); LINHA PONTILHADA (9B: 6 V)	118
FIGURA 4.16 – PERFIS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0,01 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 3040 MD: LINHA CONTÍNUA (1C: 0 V); LINHA TRACEJADA (2C: 3 V); LINHA PONTILHADA (3C: 6 V).....	119
FIGURA 4.17 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0,01 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 3040 MD: LINHA CONTÍNUA (1C: 0 V); LINHA TRACEJADA (2C: 3 V); LINHA PONTILHADA (3C: 6 V).....	120
FIGURA 4.18 – PERFIS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0,05 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 3040	

MD: LINHA CONTÍNUA (4C: 0 V); LINHA TRACEJADA (5C: 3 V); LINHA PONTILHADA (6C: 6 V).....	121
FIGURA 4.19 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.05 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 3040 MD: LINHA CONTÍNUA (4C: 0 V); LINHA TRACEJADA (5C: 3 V); LINHA PONTILHADA (6C: 6 V)	122
FIGURA 4.20 – PERFIS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.1 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 3040 MD: LINHA CONTÍNUA (7C: 0 V); LINHA TRACEJADA (8C: 3 V); LINHA PONTILHADA (9C: 6 V).....	123
FIGURA 4.21 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM POTENCIAIS ELÉTRICOS DIFERENTES COMBINADOS A UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.1 ATM/M) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 3040 MD: LINHA CONTÍNUA (7C: 0 V); LINHA TRACEJADA (8C: 3 V); LINHA PONTILHADA (9C: 6 V).....	124
FIGURA 4.22 – PERFIS PARA OS CASOS COM GRADIENTES DE PRESSÃO DIFERENTES COMBINADOS A UM POTENCIAL ELÉTRICO (3 V) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 30 MD: LINHA CONTÍNUA (2A: 0.01ATM/M); LINHA TRACEJADA (5A: 0.05 ATM/M); LINHA PONTILHADA (8A: 0.1 ATM/M)	125
FIGURA 4.23 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM GRADIENTES DE PRESSÃO DIFERENTES COMBINADOS A UM POTENCIAL ELÉTRICO (3 V) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 30 MD: LINHA CONTÍNUA (2A: 0.01 ATM/M); LINHA TRACEJADA (5A: 0.05 ATM/M); LINHA PONTILHADA (8A: 0.1 ATM/M).....	126
FIGURA 4.24 – PERFIS PARA OS CASOS COM GRADIENTES DE PRESSÃO DIFERENTES COMBINADOS A UM POTENCIAL ELÉTRICO (3V) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 304 MD: LINHA CONTÍNUA (2B: 0.01 ATM/M); LINHA TRACEJADA (5B: 0.05 ATM/M); LINHA PONTILHADA (8B: 0.1 ATM/M).....	127
FIGURA 4.25 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM GRADIENTES DE PRESSÃO DIFERENTES COMBINADOS A UM POTENCIAL ELÉTRICO (3V) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 304 MD: LINHA CONTÍNUA (2B: 0.01 ATM/M); LINHA TRACEJADA (5B: 0.05 ATM/M); LINHA PONTILHADA (8B: 0.1 ATM/M).....	128
FIGURA 4.26 – PERFIS PARA OS CASOS COM GRADIENTES DE PRESSÃO DIFERENTES COMBINADOS A UM POTENCIAL ELÉTRICO (3V) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 3040 MD: L.	

CONTÍNUA (2C: 0.01 ATM/M); LINHA TRACEJADA (5C: 0.05 ATM/M); LINHA PONTILHADA (8C: 0.1 ATM/M).....	129
FIGURA 4.27 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM GRADIENTES DE PRESSÃO DIFERENTES COMBINADOS A UM POTENCIAL ELÉTRICO (3 V) PARA UM MEIO POROSO COM PERMEABILIDADE DE 3040 MD: L. CONTÍNUA (2C: 0.01ATM/M); LINHA TRACEJADA (5C: 0.05 ATM/M); LINHA PONTILHADA (8C: 0.1 ATM/M).....	130
FIGURA 4.28 – PERFIS PARA OS CASOS COM UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.01 ATM/M) COMBINADO A UM POTENCIAL ELÉTRICO (3V) PARA MEIOS POROSOS COM PERMEABILIDADES DIFERENTES: LINHA CONTÍNUA (2A: 30MD); LINHA TRACEJADA (2B: 304 MD); LINHA PONTILHADA (2C: 3040 MD).....	131
FIGURA 4.29 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.01 ATM/M) COMBINADO A UM POTENCIAL ELÉTRICO (3V) PARA MEIOS POROSOS COM PERMEABILIDADES DIFERENTES: LINHA CONTÍNUA (2A: 30MD); LINHA TRACEJADA (2B: 304 MD); LINHA PONTILHADA (2C: 3040 MD).....	132
FIGURA 4.30 – PERFIS PARA OS CASOS COM UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.05 ATM/M) COMBINADO A UM POTENCIAL ELÉTRICO (3V) PARA MEIOS POROSOS COM PERMEABILIDADES DIFERENTES: LINHA CONTÍNUA (5A: 30MD); LINHA TRACEJADA (5B: 304 MD); LINHA PONTILHADA (5C: 3040 MD).....	133
FIGURA 4.31 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.05 ATM/M) COMBINADO A UM POTENCIAL ELÉTRICO (3V) PARA MEIOS POROSOS COM PERMEABILIDADES DIFERENTES: LINHA CONTÍNUA (5A: 30MD); LINHA TRACEJADA (5B: 304 MD); LINHA PONTILHADA (5C: 3040 MD).....	134
FIGURA 4.32 – PERFIS PARA OS CASOS COM UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.1 ATM/M) COMBINADO A UM POTENCIAL ELÉTRICO (3V) PARA MEIOS POROSOS COM PERMEABILIDADES DIFERENTES: LINHA CONTÍNUA (8A: 30MD); LINHA TRACEJADA (8B: 304 MD); LINHA PONTILHADA (8C: 3040 MD).....	135
FIGURA 4.33 – HISTÓRICOS PARA OS CASOS COM UM GRADIENTE DE PRESSÃO (0.1 ATM/M) COMBINADO A UM POTENCIAL ELÉTRICO (3V) PARA MEIOS POROSOS COM PERMEABILIDADES DIFERENTES: LINHA CONTÍNUA (8A: 30MD); LINHA TRACEJADA (8B: 304 MD); LINHA PONTILHADA (8C: 3040 MD).....	136
FIGURA 4.34 – PERFIS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO SISTEMA PARA AS COMBINAÇÕES ANALISADAS	137

FIGURA 4.34 – PERFIS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO SISTEMA PARA AS COMBINAÇÕES ANALISADAS (CONT.).....	138
FIGURA 4.34 – PERFIS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO SISTEMA PARA AS COMBINAÇÕES ANALISADAS (CONT.).....	139
FIGURA 4.35 - VOLUME ACUMULADO PRODUZIDO DE ÁGUA PARA AS COMBINAÇÕES ANALISADAS	140
FIGURA 4.35 - VOLUME ACUMULADO PRODUZIDO DE ÁGUA PARA AS COMBINAÇÕES ANALISADAS (CONT.).....	141
FIGURA 4.35 - VOLUME ACUMULADO PRODUZIDO DE ÁGUA PARA AS COMBINAÇÕES ANALISADAS (CONT.).....	142
FIGURA 4.36 – HISTÓRICOS DE CORRENTE TOTAL PARA AS COMBINAÇÕES ANALISADAS.....	143
FIGURA 4.36 – HISTÓRICOS DE CORRENTE TOTAL PARA AS COMBINAÇÕES ANALISADAS (CONT.)	144
FIGURA 4.36 – HISTÓRICOS DE CORRENTE TOTAL PARA AS COMBINAÇÕES ANALISADAS (CONT.)	145
FIGURA 5.1- DESENHO ESQUEMÁTICO DO APARATO EXPERIMENTAL.....	153
FIGURA 5.2– DETALHE ESQUEMÁTICO DA CÉLULA DE MEDIÇÃO.....	154
FIGURA 5.3– DETALHE ESQUEMÁTICO DOS POÇOS DE MONITORAMENTO	155
FIGURA 5.4– LIGAÇÃO DO SENSOR DE TEMPERATURA AO SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS....	160
FIGURA 5.5– CALIBRAÇÃO DOS TERMISTORES (PONTOS DO FABRICANTE)	160
FIGURA 5.6– CALIBRAÇÃO TEÓRICA DOS TERMISTORES PARA O SISTEMA DE AQUISIÇÃO.....	161
FIGURA 5.7– POSICIONAMENTO DOS PONTOS DE LEITURA DA AMOSTRA DE TESTES.....	167
FIGURA 5.8 – ESQUEMA PARA SATURAÇÃO DA AMOSTRA DE TESTES	169
FIGURA 5.9 –DADOS UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE HIDRÁULICA	175
FIGURA 5.9 –DADOS UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE HIDRÁULICA (CONT.)	176
FIGURA 5.10 – HISTÓRICOS DE PRESSÃO, VOLTAGEM, CONCENTRAÇÃO, PH, TEMPERATURA E VOLUME PRODUZIDO ACUMULADO MONITORADOS NO TESTE 1.....	188
FIGURA 5.11 – PERFIS DE PRESSÃO, VOLTAGEM, CONCENTRAÇÃO, PH, TEMPERATURA E VOLUME PRODUZIDO ACUMULADO MONITORADOS NO TESTE 1	189
FIGURA 5.12 – HISTÓRICOS DE PRESSÃO, VOLTAGEM, CONCENTRAÇÃO, PH, TEMPERATURA E VOLUME PRODUZIDO ACUMULADO MONITORADOS NO TESTE 2.....	190
FIGURA 5.13 - PERFIS DE PRESSÃO, VOLTAGEM, CONCENTRAÇÃO, PH, TEMPERATURA E VOLUME PRODUZIDO ACUMULADO MONITORADOS NO TESTE 2	191

FIGURA 5.14 – HISTÓRICOS DE PRESSÃO, VOLTAGEM, CONCENTRAÇÃO, pH, TEMPERATURA E VOLUME PRODUZIDO ACUMULADO MONITORADOS NO TESTE 3.....	192
FIGURA 5.15 - PERFIS DE PRESSÃO, VOLTAGEM, CONCENTRAÇÃO, pH, TEMPERATURA E VOLUME PRODUZIDO ACUMULADO MONITORADOS NO TESTE 3	193
FIGURA 5.16 – HISTÓRICOS DE PRESSÃO, VOLTAGEM, CONCENTRAÇÃO, pH, TEMPERATURA E VOLUME PRODUZIDO ACUMULADO MONITORADOS NO TESTE 4.....	194
FIGURA 5.17 - PERFIS DE PRESSÃO, VOLTAGEM, CONCENTRAÇÃO, pH, TEMPERATURA E VOLUME PRODUZIDO ACUMULADO MONITORADOS NO TESTE 4	195
FIGURA 5.18 – HISTÓRICOS DE PRESSÃO, VOLTAGEM, CONCENTRAÇÃO, pH, TEMPERATURA E VOLUME PRODUZIDO ACUMULADO MONITORADOS NO TESTE 5.....	196
FIGURA 5.19 - PERFIS DE PRESSÃO, VOLTAGEM, CONCENTRAÇÃO, pH, TEMPERATURA E VOLUME PRODUZIDO ACUMULADO MONITORADOS NO TESTE 5	197
FIGURA 5.20 – HISTÓRICOS DE PRESSÃO, VOLTAGEM, CONCENTRAÇÃO, pH, TEMPERATURA E VOLUME PRODUZIDO ACUMULADO MONITORADOS NO TESTE 6.....	198
FIGURA 5.21 - PERFIS DE PRESSÃO, VOLTAGEM, CONCENTRAÇÃO, pH, TEMPERATURA E VOLUME PRODUZIDO ACUMULADO MONITORADOS NO TESTE 6	199
FIGURA 5.22 – HISTÓRICOS DE CORRENTE MONITORADOS NOS TESTES 1 A 6	200

LISTA DE FOTOS

FOTO 5.1– APARATO DE TESTES	153
FOTO 5.2– CÉLULA DE MEDIÇÃO.....	154
FOTO 5.3 – CONDICIONADORES DE SINAL	155
FOTO 5.4 – ELETRODO COMBINADOS PARA PH + SONDA ATC; ELECTRODO COMBINADO PARA NA E ELECTRODO COMBINADO PARA CL	156
FOTO 5.5 – ELETRODOS DE TRABALHO	156
FOTO 5.6 – MARIOTTE	156
FOTO 5.7 – DESCRIÇÃO LITOLÓGICA DA AMOSTRA DE TESTE.....	166
FOTO 5.8- PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE TESTES.....	168

NOMENCLATURA

Letras Latinas

A_j - afinidade da reação química j	[J/mol]
c_i - concentração do componente i (fração molar)	[mol/m ³]
c_{iD} - concentração adimensional do componente i	[mol/m ³]
c_v - capacidade térmica a volume constante	[J/(K mol)]
c_t - compressibilidade volumétrica total	[1/Pa]
C_P - capacitância elétrica do meio poroso	[Farad/m ³]
D_{ii} - coeficiente de difusão do componente “puro” em solução livre	[m ² /s]
D_{ik} - coeficiente de difusão do componente i na presença do componente k	[m ² /s]
D_{ik}^* - coeficiente de difusão efetivo	[m ² /s]
D' - coeficiente de difusão térmica	[m ² /(s.K)]
e - energia	[J/mol]
ΔE - diferença de potencial elétrico (entre eletrodos reversíveis)	[V]
ΔE^{ref} - diferença de potencial elétrico de referência	[V]
ΔE_D - diferença de potencial elétrico adimensional	-
\mathfrak{F} - constante de Faraday (96,485 C/mol de elétrons)	-
\vec{F}_i - força externa, por unidades de massa, exercida sobre o componente i	[N/mol]
h_i - entalpia específica parcial do componente i	[J/mol]
h_i^{ref} - entalpia específica de referência do componente i	[J/mol]

h_{iD} - entalpia específica parcial adimensional do componente i	[J/mol]
L - comprimento	[m]
L_{ik} - coeficiente fenomenológico	-
I - densidade de corrente	[A/m ²]
I_D - densidade de corrente adimensional	
I^{ref} - densidade de corrente de referência	[A/m ²]
i^{total} - corrente por unidade de volume	[A/m ³]
I^{total} - corrente através do sistema	[A]
\vec{J}_e - fluxo de energia	[W/m ²]
\vec{J}_i - fluxo de massa do componente i por unidade de área	[mol/(m ² .s)]
\vec{J}_{iD} - fluxo adimensional de massa do componente i por unidade de área	[mol/(m ² .s)]
\vec{J}_i^{ref} - fluxo de massa de referência do componente i por unidade de área	[mol/(m ² .s)]
\vec{J}_i^d - fluxo difusivo de massa do componente i por unidade de área	[mol/(m ² .s)]
J_j - taxa de reação química da reação j por unidade de volume	[mol/(m ³ .s)]
\vec{J}_q - fluxo de calor por unidade de área	[W/m ²]
\vec{J}_{qD} - fluxo de calor por unidade de área adimensional	-
\vec{J}_q^{ref} - fluxo de calor de referência por unidade de área	[W/m ²]
\vec{J}_q^d - fluxo difusivo de calor por unidade de área	[W/m ²]
\vec{J}_s - fluxo de entropia por unidade de área	[W/(m ² .K)]
\vec{J}_v - vazão volumétrica por unidade de área	[m/s]
\vec{J}_{vD} - vazão volumétrica por unidade de área adimensional	-
\vec{J}_v^{ref} - vazão volumétrica por unidade de área de referência	[m/s]

k_f - permeabilidade do meio poroso ao fluido ¹	[m ²]
k_e - coeficiente de permeabilidade eletrosmótica (condutividade eletrosmótica)	[m ² /(V.s)]
n - número de componentes do sistema (n : solvente, $n_c=n-1$: solutos)	-
p - pressão hidrostática	[Pa]
p_D - pressão adimensional	-
pH - co-logaritmo da atividade do íon hidrogênio	-
Q^* - calor de transferência por unidade de volume	[J/m ³]
R - constante dos gases (8.3144 J/(K.mol))	[J/(K.mol)]
R_f - produção ou consumo de massa da fase fluida	[mol/(m ³ .s)]
R_i - produção ou consumo do componente i	[mol/(m ³ .s)]
R_i^{ref} - produção ou consumo de referência do componente i	[mol/(m ³ .s)]
R_{iD} - produção ou consumo adimensional do componente i	-
s - entropia específica	[J/(mol K)]
s_i - entropia específica parcial do componente i	[J/(mol K)]
s_T - coeficiente de Soret ($s_T = D'/D$)	[1/K]
t - tempo	[s]
t_D - tempo adimensional	
T - temperatura absoluta	[K]
T_D - temperatura adimensional	
T^{ref} - temperatura de referência	[K]
u - energia interna específica	[J/mol]
u_i - mobilidade iônica do componente i	[m ² /(V.s)]
u_i^* - mobilidade iônica efetiva do componente i	[m ² /(V.s)]

¹ 1m²= 1.0132E15 mD

U - matriz unitária	-
v - volume específico	[m ³ /mol]
v_i - volume específico parcial do componente i	[m ³ /mol]
V - volume do sistema	[m ³]
W_e^{ref} - trabalho de dissipação elétrica por unidade de área	[W/m ²]
W_f^{ref} - trabalho de escoamento por unidade de área	[W/m ²]
W_i^{ref} - trabalho químico por unidade de área	[W/m ²]
x - coordenada espacial	[m]
x_D - coordenada espacial adimensional	-
X_k - forças (ou afinidades) em processos irreversíveis	
z_i - valência do componente i	-

Letras Gregas

α_f - difusividade hidráulica ($\alpha_f = k_f / (\phi \mu_f c_v)$)	[m ² /s]
α_Q - difusividade térmica ($\alpha_Q = \lambda / (\rho c_v)$)	[m ² /s]
α_Z - difusividade elétrica ($\alpha_Z = \kappa / C_p$)	[m ² /s]
ϕ - porosidade do meio poroso	-
γ_i - coeficiente de atividade do componente i	
κ - condutividade elétrica	[S/m]
κ^{equiv} - condutividade elétrica equivalente	[S/m]
λ - condutividade térmica	[W/(m.K)]
μ_f - viscosidade dinâmica do fluido	[Pa.s]
μ_i - potencial químico ou termodinâmico do componente i	[J/(mol)]

μ_i^c - potencial químico do componente i à pressão e temperatura constantes	[J/(mol)]
μ_i^T - potencial químico do componente i à pressão e composição constantes	[J/(mol)]
μ_i^p - potencial químico do componente i à temperatura e composição constantes	[J/(mol)]
v_{ij} - fator proporcional ao coeficiente estequiométrico do componente i na reação química j (positivo quando o componente i aparece no segundo membro, negativo quando aparece no primeiro membro)	
$\bar{\Pi}$ - fluxo de momentum ou tensor de tensões	[Pa]
π - pressão osmótica	[Pa]
π_D - pressão osmótica adimensional	
π_P - coeficiente de Peltier	[A/m]
ρ - densidade total	[mol/m ³]
ρ_i - densidade do componente i	[mol/m ³]
ρ_f - densidade da fase fluida	[mol/m ³]
ρ_z - densidade da carga	[F/m ³]
σ - produção de entropia por unidade de volume por unidade de tempo ($\sigma \geq 0$)	[W/(K.m ³)]
τ - fator de tortuosidade do meio poroso	-
\bar{v} - velocidade do centro de massa	[m/s]
\bar{v}_i - velocidade do componente i	[m/s]
ω - eficiência de membrana	

Superscritos

c – parcela dependente da composição (à pressão e temperatura constantes)

p – parcela dependente da pressão (à composição e temperatura constantes)

T – parcela dependente da temperatura (à pressão e composição constantes)

d - escoamento difusivo (relativo ao movimento do centro de massa da fase)

inic- inicial

ref - de referência

equiv - equivalente

Subscritos

j - referente à reação química j ($j = 1, 2, \dots, r$)

i - referente ao componente i ($i = 1, 2, \dots, n$)

q - referente a calor

v - de volume

k - tipo de força termodinâmica aplicada ao sistema

D - adimensional

Abreviaturas

EDP - Equação diferencial parcial

VPA - Volume produzido acumulado

VPI - Volume produzido injetado

P&T - Bombeio e Tratamento (“Pump and Treatment”)

1. INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

O estudo de fenômenos acoplados, especialmente fenômenos eletrocinéticos, tem estimulado diversos pesquisadores da área geotécnica devido ao seu uso potencial na caracterização de sistemas porosos e no planejamento de estratégias de contenção, separação e/ou remoção de contaminantes de sistemas de sub-superfície.

Em particular, a aplicação de potencial elétrico², associado ou não a gradientes externos de pressão e de concentração tem sido considerada uma opção efetiva para melhorar a eficiência de remoção de contaminantes do solo ou até mesmo viabilizá-la quando as técnicas tradicionais apresentam limitações (Mitchell, 1991)⁵⁶, (Alshawabkeh, 1994)¹⁰, (Yeung, 1994)⁷⁹.

O tratamento eletrocinético consiste basicamente em aplicar uma diferença de potencial elétrico entre eletrodos, geralmente inertes, inseridos em uma massa de solo saturado. O campo elétrico gerado pode induzir escoamentos simultâneos de fluido, de corrente elétrica, de espécies com carga e de calor. Além disso, os produtos das reações de eletrólise, induzidas no anodo e no catodo, podem migrar e interagir com substâncias inicialmente presentes dentro do meio poroso.

No mundo todo, várias pesquisas têm sido desenvolvidas visando um melhor entendimento da técnica. Modelos incluindo alguns efeitos combinados têm sido propostos e inúmeros testes de laboratório e de campo têm sido conduzidos. A remoção de uma grande variedade de contaminantes (espécies iônicas, não iônicas, metais e componentes orgânicos) tem sido testada e índices de eficiência de remoção elevados têm sido reportados.

² corrente contínua de baixa intensidade da ordem de 0 a 10 V/cm e miliamperes por centímetro quadrado

Apesar de todos estes esforços, uma aproximação teórica transiente incorporando a ocorrência simultânea de todos os fenômenos induzidos e suas interações complexas, bem como a química envolvida, não foi completamente desenvolvida e/ou apresentada. Dificuldades de transferência de escala e análise da importância relativa dos fenômenos eletrocinéticos em cada situação também são observadas. Comparações entre resultados obtidos e previsão de comportamento em situações com parâmetros ou condições de contorno diferentes daquelas testadas apresentam limitações.

1.2 ASPECTOS PRÁTICOS E ECONÔMICOS

A geração de resíduos sólidos perigosos e orgânicos está intimamente ligada à atividade industrial, e tem apresentado rápido crescimento. Problemas de poluição de solo e água subterrânea têm sido detectados como consequência da disposição inadequada de instalações industriais e derramamentos acidentais, podendo comprometer a qualidade do solo e do suprimento de água do subsolo.

Estima-se que na Europa, o descarte de resíduos industriais adicionado à prática de agricultura terá contaminado, dentro de um período de 50 anos, uma área de 20.000 a 150.000 km² do sistema de água subterrânea. Na Alemanha a geração de resíduos perigosos é de cerca de 7 milhões tons/ano. No Brasil, cerca de 1,8 milhão tons/ano são gerados continuamente, dos quais, cerca de 80% estão concentrados nas áreas metropolitanas (Passos et al., 1994)⁶⁰

Freqüentemente, estes contaminantes produzidos não são apropriadamente descartados e depois que a fonte de contaminação foi removida e tratada, áreas na sub-superfície podem continuar contaminadas e demandarem tratamento adicional.

“Até recentemente (década de 70) medidas de limpeza de águas subterrâneas e restauração de aquíferos eram caracterizadas como dispendiosas, demoradas, nem sempre efetivas e por informações pouco disponíveis. Embora estas percepções não tenham sido totalmente revertidas, o estado da arte está progredindo significativamente e medidas de remediação, recentemente desenvolvidas, estão sendo projetadas para serem rápidas, econômicas, técnica e ambientalmente efetivas” (Canter et al., 1987)²⁴.

Atualmente existem inúmeros processos de tratamento de solos, de aquíferos e de lama contaminados, além de variações e/ou combinações entre os mesmos. Porém a eficiência, custo e tempo de limpeza podem variar muito de uma opção para outra. Estes parâmetros estão associados ao tipo de contaminante, às características do meio poroso e às interações químicas entre contaminantes e meio poroso.

Os métodos mais tradicionais para remediação de aquíferos são: (a) bombeio e tratamento, (b) tratamento biológico e (c) tratamento químico. O primeiro consiste em extrair água subterrânea através de sistemas de poços, submeter a água contaminada a tratamentos convencionais na superfície e depois descartar ou reinjetar a água limpa no aquífero. As tecnologias de tratamento biológico são projetadas para criar um ambiente adequado para microorganismos utilizarem o contaminante como fonte de alimentação e as técnicas de tratamento químico envolvem a adição de material à sub-superfície para induzir ou aumentar as taxas de reação para imobilização e/ou remoção do contaminante.

A eficiência de tratamentos baseados em injeção de água apresenta limitações em solos de baixa condutividade hidráulica e em sistemas nos quais mecanismos de difusão e adsorção são significativos. Processos biológicos podem apresentar custos reduzidos, entretanto demandam períodos longos de tratamento. Tratamentos químicos são projetados para contaminantes específicos.

Nos casos abordados acima, tratamento eletrocinético de solos usando baixos níveis de tensão e de corrente elétrica DC (da ordem de 0 a 10 V/cm e miliamperes por centímetros quadrado) tem apresentado bons resultados. Avanços no entendimento dos fenômenos têm mostrado que a aplicação de campo elétrico, associado ou não a gradientes de pressão e de concentração, pode favorecer a obtenção dos resultados desejados de uma maneira mais eficiente, aumentando a capacidade de remoção dos contaminantes e/ou reduzindo tempo e custos de tratamento.

1.3 OBJETIVOS DO TRABALHO

Os objetivos deste trabalho são identificados como:

- desenvolvimento de um modelo para a análise de fenômenos eletrocinéticos no escoamento de fluidos em meios porosos.
- análise da contribuição destes fenômenos acoplados em relação aos fenômenos diretos.
- desenvolvimento e teste de algoritmos que incorporem os conhecimentos obtidos e possibilitem a previsão da eficiência de remoção da substância em análise.
- construção de um modelo experimental para comparação com os resultados determinados através do modelo teórico

1.4 ESCOPO

O estudo é focado no tratamento eletrocinético de solos saturados multi-componente. Os fenômenos físicos envolvidos no transporte de massa, carga e energia de sistemas sujeitos a combinações de gradientes externos de potencial elétrico DC, de pressão e de concentração são investigados.

O trabalho é desenvolvido para um meio poroso unidimensional, homogêneo e isotrópico, totalmente saturado com uma fase fluida multicomponente (solvente e solutos). Uma vez que o modelamento das reações químicas depende da composição do sistema em particular e já que não é objeto principal deste estudo, a matriz porosa é considerada quimicamente inerte e saturada com solução aquosa de NaCl.

A formulação teórica proposta tem seu ponto de partida na termodinâmica de processos irreversíveis e visa a análise qualitativa e quantitativa dos mecanismos de transporte de massa, carga e energia. O modelo teórico é expresso na forma discreta através do método de diferenças finitas e um algoritmo em FORTRAN viabiliza a determinação de soluções numéricas para o problema.

O trabalho inclui ainda experimentos de laboratório. Os testes foram conduzidos em uma amostra de arenito Botucatu com 7.66 cm de diâmetro e 35 cm de comprimento e os resultados foram qualitativamente comparados com os resultados do modelo proposto.

1.5 ORGANIZAÇÃO DO MANUSCRITO

O trabalho desenvolvido é apresentado em seis capítulos.

No Capítulo 2 são apresentados os conceitos básicos envolvidos no tratamento eletrocinético de solos: mecanismos de transporte, descrição da técnica e aplicações possíveis. O capítulo sumariza a literatura, dando enfoque especial à remoção de contaminantes de sistemas porosos saturados sob ação de campos elétricos. As vantagens e limitações desta técnica em comparação aos métodos tradicionais são discutidas.

O Capítulo 3 apresenta o tratamento teórico e a formulação matemática utilizados para a análise do problema. Uma estrutura consistente para o estudo de fenômenos diretos e acoplados é detalhadamente descrita. A interpretação dos fenômenos de transporte é baseada em termodinâmica de processos irreversíveis, enquanto que a análise das reações químicas é desenvolvida assumindo-se condições de equilíbrio instantâneo. O procedimento resulta em um grupo de equações diferenciais parciais para os parâmetros de estado do sistema (pressão, temperatura, potencial elétrico e concentração de espécies químicas) que pode ser resolvido dadas as condições iniciais e de contorno. Relações algébricas descrevendo as reações químicas associadas ao sistema particular em estudo completam o modelo proposto. As parcelas dos fenômenos acoplados são adimensionalizadas em relação aos fenômenos diretos, possibilitando a análise da contribuição relativa de cada fenômeno nas respectivas equações de transporte.

No Capítulo 4 é apresentado o desenvolvimento da solução numérica do grupo de equações descrito acima (difusão hidráulica, difusão elétrica, difusão-convecção-retardação do componente i e difusão-convecção-dissipação de calor). Cada equação é expressa na forma discreta pelo método de diferenças finitas. Os termos difusivos são aproximados por discretização central, de segunda ordem no espaço, enquanto os termos convectivos são aproximados por um ponto a montante e os termos temporais por diferenças regressivas, de primeira ordem. A fim de facilitar o esquema de soluções, as forças acopladas, envolvidas na solução de uma dada equação, são expressas de forma explícita no tempo. Uma vez aplicado o procedimento descrito, cada equação diferencial parcial se reduz à forma matricial tri-diagonal e uma única rotina pode ser utilizada para resolver qualquer uma delas. Todas as equações são resolvidas dentro do mesmo passo de tempo, utilizando-se malha uniforme. O capítulo contém ainda um item dedicado à análise de casos simulados. Esta análise teve como principais objetivos possibilitar a comparação dos resultados teóricos obtidos com as tendências apresentadas na literatura e permitir um pré-

dimensionamento das condições de teste necessárias para favorecer a observação experimental dos fenômenos em estudo.

O Capítulo 5 resume o trabalho experimental desenvolvido. O aparato foi projetado para garantir as condições de testes necessárias para alcançar os objetivos propostos. Equipamentos-padrão e/ou instrumentação disponíveis no mercado foram instalados na célula de testes para realizar o monitoramento de pressão, temperatura, pH, concentração de Na, concentração de Cl, voltagem, corrente e massa de fluido produzida. Os dispositivos foram conectados a um sistema de aquisição automática de dados e calibrados utilizando-se padrões. A incerteza nos valores monitorados foi determinada através de ensaios com o sistema calibrado sob condições estabilizadas. Como amostra de teste foi utilizado o arenito Botucatu saturado com solução NaCl. A escolha do arenito consolidado deveu-se ao teor reduzido de argila e ausência de carbonatos contidos em sua composição e também aos níveis de permeabilidade requeridos para a realização do experimento. A presença de compostos susceptíveis a reações no meio poroso tornaria a análise das reações químicas mais complexa e amostras inconsolidadas apresentariam níveis de permeabilidade hidráulica mais elevados. A utilização de solução de NaCl também foi orientada pela facilidade da análise química. A preparação e a descrição da amostra e o procedimento experimental são apresentados. O capítulo inclui ainda a compilação dos resultados experimentais, sendo apresentados os perfis (distribuição no espaço) e os históricos (comportamento no tempo) das seguintes variáveis: pressão, potencial elétrico, temperatura, pH, concentração de Na e concentração de Cl. Históricos de corrente e de vazão produzida acumulada (VPA) completam o conjunto. A análise de confiabilidade dos parâmetros medidos e a discussão dos resultados complementam o trabalho experimental desenvolvido.

O Capítulo 6 sumariza os aspectos originais e as conclusões do trabalho. Sugestões e recomendações para pesquisas futuras são apresentadas.

As soluções analíticas utilizadas para validar o algoritmo são apresentadas no Apêndice A.

2. FENÔMENOS ELETROKINÉTICOS E A LITERATURA

2.1 DESCRIÇÃO DOS FENÔMENOS

Exceto sob condições muito especiais, a região entre duas fases em contato é sempre caracterizada por uma separação de cargas elétricas, de maneira que perto ou na superfície da Fase I existe um excesso de cargas de um sinal que é balanceado por cargas distribuídas através da superfície de contato na Fase II. O arranjo de cargas, por exemplo, positivas, na superfície da Fase I, e cargas de polaridade oposta, na Fase II, é referido como dupla camada elétrica na interface.

Quando uma destas fases move-se tangencialmente em relação à outra, pode-se observar vários fenômenos que são agrupados como “fenômenos eletrocinéticos”. De acordo com o modo no qual o movimento é induzido, estes fenômenos são classicamente classificados em: eletrosmose, eletroforese, potencial de escoamento e potencial de sedimentação (Figura 2.1).

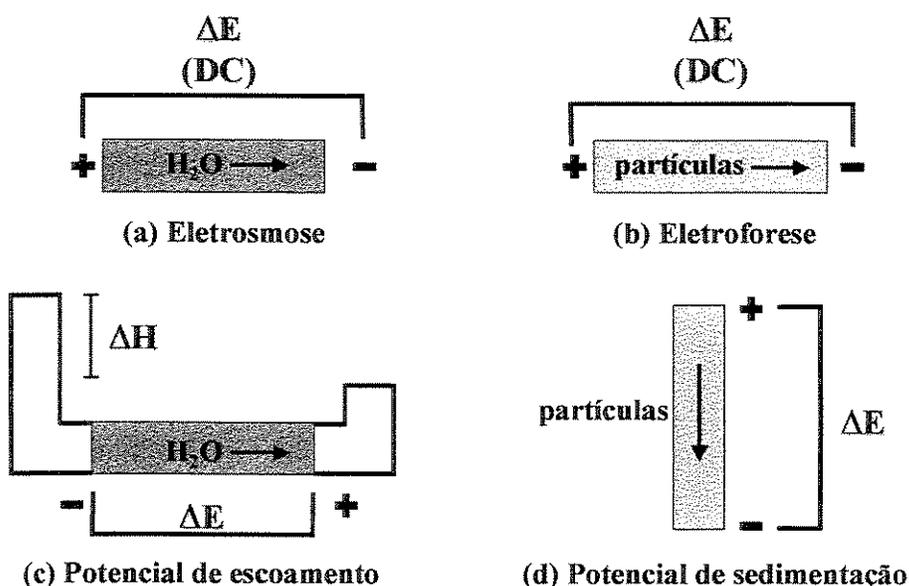


Figura 2.1 – Fenômenos Eletrocinéticos

Eletrosmose refere-se ao movimento da fase líquida devido a uma diferença de potencial elétrico externa, aplicada a uma fase sólida contínua que contém a fase líquida. Para neutralizar as cargas elétricas de superfície da fase sólida (imóvel) existe um excesso de carga de sinal oposto na fase líquida (móvel), próxima a interface. O campo elétrico aplicado age sobre estas cargas (geralmente íons) presentes na fase móvel, e quando elas migram, em resposta ao campo, arrastam líquido com elas (Figura 2.1 a).

Eletroforese refere-se ao movimento da fase sólida (partículas em suspensão) ou líquida descontínua contida em uma fase líquida ou gasosa contínua sob a ação de um campo elétrico externo. Quando um campo contínuo é aplicado ao sistema, as partículas carregadas são atraídas eletrostaticamente por um dos eletrodos e repelidas pelo outro. Se as espécies carregadas são íons, este fenômeno é denominado eletromigração ou migração iônica. Cátions movem-se para o catodo e ânions para o anodo (Figura 2.1 b).

Potencial de escoamento é o fenômeno inverso à eletrosmose. Quando um líquido é forçado a escoar em um meio poroso sob aplicação de um gradiente hidráulico, as cargas da dupla camada são deslocadas na direção do fluxo e sua acumulação na corrente de saída causa o crescimento de um campo elétrico que induz a uma corrente elétrica de volta (por condução iônica através do líquido) contra a direção do escoamento de líquido. Um estado permanente é rapidamente estabelecido, resultando em uma diferença de potencial elétrico proporcional à vazão hidráulica entre as extremidades opostas do meio poroso (Figura 2.1 c).

Potencial de sedimentação é inverso à eletroforese. O movimento de um grande número de partículas carregadas em uma direção, por exemplo, durante a sedimentação de sólidos, produz uma corrente elétrica na direção do movimento das partículas. Isto é causado pelo efeito de arraste viscoso da fase líquida que retarda o movimento dos íons da camada difusa relativo aos íons das partículas (Figura 2.1 d). Segundo De Groot³¹ (1984), este efeito é importante em sistemas coloidais e “pode ser definido como o campo elétrico por unidade de força centrífuga no estado estacionário de corrente elétrica zero”.

O estudo de fenômenos eletrocínéticos está inserido no estudo de fenômenos diretos e acoplados. Fenômenos diretos referem-se aqueles cujo escoamento é induzido por uma força de mesma natureza, enquanto fenômenos acoplados referem-se a escoamentos induzidos por uma

força natureza diferente ou à indução de uma dada força em resposta a um escoamento de natureza diferente. Na Tabela 2.1, os fenômenos diretos são descritos na diagonal, enquanto que os fenômenos acoplados aparecem nas outras células.

Tabela 2.1 - Fenômenos Diretos e Acoplados

Fluxo J	Gradiente X			
	Hidráulico	Elétrico	Químico	Térmico
Fluido	Condução Hidráulica (Lei de Darcy)	Eletrosmose	Osmose Normal	Termo-osmose
Corrente Elétrica	Potencial de Escoamento	Condução Elétrica (Lei de Ohm)	Difusão e potenciais de membrana	Termo-Eletricidade (Efeito Thompson)
Íons	Corrente de escoamento	Migração Iônica	Difusão (Lei de Fick)	Efeito Soret
Calor	Transferência de Calor Isotérmica	Efeito Peltier	Efeito Dufour	Condução Térmica (Lei de Fourier)

A definição dos outros fenômenos acoplados, apresentados na Tabela 2.1, é análoga àquelas descritas para os fenômenos eletrocinéticos, ou seja: osmose normal refere-se ao movimento de fluido devido a imposição de um gradiente químico; termo-osmose refere-se ao movimento de fluido devido a imposição de um gradiente térmico; transferência de calor isotérmica representa o fluxo de calor induzido devido à presença de um gradiente hidráulico; o efeito de Thompson ou termo-eletricidade refere-se à indução de corrente elétrica devido a presença de gradiente térmico e inversamente tem-se o efeito de Peltier; os efeitos de Soret e Dufour representam respectivamente o fluxo de íons devido à imposição de um gradiente térmico e o fluxo de calor devido à imposição de uma gradiente químico.

Segundo Mitchell⁵⁶ (1991), “dos doze escoamentos acoplados mostrados na Tabela 2.1, sabe-se que vários são significativos em sistemas solo-água, pelo menos sob certas condições”.

Eletrosmose têm sido usada como meio para controle de fluxo de água e consolidação de solos (Mitchell, 1991)⁵⁶. Desde que usualmente os solos são negativamente carregados, o movimento resultante de fluido é em direção ao catodo. Este fenômeno é considerado de importância significativa em solos de baixa permeabilidade ($k_f < 0.1$ mD ou $k_f < 10^{-4} \mu\text{m}^2$)³. Uma compilação de dados de campo e de laboratório para o coeficiente de condutividade eletrosmótica, para diferentes tipos de solos pode ser encontrada em Yeung⁷⁹ (1994).

Eletroforese e/ou migração iônica são importantes para remoção seletiva de partículas e de íons. O fenômeno de eletromigração torna possível remover seletivamente, no anodo e no catodo, íons contaminantes presentes no solo.

Mitchell⁵⁶ (1991) reportou que termo-osmose é importante em solos parcialmente saturados, mas tem influência limitada em solos totalmente saturados. Segundo ele, efeitos significativos de escoamento de mistura induzido termicamente são encontrados em áreas áridas e semi-áridas, solos susceptíveis a congelamento, e em solos expansivos.

Tem sido reportado que o fenômeno de transferência isotérmica de calor dificulta a criação de barreiras em solos congelados.

Conforme discussão apresentada por De Groot³¹ (1984), os efeitos Dufour e Soret são mais importantes em gases do que em líquidos. Mitchell⁵⁶ (1991) reportou que “uma vez que a atividade química é altamente dependente da temperatura, o efeito Soret pode ser significativo em alguns sistemas”.

2.2 TRATAMENTO ELETROCINÉTICO DE SOLOS

Wilson et al.⁷² (1995) descreveram o processo da seguinte forma: sob a influência de um campo elétrico, além do escoamento eletrosmótico de fluidos, cátions migram em direção ao eletrodo negativo (catodo), onde, geralmente, íons OH^- e gás hidrogênio são formados por redução eletrolítica da água; e ânions migram em direção ao eletrodo positivo (anodo), onde, geralmente, íons H^+ e gás oxigênio são formados por oxidação eletrolítica da água. Além disso,

³ 1Darcy = $9.9\text{E}-13 \text{ m}^2$

ocorre transporte difusivo de íons, devido aos gradientes de concentração gerados pelas reações de eletrólise e pelas reações entre os íons H^+ e OH^- e as várias espécies presentes no sistema.

Estas reações químicas podem ser: reação entre H^+ e OH^- para formar água e reações de precipitação, dissolução, complexação e mudança de íons. Quando espécies inicialmente inertes são ionizadas, pode ocorrer um aumento da condutividade elétrica do meio, o que pode levar a um aumento na taxa de migração iônica e/ou eletromose. Porém, se espécies com carga são precipitadas em formas não ionizáveis, pode formar-se uma região de condutância elétrica muito baixa, na qual ocorre uma queda de potencial elétrico e conseqüentemente geração de calor, restando somente um pequeno gradiente de potencial atuando nas zonas adjacentes, de condutividade elétrica mais elevada.

A formação de zonas diferenciadas, com concentração de espécies e parâmetros de condução diferentes, pode proporcionar o desenvolvimento de pressão de poro e conseqüentemente a secagem e densificação do solo.

Esta diversidade de fenômenos, associada ao acoplamento entre potenciais elétrico, hidráulico e químico através do meio poroso saturado, sujeito à aplicação de uma diferença de potencial elétrico, tem sido abordada sob diferentes aspectos e os efeitos têm sido estudados com o objetivo de melhorar o entendimento dos mecanismos eletro-mecânicos e eletro-químicos envolvidos no processo.

2.3 PRINCIPAIS APLICAÇÕES

2.3.1 Secagem e estabilização de solos

O tratamento eletrocinético de solos foi inicialmente idealizado para secagem e estabilização de solos e o foi utilizado, pela primeira vez em escala de campo, por Casagrande²⁵ (1949). Feldkamp & Belhomme³⁴ (1990) desenvolveram um modelo e realizaram experimentos para análise de consolidação eletrocinética unidimensional. Lo & Ho⁵⁴ (1991) estudaram fatores que influenciam o processo. Yoshida⁸² (1993) discutiu aspectos práticos. Buijs et al.²¹ (1994) discutiram alternativas para aumentar a eficiência do processo. Smollen & Kafaar⁶⁶ (1994)

desenvolveram um protótipo em escala piloto. Gopalakrishnan⁴¹ et al. (1996) investigaram a associação entre os processos de tratamento eletrocinético e de secagem a vácuo. Vijn & Novak⁷¹ (1997) abordaram o processo de secagem eletrocinética sob o ponto de vista de termodinâmica de não-equilíbrio. Revisão da aplicação também pode ser encontrada em Mitchell⁵⁶ (1991), Yeung⁷⁹ (1994), Gazbar et al.³⁹ (1994).

2.3.2 Caracterização de sistemas

Diversos trabalhos têm sido apresentados indicando o interesse de setores industriais na caracterização de meio poroso contendo fluidos. Para citar alguns, Ball & Fuerstenau¹⁶ (1973) publicaram uma revisão de medidas de potencial de escoamento, visando a caracterização de carga, através da técnica eletrocinética, de solução aquosa-minerais, de interesse da indústria de mineração. Hidalgo-Alvarez⁴⁴ (1991) publicou um extenso trabalho tratando da conversão de dados eletrocinéticos experimentais em características de dupla camada de interfaces para a caracterização de sistemas sólido-líquido. A influência de acoplamento eletrocinético na medida de condutividade hidráulica foi abordada por Yeung⁷⁸ (1994). Motivado pelo interesse da indústria de petróleo no monitoramento de escoamento de sub-superfície como parte das técnicas de recuperação suplementar de petróleo, Wurmstich & Morgan⁷⁶ (1994) desenvolveram um modelo para previsão de potenciais de escoamento causados por bombeamento de óleo. O acoplamento entre medidas eletrocinéticas e tamanho de poro e permeabilidade de salmoura em meios porosos foi discutido por Wong & Pengra⁷⁵ (1995) e por Li et al.⁵³ (1995). Barragán & Ruiz-Bauzá¹⁸ (1997) checaram a extensão da lei de Saxon para uma membrana trocadora de cátions saturada com cloreto de potássio. Kaya & Fang⁵⁰ (1997) investigaram a identificação de solos contaminados através de medidas de constante dielétrica e condutividade elétrica.

2.3.3 Detecção de vazamentos em barreiras de contaminação

Al-Saigh et al.⁹ (1994) apresentou um estudo para detecção de vazamentos em barragens baseado no mapeamento de potenciais de escoamento. Kalinski & Kelly⁴⁶ (1994) apresentaram relações teóricas entre a resistividade elétrica e a performance de “liners” de solos compactados, além de procedimentos para medidas de resistividade, em campo e em laboratório.

2.3.4 Concentração de metais para mineração

Segundo Hamed et al. (1991)⁴², Shmakin (1985) nota que a técnica de tratamento eletrocinético tem sido usada na União Soviética, desde os anos 70, como método de concentração de metais e exploração de minerais em depósitos profundos de solo. Shmakin menciona o uso na USSR para prospecção de Cu, Ni, Co e Au. (Ver também citação em Acar et al., 1992)².

2.3.5 Recuperação de solos agrícolas

Hamed et al. (1991)⁴² também reportaram que o movimento de sais em solos agrícolas por meio da aplicação da técnica eletrocinética foi observado por Hamnet (1980).

2.3.6 Recuperação de petróleo

Vários pesquisadores têm apontado a importância do tratamento eletrocinético para aumentar a recuperação de petróleo. Investigações conduzidas em sistemas contendo diferentes porcentagens e tipo de argila, saturada com solução aquosa, indicaram aumento de vazão (Tikhomolova, 1964)⁶⁸, (Grigorov e Tikhomolova, 1965)⁴⁰, (Tikhomolova, 1967)⁶⁹, bem como alteração na estrutura de poros e aumento de permeabilidade hidráulica (Amba et al, 1964)¹², (Chilingar et al., 1970)²⁸. Investigações conduzidas em amostras contendo água e óleo, sob ação de corrente contínua, indicaram aumento de permeabilidade relativa ao óleo (Grigorov e Tikhomolova, 1965)⁴⁰, aumento na produção de óleo e redução de produção de água e razão água/óleo (Aggour & Muhammadain, 1992)⁷, (Aggour et al., 1994)⁸, (Mota, 1994)⁵⁷. Os efeitos observados foram diretamente proporcionais ao campo elétrico aplicado (Grigorov e Tikhomolova, 1965)⁴⁰, (Aggour et al., 1994)⁸ e inversamente proporcionais ao diâmetro de poro (Tikhomolova, 1964)⁶⁸. Variação da resistência elétrica da amostra com o tempo (Amba et al, 1964)¹², aumento de temperatura (Aggour & Muhammadain, 1992)⁷ e redução da permeabilidade relativa à água (Aggour et al., 1994)⁸ também foram observados. A influência do tratamento eletrocinético nos fenômenos de interação sólido-líquido foram investigadas por Fleureau³⁵ (1979), Fleureau & Dupeyrat³⁶ (1988) e Bezerra et al.¹⁹ (1995). Mudanças na tensão interfacial e nos parâmetros de molhabilidade da rocha foram associadas à formação de surfactante “in situ” decorrente das reações de eletrólise e difusão e migração destes produtos através do sistema.

2.3.7 Remoção de contaminantes do solo

A partir de um programa criado em 1986 para assistir e encorajar o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de resíduos, diversos trabalhos sobre a aplicação de corrente contínua para promover ou suplementar a remoção de contaminantes de solos foram publicados.

Revisão da literatura e compilação de dados experimentais, de laboratório e de campo, foram apresentadas por Cabrera-Guzmán et al.²³ (1990), Mitchell⁵⁶ (1991) e (Yeung, 1994)⁷⁹, entre outros.

Discussão e análise de resultados associados à aplicação da técnica: a) em escala de laboratório (Hamed et al., 1991)⁴² (Acar et al., 1992)² (Bruell et al., 1992)²⁰ (Segall & Bruell, 1992)⁶⁴ (Acar et al., 1994)³ (Eykholt & Daniel, 1994)³³ (Khan & Alam, 1994)⁵¹ (Reed et al., 1995)⁶³ (Wilson et al., 1995)⁷² (Wilson et al., 1995)⁷³ (Wilson, 1996)⁷⁴ (Yeung et al., 1996)⁸¹ (Shapiro et al., 1989)⁶⁵ (Thevanayagam & Rishindran, 1998)⁶⁷ b) em escala de bancada (Acar et al., 1997)⁵ (Chew & Zhang, 1998)²⁷, (Chung & kang, 1999)²⁹ e c) em testes-piloto (Acar, 1992)¹ (Acar & Alshawabeh, 1996)⁴ (Acar et al., 1996)⁵ têm sido apresentadas.

A remoção de diversos contaminantes tem sido examinada e para citar alguns: hidrocarbonetos de gasolina e TCE (Bruell et al., 1992)²⁰, fenol (Acar et al., 1992)², cádmio (Acar et al., 1994)³, chumbo (Hamed et al., 1991)⁴² (Reed et al. 1995)⁶³ (Acar & Alshawabkeh, 1996)⁴ (Chung & Kang, 1999)²⁹, ácido acético e fenol (Shapiro et al. 1989)⁶⁵, cobre (Eykholt & Daniel, 1994)²⁶, nitratos (Chew & Zang, 1998)²⁷ e outros metais (Zn, Mn e Pb, Khan e Alam, 1994)⁵¹, (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, NO₃⁻, Sr²⁺, Baraud et al. 1998)¹⁷.

Sob outro ponto de vista, injeção de nutrientes para o crescimento de microorganismos e suplementação da técnica de bio-remediação “in situ” (Segall & Bruell, 1992)⁶³ (Acar et al., 1996)⁵ (Acar et al., 1997)⁶ (Thevanayagam & Rishindran, 1998)⁶⁷ ou injeção de surfactantes para solubilização ou imobilização de espécies contaminantes (Yeung et al., 1996)⁸¹ tem sido investigadas.

2.4 VANTAGENS E LIMITAÇÕES NA REMEDIAÇÃO DE AQUÍFEROS

As técnicas tradicionais de remoção e tratamento de contaminantes do solo podem apresentar vantagens e limitações operacionais associadas às características do meio poroso (condutividade hidráulica, pH, tipo de solo, presença de matéria orgânica, etc.) e/ou às características dos contaminantes (metais, orgânicos biodegradáveis, orgânicos imiscíveis, orgânicos voláteis, orgânicos que adsorvem fortemente, etc.).

A maioria das tecnologias bem sucedidas, de tratamento “in situ”, para meios porosos saturados, são restritas a solos com condutividade hidráulica relativamente alta e não são viáveis em depósitos finamente granulados (Acar, 1992)¹. Esta limitação pode afetar diretamente a eficiência das tecnologias, por exemplo, no caso das tecnologias de bombeio e tratamento (P&T) e de sistemas de poços, e indiretamente, no caso de tecnologias de tratamento químico e biológico “in situ”, uma vez que dificulta a injeção de espécies químicas e de nutrientes no solo (Chew & Zang²⁷, 1998).

Além disso, mesmo em solos com condutividade hidráulica relativamente alta, o sucesso da injeção, mobilização e remoção dos contaminantes do solo depende das características de retardação destes contaminantes no sistema (reações de sorção, solubilização, mudança de íon, precipitação e/ou complexação).

O método tradicional de bombeio e tratamento (P&T) apresenta eficiência elevada somente para o caso de contaminantes dissolvidos. Neste caso, já que o contaminante é removido junto com a água bombeada, a eficiência do processo pode ser determinada pela planta de tratamento de água na superfície. Porém, quando os mecanismos de difusão e sorção são significativos no sistema solo-água, a eficiência da técnica fica bastante comprometida, dificultando ou até mesmo inviabilizando a redução do contaminante aos níveis requeridos. Segundo Wilson et al⁷² (1995), a remoção de contaminantes iônicos de meio poroso saturado com água por métodos de bombeio e tratamento, frequentemente, é limitada por dificuldades na mobilização dos íons metálicos que podem estar dispersos em estruturas de poros de baixa permeabilidade, adsorvidos ou como íons trocados nas argilas ou em material orgânico do solo, ou ainda presentes como precipitados levemente solúveis (tais como hidróxidos, óxidos hidrosos, ou carbonatos).

Olsen & Kavanaugh⁵⁹ (1993) reportaram que estudos recentes têm indicado que a biodegradação ocorre somente na fase dissolvida, ou seja, se a dessorção do contaminante é lenta,

a melhoria na taxa de bioremediação pode não resultar em um aumento na taxa de limpeza (Fry & Istok, 1994)³⁸.

A mobilização e/ou remoção de contaminantes sorvidos e/ou precipitados no solo, geralmente, é induzida ou aumentada pela adição de substâncias que promovem um aumento nas taxas de reação química (solubilização, complexação, mudança de íon, etc.). Nestes casos, o tipo e a quantidade de substância a ser injetada dependem do tipo do contaminante e das propriedades do sistema (pH, temperatura, etc.), limitando a aplicação de tecnologias de tratamento químico “in-situ” a condições específicas. Além disso, deve ser observado que a injeção de um composto químico no sistema solo-água, para a remoção de um dado contaminante, pode resultar na introdução de outro composto (produto da reação química), com potencial de contaminação menor, porém indesejável (Khan & Alam, 1994)⁵¹.

A combinação de tecnologias de tratamento busca contornar estas dificuldades combinando vários mecanismos para aumentar a eficiência de limpeza. Sob este enfoque, os fenômenos associados à aplicação de gradientes elétricos em meio poroso saturado podem contribuir de várias formas para melhorar a mobilização de contaminantes.

O fenômeno de eletrosmose pode ser uma alternativa menos dispendiosa para a extração de água contaminada em sistemas de aquíferos com permeabilidade hidráulica muito baixa ($k_f < 0.1 \text{ mD}$ ou $k_f < 10^{-4} \mu\text{m}^2$), nos quais técnicas de bombeio e tratamento (P&T) seriam inviáveis, senão impossíveis. Água limpa pode ser continuamente injetada no anodo e movida em direção ao catodo por eletrosmose, enquanto água contaminada é removida no catodo. Os contaminantes solubilizados são extraídos do solo poluído por deslocamento com água limpa, como em extração por sistemas de poços de bombeio (Yeung, 1994)⁷⁹. Para Bruell et al.²⁰ (1992), a remediação electrocinética pode ser uma alternativa para solos usualmente tratados por escavação e remoção. O contaminante mobilizado por eletrosmose pode ser tratado externamente ou “in situ”, por exemplo, por tratamento biológico em uma cortina adjacente de solo grosseiramente granuloso (Austin,¹⁴ 1995). Chew & Zang²⁷ (1998) estudaram a viabilidade de usar tratamento electrocinético associado a uma barreira de ferro (Fe^0) para remediar abioticamente solos contaminados com nitrato. A idéia consiste em mover água e contaminantes dissolvidos (TCE, nitratos, etc.) através do solo de baixa permeabilidade por eletrosmose e eletro-migração até a barreira de tratamento, onde reações de redução de nitrato são conduzidas.

Vários autores têm mostrado que o fenômeno de eletrólise de água junto aos eletrodos pode ser uma alternativa mais “limpa”, do que a adição de substâncias químicas, para promover a alteração do pH ao longo do solo contaminado e aumentar a mobilização dos contaminantes sorvidos e/ou precipitados. Segundo Alshawabkeh¹⁰ (1994), dependendo da densidade de corrente aplicada, o pH no anodo cairá abaixo de 2.0 e no catodo aumentará acima de 12. Além disso, espécies iônicas ou ionizadas devido à reações com os íons H^+ e OH^- , podem ser seletivamente removidas e/ou concentradas em faixas restritas do solo, por migração iônica na direção dos respectivos eletrodos (Yeung, 1994)⁷⁹; (Wilson et al., 1995)⁷²; (Wilson et al., 1995)⁷³; (Wilson, 1996)⁷⁴.

Usualmente o pH é reduzido na maior parte do sistema poroso e condições alcalinas predominam na região do catodo. Entretanto, mudanças no pH do solo podem ser conduzidas convenientemente. A aplicação simultânea de potenciais elétrico e hidráulico pode promover alteração rápida do pH do sistema poroso. Segundo Khan & Alam⁵¹ (1994), esta medida resulta em bons resultados, onde a aplicação de potencial hidráulico ou elétrico isoladamente não seria bem sucedida. Wilson et al.⁷³, 1995 estudaram a adição de ácido acético no catodo para neutralizar a frente alcalina, inibindo a precipitação de zinco e chumbo, dentro do solo, na região de neutralização. Em 1996, Wilson⁷⁴ investigou a neutralização da frente ácida no anodo para favorecer a remoção de espécies aniônicas e metais anfotéricos de aquíferos contendo grandes concentrações de carbonato de cálcio ou de magnésio. Yeung et al.⁸¹ (1996) trabalhou na extração eletrocínética de chumbo suplementada por adição de EDTA.

2.5 MODELOS ABORDADOS NA LITERATURA

A análise de sistemas saturados contendo contaminantes, geralmente, é desenvolvida a partir da equação de difusão-convecção-retardação, que permite determinar os perfis de concentração de um dado componente devido a gradientes de concentração, gradientes hidráulicos e reações (sorção/dessorção, solubilização/precipitação e bio-degradação). Nestes casos, o aumento da taxa de remoção dos contaminantes tem sido buscado aumentando-se a parcela que pode ser transformada quimicamente ou removida convectivamente.

Modelos incluindo fenômenos eletrocinéticos podem ser abordados do ponto de vista de melhoria de fluxo convectivo hidráulico (eletrosmose), ou aumento da mobilização dos contaminantes devido a outros mecanismos associados ao processo (migração iônica, desenvolvimento de gradientes de pH e osmóticos, decomposição mineral, geração de calor, etc.).

Segundo Alshwabkeh & Acar (1996)¹¹, com o aumento da demanda do uso de campos elétricos na restauração ambiental, vários modelos que incorporam gradientes elétricos no transporte de espécies têm sido introduzidos.

Alguns modelos são desenvolvidos incluindo-se a parcela de escoamento eletrosmótico (Bruell et al., 1992) na equação de difusão-convecção-retardação, enquanto que, em outros, são incluídas as parcelas de eletromigração e de reações associadas à imposição de corrente elétrica constante (Wilson e colaboradores^{72 73 e 74}). No modelo apresentado por Baraud et al.¹⁷ (1998), a velocidade de transporte das espécies iônicas deve-se à eletrosmose e à eletromigração.

Segundo Mitchell⁵⁶ (1991), todos os mecanismos relacionados ao transporte de espécies poderiam ser incorporados na equação tradicional, através do formalismo da termodinâmica de processos irreversíveis. Modelos desenvolvidos a partir desta teoria são apresentados por Alshwabkeh & Acar (1992), Yeung & Mitchell⁷⁷ (1993), Yeung & Datla⁸⁰ (1995), Acar & Alshwabkeh⁴ (1996), entre outros. Equações de balanço de massa e de carga são escritas a partir da teoria de fenômenos acoplados e resolvidas para prever o transporte de cátions e ânions em solo compactado sob condições isotérmicas.

Se os processos de escoamento mudam o estado do solo, pode-se adotar um procedimento de atualização dos parâmetros (Mitchell, 1991)⁵⁶ (Acar & Alshwabkeh, 1996)⁴. Alguns autores têm incorporado a influência do pH nos parâmetros do sistema, tornando o procedimento de cálculo, neste caso, não linear (Eykholt & Daniel, 1994)²⁶, (Corapcioglu, 1991)²⁶. Um modelo para o acoplamento eletroquímico e eletrocinético em meio poroso heterogêneo foi proposto por Jin & Sharma⁴⁵ (1991).

O caráter transiente de processos reativos de complexação, associados ao tratamento eletrocinético, foi modelado por Kharkats⁴⁷ (1998). Um grupo de relações cinéticas foi incluído ao grupo original de equações difusão-convecção de cada componente e condições iniciais e de

contorno. Segundo o autor, a análise teórica mostra que o processo de extração de radionuclídeos do solo depende da razão entre as taxas de eletromigração e de formação de complexos.

Efeitos térmicos, associados à técnica, foram investigados por Kharkats et al.⁴⁸ (1998). A equação de balanço de calor, incorporando condução e geração de calor (devida à potência elétrica aplicada e/ou à calor de reação), foi resolvida assumindo-se condições unidimensionais, regime permanente e condições de contorno iguais e constantes. Conforme relatado, em geral, os perfis de temperatura são assimétricos, refletindo a dependência local na concentração e condutividade elétrica do eletrólito.

3. MODELO TEÓRICO

3.1 ESTRUTURA GERAL

3.1.1 Apresentação

A estrutura geral para o tratamento de fenômenos diretos e acoplados tem como ponto de partida a termodinâmica de processos irreversíveis, também chamada Termodinâmica de Não Equilíbrio⁴. O desenvolvimento da teoria baseia-se na equação de balanço de entropia, a qual expressa o fato de que a entropia de um elemento de volume muda com o tempo por duas razões: (1) fluxo de entropia através do elemento de volume, (2) produção de entropia devido a fenômenos irreversíveis dentro do elemento de volume.

Através da formulação local da segunda lei, dada pela termodinâmica de não equilíbrio, pode-se relacionar explicitamente a produção de entropia a vários processos irreversíveis que ocorrem em um sistema. Para este fim, é necessário escrever as equações de balanço de massa, energia e movimento na forma diferencial e através da relação termodinâmica de Gibbs, que conecta a taxa de mudança de entropia em cada elemento de massa às taxas de mudança de energia e mudança na composição, pode-se calcular a produção de entropia.

É possível observar então, que a produção de entropia é uma soma de termos, sendo cada termo o produto de um fluxo caracterizando um processo irreversível, e uma dada quantidade, chamada força termodinâmica, que está relacionada à não-uniformidade do sistema (gradiente de

⁴ Informações mais detalhadas ver De Groot & Mazur³¹ (1984), Katchalsky & Curran⁴⁹ (1974), Prigogine⁶² (1967), De Groot³⁰ (1966).

⁵A relação de Gibbs pode ser usada devido a hipótese de equilíbrio local, de maneira que a teoria é válida em situações próximas do equilíbrio.

pressão, por exemplo) ou relacionada aos desvios de algumas variáveis de estado internas de seus valores de equilíbrio (por exemplo, afinidade química).

Entretanto, uma vez que as leis de conservação, junto com a equação de balanço de entropia e as equações de estado, contêm fluxos como parâmetros desconhecidos e, portanto, não podem ser resolvidas com condições iniciais e de contorno dadas para o estado do sistema, estas equações são complementadas por um grupo adicional de equações fenomenológicas que relacionam fluxos irreversíveis às forças termodinâmicas aparecendo na produção de entropia. Este conjunto de leis fenomenológicas e de conservação forma um grupo consistente de equações diferenciais parciais para os parâmetros de estado de um sistema material, que pode ser resolvido com condições iniciais e de contorno apropriadas.

No caso de validade de leis fenomenológicas lineares, onde os fluxos são funções lineares das forças termodinâmicas, um número de fenômenos físicos diretos e acoplados, tais como aqueles apresentados na Tabela 2.1, podem ser analisados através desta teoria.

3.1.2 Produção de Entropia

Como explicitado na introdução, a teoria da termodinâmica de processos irreversíveis fundamenta-se na equação de balanço de entropia.

Substituindo-se as equações de balanço de massa local⁶,

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = -\text{div} \vec{J}_i + \sum_{j=1}^r v_{ij} J_j, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad [3.1.1]$$

de balanço de *momentum* local,

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\text{Div} \vec{\bar{P}} + \sum_i \rho_i \vec{F}_i \quad [3.1.2]$$

e de balanço de energia local (primeira lei da termodinâmica)

⁶ As quantidades referentes ao componente i e à reação química j também são funções do tempo e das coordenadas espaciais.

$$\rho \frac{du}{dt} = -\text{div} \vec{J}_q - p \text{div} \vec{v} - \vec{\Pi} : \text{Grad} \vec{v} + \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{F}_i \quad [3.1.3]$$

na relação de Gibbs, expressa por:

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{dv}{dt} - \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{dc_i}{dt} \quad [3.1.4]$$

Lembrando-se que:

$$\rho \frac{dv}{dt} = \text{div} \vec{v} \quad [3.1.5]$$

e utilizando operações de análise vetorial, resulta

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} = & -\text{div} \left(\frac{\vec{J}_q - \sum_i \mu_i \vec{J}_i}{T} \right) - \frac{1}{T^2} \vec{J}_q \text{grad} T \\ & - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \vec{J}_i \left(T \text{grad} \frac{\mu_i}{T} - \vec{F}_i \right) - \frac{1}{T} \vec{\Pi} : \text{Grad} \vec{v} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \end{aligned} \quad [3.1.6]$$

onde

$$A_j = \sum_{i=1}^n v_{ij} \mu_i \quad (j=1,2,\dots,r) \quad [3.1.7]$$

Comparando-se este resultado com a equação de balanço de entropia na forma local, expressa por:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div} \vec{J}_s + \sigma, \quad \sigma \geq 0 \quad [3.1.8]$$

segue que, o fluxo de entropia é dado por,

$$\vec{J}_s = \frac{1}{T} \left(\vec{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i \vec{J}_i \right), \quad [3.1.9]$$

e a produção de entropia por,

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \bar{J}_q \text{grad} T - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \bar{J}_i \left(T \text{grad} \frac{\mu_i}{T} - \bar{F}_i \right) \quad [3.1.10]$$

$$-\frac{1}{T} \bar{\Pi} : \text{Grad} \bar{v} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \geq 0$$

Observe-se que a expressão para σ consiste em uma soma de produtos de dois fatores. Um destes fatores é uma quantidade de escoamento (escoamento de calor \bar{J}_q , escoamento do componente i \bar{J}_i , escoamento de *momentum* $\bar{\Pi}$ e taxa de reação química J_j). O outro fator, chamado força termodinâmica ou afinidade, está relacionado a um gradiente de uma variável de estado intensiva (temperatura T , potencial químico μ_i , velocidade \bar{v}) ou a uma força externa (por exemplo gradiente de potencial elétrico), ou ainda a uma diferença de variáveis de estado termodinâmico (afinidade química A_j).

A produção de entropia pode ser escrita sob formas diferentes, mais convenientes para a aplicação em estudo. Entretanto, qualquer escolha particular deve levar aos mesmos resultados físicos (De Groot & Mazur, 1984).

Considerando-se escoamentos em um sistema uniforme onde os efeitos inerciais⁷ podem ser negligenciados, a produção de entropia é dada por

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \bar{J}_q \text{grad} T - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \bar{J}_i \left(T \text{grad} \frac{\mu_i}{T} - \bar{F}_i \right) - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \geq 0 \quad [3.1.11]$$

Expressando-se o potencial químico na forma,

$$\begin{aligned} \mu_i(T, p, c_i) &= \mu_i^T + \mu_i^P + \mu_i^c \\ &= s_i T + v_i P + RT \ln \gamma_i c_i \end{aligned} \quad [3.1.12]$$

e usando-se a igualdade

$$T \text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = \text{grad} \mu_i - \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \text{grad} T \quad [3.1.13]$$

⁷ Desde que os efeitos inerciais são negligenciados neste trabalho, deste ponto em diante, a velocidade da fase fluida e a velocidade do centro de massa são consideradas coincidentes.

e a relação termodinâmica dada por,

$$T d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = d(\mu_i)_T - \left(\frac{h_i}{T}\right) dT \quad [3.1.14]$$

tem-se que

$$\begin{aligned} T \text{grad} \left[\frac{\mu_i(T, p, c_i)}{T} \right] &= \text{grad}(\mu_i^p) + \text{grad}(\mu_i^c) - \left(\frac{h_i}{T}\right) \text{grad}T \\ &= v_i \text{grad} p + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}\right)_{p,T} \text{grad} c_i - \left(\frac{h_i}{T}\right) \text{grad}T \end{aligned} \quad [3.1.15]$$

Desde que a equação de Gibbs-Duhem requer que:

$$\sum_{i=1}^n c_i \cdot \text{grad}(-\mu_i^c) = 0 \quad [3.1.16]$$

e portanto,

$$\text{grad}(-\mu_n^c) = -\frac{1}{c_n} \sum_{i=1}^{n-1} c_i \cdot \text{grad}(-\mu_i^c) \quad [3.1.17]$$

Então,

$$\sum_{i=1}^n \bar{J}_i \text{grad}(-\mu_i^c) = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\bar{J}_i - \frac{c_i}{c_n} \bar{J}_n \right) \text{grad}(-\mu_i^c) \quad [3.1.18]$$

Introduzindo-se as relações [3.1.15] e [3.1.18] na Equação [3.1.11] e definindo-se o fluxo difusivo dos $(n-1)$ componentes em relação à velocidade do componente n ,

$$\bar{J}_i^d = c_i \left(\frac{\bar{J}_i}{c_i} - \frac{\bar{J}_n}{c_n} \right) \quad \text{ou} \quad \bar{J}_i^d = c_i (\bar{v}_i - \bar{v}_n) \quad [3.1.19]$$

vem que

$$\sigma_1 = -\frac{1}{T^2} \bar{J}_q^d \cdot \text{grad}T - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i^d \cdot \text{grad}(\mu_i^c) - \frac{1}{T} \bar{J}_v \cdot \text{grad} p + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \bar{J}_i \bar{F}_i \quad [3.1.20]$$

onde

$$\vec{J}_q^d = \vec{J}_q - \sum_{i=1}^n h_i \vec{J}_i \quad \text{e} \quad \vec{J}_v = \sum_{i=1}^n \vec{J}_i v_i \quad [3.1.21]$$

Desta forma, é possível separar as contribuições devidas aos gradientes de temperatura, de concentração, de pressão e à aplicação de forças externas ou conservativas.

3.1.3 Equações Fenomenológicas

Segundo De Groot & Mazur³¹ (1984) “é conhecido empiricamente que, para uma grande classe de fenômenos irreversíveis e sob uma grande faixa de condições experimentais, os escoamentos irreversíveis são funções lineares das forças termodinâmicas, como expressas pelas leis fenomenológicas”.

Fenômenos de transporte ordinários, tais como condução de calor e condução elétrica, são lineares mesmo sob condições extremas. Reações químicas geralmente são descritas por leis não lineares. Contudo, para tais processos, pode-se assumir relações lineares, válidas dentro de uma faixa muito limitada próxima ao equilíbrio.

Se nós nos restringirmos a esta região linear, podemos escrever genericamente que,

$$J_i = \sum_k L_{ik} \cdot X_k \quad [3.1.22]$$

onde J_i e X_k são componentes cartesianas quaisquer dos escoamentos e forças termodinâmicas independentes aparecendo na expressão de produção de entropia, que é da forma $\sigma = \sum J_i X_i$.

O grupo de equações representado pela Equação [3.1.22] é chamado de equações fenomenológicas e inclui os fenômenos diretos e acoplados apresentados na Tabela 2.1. As quantidades L_{ik} são denominadas coeficientes fenomenológicos.

Por exemplo, o seguinte grupo de equações fenomenológicas pode ser associado à produção de entropia expressa pela Equação [3.1.20]:

$$\begin{aligned}
\bar{J}_v &= -L_{vv} \frac{\text{grad}(p)}{T} - L_{ve} \frac{\text{grad}(\Delta E)}{T} - \sum_{i=1}^{n-1} L_{vi} \frac{\text{grad}(\mu_i^c)}{T} - L_{vq} \frac{\text{grad}(T)}{T^2} \\
\bar{I} &= -L_{ev} \frac{\text{grad}(p)}{T} - L_{ee} \frac{\text{grad}(\Delta E)}{T} - \sum_{i=1}^{n-1} L_{ei} \frac{\text{grad}(\mu_i^c)}{T} - L_{eq} \frac{\text{grad}(T)}{T^2} \\
\bar{J}_i^d &= -L_{iv} \frac{\text{grad}(p)}{T} - L_{ie} \frac{\text{grad}(\Delta E)}{T} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ki} \frac{\text{grad}(\mu_k^c)}{T} - L_{iq} \frac{\text{grad}(T)}{T^2} \\
\bar{J}_q^d &= -L_{qv} \frac{\text{grad}(p)}{T} - L_{qe} \frac{\text{grad}(\Delta E)}{T} - \sum_{i=1}^{n-1} L_{qi} \frac{\text{grad}(\mu_i^c)}{T} - L_{qq} \frac{\text{grad}(T)}{T^2}
\end{aligned} \tag{3.1.23}$$

onde a força \bar{F}_i é dada pelo potencial elétrico dos portadores de carga $\bar{F}_i = z_i \mathfrak{S} \text{grad}(\Delta E)$ e a densidade de corrente elétrica I deve-se ao transporte de todas as espécies com carga $\left(\bar{I} = \sum_{i=1}^{n-1} z_i \mathfrak{S} \bar{J}_i^d \right)$.

Junto com as equações fenomenológicas, o grupo original de leis de conservação forma um grupo consistente de equações diferenciais parciais para os parâmetros de estado de um sistema material, que pode ser resolvido com condições iniciais e de contorno apropriadas (De Groot & Mazur, 1984).

3.1.4 Reciprocidade de Onsager

Qualquer forma alternativa derivada para a produção de entropia, envolvendo uma escolha particular de fluxos e forças termodinâmicas, levará a leis fenomenológicas com coeficientes para os quais as relações recíprocas de Onsager valem.

3.2 INTERPRETAÇÃO DO SISTEMA

3.2.1 Sistema em estudo

Trata-se de um meio poroso saturado. O meio poroso é considerado negativamente carregado do ponto de vista de distribuição de cargas na interface sólido-líquido, porém a condutividade elétrica das partículas que compõem a matriz porosa é negligenciada. A fase fluida é constituída de água (solvente) e componentes dissolvidos (solutos). Assume-se que os

componentes da fase aquosa podem sofrer reações químicas (precipitação/dissolução, reações da fase aquosa, e reações de sorção) e que o equilíbrio é instantâneo. Todos os escoamentos são funções lineares homogêneas dos gradientes de potencial.

3.2.2 Interpretação dos coeficientes fenomenológicos

Devido às relações recíprocas de Onsager, para n fenômenos (diretos e acoplados), existem $[(n+1)n]/2$ coeficientes fenomenológicos independentes. Estes coeficientes podem ser relacionados a quantidades medidas experimentalmente se o sistema está sob as seguintes condições:

- (1) duas forças e um escoamento
- (2) uma força e dois escoamentos,

pois, desta forma, o problema se reduz a fenômenos já estudados e descritos por relações empíricas conhecidas.

A escolha da configuração (1) ou (2) para descrever o sistema depende das considerações de conveniência e de clareza física, mas é sempre possível passar de um sistema de coeficientes para outro, por regras de álgebra matricial.

Outra propriedade importante dos coeficientes fenomenológicos pode ser interpretada introduzindo-se as equações fenomenológicas na expressão de produção de entropia σ . Com isso, obtém-se uma expressão quadrática nas forças termodinâmicas da forma $\sum L_{ik} X_i X_k$ e uma vez que $\sigma \geq 0$, este resultado deve ser positivo definido ou pelo menos não negativo definido. Uma condição suficiente para isso é que todos os co-fatores principais da matriz simétrica com elementos $L_{ik} + L_{ki}$ sejam positivos (ou pelo menos não negativos). Isto implica que todos os elementos da diagonal sejam positivos, enquanto os elementos fora da diagonal devem satisfazer, por exemplo, condições na forma $L_{ii} L_{kk} \geq (1/4)(L_{ik} + L_{ki})^2$.

3.2.2.1 Coeficiente L_{vv} (Lei de Darcy)

O coeficiente L_{vv} pode ser interpretado sob as seguintes condições: escoamento isotérmico, em meio homogêneo e isotrópico, sem gradientes de concentração, sem reações químicas, sem

influências de campos elétricos e/ou magnéticos e efeitos inerciais negligenciáveis. Neste caso, a função dissipação se reduz a,

$$T\sigma = \bar{J}_v \text{grad}(-p) \quad [3.2.1]$$

e a equação fenomenológica associada é expressa por,

$$(\bar{J}_v)_{\Delta T=0, \Delta c_s=0, E=0} = -L_{vv} \text{grad}(p) \quad [3.2.2]$$

que é uma das formas da lei de Darcy, onde L_{vv} representa a condutividade hidráulica do sistema e é dado por:

$$L_{vv} = \frac{k_f}{\mu_f} \quad [3.2.3]$$

Neste caso o coeficiente de acoplamento tem o caráter de uma mobilidade. Trata-se do parâmetro mais importante governando o transporte convectivo. Seu valor depende da geometria dos canais de fluxo, e no caso de meios porosos, pode variar até nove ordens de grandeza, dependendo do material (de 0.1 m/s para cascalho uniforme até 10^{-10} m/s para argilas com atividade alta saturada com água a 20°C). Esta variabilidade dificulta estimativas precisas deste parâmetro, sendo a dificuldade atribuída, principalmente, a problemas de heterogeneidade.

3.2.2.2 Coeficiente L_{ee} (Lei de Ohm)

Analogamente ao procedimento anterior, se uma diferença de potencial elétrico é aplicada ao sistema, enquanto todas as outras forças termodinâmicas são anuladas (escoamento isotérmico em meio homogêneo e isotrópico, sem gradientes de concentração, sem gradientes de pressão, sem reações químicas, e efeitos inerciais negligenciáveis), a função dissipação será dada por,

$$T\sigma = \sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i^d F_i \quad [3.2.4]$$

ou

$$T\sigma = -\bar{I} \text{grad}(E) \quad [3.2.5]$$

cuja equação fenomenológica é escrita na forma,

$$\left(\vec{I}\right)_{\Delta P=0, \Delta T=0, \Delta c_s=0} = -L_{ee} \text{grad}(E) \quad [3.2.6]$$

e o coeficiente L_{ee} é prontamente avaliado através da lei de Ohm, e representa a condutividade elétrica (κ) do sistema.

A condutividade elétrica é uma propriedade característica do material condutor, dada pela mobilidade de elétrons e espécies químicas carregadas, e não depende da geometria do sistema.

Deve-se observar porém que a Lei de Ohm não tem validade universal. Em particular ela não se aplica a células eletroquímicas (Oldham & Myland, 1994)⁵⁸.

Neste caso, a linearidade entre a densidade de corrente e o gradiente de potencial elétrico só vale local e instantaneamente⁸ uma vez que o estado do sistema está sendo alterado continuamente.

Se for assumido que a mobilidade de um sistema poroso saturado deve-se prioritariamente à mobilidade dos íons (cátions e ânions) presentes na solução contida, isto é negligenciado-se a condutividade elétrica das partículas sólidas que compõem a matriz sólida, tem-se que,

$$\kappa = \mathfrak{F} \sum_{i=1}^n |z_i| u_i^* c_i \quad [3.2.7]$$

Embora seja mais usada para condutores iônicos, esta equação pode ser aplicada para carregadores de carga de qualquer natureza (Oldham & Myland, 1994)⁵⁸.

3.2.2.3 Coeficiente L_{ii} (Lei de Fick)

Novamente, se todas as forças presentes na Equação [3.1.20] forem anuladas, exceto os gradientes de concentração (ou gradientes de potencial químico à temperatura e pressão constantes), a função dissipação torna-se:

⁸ $\kappa = \kappa(x, t)$

$$T\sigma = \sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i^d \text{grad}(-\mu_i^c) \quad [3.2.8]$$

e as equações fenomenológicas,

$$(\bar{J}_i^d)_{\Delta P=0, \Delta T=0, E=0} = - \sum_{i,k=1}^{n-1} L_{ik} \text{grad}(\mu_i^c) \quad [3.2.9]$$

Mas a Lei de Difusão expressa que,

$$(\bar{J}_i^d)_{\Delta P=0, \Delta T=0, E=0} = - \sum_{i,k=1}^{n-1} D_{ik} \text{grad}(c_i) \quad [3.2.10]$$

Esta expressão é uma generalização da Lei de Fick para $(n-1)$ fluxos difusionais independentes⁹.

Então, rescrevendo-se a Equação [3.2.9] na forma

$$(\bar{J}_i^d)_{\Delta P=0, \Delta T=0, E=0} = - \sum_{i,k=1}^{n-1} L_{ik} \left(\frac{\partial \mu_i^c}{\partial c_k} \right) \text{grad}(c_i) \quad [3.2.11]$$

tem-se que,

$$L_{ik} = \frac{D_{ik}}{\left(\frac{\partial \mu_i^c}{\partial c_k} \right)_{T,P}} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n-1) \quad [3.2.12]$$

onde é D a matriz de coeficientes de difusão, e cada elemento D_{ik} representa o coeficiente de difusão do componente i na presença do componente k e D_{ii} é o coeficiente de difusão do componente “puro” em solução livre.

Adaptando-se este resultado para difusão em meio poroso,

⁹ Este fluxo difusivo é definido em relação à velocidade do solvente. Para definir em relação às paredes da célula ver Katchalsky & Curran⁴⁹, 1984 - pag. 102. Porém, para soluções diluídas, o fator de correção é $\cong 1$ e as descrições são idênticas.

$$L_{ik} = \frac{D_{ik}^*}{\left(\frac{\partial \mu_i^c}{\partial c_k}\right)_{T,p}} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n-1) \quad [3.2.13]$$

Medidas experimentais do coeficiente de difusão efetivo para sistemas porosos D_{ik}^* são difíceis de serem executadas devido à dispersão mecânica, associada às heterogeneidades locais.

Assim sendo, os coeficientes de difusão efetivos D_{ik}^* são avaliados a partir dos coeficientes de difusão em solução livre D_{ik} , através da seguinte relação

$$D_{ik}^* = D_{ik} / \tau \quad [3.2.14]$$

onde τ é o fator de tortuosidade do solo.

Segundo Dullien³² (1979), valores muito diferentes podem ser obtidos para o fator de tortuosidade, porém geralmente estão na faixa $1 \leq \tau \leq 3$.

Os coeficientes de difusão em solução-livre para diversos íons inorgânicos são menores do que $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, com exceção de H^+ ($9.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) e OH^- ($5.26 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). Devido ao requisito de eletroneutralidade na solução, a maioria dos coeficientes de difusão molecular dos compostos químicos inorgânicos tem valores entre os valores dos respectivos coeficientes de difusão iônica.

Alguns coeficientes de difusão de componentes orgânicos aquosos imiscíveis são apresentados na literatura para soluções aquosas diluídas, e são da ordem de $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Note-se que, em sistemas com mais de um soluto, pode haver acoplamento entre os fluxos difusionais, e os coeficientes cruzados de difusão tornam-se nulos somente quando ambos os acoplamentos, hidrodinâmico e termodinâmico, se anulam. Entretanto, como os coeficiente de difusão em solução-livre usualmente apresentados na literatura, são baseados em considerações teóricas para solução com diluição infinita, sendo considerado que cada íon soluto age independentemente dos outros íons ou moléculas presentes na solução, usualmente os efeitos acoplados de difusão são negligenciados.

Difusão torna-se o processo de transporte dominante quando a velocidade de filtração aproxima-se de zero.

3.2.2.4 Coeficiente L_{qq} (Lei de Fourier)

A interpretação do coeficiente L_{qq} é proporcionada comparando-se a equação fenomenológica escrita para a função dissipação relacionada a sistemas onde ocorre somente condução de calor. Neste caso,

$$T\sigma = \bar{J}_q^d \frac{\text{grad}(-T)}{T} \quad [3.2.15]$$

e,

$$\left(\bar{J}_q^d\right)_{\Delta P=0, E=0, \Delta c_s=0} = -L_{qq} \frac{\text{grad}(T)}{T} \quad [3.2.16],$$

então, o coeficiente L_{qq} é dado pelo produto entre a condutividade térmica (λ) do sistema e a temperatura¹⁰ (T).

3.2.2.5 Coeficientes $L_{ve}=L_{ev}$ (Electrosmose/Potencial de Escoamento)

Para interpretar os coeficientes de acoplamento entre os potenciais hidráulico e elétrico são assumidas as seguintes hipóteses: escoamento isotérmico unidimensional em meio homogêneo e isotrópico, sem gradiente de concentração nem reações químicas, sujeito a uma diferença de potencial elétrico sem campo magnético. Além disso, os efeitos inerciais são considerados negligenciáveis.

Desta forma, a função dissipação se reduz à

$$T\sigma = -\bar{J}_v \text{grad}(p) - \mathfrak{S} \sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i^d z_i \text{grad}(E) \quad [3.2.17]$$

mas,

¹⁰Note-se que, neste caso, $\bar{J}_q^d = \bar{J}_q$.

$$\bar{I} = \sum_{i=1}^{n-1} \mathfrak{Z}_i \bar{J}_i^d \quad [3.2.18]$$

então,

$$T\sigma = -\bar{J}_v \text{grad } p - \bar{I} \text{grad}(E) \quad [3.2.19]$$

Portanto, as equações fenomenológicas são expressas por,

$$(\bar{J}_v)_{\Delta T=0, \Delta c_i=0} = -L_{vv} \text{grad}(p) - L_{ve} \text{grad}(E) \quad [3.2.20]$$

$$(\bar{I})_{\Delta T=0, \Delta c_i=0} = -L_{ev} \text{grad}(p) - L_{ee} \text{grad}(E) \quad [3.2.21]$$

Os coeficientes diretos (L_{vv} , L_{ee}) já foram interpretados através das relações empíricas de Darcy e de Ohm, respectivamente.

Da definição do fenômeno electrocinético denominado eletrosmose, se uma diferença de potencial elétrico é aplicada a um sistema poroso saturado sob $\text{grad}(p) = 0$, $\text{grad}(T) = 0$ e $[\text{grad}(\mu_i^e)]_{T,p} = 0$, o escoamento da fase líquida é dado por,

$$(\bar{J}_v)_{\Delta T=0, \Delta c_i=0, \Delta P=0} = -L_{ve} \text{grad}(E) \quad [3.2.22]$$

e o coeficiente $L_{ve} = L_{ev}$ ¹¹ é definido como coeficiente de permeabilidade eletrosmótica k_e .

O sinal negativo aparecendo na Expressão [3.2.22] implica que o escoamento é na direção do decréscimo do gradiente externo imposto, ou seja, em direção ao cátodo. Porém, isto só é verdadeiro se o sistema sólido é negativamente carregado.

Os valores de k_e , geralmente, estão na faixa de $(1 \text{ a } 10) \times 10^{-9} \text{ m}^2/(\text{V.s})$, para a maioria dos solos.

¹¹Esta igualdade é dada pelas relações de reciprocidade de Onsager, entretanto deve-se ser observado que as equações fenomenológicas associadas a cada um dos coeficientes são diferentes.

Em solos finamente granulados o escoamento causado por eletrosmose pode ser significativo em relação àquele induzido por gradiente hidráulico (Mitchell, 1976)⁵⁵.

3.2.2.6 Coeficientes $L_{ei}=L_{ie}$ (Potencial de membrana/ Migração iônica)

Os coeficientes associados aos fenômenos acoplados, potencial de membrana e migração iônica, são determinados sob as seguintes condições: escoamento isotérmico unidimensional em meio homogêneo e isotrópico, efeitos inerciais negligenciáveis, sem gradiente de pressão, nem reações químicas, sujeito a uma diferença de potencial elétrico sem campo magnético.

Assim sendo, a função dissipação se reduz à

$$T\sigma = -\sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i^d \cdot \text{grad}(\mu_i^c)_{T,p} - \mathfrak{I} \sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i^d z_i \text{grad}(E) \quad [3.2.23]$$

ou seja,

$$T\sigma = -\sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i^d \cdot \text{grad}(\mu_i^c)_{T,p} - \bar{I} \text{grad}(E) \quad [3.2.24]$$

e as equações fenomenológicas associadas são expressas por,

$$(\bar{I})_{\Delta P=0, \Delta T=0} = -L_{ee} \text{grad}(E) - L_{ei} \text{grad}(\mu_i^c) \quad [3.2.25]$$

$$(\bar{J}_i^d)_{\Delta P=0, \Delta T=0} = -L_{ie} \text{grad}(E) - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \text{grad}(\mu_k^c) \quad [3.2.26]$$

Os coeficientes diretos (L_{ee} , L_{ik}) já foram, respectivamente, interpretados através das relações empíricas de Ohm e de Fick.

A densidade de fluxo migratório de íons com carga sujeitos à força de um campo elétrico E , em uma solução livre, na qual $\text{grad}(P) = 0$, $\text{grad}(T) = 0$ e $\text{grad}(\mu_i^c) = 0$, é expressa por:

$$(\bar{J}_i^{mig})_{\Delta P=0, \Delta T=0, \Delta c_i=0} = -\frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{grad}(E) \quad [3.2.27]$$

onde u_i é a mobilidade do íon em solução livre e z_i é a valência do íon.

Comparando-se esta equação com a equação fenomenológica associada às condições citadas acima e expressa por,

$$\left(\bar{J}_i^d\right)_{\Delta P=0, \Delta T=0, \Delta c_i=0} = -L_{ei} \text{grad}(E) \quad [3.2.28]$$

e impondo-se a mesma correção dada aos coeficientes de difusão, vem que:

$$L_{ie} = L_{ei} = \frac{z_i}{|z_i|} u_i^* c_i \quad [3.2.29]$$

3.2.2.7 Coeficientes $L_{iq}=L_{qi}$ (Efeito Soret/Efeito Dufour)

A presença destes fenômenos está relacionada a misturas submetidas a gradientes de concentração e de temperatura. Os fluidos são considerados isotrópicos, cujos efeitos inerciais podem ser negligenciados. Além disso, supõe-se que nenhuma força externa está presente e que o equilíbrio mecânico é rapidamente atingido, ou seja, admite-se distribuição de pressão uniforme no sistema. Nestas condições a função dissipação é escrita na forma,

$$T\sigma = -\bar{J}_q^d \cdot \frac{\text{grad}T}{T} - \sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i^d \cdot \text{grad}(\mu_i^c) \quad [3.2.30]$$

e as equações fenomenológicas associadas são dadas por,

$$\left(\bar{J}_i^d\right)_{\Delta P=0, E=0} = -\sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \text{grad}(\mu_k^c) - L_{iq} \frac{\text{grad}(T)}{T} \quad [3.2.31]$$

$$\left(\bar{J}_q^d\right)_{\Delta P=0, E=0} = -\sum_{i=1}^{n-1} L_{qi} \text{grad}(\mu_i^c) - L_{qq} \frac{\text{grad}(T)}{T} \quad [3.2.32]$$

Os coeficientes diretos (L_{ik} , L_{qq}) já foram interpretados através das relações empíricas de Fick e de Fourier, respectivamente.

Os coeficientes L_{iq} e L_{qi} são característicos para os fenômenos de difusão térmica e Efeito Dufour (De Groot & Mazur³¹, 1984). Difusão térmica refere-se a um fluxo de matéria causado por um gradiente de temperatura e é usualmente referido como Efeito Soret, em líquidos:

$$(\bar{J}_i^d)_{\Delta P=0, E=0} = -c_i D' \text{grad}(T) \quad [3.2.33]$$

O fenômeno recíproco, ou seja, fluxo de calor causado por gradientes de concentração, é chamado Efeito Dufour.

Comparando-se a relação para difusão térmica, [3.2.33], com a equação fenomenológica,

$$(\bar{J}_i^d)_{\Delta P=0, E=0, \Delta c_i=0} = -L_{iq} \frac{\text{grad}(T)}{T} \quad [3.2.34]$$

vem que,

$$L_{qi} = L_{iq} = c_i D' T \quad [3.2.35]$$

onde D' é o coeficiente de difusão térmica em líquidos. Este coeficiente está relacionado com o coeficiente de difusão do componente i em solução livre através do coeficiente de Soret s_T ,

$$s_T = \frac{D'}{D} \quad [3.2.36]$$

Segundo De Groot & Mazur³¹ (1984), os valores medidos para o coeficiente Soret indicam que o mesmo tem ordem de grandeza entre 10^{-3} e 10^{-5} K^{-1} , tanto em misturas gasosas quanto em misturas líquidas. Entretanto, uma vez que os coeficientes de difusão em líquidos, D , são da ordem de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, então, os coeficientes de difusão térmica, D' , teriam valores na faixa de $10^{-11} \text{ m}^2/(\text{s.K})$ a $10^{-14} \text{ m}^2/(\text{s.K})$, em líquidos. (Lembrando-se ainda que, para sistemas porosos os coeficientes de difusão são menores do que em solução livre).

3.2.2.8 Coeficientes $L_{iv}=L_{vi}$ (Osmose normal/ Corrente de Escoamento)

Em sistemas (descontínuos) não reagentes, de componentes sem carga elétrica, sob condições isotérmicas, a função dissipação se reduz a:

$$T\sigma = -\sum_{i=1}^{n-1} \bar{J}_i^d \text{grad}(\mu_i^c) - \bar{J}_v \text{grad} p \quad [3.2.37]$$

e as equações fenomenológicas correspondentes são:

$$(\bar{J}_v)_{\Delta T=0, E=0} = -L_{vv} \text{grad}(p) - \sum_{i=1}^{n-1} L_{vi} \text{grad}(\mu_i^c) \quad [3.2.38]$$

$$(\bar{J}_i^d)_{\Delta T=0, E=0} = -L_{iv} \text{grad}(p) - \sum_{i=1}^{n-1} L_{ii} \text{grad}(\mu_i^c) \quad [3.2.39]$$

Os coeficientes diretos (L_{vv} , L_{ii}) já foram determinados através das leis de Darcy e de Fick, enquanto que os coeficientes L_{vi} e L_{iv} podem ser interpretados através das relações empíricas que descrevem os fenômenos de osmose normal e de corrente de escoamento.

Quando duas soluções com concentrações de íons diferentes são separadas por uma membrana semi-ideal, ou seja, uma membrana através da qual o solvente passa, mas o soluto não, a diferença de pressão requerida no lado de concentração alta, para anular completamente o fluxo de solvente, é denominada pressão osmótica.

Para solução diluída e membranas semi-permeáveis ideais, esta pressão osmótica pode ser calculada pela equação de Van't Hoff;

$$\text{grad } \pi = -RT \sum_{i=1}^{n-1} \text{grad}(c_i) \quad [3.2.40]$$

Reescrevendo-se a Equação [3.2.38] para $\bar{J}_v = 0$ e rearranjando,

$$-\sum_{i=1}^{n-1} \frac{L_{vi}}{L_{vv}} \text{grad}(\mu_i^c) = \text{grad} \pi \quad [3.2.41]$$

ou

$$-\sum_{i=1}^{n-1} \frac{L_{vi}}{L_{vv}} \frac{RT}{c_i} \text{grad}(c_i) = \text{grad} \pi \quad [3.2.42]$$

e comparando com a Equação [3.2.40]

$$\frac{1}{c_i} \frac{L_{vi}}{L_{vv}} = 1 \quad [3.2.43]$$

ou

$$L_{vi} = c_i \frac{k_f}{\mu_f} \quad [3.2.44]$$

Este resultado representa o comportamento de uma membrana semi-permeável ideal, ou seja, nenhum soluto atravessa a membrana. Porém, se a membrana permitir a passagem de alguns íons, então,

$$\frac{\text{grad } p}{\text{grad } \pi} = \omega \quad [3.2.45]$$

onde ω é a medida da eficiência da membrana, também conhecido como coeficiente de reflexão ou coeficiente de seletividade osmótica. Este coeficiente varia entre zero, para membranas não-seletivas, e um, para membranas ideais. Portanto,

$$L_{vi} = \omega c_i \frac{k_f}{\mu} \quad [3.2.46]$$

O fenômeno de filtração pode ocorrer em argila devido ao tamanho muito pequeno de poro, restringindo, parcial ou totalmente, a passagem de certos íons ou moléculas através da argila (Mitchell,1991)⁵⁶.

3.2.2.9 Coeficientes $L_{qv}=L_{vq}$ (Termo-osmose/ Transferência de Calor Isotérmica)

Estes coeficientes de acoplamento podem ser interpretados através da análise de um sistema (descontínuo) fechado, sujeito a uma diferença de temperatura.

A função dissipação é,

$$T\sigma = -\bar{J}_q^d \frac{\text{grad } T}{T} - \bar{J}_v \text{ grad } p \quad [3.2.47]$$

e as equações fenomenológicas correspondentes são:

$$(\bar{J}_v)_{\Delta E=0} = -L_{vv} \text{ grad } p - L_{vq} \frac{\text{grad } T}{T} \quad [3.2.48]$$

$$\left(\bar{J}_q^d\right)_{\Delta E=0} = -L_{qv} \text{grad } p - L_{qq} \frac{\text{grad } T}{T} \quad [3.2.49]$$

Os coeficientes diretos (L_{vv} e L_{qq}) já foram interpretados.

Em uma situação prática, se a temperatura do sistema for mantida constante, o fluxo de calor reduzido por unidade de fluxo de matéria equivalerá ao calor de transferência expresso por (Katchalsky & Curran⁴⁹, 1966), (De Groot & Mazur³¹, 1984):

$$\left(\frac{\bar{J}_q^d}{\bar{J}_v}\right)_{\Delta T=0} = Q^* \quad [3.2.50]$$

Desta forma,

$$\frac{L_{qv}}{L_{vv}} = Q^* \quad [3.2.51]$$

ou,

$$L_{qv} = \frac{k_f}{\mu_f} Q^* \quad [3.2.52]$$

Segundo Mitchell⁵⁶ (1991), termo-osmose é importante em solos parcialmente saturados, mas tem influência limitada em solos totalmente saturados de qualquer tipo.

3.2.2.10 Coeficientes $L_{eq}=L_{qe}$ (Efeito de calor de Thompson/ Efeito Peltier)

No caso de sistemas isotrópicos, em equilíbrio mecânico, na ausência de campo magnético, a função dissipação é dada por:

$$T\sigma = -\bar{J}_q^d \cdot \frac{\text{grad}(T)}{T} + \sum_{i=1}^n \bar{J}_i F_i \quad [3.2.53]$$

cujas equações fenomenológicas correspondentes são:

$$\left(\bar{J}_q^d\right)_{\Delta P=0, \Delta \mu_i=0} = -L_{qq} \frac{\text{grad}(T)}{T} - L_{qe} \text{grad}(E) \quad [3.2.54]$$

$$(\vec{I})_{\Delta P=0, \Delta \mu_i=0} = -L_{eq} \frac{grad(T)}{T} - L_{ee} grad(E) \quad [3.2.55]$$

Os coeficientes diretos (L_{qq} , L_{ee}) já foram interpretados e estão relacionados, respectivamente, com a condutividade térmica à corrente zero e com a condutividade isotérmica do meio.

Porém, escrevendo-se as equações fenomenológicas na forma

$$(\vec{J}_q^d)_{\Delta P=0, \Delta \mu_i=0} = -\lambda grad(T) - \pi_p grad(E) \quad [3.2.56]$$

$$(\vec{I})_{\Delta P=0, \Delta \mu_i=0} = -\eta grad(T) - \kappa grad(E) \quad [3.2.57]$$

o coeficiente L_{qe} pode ser interpretado como o calor absorvido em uma junção à temperatura uniforme, por unidade de corrente elétrica através da junção, e denominado calor de Peltier. Enquanto que o coeficiente L_{eq} pode ser relacionado ao diferencial de força termo-elétrica (η).

$$L_{qe} = \eta T = \pi_p \quad [3.2.58]$$

Conforme reportado por Mitchell⁵⁶ (1991), aparentemente os efeitos térmicos acoplados em solos saturados são muito pequenos, pois correntes termo-elétricas medidas apresentam valores da ordem de 1×10^{-8} a 10×10^{-8} A/(°C.m).

Um resumo dos coeficientes fenomenológicos determinados para o conjunto de fluxos e forças, definidos para a função dissipação em termos de gradiente de potencial químico, é apresentado na Tabela 3.1. Neste caso, a matriz de coeficientes determinada é simétrica. Expressando-se os gradientes de potencial químico a pressão e temperatura constantes em termos de gradientes de concentração, a matriz de coeficientes fenomenológicos é expressa como apresentada na Tabela 3.3. Nas Tabelas 3.2 e 3.4 são apresentadas as unidades associadas aos coeficientes fenomenológicos, aos fluxos e às forças aparecendo nas Tabela 3.1 e 3.3, respectivamente.

Tabela 3.1- Coeficientes Fenomenológicos Diretos e Acoplados (matriz simétrica)¹²

		Gradiente X				
Fluxo J	$grad(-p)$	$grad(-E)$	$grad(-\mu_i^e)$	\dots	$grad(-\mu_k^e)$	$\frac{grad(-T)}{T}$
\bar{J}_v	k_f/\mathcal{A}_f	k_e	$\frac{k_f}{\omega c_i} \mu_f$	\dots	$\frac{k_f}{\omega c_k} \mu_f$	$\frac{k_f}{\mu_f} Q^*$
\bar{I}	k_e	κ	$-\frac{z_i}{ z_i } u_i^* c_i$	\dots	$-\frac{z_k}{ z_k } u_k^* c_k$	π_p
\bar{J}_i^d	$\frac{k_f}{\omega c_i} \mu_f$	$-\frac{z_i}{ z_i } u_i^* c_i$	$\frac{c_i}{RT} D_{ii}^*$	\dots	$\frac{c_k}{RT} D_{ik}^*$	$c_i T D'$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
\bar{J}_k^d	$\frac{k_f}{\omega c_k} \mu_f$	$-\frac{z_i}{ z_i } u_i^* c_k$	$\frac{c_i}{RT} D_{ki}^*$	\dots	$\frac{c_k}{RT} D_{kk}^*$	$c_k T D'$
\bar{J}_q^d	$\frac{k_f}{\mu_f} Q^*$	π_p	$c_i T D'$	\dots	$c_k T D'$	$T \lambda$

¹² definidos para a função dissipação de ordem vetorial em termos de gradientes de potencial químico

Tabela 3.2- Unidades¹³ associadas aos fluxos, forças e coeficientes de acoplamento da Tabela 3.1

Força	Gradiente X			
	$[Pa/m]$	$[V/m]$	$[(\frac{J}{mol})(\frac{1}{m})]$	$[1/m]$
Fluxo J				
$[m/s]$	$[m^2/(Pa.s)]$	$[m^2/(V.s)]$	$[(\frac{mol}{m^3})(\frac{m^2}{Pa.s})]$	$[(\frac{m^2}{Pa.s})(\frac{J}{m^3})]$
$[A/m^2]$	$[m^2/(V.s)]$	$[S/m]$	$[(\frac{mol}{m^3})(\frac{m^2}{V.s})]$	$[A/m]$
$[mol/(m^2.s)]$	$[(\frac{mol}{m^3})(\frac{m^2}{Pa.s})]$	$[(\frac{mol}{m^3})(\frac{m^2}{V.s})]$	$[(\frac{mol}{J})(\frac{mol}{m^3})(\frac{m^2}{s})]$	$[(\frac{mol}{m^3})K(\frac{m^2}{K.s})]$
$[W/m^2]$	$[(\frac{m^2}{Pa.s})(\frac{J}{m^3})]$	$[A/m]$	$[(\frac{mol}{m^3})K(\frac{m^2}{K.s})]$	$[(\frac{W}{m.K})K]$

¹³ Sistema Internacional de Unidades

Tabela 3.3- Coeficientes Fenomenológicos Diretos e Acoplados (matriz transformada)¹⁴

		Gradiente X				
Fluxo J	$grad(-p)$	$grad(-E)$	$grad(-c_i)$	\dots	$grad(-c_k)$	$grad(-T)$
\bar{J}_v	k_f/μ_f	k_e	$\omega RT \frac{k_f}{\mu_f}$	\dots	$\omega RT \frac{k_f}{\mu_f}$	$\frac{k_f Q^*}{\mu_f T}$
\bar{I}	k_e	κ	$-RT \frac{z_i}{ z_i } u_i^*$	\dots	$-RT \frac{z_k}{ z_k } u_k^*$	$\frac{\pi_p}{T}$
\bar{J}_i^d	$\frac{k_f}{\omega c_i \mu_f}$	$-\frac{z_i}{ z_i } u_i^* c_i$	D_{ii}^*	\dots	$\frac{c_k}{c_i} D_{ik}^*$	$c_i D'$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
\bar{J}_k^d	$\frac{k_f}{\omega c_k \mu_f}$	$-\frac{z_k}{ z_k } u_k^* c_k$	$\frac{c_i}{c_k} D_{ki}^*$	\dots	D_{kk}^*	$c_k D'$
\bar{J}_q^d	$\frac{k_f}{\mu_f} Q^*$	π_p	$RT^2 D'$	\dots	$RT^2 D'$	λ

¹⁴ definidos para a função dissipação de ordem vetorial em termos de gradientes de concentração

Tabela 3.4- Unidades¹⁵ associadas aos fluxos, forças e coeficientes de acoplamento¹⁶ da Tabela 3.3

Fluxo J	Gradiente X			
	Força	$[V/m]$	$[(mol/m^3)/m]$	$[K/m]$
$[m/s]$	$[Pa/m]$	$[m^2/(V.s)]$	$[(\frac{J}{mol})(\frac{m^2}{Pa.s})]$	$[(\frac{m^2}{Pa.s})(\frac{J}{m^3})(\frac{1}{K})]$
$[A/m^2]$	$[m^2/(V.s)]$	$[S/m]$	$[(\frac{J}{mol})(\frac{m^2}{V.s})]$	$[(\frac{A}{m})(\frac{1}{K})]$
$[mol/(m^2.s)]$	$[(\frac{mol}{m^3})(\frac{m^2}{Pa.s})]$	$[(\frac{mol}{m^3})(\frac{m^2}{V.s})]$	$[m^2/s]$	$[(\frac{mol}{m^3})(\frac{m^2}{K.s})]$
$[W/m^2]$	$[(\frac{m^2}{Pa.s})(\frac{J}{m^3})]$	$[A/m]$	$[(\frac{J}{mol})K(\frac{m^2}{K.s})]$	$[(\frac{W}{mK})]$

¹⁵ Sistema Internacional de Unidades

¹⁶ definidos para a função dissipação em termos de gradientes de concentração

3.2.2.11 Coeficientes de reações químicas.

Neste caso, a interpretação dos coeficientes fenomenológicos é dada pela relação entre a descrição cinética e a descrição termodinâmica das taxas de reação química e é válida para condições muito próximas do equilíbrio ($A \ll RT$). Para utilizar esta aproximação da termodinâmica de processos irreversíveis linear na modelagem dos efeitos das reações químicas, é necessário investigar, independentemente, a cinética de cada reação ocorrendo no sistema.

A hipótese de equilíbrio instantâneo, apesar de mais restritiva, tem sido largamente utilizada na literatura e também será adotada neste trabalho. Alshawabkeh (1994) reportou que reações de sorção em solos de baixa atividade e reações de precipitação/dissolução de metais pesados em soluções frequentemente levam minutos para atingir o equilíbrio químico, enquanto que processos de transporte difusivos e convectivos de espécies são muito mais lentos. Esta aproximação é tão mais satisfatória quanto maior a razão entre as taxas de reações químicas e as taxas de transporte de massa das espécies i .

3.3 MODELO PROPOSTO

3.3.1 Considerações Gerais

Introduzindo-se as equações de fluxo resultantes, cujo resumo é apresentado na Tabela 3.3, nas equações de balanço, é possível obter um conjunto de equações diferenciais parciais para os parâmetros de estado do sistema (pressão, potencial elétrico, temperatura e concentração de espécies químicas) que pode ser resolvido com condições iniciais e de contorno. Além disso, expressando-se estas equações diferenciais na forma adimensional pode-se simplificar o modelo, negligenciando-se os termos cuja influência é pequena.

3.3.2 Leis de Conservação¹⁷

¹⁷ Daqui para frente será assumido que a velocidade baricêntrica do sistema equivale à velocidade de Darcy.

3.3.2.1 Balanço de Massa da Fase Fluida

Aplicando-se a equação de conservação para o escoamento de fluido em um meio poroso saturado, tem-se que

$$\frac{\partial(\phi\rho_f)}{\partial t} = -\text{div}(\rho_f \bar{J}_v) + R_f, \quad [3.3.1]$$

Assumindo-se as seguintes hipóteses:

- produção e consumo de massa da fase fluida global, devido às reações de eletrólise e de formação de água (R_f), negligenciáveis
- porosidade do sistema sólido e densidade da fase fluida dependem apenas da pressão, sendo negligenciadas as variações destas propriedades em relação às alterações no tempo dos potenciais elétrico, químico e térmico,
- escoamento unidimensional e horizontal

a Equação diferencial [3.3.1] se reduz a

$$\phi c_t \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial \bar{J}_v}{\partial x} \quad [3.3.2]$$

ou

$$\phi c_t \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{k_f}{\mu_f} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + k_e \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \omega \frac{k_f}{\mu_f} \frac{\partial^2 \pi}{\partial x^2} + \frac{k_f}{\mu_f} \frac{Q^*}{T} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad [3.3.3]$$

onde c_t é o fator de compressibilidade volumétrica total do sistema.

Introduzindo-se as variáveis adimensionais definidas na Tabela 3.5, temos:

$$\frac{\partial \Delta p_D}{\partial t_D} = -\frac{\partial \bar{J}_{vD}}{\partial x_D} \quad [3.3.4]$$

ou,

$$\frac{\partial \Delta p_D}{\partial t_D} = \frac{\partial^2 \Delta p_D}{\partial x_D^2} + \left(\frac{k_e}{k_f/\mu_f} \frac{\Delta E^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right) \frac{\partial^2 \Delta E_D}{\partial x_D^2} + \omega \frac{\partial^2 \Delta \pi_D}{\partial x_D^2} + \left(\frac{Q^*}{T} \frac{\Delta T^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right) \frac{\partial^2 \Delta T_D}{\partial x_D^2} \quad [3.3.5]$$

Tabela 3.5- Definição da Forma Adimensional das Variáveis

Nome	Forma adimensional
Tempo (ver observação 1)	$t_D = \alpha_f \frac{t}{L^2}$
Concentração	$c_{iD} = \frac{\phi c_i^{ini}}{c_i^{ref}}$
Condutividade elétrica	$\kappa_D = \frac{\kappa^{inic}}{\kappa^{ref}}$
Corrente elétrica	$\bar{I}_D = \frac{\bar{I}}{\bar{I}^{ref}}$
Fluxo de Calor	$\bar{J}_{qD} = \frac{\bar{J}_q}{\bar{J}_q^{ref}}$
Potencial elétrico	$E_D = \frac{\Delta E}{\Delta E^{ref}}$
Posição	$x_D = \frac{x}{L}$
Pressão	$p_D = \frac{\Delta p}{\Delta p^{ref}}$
Pressão osmótica	$\pi_D = \frac{\Delta \pi}{\Delta p^{ref}}$
Taxa de reação química	$R_{iD} = \frac{\phi R_i}{R_i^{ref}}$
Entalpia	$h_{iD} = \frac{h_i}{h_i^{ref}}$
Temperatura	$T_D = \frac{\Delta T}{\Delta T^{ref}}$
Vazão mássica do componente i por unidade de área (ver observação 2)	$\bar{J}_{iD} = \frac{\bar{J}_i}{\bar{J}_i^{ref}}$
Vazão volumétrica por unidade de área (velocidade média)	$\bar{J}_{vD} = \frac{\bar{J}_v}{\bar{J}_v^{ref}}$

Obs.: 1) Para permitir a comparação dos resultados das diversas equações de balanço, a variável tempo será adimensionalizada em termos do tempo de convecção, onde α_f representa a difusividade hidráulica do sistema e é expressa por $\alpha_f = k_f / (\phi \mu_f c_i)$. As demais variáveis são adimensionalizadas em relação a um valor de referência. O valor de referência de cada variável é escolhido como a diferença entre o seu valor inicial e o valor externo aplicado ao sistema.

Tabela 3.6 – Definição das Variáveis de Referência

Nome	Definição
Pressão	$\Delta p^{ref} = \Delta p^{aplic} - \Delta p^{inic}$
Potencial elétrico	$\Delta E^{ref} = \Delta E^{aplic} - \Delta E^{inic}$
Concentração	$c_i^{ref} = c_i^{ini}$
Taxa de Reação	$R_i^{ref} = \frac{i_{ref}^{total}}{\mathfrak{S}}$
Temperatura	$\Delta T^{ref} = \Delta T^{inj} - \Delta T^{inic}$
Vazão volumétrica por unidade de área (velocidade média)	$\bar{J}_v^{ref} = \left(\frac{k_f}{\mu_f} \right)^{inic} \frac{\Delta p^{ref}}{L}$
Corrente elétrica	$\bar{I}^{ref} = (\kappa)^{inic} \frac{\Delta E^{ref}}{L}$
Fluxo de Calor	$\bar{J}_q^{ref} = (\lambda)^{inic} \frac{\Delta T^{ref}}{L}$
Vazão mássica do componente i por unidade de área (ver observação 2)	$\bar{J}_i^{ref} = (D_{ii}^*)^{inic} \frac{c_i^{ref}}{L}$
Calor do fluido	$\bar{J}_{qf}^{ref} = c_f^{ref} \bar{J}_v^{ref} \Delta h_f^{ref}$
Calor do componente i	$\bar{J}_{qi}^{ref} = \bar{J}_i^{ref} \Delta h_i^{ref}$
Trabalho de Dissipação Elétrica	$W_e^{ref} = \bar{I}^{ref} \Delta E^{ref}$
Trabalho de Fluxo	$W_f^{ref} = \bar{J}_v^{ref} \Delta p^{ref}$
Trabalho Químico	$W_i^{ref} = RT \bar{J}_i^{ref}$
Energia Total	$\bar{J}_e^{ref} = \bar{J}_q^{ref} + \bar{J}_{qf}^{ref} + \sum_{i=1}^{nc} \bar{J}_{qi}^{ref} +$ $+ \sum_{i=1}^{nc} W_i^{ref} + W_f^{ref} + W_e^{ref}$

Tabela 3.6 – Definição das Variáveis de Referência (cont.)

Nome	Definição
Peclet: razão entre a massa do componente i transportada por convecção e a massa do componente i transportada por difusão	$Pe^{ref} = \frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}}$
Damkohler: razão entre a massa do componente i gerada dentro do elemento de volume devido a reações químicas e a massa do componente i transportada através do elemento de volume	$Da^{ref} = \frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}}$
N2: razão entre a dissipação por difusão térmica do fluido (solvente) e a difusão térmica total.	$N2^{ref} = \frac{\bar{J}_v^{ref} c_f \Delta h_f^{ref}}{\bar{J}_a^{ref}}$
N3: razão entre o calor transportado pelo componente i e o calor transportado por difusão térmica.	$N3^{ref} = \frac{\bar{J}_i^{ref} \Delta h_i^{ref}}{\bar{J}_a^{ref}}$
N4: razão entre o calor transportado por convecção e o calor transportado por difusão térmica.	$N4^{ref} = \frac{\rho \bar{J}_v^{ref} \Delta u^{ref}}{\bar{J}_a^{ref}}$
N5: razão entre o trabalho de escoamento e o calor transportado por difusão térmica.	$N5^{ref} = \frac{\bar{J}_v^{ref} \Delta p^{ref}}{\bar{J}_a^{ref}}$
N6: razão entre a energia elétrica dissipada e o calor transportado por difusão térmica.	$N6^{ref} = \frac{\bar{I}^{ref} \Delta E^{ref}}{\bar{J}_a^{ref}}$
N7: razão entre a dissipação por difusão térmica e a dissipação total.	$N7^{ref} = \frac{\bar{J}_a^{ref}}{\bar{J}_e^{ref}}$
N8: razão entre a dissipação por difusão térmica do fluido (solvente) e a dissipação total.	$N8^{ref} = \frac{c_f \bar{J}_v^{ref} \Delta h_f^{ref}}{\bar{J}_e^{ref}}$
N9: razão entre a dissipação por difusão térmica do componente i e a dissipação total	$N9^{ref} = \frac{\bar{J}_i^{ref} \Delta h_i^{ref}}{\bar{J}_e^{ref}}$
N10: razão entre o trabalho químico do componente i e a dissipação total.	$N10^{ref} = \frac{(RT) \bar{J}_i^{ref}}{\bar{J}_e^{ref}}$
N11: razão entre o trabalho de escoamento do fluido e a dissipação total	$N11^{ref} = \frac{\bar{J}_v^{ref} \Delta p^{ref}}{\bar{J}_e^{ref}}$
N12: razão entre a dissipação elétrica e a dissipação total	$N12^{ref} = \frac{\bar{I}^{ref} \Delta E^{ref}}{\bar{J}_e^{ref}}$

ou ainda

$$\frac{\partial \Delta p_D}{\partial t_D} = \frac{\partial^2 \Delta p_D}{\partial x_D^2} + \left(\frac{k_e}{\kappa^{ref}} \frac{I^{ref}}{J_v^{ref}} \right) \frac{\partial^2 \Delta E_D}{\partial x_D^2} + \omega \frac{\partial^2 \Delta \pi_D}{\partial x_D^2} + \left(\frac{k_f / \mu_f}{\lambda} \frac{Q^*}{T} \frac{J_q^{ref}}{J_v^{ref}} \right) \frac{\partial^2 \Delta T_D}{\partial x_D^2} \quad [3.3.6]^{18}$$

Note-se que se nenhuma força acoplada estiver atuando no sistema, a equação acima se reduz à equação de difusão hidráulica tradicionalmente conhecida.

3.3.2.2 Balanço de Massa do Componente i

Analogamente, as equações diferenciais parciais que descrevem o transporte de massa das espécies i ($i=1, 2, \dots, n$) são desenvolvidas aplicando-se a lei conservação de massa para cada espécie i ,

$$\frac{\partial \phi c_i}{\partial t} = -\text{div} \bar{J}_i + \phi R_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad [3.3.7]$$

onde

$$R_i = \sum_{j=1}^r v_{ij} J_j \quad [3.3.8]$$

e

$$\bar{J}_i = \bar{J}_i^d + \frac{c_i}{c_f} \bar{J}_f \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad [3.3.9]$$

ou

$$\bar{J}_i = \bar{J}_i^d + c_i \bar{J}_v \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad [3.3.10]$$

O termo de produção ou consumo por unidade de volume de fluido da i -ésima espécie química (R_i) deve-se a reações de sorção/desorção, precipitação/dissolução, oxidação/ redução, e reações da fase aquosa e serão abordados em um item separado.

¹⁸ No caso de gas perfeito tem-se que $Q^*/T = -(R/2M)$, onde R é a constante dos gases e M é a massa molecular

Inserindo-se as Equações [3.3.8] e [3.3.10] na Equação [3.3.7] e assumindo-se escoamento unidimensional vem que:

$$\frac{\partial \phi c_i}{\partial t} = -\frac{\partial \bar{J}_i^d}{\partial x} - \frac{\partial (\bar{J}_v c_i)}{\partial x} + \phi R_i, \quad (i=1,2,\dots,n) \quad [3.3.11]$$

Expressando-se o fluxo difusivo, \bar{J}_i^d , em termos das forças agindo sobre um sistema unidimensional, e negligenciando os efeitos acoplados de difusão multi-componente e de membrana,

$$\frac{\partial \phi c_i}{\partial t} = D_{ii}^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{z_i}{|z_i|} u_i^* \frac{\partial E}{\partial x} + D' \frac{\partial T}{\partial x} \right) c_i \right] - \frac{\partial}{\partial x} (\bar{J}_v c_i) + \phi R_i \quad [3.3.12]$$

ou

$$\frac{\partial \phi c_i}{\partial t} = D_{ii}^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} (\bar{J}_v^* c_i) + \phi R_i \quad [3.3.13]$$

onde

$$\bar{J}_v^* = \bar{J}_v - \left(\frac{z_i}{|z_i|} u_i^* \frac{\partial E}{\partial x} + D' \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad [3.3.14]$$

ou

$$\bar{J}_v^* = - \left[\frac{k_f}{\mu_f} \frac{\partial p}{\partial x} + \left(k_e + \frac{z_i}{|z_i|} u_i^* \right) \frac{\partial E}{\partial x} + \omega \frac{k_f}{\mu_f} \frac{\partial \pi}{\partial x} + \left(\frac{k_f}{\mu_f} \frac{Q^*}{T} + D' \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] \quad [3.3.15]$$

Introduzindo-se as variáveis adimensionais, a Equação [3.3.11] pode ser reescrita na forma:

$$\frac{\partial c_{iD}}{\partial t_D} = - \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left[\frac{\partial \bar{J}_{iD}^d}{\partial x_D} + \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) \frac{\partial (\bar{J}_{vD} c_{iD})}{\partial x_D} - \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD} \right], \quad [3.3.16]$$

ou

$$\frac{\partial c_{iD}}{\partial t_D} = \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left[\frac{\partial^2 c_{iD}}{\partial x_D^2} - \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) \frac{\partial}{\partial x_D} (\bar{J}_{vD}^* c_{iD}) + \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD} \right] \quad [3.3.17]$$

onde

$$\bar{J}_{vD}^* = - \left\{ \frac{\partial \Delta p_D}{\partial x_D} + \left[\left(\frac{k_e}{k_f/\mu_f} + \frac{z_i}{|z_i|} \frac{u_i^*}{k_f/\mu_f} \right) \frac{\Delta E^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right] \frac{\partial \Delta E_D}{\partial x_D} + \left[\left(\frac{Q^*}{T} + \frac{D'}{k_f/\mu_f} \right) \frac{\Delta T^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right] \frac{\partial \Delta T_D}{\partial x_D} \right\} \quad [3.3.18]$$

ou ainda

$$\bar{J}_{vD}^* = - \left\{ \frac{\partial \Delta p_D}{\partial x_D} + \left[\left(\frac{k_e}{\kappa^{ref}} + \frac{z_i}{|z_i|} \frac{u_i^*}{\kappa^{ref}} \right) \frac{I^{ref}}{\bar{J}_v^{ref}} \right] \frac{\partial \Delta E_D}{\partial x_D} + \left[\left(\frac{k_f/\mu_f}{\lambda} \frac{Q^*}{T} + \frac{D'}{\lambda} \right) \frac{\bar{J}_q^{ref}}{\bar{J}_v^{ref}} \right] \frac{\partial \Delta T_D}{\partial x_D} \right\} \quad [3.3.19]$$

Note-se que se somente fenômenos diretos de convecção e de difusão estiverem atuando sobre o sistema e além disso, a convecção ocorrer sob condições permanentes, a Equação [3.3.17] pode ser reduzida à forma clássica conhecida na literatura (por exemplo Lake⁵², 1990 ou Freeze & Cherry³⁷, 1979).

3.3.2.3 Balanço de Carga

Aplicando-se a lei de conservação de carga,

$$\frac{\partial \rho_z}{\partial t} = -div \bar{I} \quad [3.3.20]$$

e assumindo-se que a variação de densidade de carga depende apenas do potencial elétrico aplicado e/ou desenvolvido no sistema, sendo negligenciados os efeitos devidos à pressão, temperatura e variações de potencial químico no tempo, a Equação [3.3.20] pode ser reescrita na forma:

$$C_p \frac{\partial E}{\partial t} = -div \bar{I} \quad [3.3.21]$$

onde C_p tem unidades de capacitância elétrica por unidade de volume [$farad/m^3$] e representa a capacidade do meio poroso de armazenar carga elétrica.

Expressando-se o fluxo de corrente em termos das forças agindo sobre um sistema unidimensional e rearranjando, vem que:

$$C_p \frac{\partial E}{\partial t} = k_e \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \kappa \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + RT \sum_{i=1}^{nc} \frac{z_i}{|z_i|} u_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\pi_p}{T} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad [3.3.22]$$

Na forma adimensionalizada, a Equação [3.3.21] torna-se:

$$\frac{\partial \Delta E_D}{\partial t_D} = - \left(\frac{\alpha_z}{\alpha_f} \right) \frac{\partial \bar{I}_D}{\partial x_D} \quad [3.3.23]$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta E_D}{\partial t_D} = \left(\frac{\alpha_z}{\alpha_f} \right) & \left[\left(\frac{k_e}{\kappa^{ref}} \frac{\Delta p^{ref}}{\Delta E^{ref}} \right) \frac{\partial^2 \Delta p_D}{\partial x_D^2} + \kappa_D \frac{\partial^2 \Delta E_D}{\partial x_D^2} + \right. \\ & \left. + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mathfrak{Z} z_i D_{ii}^*}{\kappa^{ref}} \frac{c_i^{ref}}{\Delta E^{ref}} \right) \frac{\partial^2 c_{iD}}{\partial x_D^2} + \left(\frac{\pi_p}{T \kappa^{ref}} \frac{\Delta T^{ref}}{\Delta E^{ref}} \right) \frac{\partial^2 \Delta T_D}{\partial x_D^2} \right] \end{aligned} \quad [3.3.24]^{19}$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta E_D}{\partial t_D} = \left(\frac{\alpha_z}{\alpha_f} \right) & \left[\left(\frac{k_e}{k_f / \mu_f} \frac{\bar{J}_D^{ref}}{\bar{I}^{ref}} \right) \frac{\partial^2 \Delta p_D}{\partial x_D^2} + \kappa_D \frac{\partial^2 \Delta E_D}{\partial x_D^2} + \right. \\ & \left. + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mathfrak{Z} z_i}{\bar{I}^{ref}} \frac{\bar{J}_i^{ref}}{\bar{I}^{ref}} \right) \frac{\partial^2 c_{iD}}{\partial x_D^2} + \left(\frac{\pi_p}{T \lambda} \frac{\bar{J}_q^{ref}}{\bar{I}^{ref}} \right) \frac{\partial^2 \Delta T_D}{\partial x_D^2} \right] \end{aligned} \quad [3.3.25]$$

onde também foram utilizadas as seguintes relações,

$$u_i^* = \mathfrak{Z} \frac{|z_i|}{RT} D_{ii}^* \quad [3.3.26]$$

e

$$\alpha_z = \frac{\kappa}{C_p} \quad [3.3.27]$$

O termo z_i aparecendo nas Equações [3.3.24] e [3.3.25] ajusta o sinal da corrente carregada pelo componente i na equação.

¹⁹ Nesta equação, κ_D não é função de E_D , mas varia no espaço e no tempo, pois é função da concentração

3.3.2.4 Balanço de Energia

A lei de conservação de energia expressa que:

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = -\text{div}(\bar{J}_e) \quad [3.3.28]$$

Para um sistema no qual os efeitos inerciais, de energia cinética e de energia potencial podem ser desprezados, a Equação [3.3.28] pode ser reescrita na forma

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} = -\text{div}(\rho \bar{J}_v u + \bar{J}_q) + p \cdot \text{grad}(\bar{J}_v) + \bar{I} \cdot \text{grad}(E) \quad [3.3.29]$$

Supondo-se que as mudanças na energia interna no tempo devem-se principalmente às variações de temperatura, sendo possível negligenciar os efeitos devidos à pressão, potencial elétrico e potencial químico, tem-se que:

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho c_v \text{grad}(\bar{J}_v T) - \text{div} \bar{J}_q + p \cdot \text{grad}(\bar{J}_v) + \bar{I} \cdot \text{grad}(E) \quad [3.3.30]$$

onde também foi utilizada a lei de conservação de massa.

Lembrando que

$$\bar{J}_q = \bar{J}_q^d + \sum_{i=1}^n h_i \bar{J}_i \quad [3.3.31]$$

e assumindo-se condições unidimensionais de escoamento, podemos escrever [3.3.30] na forma:

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial \bar{J}_q^d}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{i=1}^n h_i \bar{J}_i \right) - \rho c_v \frac{\partial}{\partial x} (\bar{J}_v T) + p \frac{\partial \bar{J}_v}{\partial x} + \bar{I} \frac{\partial E}{\partial x} \quad [3.3.32]$$

Expressando-se \bar{J}_q^d em termos das forças agindo sobre o sistema e negligenciando-se os efeitos de membrana,

$$\begin{aligned} \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = & \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{k_f}{\mu_f} Q^* \frac{\partial p}{\partial x} + \pi_p \frac{\partial E}{\partial x} \right) \frac{\partial T}{\partial x} + \\ & - \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{i=1}^n h_i \bar{J}_i \right) - \rho c_v \frac{\partial}{\partial x} (\bar{J}_v T) + p \frac{\partial \bar{J}_v}{\partial x} + \bar{I} \frac{\partial E}{\partial x} \end{aligned} \quad [3.3.33]$$

ou

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \rho c_v \frac{\partial}{\partial x} (\bar{J}_v^{**} T) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{i=1}^n h_i \bar{J}_i \right) + p \frac{\partial \bar{J}_v}{\partial x} + \bar{I} \frac{\partial E}{\partial x} \quad [3.3.34]$$

onde

$$\bar{J}_v^{**} = - \left[\frac{k_f}{\mu_f} \left(1 + \frac{Q^*}{\rho u} \right) \frac{\partial p}{\partial x} + \left(k_e + \frac{\pi_p}{\rho u} \right) \frac{\partial E}{\partial x} + \left(\omega \frac{k_f}{\mu_f} + \frac{DT}{\rho u} \right) \frac{\partial \pi}{\partial x} \right] \quad [3.3.35]$$

e $u = c_v T$ é a energia interna específica de referência.

Lembrando-se também que

$$\sum_{i=1}^n h_i \bar{J}_i = h_f \bar{J}_f + \sum_{i=1}^{nc} h_i \bar{J}_i \quad [3.3.36]$$

ou

$$\sum_{i=1}^n h_i \bar{J}_i = h_f c_f \bar{J}_v + \sum_{i=1}^{nc} h_i (\bar{J}_i^d + \bar{J}_v c_i) \quad [3.3.37]$$

Introduzindo-se as variáveis adimensionais, a Equação [3.3.32] pode ser escrita na forma,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta T_D}{\partial t_D} = & - \left[\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right] \left\{ \frac{\partial \bar{J}_{qD}^d}{\partial x_D} + \left(\frac{\rho \bar{J}_v^{ref} \Delta u^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \frac{\partial}{\partial x_D} (\bar{J}_{vD} \Delta T_D) + \right. \\ & \left. + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{J}_i^{ref} h_i^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \left[\frac{\partial}{\partial x_D} (h_{iD} \bar{J}_{iD}) \right] - \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} \Delta p^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \Delta p_D \frac{\partial \bar{J}_{vD}}{\partial x_D} - \left(\frac{\bar{I}^{ref} \Delta E^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \bar{I}_D \frac{\partial \Delta E_D}{\partial x_D} \right\} \end{aligned} \quad [3.3.38]$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta T_D}{\partial t_D} = & \left[\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right] \left\{ \frac{\partial^2 \Delta T_D}{\partial x_D^2} - \left(\frac{\rho \bar{J}_v^{ref} \Delta u^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \frac{\partial}{\partial x_D} (\bar{J}_{vD}^{**} \Delta T_D) + \right. \\ & \left. - \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\bar{J}_i^{ref} h_i^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \frac{\partial}{\partial x_D} (h_{iD} \bar{J}_{iD}) \right] + \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} \Delta p^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \Delta p_D \frac{\partial \bar{J}_{vD}}{\partial x_D} + \left(\frac{\bar{I}^{ref} \Delta E^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \bar{I}_D \frac{\partial \Delta E_D}{\partial x_D} \right\} \end{aligned} \quad [3.3.39]$$

onde

$$\bar{J}_{uD}^{**} = - \left\{ \left(1 + \frac{Q^*}{\rho u} \right) \frac{\partial \Delta p_D}{\partial x_D} + \left[\left(\frac{k_e}{k_f/\mu_f} + \frac{\pi_p/(\rho u)}{k_f/\mu_f} \right) \frac{\Delta E^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right] \frac{\partial \Delta E_D}{\partial x_D} + \left(\omega + \frac{(D'T)/(\rho u)}{k_f/\mu_f} \right) \frac{\partial \Delta \pi_D}{\partial x_D} \right\} \quad [3.3.40]$$

ou

$$\bar{J}_{uD}^{**} = - \left\{ \left(1 + \frac{Q^*}{\rho u} \right) \frac{\partial \Delta p_D}{\partial x_D} + \left[\left(\frac{k_e}{\kappa^{ref}} + \frac{\pi_p}{\kappa^{ref} \rho u} \right) \frac{I^{ref}}{\bar{J}_v^{ref}} \right] \frac{\partial \Delta E_D}{\partial x_D} + \left(\omega + \frac{(D'T)/(\rho u)}{k_f/\mu_f} \right) \frac{\partial \Delta \pi_D}{\partial x_D} \right\} \quad [3.3.41]$$

onde α_Q , representa o coeficiente de difusividade de calor do sistema e é dado por:

$$\alpha_Q = \frac{\lambda}{\rho c_V} \quad [3.3.42]$$

Note-se que os termos do lado direito da Equação [3.3.39] representam respectivamente condução, convecção e difusão de calor, bem como o trabalho de escoamento e o trabalho elétrico associados ao sistema.

3.3.3 Reações

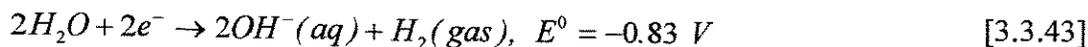
Os termos-fonte R_i devidos a reações químicas aparecendo na Equação [3.3.7] devem ser calculados para cada espécie. Todas as reações possíveis (complexação, mudança de íons, reações de dissolução/precipitação, reações da fase aquosa e reações eletrolíticas ou eletroquímicas) devem ser quantificadas para a situação específica em estudo.

Neste trabalho, somente reações de eletrólise e auto-ionização da água são consideradas e a determinação das taxas de geração do componente i são descritas a seguir.

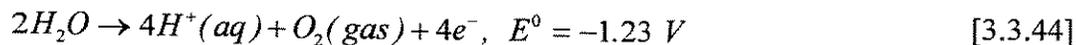
3.3.3.1 Eletrólise de água

A aplicação de corrente contínua através de dois eletrodos inertes imersos em solução aquosa NaCl induz reações de eletrólise da água nas vizinhanças imediatas dos eletrodos:

- Redução eletrolítica da água no catodo:



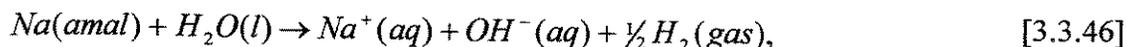
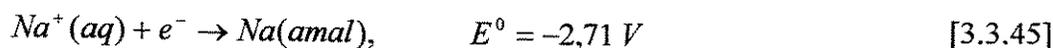
- Oxidação eletrolítica da água no anodo:



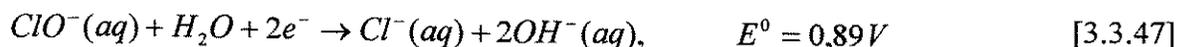
A oxidação da água no anodo gera uma frente ácida enquanto a redução da água no cátodo produz uma frente alcalina. Dependendo da corrente total aplicada, o pH pode ser reduzido para um valor menor do que 2 no anodo, e elevado a um valor acima de 12 no catodo (Alshawabkeh, 1994)¹⁰.

As reações de redução e oxidação da água ocorrem preferencialmente às reações de redução e oxidação de Na^+ e Cl^- :

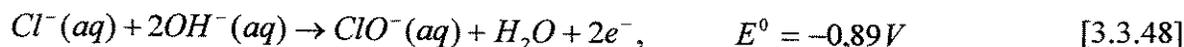
- Redução eletrolítica dos íons Na^+ no catodo²⁰:



- Redução eletroquímica dos íons ClO^- no catodo³:



- Oxidação eletrolítica dos íons ClO^- no anodo:



Embora estas reações secundárias possam ocorrer, dependendo da concentração das espécies disponíveis, somente as reações de redução e oxidação da água serão consideradas aqui.

O potencial eletroquímico de redução padrão (E^0), associado às reações descritas acima, é uma medida da tendência dos reagentes em seus estados-padrão transformarem-se nos produtos em seus estados-padrão.

²⁰ Esta reação implica no transporte do íon através do meio poroso

É possível analisar quantitativamente estas reações através da lei de Faraday, a qual relaciona a mudança química ocorrendo em um eletrodo à quantidade de eletricidade passando através da célula.

Genericamente, dadas as reações de redução



e oxidação



tem-se que

$$\frac{I^{Total}(t)}{n\mathfrak{V}} = -\frac{d}{dt}N_R = \frac{d}{dt}N_O \quad [3.3.51]$$

onde n é o número de elétrons envolvidos por molécula de i , N_i é o número de moles da espécie i presente e I^{Total} é a corrente total [A] passando através do eletrodo no instante t .

Assim sendo, a redução do componente i no catodo, é dada por:

$$R_R^{elet} = -\frac{dc_R}{dt} = \frac{i^{Total}}{n\mathfrak{V}} \quad [3.3.52]$$

e a oxidação do componente k no anodo,

$$R_O^{elet} = \frac{dc_O}{dt} = \frac{i^{Total}}{n\mathfrak{V}} \quad [3.3.53]$$

onde $i^{Total}(t)$ é a corrente por unidade de volume da célula [A/m^3].

Do balanço de carga entre os eletrodos de trabalho para um sistema unidimensional de seção constante, cujo comportamento se aproxima ao de um circuito no qual um resistor e um capacitor estão em série e conectados a uma fonte de voltagem constante, vem que:

$$I^{Total}(t) = -\frac{\Delta E}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad [3.3.54]^{21}$$

onde R é a resistência total da célula [Ω] e C é a capacitância total [F].

Desde de que:

$$R = \frac{1}{A} \int_{x=0}^{x=L} \frac{dx}{\kappa(x)} \quad \text{e} \quad C_p = \frac{C}{V} \quad [3.3.55]$$

e utilizando-se [3.3.27], a Expressão [3.3.54] pode ser reescrita na forma:

$$i^{Total}(t) = \left(\frac{k^{equiv}}{L^2}\right) \Delta E \exp\left[-\left(\frac{\alpha_z}{L^2}\right)t\right] \quad [3.3.56]$$

onde

$$k^{equiv} = \frac{1}{\int_{x=0}^{x=L} \frac{dx}{k(x)}} \quad [3.3.57]$$

As Equações [3.3.52] e [3.3.53] descrevem as taxas de geração de H^+ , no anodo, e de OH^- , no catodo, enquanto que as concentrações destes íons são restritas pelos seguintes critérios:

$$c_{H^+}^{anodo} = \frac{i^{Total} t}{\mathfrak{F}} \quad [3.3.58]$$

$$c_{OH^-}^{catodo} = -\frac{i^{Total} t}{\mathfrak{F}} \quad [3.3.59]$$

Todos os outros íons presentes na solução aquosa, Na^+ e Cl^- , são considerados quimicamente inertes.

²¹ Equação 1:7:7 apresentada em Oldham & Myland ⁵⁸(1994), onde informações adicionais podem ser encontradas.

3.3.3.2 Auto-ionização da água

Além da formação de H^+ e OH^- nos eletrodos, deve ser quantificada também a reação, extremamente rápida, entre H^+ e OH^- para formar H_2O (Wilson et al., 1995)⁷²:



Esta reação ocorre quando as frentes ácida e alcalina se encontram devido a processos de difusão e convecção.

Neste caso, as concentrações de H^+ e OH^- são restritas pela seguinte equação:

$$c_H c_{OH} = K_w \quad [3.3.61]$$

O cálculo estequiométrico para a reação de formação de água é apresentado em Wilson et al.⁷² (1995) e será sumarizado no Capítulo 4, considerando-se a forma adimensional discreta de solução.

Inserindo-se as variáveis adimensionais, as Equações [3.3.58], [3.3.59] e [3.3.61] podem ser reescritas na forma:

$$c_{HD}^{ânodo} = \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{R_H^{ref} L}{J_H^{ref}} \right) i_D^{total} t_D \quad [3.3.62]$$

$$c_{OHD}^{cátodo} = - \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{R_{OH}^{ref} L}{J_{OH}^{ref}} \right) i_D^{total} t_D \quad [3.3.63]$$

$$c_{HD} c_{OHD} = \left(\frac{K_w}{c_H^{ref} c_{OH}^{ref}} \right) K_{WD} \quad [3.3.64]$$

onde

$$i_D^{Total}(t_D) = k_D^{equiv} \Delta E_D \exp \left[- \left(\frac{\alpha_Z}{\alpha_f} \right) t_D \right] \quad [3.3.65]$$

e

$$k_D^{equiv} = \frac{1}{\int_{x_D=0}^{x_D=L} \frac{dx_D}{\kappa_D(x_D)}} \quad [3.3.66]$$

$$R_i^{ref} = \frac{i_{ref}^{Total}}{\mathfrak{S}} \quad \text{ou} \quad R_i^{ref} = \frac{i^{ref}}{\mathfrak{S}L} \quad [3.3.67]$$

$$i_{ref}^{Total} = \kappa^{ref} \frac{\Delta E^{ref}}{L^2} \quad \text{ou} \quad i_{ref}^{Total} = \frac{i^{ref}}{L} \quad [3.3.68]$$

3.3.4 Condições iniciais e de Contorno

No Item 3.3.2 foram apresentadas $(3 + Nc)$ equações diferenciais parciais de primeira ordem no tempo e segunda ordem no espaço, que são, respectivamente, as equações de difusão hidráulica [3.3.5], difusão-convecção-retardação dos componentes i ($i=1, \dots, Nc$) [3.3.17], difusão elétrica [3.3.24], difusão-convecção-dissipação de calor [3.3.39].

Além disso, foram apresentadas as reações associadas ao sistema em estudo (eletrólise e auto-ionização da água), as quais complementam as condições inerentes ao processo de eletroremediação.

Estas equações diferenciais parciais, descrevendo o transporte direto e acoplado de massa, carga e energia, são equações de valor inicial e de contorno. Para determinar a solução do sistema de equações apresentado, é necessário especificar as propriedades físicas do sistema (condutividades, mobilidades e difusividades), as taxas de geração de cada componente reativo i , e as condições iniciais e de contorno para cada uma das variáveis de estado, a saber: p , T , E , c_i ($i=1, \dots, Nc$).

Neste trabalho são assumidas as condições iniciais e de contorno descritas a seguir. No instante inicial ($t=0$) o meio poroso está homogeneamente saturado com uma solução de composição conhecida e sujeito a condições estabilizadas de temperatura ambiente, de pressão atmosférica e de distribuição de cargas elétricas (qualquer x). Em seguida, o meio poroso pode

ser submetido a ação isolada ou combinada de gradientes externos de pressão, de potencial elétrico e de concentração. Supõe-se que estes valores sejam aplicados na extremidade $x=0$ e sejam constantes. Na extremidade $x=L$ são mantidas condições de pressão e de potencial elétrico estabilizadas e iguais às iniciais. Nenhum gradiente externo de temperatura é aplicado ao sistema. As condições de contorno para as equações de transporte de massa dos componentes i são desenvolvidas a partir das parcelas convectiva, difusiva e de geração devidas a reações de eletrólise no anodo e no catodo.

As condições descritas acima e expressas em termos dos símbolos matemáticos são apresentadas na Tabela 3.7.

Inserindo-se as variáveis adimensionais, estas equações podem ser reescritas como apresentado na Tabela 3.8.

3.3.5 Injeção e Produção Acumulada de Fluido

O volume de fluido injetado acumulado (VIA) e o volume de fluido produzido acumulado (VPA) são dados respectivamente por:

$$VIA = \int_{t=0}^t J_v(0,t) A dt \quad [3.3.69]$$

e

$$VPA = \int_{t=0}^t J_v(L,t) A dt \quad [3.3.70]$$

Expressando-se na forma adimensional tem-se,

$$V_D^{accum} = \int_{t_D=0}^{t_D} J_{vD}(x_D, t_D) A_D dt_D \quad [3.3.71]$$

onde

$$V^{ref} = \frac{L^2}{\alpha_f} J_v^{ref} A^{ref} \quad [3.3.72]$$

3.3.6 Corrente Total

A corrente total atravessando o sistema em cada instante é dada por:

$$I^{Total}(t) = i^{Total}(t) \cdot V_{cel} \quad [3.3.73]$$

ou

$$I^{Total}(t) = V_{cel} \left(\frac{k^{equiv}}{L^2} \right) \Delta E \exp \left[- \left(\frac{\alpha_Z}{L^2} \right) t \right] \quad [3.3.74]$$

Expressando-se na forma adimensional,

$$I_D^{Total}(t_D) = V_D k_D^{equiv} \Delta E_D \exp \left[- \left(\frac{\alpha_Z}{\alpha_Z} \right) t_D \right] \quad [3.3.75]$$

onde

$$I_{ref}^{Total}(t) = \left(\frac{k^{ref} A}{L} \right) \Delta E^{ref} \quad [3.3.76]$$

Tabela 3.7 -Condições Iniciais e de Contorno

Variável	Condição Inicial	Condição em $x=0$	Condição em $x=L$
c_i	$c(x,0) = c_i^{inic}$	Se $\bar{J}_v^* \geq 0$ ²² $c_i(0,t) = c_{i,inj} + \Delta c_{i,anodo}$ Se $\bar{J}_v^* < 0$ $\bar{J}_i(0,t) = (c_i \bar{J}_v^*)_{anodo} + R_{i,anodo} L$	Se $\bar{J}_v^* \geq 0$ $\bar{J}_i(L,t) = (c_i \bar{J}_v^*)_{catodo} + R_{i,catodo} L$ Se $\bar{J}_v^* < 0$ $c_i(L,t) = c_{i,L} + \Delta c_{i,catodo}$
p	$\Delta p(x,0) = 0$	$\Delta p(0,t) = p_{cat} - p_{atm}$	$\Delta p(L,t) = 0$
E	$\Delta E(x,0) = 0$	$\Delta E(0,t) = E_{cat} - \zeta$	$\Delta E(L,t) = 0$
T	$\Delta T(x,0) = 0$	$\Delta T(0,t) = 0$	$\Delta T(L,t) = 0$

Tabela 3.8 -Condições Iniciais e de Contorno Adimensionalizadas

Variável	Condição Inicial	Condição em $x_D=0$	Condição em $x_D=1$
c_{iD}	$c_{iD}(x_D,0) = 1.0$	Se $\bar{J}_v^* \geq 0$ $c_{iD}(0,t_D) = c_{iD,inj} + \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f}\right) \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}}\right) R_{iD,anodo} \Delta t_D$ Se $\bar{J}_v^* < 0$ $\bar{J}_{iD}(0,t_D) = \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{mic}}{\bar{J}_i^{ref}}\right) (c_{iD} \bar{J}_{iD}^*)_{anodo} + \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}}\right) R_{iD,anodo}$	Se $\bar{J}_v^* \geq 0$ $\bar{J}_{iD}(1,t_D) = \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{mic}}{\bar{J}_i^{ref}}\right) (c_{iD} \bar{J}_{iD}^*)_{catodo} + \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}}\right) R_{iD,catodo}$ Se $\bar{J}_v^* < 0$ $c_{iD}(1,t_D) = c_{iD,L} + \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f}\right) \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}}\right) R_{iD,catodo} \Delta t_D$
p_D	$\Delta p_D(x_D,0) = 0$	$\Delta p_D(x_D,0) = \Delta p_{D0}$	$\Delta p_D(1,t_D) = 0$
E_D	$\Delta E_D(x_D,0) = 0$	$\Delta E_D(x_D,0) = \Delta E_{D0}$	$\Delta E_D(1,t_D) = 0$
T_D	$\Delta T_D(x_D,0) = 0$	$\Delta T_D(x_D,0) = 0$	$\Delta T_D(1,t_D) = 0$

²² \bar{J}_v^* é assumido positivo para escoamento na direção do decréscimo do gradiente de pressão.

4. MODELO NUMÉRICO

4.1 INTRODUÇÃO

A idéia básica de qualquer método aproximado é trocar o problema original por outro mais fácil de resolver e cuja solução é de alguma forma próxima à solução do problema em estudo (Aziz & Settari, 1979)¹⁵.

O modelo teórico apresentado no capítulo anterior resulta em um grupo de equações cuja solução pode ser determinada numericamente através da formulação em diferenças finitas. Neste método, cada equação diferencial parcial do modelo teórico é substituída por um grupo de equações algébricas e valores aproximados da variável de estado W_j^n ($j=1,2,\dots,n$; $n=1,2,\dots,t^{\max}$) são determinados em um grupo finito de pontos x_1, x_2, \dots, x_n , chamado malha, dentro de um intervalo $(0, L)$, em níveis discretos de tempo $t^0 = 0, t^1 = \Delta t, \dots, t^n = n\Delta t$.

4.2 SISTEMA DE EQUAÇÕES

As equações diferenciais de fluxo a serem resolvidas numericamente neste trabalho foram apresentadas no Capítulo 3 e são as Equações [3.3.5], [3.3.17], [3.3.24] e [3.3.39]. Estas equações representam, respectivamente, as equações de difusão hidráulica, difusão-convecção-retardação do componente i , difusão elétrica e difusão-convecção-dissipação de calor. As condições iniciais e de contorno, apresentadas na Tabela 3.8 e as equações descrevendo as reações químicas relacionadas ao problema específico em estudo [3.3.62] a [3.3.64] completam o modelo.

4.3 EQUAÇÕES EM DIFERENÇAS FINITAS

A construção do modelo numérico através do método de diferenças finitas envolve três aspectos principais: a discretização, o procedimento de resolução dos sistemas algébricos e a estimativa dos erros introduzidos pelo processo.

A discretização dos termos aparecendo nas equações diferenciais parciais foi feita utilizando-se expansão em séries de Taylor.

Considerando-se uma malha uniforme para um fluxo na direção $j-1 \rightarrow j \rightarrow j+1$, os termos difusivo, convectivo e de acumulação podem ser expressos, respectivamente, por:

$$\left(\frac{\partial^2 W}{\partial x^2}\right)_j = \frac{W_{j+1} - 2W_j + W_{j-1}}{\Delta x^2} - \frac{\Delta x^2}{12} \left(\frac{\partial^4 W}{\partial x^4}\right)_\eta, \quad x_{j-1} \leq \eta \leq x_j \quad [4.3.1]$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)_j = \frac{W_j - W_{j-1}}{\Delta x} + \frac{\Delta x}{2} \left(\frac{\partial^2 W}{\partial x^2}\right)_j - \frac{\Delta x^2}{6} \left(\frac{\partial^3 W}{\partial x^3}\right)_\eta, \quad x_{j-1} \leq \eta \leq x_j \quad [4.3.2]$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t}\right)_k^{n+1} = \frac{W_j^{n+1} - W_j^n}{\Delta t} - \frac{\Delta t}{2} \left(\frac{\partial^2 W}{\partial t^2}\right)_k, \quad t_{k-1} \leq \eta \leq t_k \quad [4.3.3]$$

Aproximação por diferenças centradas, de segunda ordem no espaço, foi aplicada ao primeiro caso, enquanto que os termos convectivos e temporais foram aproximados, respectivamente, por um ponto a montante e por diferenças regressivas, de primeira ordem.

Os operadores em diferenças, definidos nas expressões [4.3.1] a [4.3.3], são todos consistentes e para evitar problemas de instabilidade, as incógnitas principais, em cada equação do modelo, foram aproximadas implicitamente no tempo. Contudo, para facilitar o procedimento de solução numérica, foi utilizada discretização explícita no tempo para as demais incógnitas.

A forma discreta das equações a serem resolvidas é apresentada a seguir.

4.3.1 Difusão Hidráulica

A Equação [3.3.5] pode ser escrita na forma,

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\Delta t_D} (\Delta p_{D,j}^{n+1} - \Delta p_{D,j}^n) &= \left(\frac{1}{\Delta x_D^2} \right) (\Delta p_{D,j+1}^{n+1} - 2\Delta p_{D,j}^{n+1} + \Delta p_{D,j-1}^{n+1}) + \\
&+ \left(\frac{k_e}{k_f/\mu_f} \frac{\Delta E^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D^2} \right) (\Delta E_{D,j+1}^n - 2\Delta E_{D,j}^n + \Delta E_{D,j-1}^n) + \\
&+ \left(\frac{Q^*}{T} \frac{\Delta T^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D^2} \right) (\Delta T_{D,j+1}^n - 2\Delta T_{D,j}^n + \Delta T_{D,j-1}^n)
\end{aligned} \tag{4.3.4}$$

Rearranjando,

$$\begin{aligned}
\underbrace{\left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right)}_{c_j} \Delta p_{D,j-1}^{n+1} - \underbrace{\left[2 \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) + 1 \right]}_{a_j} \Delta p_{D,j}^{n+1} + \underbrace{\left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right)}_{b_j} \Delta p_{D,j+1}^{n+1} &= \\
= \underbrace{-\Delta p_{D,j}^n - \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) \left[\left(\frac{k_e}{k_f/\mu_f} \frac{\Delta E^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right) (\Delta E_{D,j+1}^n - 2\Delta E_{D,j}^n + \Delta E_{D,j-1}^n) \right.}_{d_j} \\
&\quad \left. + \left(\frac{Q^*}{T} \frac{\Delta T^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right) (\Delta T_{D,j+1}^n - 2\Delta T_{D,j}^n + \Delta T_{D,j-1}^n) \right]}_{d_j}
\end{aligned} \tag{4.3.5}$$

4.3.2 Difusão Elétrica

Analogamente ao tratamento dado à Equação [3.3.5], a Equação [3.3.24] na forma discreta é dada por:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\Delta t_D} (\Delta E_{D,j}^{n+1} - \Delta E_{D,j}^n) &= \\
= \left(\frac{\alpha_z}{\alpha_f} \right) &\left[\left(\frac{k_e}{\kappa^{ref}} \frac{\Delta p^{ref}}{\Delta E^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D^2} \right) (\Delta p_{D,j+1}^n - 2\Delta p_{D,j}^n + \Delta p_{D,j-1}^n) + \right. \\
&+ \kappa_{D,j}^{n+1} \left(\frac{1}{\Delta x_D^2} \right) [(\Delta E_{D,j+1}^{n+1} - 2\Delta E_{D,j}^{n+1} + \Delta E_{D,j-1}^{n+1})] + \\
&+ \sum_{i=1}^n \left(\frac{\tilde{\zeta} Z_i D_{ii}^* c_i^{ref}}{\kappa^{ref} \Delta E^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D^2} \right) (c_{iD,j+1}^n - 2c_{iD,j}^n + c_{iD,j-1}^n) + \\
&\left. + \left(\frac{\pi_P}{T \kappa^{ref}} \frac{\Delta T^{ref}}{\Delta E^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D^2} \right) (\Delta T_{D,j+1}^n - 2\Delta T_{D,j}^n + \Delta T_{D,j-1}^n) \right]
\end{aligned} \tag{4.3.6}$$

Rearranjando,

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\left[\frac{\alpha_z}{\alpha_f} \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) \kappa_{D,j}^n \right]}_{c_j} \Delta E_{D,j-1}^{n+1} + \\
& - \underbrace{\left[2 \left(\frac{\alpha_z}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) \kappa_{D,j}^n + 1 \right]}_{a_j} (\Delta E_{D,j}^{n+1}) + \underbrace{\left[\left(\frac{\alpha_z}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) \kappa_{D,j}^n \right]}_{b_j} \Delta E_{D,j+1}^{n+1} = \\
& - \Delta E_{D,j}^n - \left(\frac{\alpha_z}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) \left[\left(\frac{k_e}{\kappa^{ref}} \frac{\Delta p^{ref}}{\Delta E^{ref}} \right) (\Delta p_{D,j+1}^n - 2\Delta p_{D,j}^n + \Delta p_{D,j-1}^n) \right) + \\
& = \underbrace{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\zeta_{Z_i} D_{ii}^* c_i^{ref}}{\kappa^{ref} \Delta E^{ref}} \right) (c_{iD,j+1}^n - 2c_{iD,j}^n + c_{iD,j-1}^n) + \left(\frac{\pi_p}{T \kappa^{ref}} \frac{\Delta T^{ref}}{\Delta E^{ref}} \right) (\Delta T_{D,j+1}^n - 2\Delta T_{D,j}^n + \Delta T_{D,j-1}^n)}_{d_j}
\end{aligned} \tag{4.3.7}$$

4.3.3 Difusão-Convecção-Retardação do Componente i

Escrevendo-se a Equação [3.3.17] em diferenças finitas, tem-se que:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\Delta t_D} (c_{iD,j}^{n+1} - c_{iD,j}^n) &= \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D^2} \right) (c_{iD,j+1}^{n+1} - 2c_{iD,j}^{n+1} + c_{iD,j-1}^{n+1}) + \\
& - \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) (\bar{J}_{vD}^*)^n \left[(c_{iD})_{j+1/2}^{n+1} - (c_{iD})_{j-1/2}^{n+1} \right] + \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD,j}^n
\end{aligned} \tag{4.3.8}$$

Supondo-se fluxo na direção $j-1 \rightarrow j \rightarrow j+1$ ($\bar{J}_v \geq 0$) e aproximando-se o termos convectivos por um ponto a montante, a Equação [4.3.8] torna-se

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\Delta t_D} (c_{iD,j}^{n+1} - c_{iD,j}^n) &= \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D^2} \right) (c_{iD,j+1}^{n+1} - 2c_{iD,j}^{n+1} + c_{iD,j-1}^{n+1}) + \\
& - \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) (\bar{J}_{vD}^*)^n \left[(c_{iD})_j^{n+1} - (c_{iD})_{j-1}^{n+1} \right] + \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD,j}^n
\end{aligned} \tag{4.3.9}$$

Rearranjando,

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left[\left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) + \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D} \right) (\bar{J}_{vD}^*)^n \right]}_{c_j} c_{iD,j-1}^{n+1} + \\
& - \underbrace{\left[2 \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) + \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D} \right) (\bar{J}_{vD}^*)^n + 1 \right]}_{a_j} c_{iD,j}^{n+1} + \\
& + \underbrace{\left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right)}_{b_j} c_{iD,j+1}^{n+1} = - \underbrace{c_{iD,j}^n}_{d_j} - \underbrace{\left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) \Delta t_D R_{iD,j}^n}_{d_j}
\end{aligned} \tag{4.3.10}$$

onde

$$\begin{aligned}
(\bar{J}_{vD}^*)^n = & - \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) \left\{ (\Delta p_{D,j}^n - \Delta p_{D,j-1}^n) + \right. \\
& + \left[\left(\frac{k_e}{k_f/\mu_f} + \frac{z_i}{|z_i|} \frac{u_i^*}{k_f/\mu_f} \right) \frac{\Delta E^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right] (\Delta E_{D,j}^n - \Delta E_{D,j-1}^n) + \\
& \left. + \left[\left(\frac{Q^*}{T} + \frac{D'}{k_f/\mu_f} \right) \frac{\Delta T^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right] (\Delta T_{D,j}^n - \Delta T_{D,j-1}^n) \right\}
\end{aligned} \tag{4.3.11}$$

ou

$$\begin{aligned}
(\bar{J}_{vD}^*)^n = & - \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) \left[(\Delta p_{D,j}^n - \Delta p_{D,j-1}^n) + \left(\frac{k_e}{\kappa^{ref}} + \frac{z_i}{|z_i|} \frac{u_i^*}{\kappa^{ref}} \right) \left(\frac{I^{ref}}{\bar{J}_v^{ref}} \right) (\Delta E_{D,j}^n - \Delta E_{D,j-1}^n) + \right. \\
& \left. + \left(\frac{k_f/\mu_f}{\lambda} \frac{Q^*}{T} + \frac{D'}{\lambda} \right) \left(\frac{\bar{J}_q^{ref}}{\bar{J}_v^{ref}} \right) (\Delta T_{D,j}^n - \Delta T_{D,j-1}^n) \right]
\end{aligned} \tag{4.3.12}$$

Para fluxo na direção $j+1 \rightarrow j \rightarrow j-1$ ($\bar{J}_v < 0$), a aproximação dos termos convectivos por um ponto a montante resulta em,

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\Delta t_D} (c_{iD,j}^{n+1} - c_{iD,j}^n) = & \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D^2} \right) (c_{iD,j-1}^{n+1} - 2c_{iD,j}^{n+1} + c_{iD,j+1}^{n+1}) + \\
& - \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) (\bar{J}_{vD}^*)^{n+1} [(c_{iD,j}^{n+1}) - (c_{iD,j+1}^{n+1})] + \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD,j}^n
\end{aligned} \tag{4.3.13}$$

Rearranjando,

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right)}_{c_j} c_{iD,j-1}^{n+1} - \underbrace{\left[2 \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) + \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D} \right) (\bar{J}_{vD}^*)^n + 1 \right]}_{a_j} c_{iD,j}^{n+1} + \\
& + \underbrace{\left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left[\left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) + \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D} \right) (\bar{J}_{vD}^*)^n \right]}_{b_j} c_{iD,j+1}^{n+1} = \\
& = - \underbrace{c_{iD,j}^n}_{d_j} - \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) \Delta t_D R_{iD,j}^n
\end{aligned} \tag{4.3.14}$$

4.3.4 Difusão-Convecção-Dissipação de Calor

Analogamente ao tratamento dado à Equação [3.3.17], aplicando-se o método de diferenças finitas à Equação [3.3.39], vem que:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\Delta t_D} (\Delta T_{D,j}^{n+1} - \Delta T_{D,j}^n) &= \left[\frac{\alpha_q}{\alpha_f} \right] \left\{ \left(\frac{1}{\Delta x_D^2} \right) (\Delta T_{D,j+1}^{n+1} - 2\Delta T_{D,j}^{n+1} + \Delta T_{D,j-1}^{n+1}) + \right. \\
& - \left(\frac{\rho \bar{J}_v^{ref} \Delta u^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) (\bar{J}_{vD}^{**})^n (\Delta T_{D,j+\frac{1}{2}}^{n+1} - \Delta T_{D,j-\frac{1}{2}}^{n+1}) + \\
& - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{J}_i^{ref} \Delta h_i^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) (\bar{J}_{iD})^n (\Delta h_{iD,j+\frac{1}{2}}^n - \Delta h_{iD,j-\frac{1}{2}}^n) + \\
& - \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} \Delta p^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) (\Delta p_D)_j (\bar{J}_{vD}^n) (\bar{J}_{vD,j+\frac{1}{2}}^n - \bar{J}_{vD,j-\frac{1}{2}}^n) + \\
& \left. - \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) \left(\frac{\bar{I}^{ref} \Delta E^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \bar{I}_{D,j}^n (\Delta E_{D,j+\frac{1}{2}}^n - \Delta E_{D,j-\frac{1}{2}}^n) \right\}
\end{aligned} \tag{4.3.15}$$

Supondo-se fluxo na direção $j-1 \rightarrow j \rightarrow j+1$ ($\bar{J}_v \geq 0$) e aproximando-se os termos convectivos por um ponto à montante e rearranjando,

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\left(\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right) \left[\left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) + \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D} \right) \left(\frac{\rho \bar{J}_v^{ref} \Delta u^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \right]}_{c_j} \left(\bar{J}_{vD}^{**} \right)_j^n \Delta T_{D,j-1}^{n+1} + \\
& - \underbrace{\left[2 \left(\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) + \left(\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D} \right) \left(\frac{\rho \bar{J}_v^{ref} \Delta u^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \right]}_{a_j} \left(\bar{J}_{vD}^{**} \right)_j^n + 1 \Delta T_{D,j}^{n+1} + \\
& \quad + \underbrace{\left(\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right)}_{b_j} \Delta T_{D,j+1}^{n+1} = \\
& - \Delta T_{D,j}^n + \left(\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D} \right) \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{J}_i^{ref} \Delta h_i^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \left(\bar{J}_{iD} \right)_j^n \left(\Delta h_{iD,j}^n - \Delta h_{iD,j-1}^n \right) \right] + \\
& = \underbrace{\left(\frac{\bar{J}_v^{ref} \Delta p^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \left(\Delta p_D \right)_j^n \left(\bar{J}_{vD,j}^n - \bar{J}_{vD,j-1}^n \right) + \left(\frac{\bar{I}^{ref} \Delta E^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \bar{I}_{D,j}^n \left(\Delta E_{D,j}^n - \Delta E_{D,j-1}^n \right)}_{d_j}
\end{aligned} \tag{4.3.16}$$

onde

$$\begin{aligned}
\left(\bar{J}_{vD}^{**} \right)_j^n = & - \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) \left[\left(1 + \frac{Q^*}{\rho u} \right) \left(\Delta p_{D,j}^n - \Delta p_{D,j-1}^n \right) + \right. \\
& \left. + \left(\frac{k_e}{k_f / \mu_f} + \frac{\pi_p / \rho u}{k_f / \mu_f} \right) \left(\frac{\Delta E^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right) \left(\Delta E_{D,j}^n - \Delta E_{D,j-1}^n \right) \right]
\end{aligned} \tag{4.3.17}$$

ou

$$\begin{aligned}
\left(\bar{J}_{vD}^{**} \right)_j^n = & - \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) \left[\left(1 + \frac{Q^*}{\rho u} \right) \left(\Delta p_{D,j}^n - \Delta p_{D,j-1}^n \right) + \right. \\
& \left. + \left(\frac{k_e}{\kappa^{ref}} + \frac{\pi_p}{\kappa^{ref} \rho u} \right) \left(\frac{\bar{I}^{ref}}{\bar{J}_v^{ref}} \right) \left(\Delta E_{D,j}^n - \Delta E_{D,j-1}^n \right) \right]
\end{aligned} \tag{4.3.18}$$

Para fluxo na direção $j+1 \rightarrow j \rightarrow j-1$ ($\bar{J}_v < 0$), tem-se,

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\Delta t_D} (\Delta T_{D,j}^{n+1} - \Delta T_{D,j}^n) = & \left[\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right] \left\{ \left(\frac{1}{\Delta x_D^2} \right) (\Delta T_{D,j-1}^{n+1} - 2\Delta T_{D,j}^{n+1} + \Delta T_{D,j+1}^{n+1}) + \right. \\
& - \left(\frac{\rho \bar{J}_v^{ref} \Delta u^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) (\bar{J}_{uD}^{**})_j^n (\Delta T_{D,j}^{n+1} - \Delta T_{D,j+1}^{n+1}) + \\
& - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{J}_i^{ref} \Delta h_i^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) (\bar{J}_{iD})_j^n (\Delta h_{iD,j}^n - \Delta h_{iD,j+1}^n) + \\
& - \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} \Delta p^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) (\Delta p_D)_j^n (\bar{J}_{uD,j}^n - \bar{J}_{uD,j+1}^n) + \\
& \left. - \left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) \left(\frac{\bar{I}^{ref} \Delta E^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \bar{I}_{D,j}^n (\Delta E_{D,j}^n - \Delta E_{D,j+1}^n) \right\}
\end{aligned} \tag{4.3.19}$$

ou seja,

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\left(\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right)}_{c_j} \Delta T_{D,j-1}^{n+1} + \\
& - \underbrace{\left[2 \left(\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) + \left(\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D} \right) \left(\frac{\rho \bar{J}_v^{ref} \Delta u^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) (\bar{J}_{uD}^{**})_j^n + 1 \right]}_{a_j} \Delta T_{D,j}^{n+1} + \\
& + \underbrace{\left(\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right) \left[\left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D^2} \right) + \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D} \right) \left(\frac{\rho \bar{J}_v^{ref} \Delta u^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) (\bar{J}_{uD}^{**})_j^n \right]}_{b_j} \Delta T_{D,j+1}^{n+1} = \\
& - \Delta T_{D,j}^n + \underbrace{\left(\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D} \right) \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{J}_i^{ref} \Delta h_i^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) (\bar{J}_{iD})_j^n (\Delta h_{iD,j}^n - \Delta h_{iD,j+1}^n) + \right. \\
& \left. + \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} \Delta p^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) (\Delta p_D)_j^n (\bar{J}_{uD,j}^n - \bar{J}_{uD,j+1}^n) + \left(\frac{\bar{I}^{ref} \Delta E^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}} \right) \bar{I}_{D,j}^n (\Delta E_{D,j}^n - \Delta E_{D,j+1}^n) \right]}_{d_j}
\end{aligned} \tag{4.3.20}$$

4.3.5 Balanço de Reações

Aplicando-se o método de diferenças finitas às equações de balanço para as reações consideradas no modelo, tem-se que:

$$R_{HD,1}^n = R_{OHD,no}^n = i_D^{total,n} \quad [4.3.21]$$

respectivamente para os poços anódico e catódico, onde

$$i_D^{total,n} = \kappa_D^{equiv} \Delta E_D \exp \left[- \left(\frac{\alpha_Z}{\alpha_f} \right) \Delta t_D \right] \quad [4.3.22]$$

e para qualquer posição dentro do sistema,

$$\begin{aligned} & \text{Se } c_{HD,j}^n > c_{OHD,j}^n \\ c_{HD,j}^{n+1} &= 0.5 \left[\sqrt{(c_{HD,j}^n - c_{OHD,j}^n)^2 + 4c_{WD}} - (c_{HD,j}^n - c_{OHD,j}^n) \right] + (c_{HD,j}^n - c_{OHD,j}^n) \\ c_{OHD,j}^{n+1} &= 0.5 \left[\sqrt{(c_{HD,j}^n - c_{OHD,j}^n)^2 + 4c_{WD}} - (c_{HD,j}^n - c_{OHD,j}^n) \right] \end{aligned} \quad [4.3.23]$$

$$\begin{aligned} & \text{Se } c_{HD,j}^n < c_{OHD,j}^n \\ c_{HD,j}^{n+1} &= 0.5 \left[\sqrt{(c_{HD,j}^n - c_{OHD,j}^n)^2 + 4c_{WD}} + (c_{HD,j}^n - c_{OHD,j}^n) \right] \\ c_{OHD,j}^{n+1} &= 0.5 \left[\sqrt{(c_{HD,j}^n - c_{OHD,j}^n)^2 + 4c_{WD}} + (c_{HD,j}^n - c_{OHD,j}^n) \right] - (c_{HD,j}^n - c_{OHD,j}^n) \end{aligned}$$

4.3.6 Condições Iniciais e de Contorno

As condições iniciais e de contorno, sumarizadas na Tabela 3.7 e Tabela 3.8, são apresentadas na forma discreta, respectivamente, na Tabela 4.1 e na Tabela 4.2.

Tabela 4.1- Condições Iniciais e de Contorno (forma discreta)

Variável	Condição Inicial	Condição em x=0	Condição em x=L
c_i	$c_{i,j}^0 = c_i^{mic}$	Se $\bar{J}_{v,0}^* \geq 0$ ²³ $c_{i,0}^{n+1} = c_{i,inj}^{n+1} + \Delta c_{i,anodo}^{n+1}$ Se $\bar{J}_{v,0}^* < 0$ $\bar{J}_{i,0}^{n+1} = (c_i \bar{J}_v^*)_{anodo}^{n+1} + R_{i,anodo}^{n+1} L$	Se $\bar{J}_{v,NO}^* \geq 0$ $\bar{J}_{i,NO}^{n+1} = (c_i \bar{J}_v^*)_{catodo}^{n+1} + R_{i,catodo}^{n+1} L$ Se $\bar{J}_{v,NO}^* < 0$ $c_{i,NO}^{n+1} = c_{i,NO}^{n+1} + \Delta c_{i,catodo}^{n+1}$
p	$\Delta p_j^0 = 0$	$\Delta p_0^{n+1} = p_{ext}^{n+1} - p_{atm}$	$\Delta p_{NO}^{n+1} = 0$
E	$\Delta E_j^0 = 0$	$\Delta E_0^{n+1} = E_{ext}^{n+1} - \zeta$	$\Delta E_{NO}^{n+1} = 0$
T	$\Delta T_j^0 = 0$	$\Delta T_0^{n+1} = 0$	$\Delta T_{NO}^{n+1} = 0$

Tabela 4.2 - Condições Iniciais e de Contorno Adimensionalizadas (forma discreta)

Variável	Condição Inicial	Condição em $x_D=0$	Condição em $x_D=1$
c_{iD}	$c_{iD,j}^0 = 1.0$	Se $\bar{J}_{vD,0}^* \geq 0$ $c_{iD,0}^{n+1} = c_{iD,inj}^{n+1} + \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD,anodo}^{n+1} \Delta t_D$ Se $\bar{J}_{vD,0}^* < 0$ $\bar{J}_{iD,0}^{n+1} = \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{mic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (c_{iD} \bar{J}_{vD}^*)_{anodo}^{n+1} + \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD,anodo}^{n+1}$	Se $\bar{J}_{vD,NO}^* \geq 0$ $\bar{J}_{iD,NO}^{n+1} = \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{mic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (c_{iD} \bar{J}_{vD}^*)_{catodo}^{n+1} + \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD,catodo}^{n+1}$ Se $\bar{J}_{vD,NO}^* < 0$ $c_{iD,NO}^{n+1} = c_{iD,NO}^{n+1} + \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD,catodo}^{n+1} \Delta t_D$
p_D	$(\Delta p_D)_j^0 = 0$	$(\Delta p_D)_0^{n+1} = (\Delta p_D)_{ext}^{n+1}$	$(\Delta p_D)_{NO}^{n+1} = 0$
E_D	$(\Delta E_D)_j^0 = 0$	$(\Delta E_D)_0^{n+1} = (\Delta E_D)_{ext}^{n+1}$	$(\Delta E_D)_{NO}^{n+1} = 0$
T_D	$(\Delta T_D)_j^0 = 0$	$(\Delta T_D)_0^{n+1} = 0$	$(\Delta T_D)_{NO}^{n+1} = 0$

²³ \bar{J}_v^* é assumido positivo para escoamento na direção do decréscimo do gradiente de pressão.

A determinação dos coeficientes da matriz tridiagonal, associados às condições de contorno apresentadas na Tabela 4.2, é direta se as variáveis são especificadas nas fronteiras. Porém, quando condições de fluxo são descritas, tais como as condições de contorno dadas para o componente i quando $\bar{J}_{vD,0}^* < 0$ ou $\bar{J}_{vD,NO}^* \geq 0$, torna-se necessário manipular algebricamente as expressões.

Supondo-se fluxo na direção $j+1 \rightarrow j \rightarrow j-1$ ($\bar{J}_{v0}^* < 0$), a condição de contorno dada para o componente i na fronteira $x=0$

$$\bar{J}_{iD,0}^{n+1} = \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{imic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (c_{iD} \bar{J}_{vD}^*)_{anodo}^{n+1} + \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD,anodo}^{n+1} \quad [4.3.24]$$

pode ser escrita na forma

$$\left(\frac{c_{iD,0}^{n+1} - c_{iD,1}^{n+1}}{\Delta x_D} \right) - \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{imic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (\bar{J}_{vD}^*)_1^n c_{iD,1}^{n+1} = \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{imic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (c_{iD} \bar{J}_{vD}^*)_{anodo}^{n+1} + \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD,anodo}^{n+1} \quad [4.3.25]$$

Lembrando-se que anodo $\cong x=0$ e rearranjando,

$$\left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) c_{iD,0}^{n+1} - \left[\left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) + \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{imic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (\bar{J}_{vD}^*)_1^n \right] c_{iD,1}^{n+1} = \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{imic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (c_{iD} \bar{J}_{vD}^*)_0^n + \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD,anodo}^{n+1} \quad [4.3.26]$$

os coeficientes da matriz tridiagonal associados à condição de contorno $x=0$ podem ser escritos na forma:

$$\underbrace{- \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left[\left(\frac{\Delta t}{\Delta x_D^2} \right) + \left(\frac{\Delta t}{\Delta x_D} \right) \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{imic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (\bar{J}_{vD}^*)_0^n \right]}_{a_1} c_{iD,0}^{n+1} + \underbrace{\left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left[\left(\frac{\Delta t}{\Delta x_D^2} \right) + \left(\frac{\Delta t}{\Delta x_D} \right) \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{imic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (\bar{J}_{vD}^*)_1^n \right]}_{b_1} c_{iD,1}^{n+1} = \underbrace{\left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t}{\Delta x_D} \right) \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right)}_{d_1} R_{iD,anodo}^n \quad [4.3.27]$$

Analogamente, a condição de contorno do componente i na extremidade $x=L$, para fluxo na direção $j-1 \rightarrow j \rightarrow j+1$ ($\bar{J}_{v,NO}^* \geq 0$), dada por:

$$\bar{J}_{iD,NO}^{n+1} = \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{inic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (c_{iD} \bar{J}_{uD}^*)^{n+1} + \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD,catodo}^{n+1} \quad [4.3.28]$$

pode ser expressa na forma:

$$\left(\frac{c_{iD,NO}^{n+1} - c_{iD,NO-1}^{n+1}}{\Delta x_D} \right) - \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{inic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (\bar{J}_{uD}^*)^{n+1} c_{iD,NO-1}^{n+1} = \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{inic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (c_{iD} \bar{J}_{uD}^*)_{NO}^{n+1} + \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD,catodo}^n \quad [4.3.29]$$

Rearranjando, tem-se

$$\begin{aligned} & - \left[\left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) + \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{inic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (\bar{J}_{uD}^*)_{NO-1}^n \right] c_{iD,NO-1}^{n+1} + \\ & + \left[\left(\frac{1}{\Delta x_D} \right) + \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{inic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (\bar{J}_{uD}^*)_{NO}^n \right] c_{iD,NO}^{n+1} = \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right) R_{iD,catodo}^n \end{aligned} \quad [4.3.30]$$

ou

$$\begin{aligned} & \underbrace{\left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left[\left(\frac{\Delta t}{\Delta x_D^2} \right) + \left(\frac{\Delta t}{\Delta x_D} \right) \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{inic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (\bar{J}_{uD}^*)_{NO-1}^n \right]}_{c_{NO}} c_{iD,NO-1}^{n+1} + \\ & - \underbrace{\left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left[\left(\frac{\Delta t}{\Delta x_D^2} \right) + \left(\frac{\Delta t}{\Delta x_D} \right) \left(\frac{\bar{J}_v^{ref} c_i^{inic}}{\bar{J}_i^{ref}} \right) (\bar{J}_{uD}^*)_{NO}^n \right]}_{a_{NO}} c_{iD,NO}^{n+1} = - \underbrace{\left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{\Delta t}{\Delta x_D} \right) \left(\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}} \right)}_{d_{NO}} R_{iD,catodo}^n \end{aligned} \quad [4.3.31]$$

4.4 ESQUEMA DE SOLUÇÕES

Aplicando-se os procedimentos apresentados, cada equação diferencial parcial foi reduzida a um sistema tridiagonal de N equações algébricas cujos coeficientes a_j , b_j e c_j , do lado esquerdo, e d_j , do lado direito, foram descritos na seção anterior.

A solução destes sistemas de equações algébricas foi determinada através do algoritmo de Thomas. Isto é, o método de eliminação de Gauss foi utilizado para triangularizar a matriz de coeficientes e os valores do vetor W para o nível de tempo $t=t^{n+1}$, nas posições j ($j=1, 2, \dots, n\acute{o}$)

foram determinados pelo método de substituição retrógrada²⁴. Desde que todas as EDPs resultaram em uma forma discretizada comum, foi possível utilizar uma única rotina para determinar a solução de qualquer uma das referidas equações, minimizando tempo e memória de máquina.

O esquema completo de solução é sumarizado na Figura 4.1. O procedimento de cálculo é iniciado com as equações de difusão, são determinadas as respostas adimensionais de pressão, de condutividade elétrica local, de diferença de potencial elétrico e as taxas de reação nos eletrodos. Em seguida, são solucionadas as equações de difusão-convecção-retardação de cada espécie i ($i=1, 2, \dots, nc$), reação de formação de água e finalmente, de difusão-convecção-dissipação de calor. Como resultados complementares são calculadas a vazão de fluido produzida acumulada (cm^3) e a corrente total (mA). Todos os valores são impressos e o passo de tempo é incrementado para que a solução do grupo de equações seja determinada novamente até que o tempo de simulação especificado seja completado.

A fim de verificar a validade do procedimento numérico, resultados obtidos para casos simplificados foram comparados com suas soluções analíticas. Os resultados comparativos são apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3 e as respectivas soluções analíticas são sumarizadas no Apêndice A. No caso da equação de difusão, as soluções analítica e numérica apresentam boa concordância (Figura 4.2), enquanto que no caso da equação do tipo difusão-convecção, dispersão numérica pode promover um afastamento entre as respostas (Figura 4.3). Esta diferença entre as soluções, numérica e analítica, das equações do tipo difusão-convecção pode ser minimizada reduzindo-se os intervalos de discretização (Δt e Δx).

4.5 CRITÉRIOS PARA DISCRETIZAÇÃO

Os erros introduzidos nas equações diferenciais parciais, reduzidas à forma discreta, podem ser estimados através do procedimento descrito a seguir. Toda a análise descrita abaixo foi desenvolvida para equações na forma adimensional e teve como ponto de partida a metodologia apresentada por Pinto⁶¹ (1991).

²⁴ Note-se que W pode ser qualquer uma das variáveis de estado incógnitas $[p_D, T_D, E_D$ ou c_{iD} ($i=1,2,\dots,nc$)].

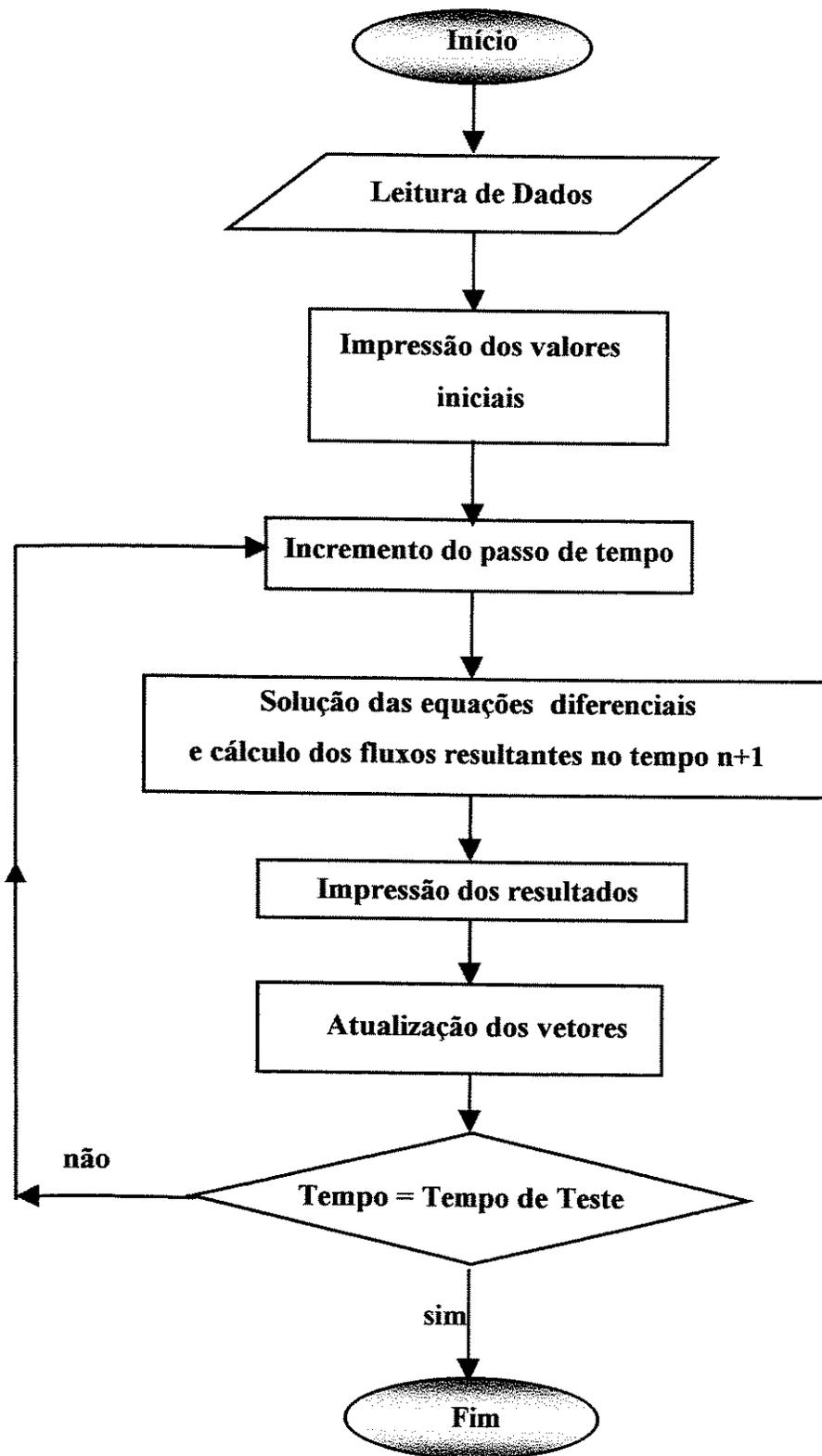


Figura 4.1- Fluxograma do Esquema de Solução Numérica

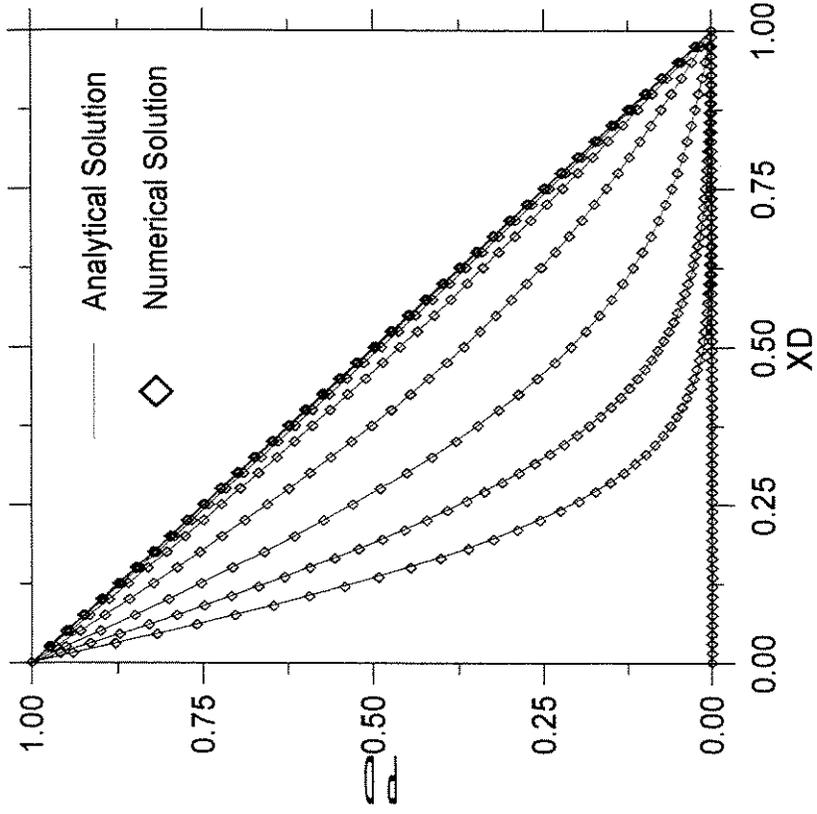


Figura 4.2 – Solução da Equação de Difusão²⁵

²⁵ $\Delta t_D^{num} = 0.001$ e $\Delta x_D^{num} = 0.001$

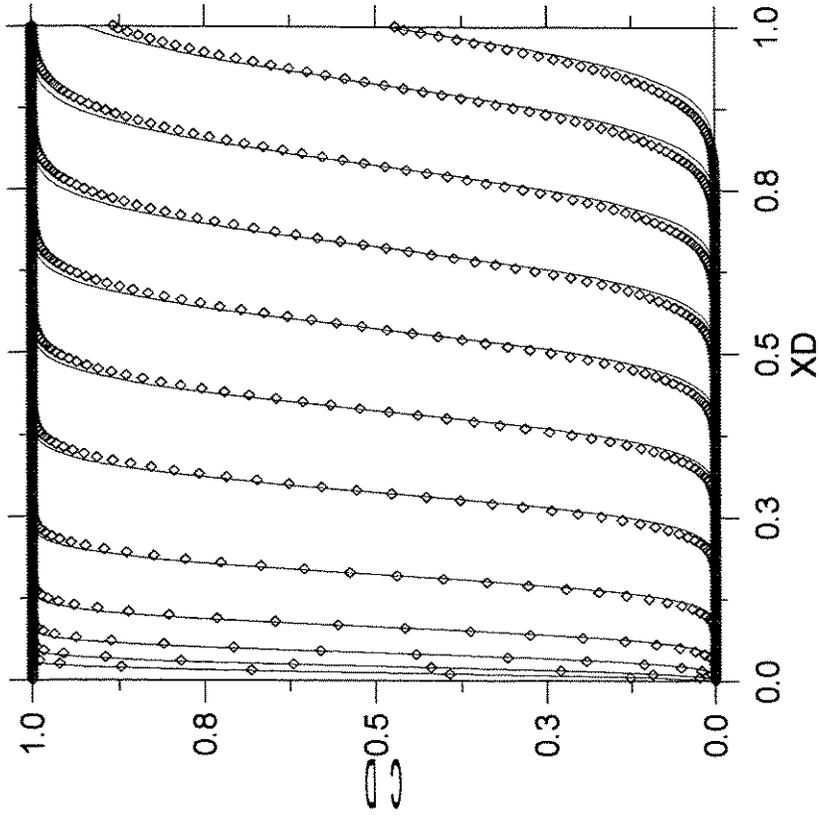


Figura 4.3 – Solução da Equação de Difusão-Convecção²⁶

²⁶ $\Delta t_D^{num} = 0.00005$, $\Delta x_D^{num} = 0.001$ e $Pe = 500$

4.5.1 Equações do tipo “Difusão”

Desde que as Equações [3.3.5] e [3.3.24] contêm apenas termos de acumulação (primeira ordem no tempo) e de difusão (segunda ordem no espaço),

$$\frac{\partial W}{\partial t} = A \frac{\partial^2 W}{\partial x^2}, \quad [4.5.32]$$

e aplicando-se os operadores definidos em [4.3.1] e [4.3.3], tem-se que:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \underbrace{\frac{\Delta t}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial t^2}}_{(*)} = A \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \underbrace{\frac{\Delta x^2}{12} \frac{\partial^4 W}{\partial x^4}}_{(**)}, \quad [4.5.33]$$

Portanto, estamos de fato resolvendo outra equação. O erro introduzido na parcela associada à variação do parâmetro de estado no espaço^(**) é pequeno, enquanto que aquele associado ao termo de acumulação^(*) pode interferir na solução do problema. Desta forma, quanto menor o passo de tempo utilizado, mais exata será a solução numérica da equação. De fato, o termo de erro introduzido, de segunda ordem no tempo, deve ser negligenciável em relação ao termo de segunda ordem no espaço.

4.5.2 Equações do tipo “Difusão-Convecção”

As Equações [3.3.17] e [3.3.39] contêm também termos convectivos:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = A \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - B \frac{\partial}{\partial x} (\bar{J}_{vD} W) \quad [4.5.34]$$

e aplicando-se os operadores em diferenças finitas resulta que

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\Delta t}{2} \left(\frac{\partial^2 W}{\partial t^2} \right) &= A \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + A \frac{\Delta x^2}{12} \left(\frac{\partial^4 W}{\partial x^4} \right) + \\ &- B \left[\frac{\partial}{\partial x} (\bar{J}_{vD} W) - \left(\frac{\Delta x}{2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\bar{J}_{vD} W) + \left(\frac{\Delta x^2}{6} \right) \frac{\partial^3}{\partial x^3} (\bar{J}_{vD} W) \right] \end{aligned} \quad [4.5.35]$$

ou

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \underbrace{\frac{\Delta t}{2} \left(\frac{\partial^2 W}{\partial t^2} \right)}_{(*)} = A \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - B \frac{\partial}{\partial x} (\bar{J}_{vD} W) + \underbrace{B \left(\frac{\Delta x}{2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\bar{J}_{vD} W)}_{(**)} + \underbrace{\left[B \left(\frac{\Delta x^2}{6} \right) \frac{\partial^3}{\partial x^3} (\bar{J}_{vD} W) - A \frac{\Delta x^2}{12} \left(\frac{\partial^4 W}{\partial x^4} \right) \right]}_{(***)} \quad [4.5.36]$$

Os erros de terceira e quarta ordem^(***) não alteram o resultado da solução, entretanto os erros de segunda ordem^{(*) e (**)} introduzem dispersão numérica. Supondo-se que as variações do parâmetro de estado, no espaço e no tempo, tenham a mesma ordem de grandeza²⁷, os erros de segunda ordem podem ser minimizados se:

$$\frac{\Delta t}{2} \cong B \frac{\Delta x}{2} \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta t}{\Delta x} \cong B \quad [4.5.37]$$

Sob as considerações apresentadas acima, a escolha de Δt_D e Δx_D , para resolver numericamente o sistema composto pelas Equações [3.3.5], [3.3.17], [3.3.24] e [3.3.39], foi conduzida pelos seguintes critérios:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta t_D}{\Delta x_D} &\cong \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{J_v^{ref} c_i^{ref}}{J_i^{ref}} \right) \\ \frac{\Delta t_D}{\Delta x_D} &\cong \left(\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right) \left(\frac{J_v^{ref} \Delta u^{ref}}{J_g^{ref}} \right) \\ \Delta t_D &\ll 2 \left(\frac{\alpha_z}{\alpha_f} \right) \\ \Delta t_D &\ll 2 \end{aligned} \quad [4.5.38]$$

4.6 CASOS SIMULADOS

Como forma de orientar o pré-dimensionamento do aparato experimental e da amostra de teste, foram simulados e analisados os resultados de alguns casos hipotéticos. Os casos foram escolhidos visando a análise da eficiência do tratamento eletrocinético em sistemas com valores

²⁷ Lembrando-se que todas as equações em estudo são resolvidas na forma adimensionalizada.

de permeabilidade hidráulica diferentes e sujeitos a níveis diferentes de gradiente externo de pressão (baixo a moderado) e de potencial elétrico. Desde que tem sido comprovado que o tratamento eletrocinético melhora os processos de limpeza em solos de permeabilidade baixa e que o método de bombeio e tratamento apresenta resultados satisfatórios nos casos de permeabilidade alta, foram escolhidos, para análise, casos de permeabilidade intermediária.

4.6.1 Dados de Entrada

Foram simulados três sistemas físicos hipotéticos, com valores de permeabilidade hidráulica respectivamente de 30 mD, 304 mD e 3040 mD. Cada sistema foi submetido a uma combinação de gradientes externos de pressão e de potencial elétrico. Os parâmetros físicos dos sistemas modelo são apresentados na Tabela 4.5 e as condições iniciais e de contorno são sumarizadas na Tabela 4.6. Na Tabela 4.7 são organizadas as combinações estudadas destacando-se os parâmetros em estudo.

4.6.2 Dados de Saída

Para cada caso foram determinados os perfis (distribuição no espaço) e os históricos (comportamento no tempo), para: pressão, potencial elétrico, pH, concentração de íons positivos (Na^+), concentração de íons negativos (Cl^-) e temperatura. Históricos de volume produzido acumulado e de corrente total e perfis de condutividade elétrica também foram determinados.

Para facilitar a análise da influência da permeabilidade hidráulica do sistema e/ou condições externas impostas, foram desenhadas respostas de três casos em cada grupo de gráficos e os resultados estão organizadas da Figura 4.4 até a Figura 4.33. Resultados determinados para os perfis de condutividade elétrica, durante o processo, são apresentados na Figura 4.34. Na Figura 4.35, são compilados os históricos de volume de água produzido acumulado e na Figura 4.36 são apresentados os históricos de corrente total. As Figuras citadas são apresentadas no final deste capítulo.

Todos as respostas apresentadas foram desenhadas com as cores e padrões apresentados na Tabela 4.3 (perfis) e na Tabela 4.4 (históricos).

Tabela 4.3 - Legenda para os gráficos de W^{28} versus x (Perfis)

Sistema A	Sistema B	Sistema C
 $t = 0$	 $t = 0$	 $t = 0$
 $t = 5 \text{ min}$	 $t = 5 \text{ min}$	 $t = 5 \text{ min}$
 $t = 10 \text{ min}$	 $t = 10 \text{ min}$	 $t = 10 \text{ min}$
 $t = 30 \text{ min}$	 $t = 30 \text{ min}$	 $t = 30 \text{ min}$
 $t = 1 \text{ h}$	 $t = 1 \text{ h}$	 $t = 1 \text{ h}$
 $t = 2 \text{ h}$	 $t = 2 \text{ h}$	 $t = 2 \text{ h}$
 $t = 3 \text{ h}$	 $t = 3 \text{ h}$	 $t = 3 \text{ h}$
 $t = 6 \text{ h}$	 $t = 6 \text{ h}$	 $t = 6 \text{ h}$
 $t = 12 \text{ h}$	 $t = 12 \text{ h}$	 $t = 12 \text{ h}$
 $t = 24 \text{ h}$	 $t = 24 \text{ h}$	 $t = 24 \text{ h}$

Tabela 4.4 - Legenda para os gráficos de W^{28} versus t (Históricos)

Sistema A	Sistema B	Sistema C
 $x = 0$	 $x = 0$	 $x = 0$
 $x = 5 \text{ cm}$	 $x = 5 \text{ cm}$	 $x = 5 \text{ cm}$
 $x = 10 \text{ cm}$	 $x = 10 \text{ cm}$	 $x = 10 \text{ cm}$
 $x = 20 \text{ cm}$	 $x = 20 \text{ cm}$	 $x = 20 \text{ cm}$
 $x = 25 \text{ cm}$	 $x = 25 \text{ cm}$	 $x = 25 \text{ cm}$
 $x = 30 \text{ cm}$	 $x = 30 \text{ cm}$	 $x = 30 \text{ cm}$

²⁸ W representa qualquer parâmetro de interesse

Tabela 4.5 - Parâmetros do Sistema Hipotético

Meio Poroso:					
Comprimento (L)		0.30 m			
Diâmetro (D_a)		0.0762 m			
Porosidade (ϕ)		0.25			
Tortuosidade (τ)		2.0			
Permeabilidade Hidráulica (k_f)		Ver abaixo (*)			
Permeabilidade Eletrosmótica (k_e)		5.E-9 m ² /(V.s)]			
Coeficiente de Peltier (π_P)		5.E-8 A/m			
Condutividade Térmica (λ)		3.0 W/(m.K)]			
Calor de Transferência (Q^*)		1.E-20 J/m ³			
Coeficiente de seletividade osmótica (ω)		0.0			
Coeficiente de Difusão Térmica (D^*)		1.E-12 m ² /(K.s)]			
Difusividade Hidráulica (α_f)		1.E-5 m ² /s			
Difusividade Elétrica (α_z)		1.E-3 m ² /s			
Difusividade Térmica (α_Q)		1.E-4 m ² /s			
Fluido:					
Viscosidade (μ_f)		1.E-3 Pa.s			
Número de componentes		4			
Entalpia de formação da solução (h_f)		-285830 J/mol			
Componentes:					
Espécie	Carga (z_i)	Coef. Dif. (D_{ii}) [m ² /s]	Mob. Iônica (u_i) [m ² /(V.s)]	Entalpia de Form. (h_i) [J/mol]	Massa Molar (M_i) [g/mol]
H	1.D0	9.31E-9	362.5E-9	0.d0	1.008
OH	-1.D0	5.26E-9	204.8E-9	-230015	17.007
Na	1.D0	1.33E-9	51.9E-9	-240340	22.990
Cl	-1.D0	2.03E-9	79.1E-9	-167080	35.453

(*) Sistema A: $k_f = 0,03E-12$ m² (30 mD); Sistema B: $k_f = 0,3$ E-12 m² (304 mD); Sistema C: $k_f = 3,0E-12$ m² (3040 mD).

Tabela 4.6 - Condições Iniciais e de Contorno para os Casos Hipotéticos

Força Especificada	Condições Iniciais	Condições de Contorno						
		x=0						x=L
		Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5	Caso 6	
	t=0							
Concentração de H	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4
Concentração de OH	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4
Concentração de Na	512.82	5.1282	5.1282	5.1282	5.1282	5.1282	5.1282	512.82
Concentração de Cl	512.82	5.1282	5.1282	5.1282	5.1282	5.1282	5.1282	512.82
Pressão	1.0E5	100303.9	100303.9	100303.9	101519.9	101519.9	101519.9	1.0E5
Potencial Elétrico	0.001 ^(**)	0.001 ^(**)	3.0	6.0	0.001 ^(**)	3.0	6.0	0.001 ^(**)
Temperatura	298	298	298	298	298	298	298	298

(*) Concentrações em [mol/m³], pressão em [Pa], potencial elétrico em [V] e temperatura em [K]

(**) Este valor está associado ao potencial reduzido, intrínseco à superfície de contato entre fases (neste caso, meio poroso e fluido)

Tabela 4.6 - Condições Iniciais e de Contorno para os Casos Hipotéticos (continuação)

Força Especificada	Condições Iniciais	Condições de Contorno			
		x=0			x=L
		Caso 7	Caso 9	Caso 9	
	t=0				
Concentração de H	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4
Concentração de OH	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4	1.004E-4
Concentração de Na	512.82	5.1282	5.1282	5.1282	512.82
Concentração de Cl	512.82	5.1282	5.1282	5.1282	512.82
Pressão	1.0E5	100303.9	100303.9	100303.9	1.0E5
Potencial Elétrico	0.001(**)	0.001(**)	3.0	6.0	0.001(**)
Temperatura	298	298	298	298	298

(*) Concentrações em [mol/m³], pressão em [Pa], potencial elétrico em [V] e temperatura em [K]

(**) Este valor está associado ao potencial reduzido, intrínscio à superfície de contato entre fases (neste caso, meio poroso e fluido)

Tabela 4.7- Combinação de Sistemas *versus* Condições Iniciais e de Contorno (Casos hipotéticos)

k		∇(-P)		∇(-E)	Δ(P)		Δ (E)	Casos
[mD]	[m ²]	[atm/m]	[Pa/m]	[V/cm]	[Pa]	[cm H ₂ O]	[V]	
30	0.03E-12	0.01	1013.25	0	303.9	3.1	0	1A
				0.1			3	2A
				0.2			6	3A
		0.05	5066.25	0	1519.9	15.5	0	4A
				0.1			3	5A
				0.2			6	6A
		0.1	10132.5	0	3039.8	31.0	0	7A
				0.1			3	8A
				0.2			6	9A
304	0.30E-12	0.01	1013.25	0	303.9	3.1	0	1B
				0.1			3	2B
				0.2			6	3B
		0.05	5066.25	0	1519.9	15.5	0	4B
				0.1			3	5B
				0.2			6	6B
		0.1	10132.5	0	3039.8	31.0	0	7B
				0.1			3	8B
				0.2			6	9B
3040	3.04E-12	0.01	1013.25	0	303.9	3.1	0	1C
				0.1			3	2C
				0.2			6	3C
		0.05	5066.25	0	1519.875	15.5	0	4C
				0.1			3	5C
				0.2			6	6C
		0.1	10132.5	0	3039.75	31.0	0	7C
				0.1			3	8C
				0.2			6	9C

Na tabela abaixo são apresentados os dados de discretização utilizados na determinação da solução numérica. A escolha do intervalo de tempo (Δt_D) e do número de células (N_{CEL}) foi orientada pelos critérios apresentados no item 4.5. Foram escolhidos o menor intervalo de tempo e o maior número de células possíveis, de maneira que a razão entre o passo de tempo e o tamanho da célula discreta ($\Delta t_D / \Delta x_D$) obedecesse ao critério estabelecido²⁹. Além disso, a escolha dos intervalos discretos foi limitada pela capacidade máxima de alocação de memória da máquina utilizada. Isto porque, em cada caso, o número total de operações é função do número de equações a serem resolvidas ($N_{EQUAÇÕES}$), do número de células (N_{CEL}) e do número de passos de tempo (N_{TEMPO}). O tempo de máquina aproximado, utilizado para completar as operações de cada caso hipotético, em um Pentium MMX 450Mhz, RAM: 128 Mbytes, HD: 8 Gbytes, para um tempo de previsão adimensional $t_D = 9.6$, é apresentado na última coluna da tabela.

Tabela 4.8- Casos hipotéticos simulados versus discretização utilizada

Casos	$\Delta t_D^{(a)}$	N_{CEL}	$(\Delta t_D / \Delta x_D)^{(b)}$	N_{TEMPO}	Fator	Tempo de máquina ^(d)
1A/ 2A/ 3A	5 E-6	200	1 E-3	1 920 000	0.9E-3	~ 2 h
4A/ 5A/ 6A	5.E-6	1000	5.E-3	1.920.000	4.6E-3	~ 16 h
7A/ 8A/ 9A	1.E-5	1000	1.E-2	960.000	0.9E-2	~ 8 h
1B/ 2B/ 3B	1.E-5	1000	1.E-2	960.000	0.9E-2	~ 8 h
4B/ 5B/ 6B	5.E-5	1000	5.E-2	192.000	4.6E-2	~ 1 h e 40 min.
7B/ 8B/ 9B	1.E-4	1000	1.E-1	96.000	0.9E-1	~ 50 min.
1C/ 2C/ 3C	1.E-4	1000	1.E-1	96.000	0.9E-1	~ 40 min.
4C/ 5C/ 6C	5.E-4	1000	5.E-1	19.200	4.6E-1	~ 7 min.
7C/ 8C/ 8C	1.E-3	1000	1.0	9.600	0.9	~ 3 min.

(a) $\Delta t_D \ll 2$ e $\Delta t_D \ll 2 \left(\frac{\alpha_z}{\alpha_f} \right) = 50$

(b) $\left(\frac{\Delta t_D}{\Delta x_D} \right) \cong Fator$, onde $Fator = \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right) \left(\frac{J_v^{ref} c_i^{ref}}{J_i^{ref}} \right)$ ou $\left(\frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right) \left(\frac{J_v^{ref} \Delta u^{ref}}{J_q^{ref}} \right)$

²⁹ $\Delta t_D / \Delta x_D$ da mesma ordem de grandeza do ator apresentado na sexta coluna da Tabela 4.8.

4.6.3 Análise dos Resultados

Os resultados determinados através do modelo numérico proposto para os casos hipotéticos apresentados são discutidos abaixo.

4.6.3.1 Influência do campo elétrico no transporte de fluido.

Os perfis e os históricos de pressão são pouco influenciados pela aplicação simultânea de gradientes elétricos (Figura 4.4 a Figura 4.21). Redução nos valores nominais de pressão pode ser observada somente nas respostas de tempo curto do período transiente para sistemas com permeabilidade baixa. O fenômeno é diretamente proporcional à intensidade do campo (Figura 4.4 e Figura 4.5) e menos pronunciado em sistemas de permeabilidade maior e/ou sujeitos a diferenciais de pressão mais elevados (Figura 4.6 a Figura 4.21).

A associação do gradiente elétrico ao hidráulico promoveu, após 24 horas de tratamento, um aumento inferior a 10% no volume produzido acumulado de água (VPA). Este aumento foi proporcional à intensidade do campo e sua contribuição relativa foi maior quanto menor a permeabilidade do sistema (Figura 4.35).

O comportamento descrito já era esperado e reflete principalmente a pequena influência dos fenômenos acoplados no transporte de fluido através do meio poroso nas condições testadas.

Os resultados determinados estão em concordância com aqueles apresentados na literatura, uma vez que tem sido reportado que o transporte eletrosmótico de fluido torna-se importante somente em casos de permeabilidade muito baixa (da ordem de 0,1 mD ou menor).

4.6.3.2 Influência do campo elétrico no transporte de íons.

O transporte de uma solução salina através de um meio poroso pode ser bastante alterado quando um campo elétrico externo é aplicado ao sistema. Os resultados dos casos hipotéticos estudados mostraram as seguintes tendências:

O transporte convectivo das espécies iônicas deve-se principalmente ao transporte de massa da fase fluida e à eletromigração.

O fenômeno de migração iônica influencia de modo significativo o transporte de sal no sistema, promovendo uma espécie de separação iônica. Os cátions são acelerados convectivamente em direção ao cátodo, enquanto que os ânions são retardados.

Nos perfis de concentração de Na^+ , pode ser observado um aumento de velocidade convectiva e este aumento deve-se a dois fatores principais, a saber: o fenômeno de eletrosmose que aumenta a velocidade da fase fluida que transporta o sal e a migração iônica que faz com que os cátions sejam acelerados, movendo-se mais rapidamente dentro da fase fluida. O primeiro efeito é representado pela redução de inclinação da curva de concentração para um mesmo tempo decorrido, enquanto que o segundo está relacionado ao deslocamento horizontal de cada curva de tempo nos referidos gráficos.

Os históricos de concentração permitem observar que, em uma dada posição, a redução de íons positivos é antecipada com a aplicação do campo elétrico, enquanto que a redução de íons negativos é atrasada. Isto acontece porque, no caso dos cátions, as parcelas convectivas associadas aos gradientes elétrico e hidráulico se somam, enquanto que no caso dos ânions, elas têm sinais opostos e os íons negativos são transportados na direção do gradiente resultante (ver por exemplo Figura 4.13).

Pode ser observado também que, estes efeitos foram diretamente proporcionais a intensidade do campo elétrico externamente aplicado e sua influência foi maior quanto menor a permeabilidade do meio.

Além disso, um sistema de permeabilidade mais baixa, sujeito a um gradiente externo de pressão mais elevado, associado ou não a um gradiente de potencial elétrico, apresenta comportamento semelhante àquele mais permeável sujeito a um gradiente de pressão menor (ver por exemplo Figura 4.8 e Figura 4.10).

Os resultados determinados, supondo-se um sistema com permeabilidade de 3040 mD e sujeitos a uma carga hidráulica da ordem de 1:1 (31 cm H_2O em 30 cm de amostra), indicaram que o tratamento elétrico aplicado praticamente não alterou o processo de remoção do sal no meio poroso. Neste caso os efeitos do tratamento elétrico se restringiram à alteração de pH e de temperatura, proporcionais à potência aplicada (Figura 4.20 e Figura 4.21). Esta situação é

favorável para remoção de contaminantes susceptíveis à mobilização (solubilização/desorção) sob condições de pH diferentes daquelas inicialmente existentes.

4.6.3.3 Influência do campo elétrico no pH do meio

Segundo os resultados reportados na literatura, pode ser observada alteração do pH do meio poroso durante o tratamento eletrocinético. Esta alteração tem sido atribuída a reações de eletrólise de água nos eletrodos, que resulta na redução de pH no ânodo e no aumento de pH no cátodo. Sabe-se também que o pH entre os eletrodos varia e que esta variação depende das condições de escoamento e da corrente passando através do sistema. Os resultados determinados para os casos simulados foram concordantes com estas previsões e indicaram o seguinte comportamento:

Embora as taxas de geração de H^+ no ânodo e de OH^- no cátodo sejam equivalentes e proporcionais à corrente que atravessa o sistema, a variação de pH ao longo do sistema está relacionada às condições de escoamento e à intensidade do campo elétrico aplicado.

Uma vez que, nas condições testadas, o transporte convectivo dominante é do ânodo para o cátodo, predomina a tendência de redução do pH ao longo do corpo da amostra. Quatro regiões podem ser identificadas ao longo do meio, a saber: (1) uma região ácida, (2) uma região alcalina, (3) uma região de pH neutro e (4) uma região de pH igual ao inicial.

As regiões ácida e alcalina correspondem àquelas atingidas, por difusão ou por difusão-convecção, pelas frentes geradas respectivamente no anodo e no catodo. A região de neutralização é aquela na qual as frentes se encontram e corresponde ao ponto de redução instantânea de pH (ver perfis) e a região de pH inicial é aquela que ainda não foi atingida por nenhuma destas frentes.

O transporte dos íons H^+ e OH^- em direção às regiões de menor concentração depende dos mesmos mecanismos que regem o transporte de sal. Ambas as frentes são transportadas para as direções opostas àquelas onde foram geradas devido aos gradientes de concentração (difusão) e à migração iônica (convecção), enquanto que o transporte convectivo do fluido (convecção direta e

acoplada devida especialmente à eletrosmose) favorecerá o avanço da frente ácida em direção ao cátodo e retardará o avanço da frente alcalina em direção ao ânodo.

Para um mesmo tempo de tratamento e mesmo gradiente de pressão aplicado, aumentando-se a intensidade do campo elétrico a velocidade de deslocamento das frentes aumenta (ver perfis).

Aumentando-se o gradiente de pressão aplicado, é possível antecipar a chegada da frente ácida e a redução de pH em uma dada posição (ver históricos).

Em sistemas mais permeáveis, sujeitos a gradientes de pressão mais elevados, o meio é rapidamente acidificado (Figura 4.20)

Vale observar que estes resultados indicam que a inversão na direção do gradiente de pressão pode favorecer a alcalinização do meio poroso.

Desde que a frente ácida se desloca mais rápido, aumentando-se a intensidade do campo elétrico aplicado é possível antecipar a redução de pH em uma dada posição (ver históricos). Até mesmo o pH da extremidade da amostra, conectada ao poço catódico, pode ser reduzido (por exemplo, ver casos: 3A na Figura 4.5, 5C e 6C na Figura 4.19 e 8C e 9C na Figura 4.21). Isto acontece quando a região de neutralização, ou seja, encontro das frentes ácida e alcalina, é deslocada para esta posição.

O encontro das frentes ácida e básica dentro do sistema afeta o histórico de pH dos poços vizinhos, possibilitando a delimitação da região de neutralização, mesmo quando os perfis de pH não são acessíveis (ver casos 5B e 6B na Figura 4.13)

Outra importante propriedade, resultante da alteração de pH no meio devida ao tratamento eletrocínético, é que o transporte iônico de H^+ e OH^- favorecem a recuperação da condutividade elétrica no sistema, a qual é reduzida instantaneamente quando a solução de tratamento (diluída) é injetada no meio contaminado com solução concentrada. Este fato contribui para o sucesso do tratamento eletrocínético, o qual, de outra forma, poderia resultar apenas em um aumento de temperatura do sistema, proporcional à potência aplicada (Figura 4.34).

4.6.3.4 Influência do campo elétrico na variação de energia interna do sistema

Como expresso pela equação de conservação de energia, a energia interna do sistema em estudo poderia ser alterada devido aos seguintes mecanismos: (1) condução de calor, (2) convecção de calor, (3) trabalho químico, (4) trabalho de escoamento e (5) trabalho de dissipação elétrica.

O trabalho químico foi negligenciado na determinação da solução numérica do modelo apresentado.

Como era esperado, o trabalho de escoamento apresenta alterações negligenciáveis de energia e isso se deve ao fato de que a velocidade de escoamento é baixa em todos os casos.

Como reportado na literatura, fenômenos acoplados de transferência de calor têm magnitude bastante reduzida em sistemas totalmente saturados e têm sido negligenciados por praticamente todos os pesquisadores envolvidos com o estudo de fenômenos acoplados, cujas condições de teste e/ou modelo se assemelham aos apresentados neste trabalho.

Nenhum gradiente externo de temperatura foi imposto ao sistema em estudo e os fenômenos de condução e de convecção de calor, nas situações hipotéticas analisadas, referem-se apenas ao transporte de energia local.

O trabalho de dissipação elétrica representa o fenômeno mais significativo de alteração de energia interna decorrente da aplicação da técnica em estudo. Uma vez que o sistema em análise é considerado unidimensional, ou seja, termicamente isolado ao longo de seu comprimento, a aplicação de um gradiente de potencial elétrico resultou em um aumento de temperatura, na região central do comprimento do sistema, proporcional ao trabalho de dissipação elétrica realizado.

Nos sistemas menos permeáveis, com menor influência do transporte convectivo e das variações locais de condutividade elétrica, condições permanentes de distribuição de temperatura foram rapidamente estabelecidas.

Nos sistemas mais permeáveis, nos quais o estado permanente de distribuição de carga levou mais tempo para estabilizar, foram observadas variações nos perfis e nos históricos de temperatura.

4.6.3.5 Análise do transporte de carga elétrica

Nos casos testados com meios mais permeáveis, nos quais o tratamento eletrocinético apresentou menor contribuição em relação ao deslocamento convectivo promovido apenas com imposição de gradiente de pressão, o perfil de potencial elétrico ao longo do meio hipotético levou mais tempo para estabilizar e apresentar condições permanentes de escoamento de carga (Figura 4.16, Figura 4.18 e Figura 4.20).

O mesmo comportamento pode ser evidenciado nos perfis de temperatura. Nestes casos, a redução da condutividade elétrica do meio, devida ao processo de remoção de sal, não foi compensada pelo aumento de condutividade resultante da alteração do pH (Figura 4.34).

4.6.3.6 Análise dos resultados versus números de referência

O comportamento do sistema pode ser previsto através dos números de transporte introduzidos na formulação adimensional das equações de balanço do modelo apresentado. Os valores de referência calculados para as condições de regime permanente possibilitam uma estimativa prévia da importância de cada um dos fenômenos acoplados nas condições de teste.

No caso dos mecanismos difusivos, cada um dos números de transporte corresponde ao produto entre a razão de mobilidades e/ou condutividades do sistema e a razão entre as forças termodinâmicas atuando no mesmo. Quando mecanismos convectivos, reativos e/ou dissipativos estão atuando, como no caso do transporte de massa de cada componente i e de energia, os números de transporte são definidos pela razão entre o escoamento promovido por estes mecanismos e aquele associado ao efeito puramente difusivo.

Os números de transporte determinados em cada um dos casos hipotéticos analisados são apresentados nas Tabelas 4.9 a 4.15.

Os dois números apresentados na Tabela 4.9 estão associados, respectivamente, às contribuições eletrosmótica e termo-osmótica para o transporte de massa da fase fluida. O fenômeno de osmose normal foi negligenciado previamente nos casos simulados, já que foi assumido coeficiente de reflexão nulo para o sistema em estudo.

A importância de cada um dos mecanismos atuando no transporte de componentes iônicos (Na^+ , Cl^- , H^+ e OH^-), através do meio poroso, pode ser analisada pelos números de transporte apresentados, respectivamente, nas Tabelas 4.10 a 4.13. Os números referem-se respectivamente aos mecanismos de convecção, reação, eletrosmose, eletromigração, termoosmose e efeito Dufour.

Os números apresentados na Tabela 4.14 estão associados ao transporte de carga elétrica devido aos movimentos da fase fluida (potencial de escoamento) e das espécies químicas (potenciais de difusão) e aos efeitos termo-elétricos.

Os três primeiros números da Tabela 4.15 referem-se, respectivamente, aos mecanismos de convecção de calor, trabalho de escoamento e trabalho de dissipação elétrica. A influência dos fenômenos acoplados na velocidade de escoamento da fase fluida é apresentada explicitamente nas colunas 5 a 8 da tabela. Estes fenômenos (termoosmose e de transferência isotérmica de calor, eletrosmose, termoeletricidade, osmose normal e efeito Dufour) expressam a alteração do transporte convectivo de energia através do sistema.

Tabela 4.9- – Números de referência relacionados ao transporte de fluido

Caso	$\left(\frac{k_e \Delta E^{ref}}{k_f / \mu_f \Delta p^{ref}} \right)$	$\left(\frac{Q^* \Delta T^{ref}}{T \Delta p^{ref}} \right)$
1A	-.5484E-03	.3291E-22
2A	.1646E+01	.3291E-22
3A	.3291E+01	.3291E-22
4A	-.1097E-03	.6579E-23
5A	.3291E+00	.6579E-23
6A	.6580E+00	.6579E-23
7A	-.5483E-04	.3290E-23
8A	.1645E+00	.3290E-23
9A	.3290E+00	.3290E-23
1B	-.5484E-04	.3291E-22
2B	.1646E+00	.3291E-22
3B	.3291E+00	.3291E-22
4B	-.1097E-04	.6579E-23
5B	.3291E-01	.6579E-23
6B	.6580E-01	.6579E-23
7B	-.5483E-05	.3290E-23
8B	.1645E-01	.3290E-23
9B	.3290E-01	.3290E-23
1C	-.5484E-05	.3291E-22
2C	.1646E-01	.3291E-22
3C	.3291E-01	.3291E-22
4C	-.1097E-05	.6579E-23
5C	.3291E-02	.6579E-23
6C	.6580E-02	.6579E-23
7C	-.5483E-06	.3290E-23
8C	.1645E-02	.3290E-23
9C	.3290E-02	.3290E-23

Tabela 4.10- Números de referência relacionados ao transporte de íons Na

Caso	$\frac{\bar{J}_v^{ref} \Delta c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}}$	$\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}}$	$\frac{k_e \Delta E^{ref}}{k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$	$\frac{z_i u_i^* \Delta E^{ref}}{ z_i k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$	$\frac{Q^* \Delta T^{ref}}{T \Delta p^{ref}}$	$\frac{D' \Delta T^{ref}}{k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$
1A	13,71	0	-0,00055	-0,00285	3,29E-23	0,03269
2A	13,71	0	1,646	8,542	3,29E-23	0,03269
3A	13,71	0	3,291	17,08	3,29E-23	0,03269
4A	68,57	0	-0,00011	-0,00057	6,58E-24	0,006536
5A	68,57	0	0,3291	1,708	6,58E-24	0,006536
6A	68,57	0	0,658	3,415	6,58E-24	0,006536
7A	137,1	0	-5,5E-05	-0,00028	3,29E-24	0,003268
8A	137,1	0	0,1645	0,854	3,29E-24	0,003268
9A	137,1	0	0,329	1,708	3,29E-24	0,003268
1B	137,1	0	-5,5E-05	-0,00028	3,29E-23	0,003269
2B	137,1	0	0,1646	0,8542	3,29E-23	0,003269
3B	137,1	0	0,3291	1,708	3,29E-23	0,003269
4B	685,7	0	-1,1E-05	-5,7E-05	6,58E-24	0,000654
5B	685,7	0	0,03291	0,1708	6,58E-24	0,000654
6B	685,7	0	0,0658	0,3415	6,58E-24	0,000654
7B	1371	0	-5,5E-06	-2,8E-05	3,29E-24	0,000327
8B	1371	0	0,01645	0,0854	3,29E-24	0,000327
9B	1371	0	0,0329	0,1708	3,29E-24	0,000327
1C	1371	0	-5,5E-06	-2,8E-05	3,29E-23	0,000327
2C	1371	0	0,01646	0,08542	3,29E-23	0,000327
3C	1371	0	0,03291	0,1708	3,29E-23	0,000327
4C	6857	0	-1,1E-06	-5,7E-06	6,58E-24	6,54E-05
5C	6857	0	0,003291	0,01708	6,58E-24	6,54E-05
6C	6857	0	0,00658	0,03415	6,58E-24	6,54E-05
7C	13710	0	-5,5E-07	-2,8E-06	3,29E-24	3,27E-05
8C	13710	0	0,001645	0,00854	3,29E-24	3,27E-05
9C	13710	0	0,00329	0,01708	3,29E-24	3,27E-05

Tabela 4.11- Números de referência relacionados ao transporte de íons Cl

Caso	$\frac{\bar{J}_v^{ref} \Delta c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}}$	$\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}}$	$\frac{k_e \Delta E^{ref}}{k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$	$\frac{z_i u_i^* \Delta E^{ref}}{ z_i k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$	$\frac{Q^* \Delta T^{ref}}{T \Delta p^{ref}}$	$\frac{D' \Delta T^{ref}}{k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$
	1A	8,982	0	-0,00055	0,004338	3,29E-23
2A	8,982	0	1,646	-13,02	3,29E-23	0,03269
3A	8,982	0	3,291	-26,03	3,29E-23	0,03269
4A	44,92	0	-0,00011	0,000867	6,58E-24	0,006536
5A	44,92	0	0,3291	-2,603	6,58E-24	0,006536
6A	44,92	0	0,658	-5,205	6,58E-24	0,006536
7A	89,85	0	-5,5E-05	0,000434	3,29E-24	0,003268
8A	89,85	0	0,1645	-1,302	3,29E-24	0,003268
9A	89,85	0	0,329	-2,603	3,29E-24	0,003268
1B	89,82	0	-5,5E-05	0,000434	3,29E-23	0,003269
2B	89,82	0	0,1646	-1,302	3,29E-23	0,003269
3B	89,82	0	0,3291	-2,603	3,29E-23	0,003269
4B	449,2	0	-1,1E-05	8,67E-05	6,58E-24	0,000654
5B	449,2	0	0,03291	-0,2603	6,58E-24	0,000654
6B	449,2	0	0,0658	-0,5205	6,58E-24	0,000654
7B	898,5	0	-5,5E-06	4,34E-05	3,29E-24	0,000327
8B	898,5	0	0,01645	-0,1302	3,29E-24	0,000327
9B	898,5	0	0,0329	-0,2603	3,29E-24	0,000327
1C	898,2	0	-5,5E-06	4,34E-05	3,29E-23	0,000327
2C	898,2	0	0,01646	-0,1302	3,29E-23	0,000327
3C	898,2	0	0,03291	-0,2603	3,29E-23	0,000327
4C	4492	0	-1,1E-06	8,67E-06	6,58E-24	6,54E-05
5C	4492	0	0,003291	-0,02603	6,58E-24	6,54E-05
6C	4492	0	0,00658	-0,05205	6,58E-24	6,54E-05
7C	8985	0	-5,5E-07	4,34E-06	3,29E-24	3,27E-05
8C	8985	0	0,001645	-0,01302	3,29E-24	3,27E-05
9C	8985	0	0,00329	-0,02603	3,29E-24	3,27E-05

Tabela 4.12- Números de referência relacionados ao transporte de íons H

Caso	$\frac{\bar{J}_v^{ref} \Delta c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}}$	$\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}}$	$\frac{k_e \Delta E^{ref}}{k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$	$\frac{z_i u_i^* \Delta E^{ref}}{ z_i k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$	$\frac{Q^* \Delta T^{ref}}{T \Delta p^{ref}}$	$\frac{D' \Delta T^{ref}}{k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$
	1A	1,959	0	-0,00055	-0,01988	3,29E-23
2A	1,959	2,15E+12	1,646	59,66	3,29E-23	0,03269
3A	1,959	4,3E+12	3,291	119,3	3,29E-23	0,03269
4A	9,795	0	-0,00011	-0,00398	6,58E-24	0,006536
5A	9,795	2,15E+12	0,3291	11,93	6,58E-24	0,006536
6A	9,795	4,3E+12	0,658	23,85	6,58E-24	0,006536
7A	19,59	0	-5,5E-05	-0,00199	3,29E-24	0,003268
8A	19,59	2,15E+12	0,1645	5,965	3,29E-24	0,003268
9A	19,59	4,3E+12	0,329	11,93	3,29E-24	0,003268
1B	19,59	0	-5,5E-05	-0,00199	3,29E-23	0,003269
2B	19,59	2,15E+12	0,1646	5,966	3,29E-23	0,003269
3B	19,59	4,3E+12	0,3291	11,93	3,29E-23	0,003269
4B	97,95	0	-1,1E-05	-0,0004	6,58E-24	0,000654
5B	97,95	2,15E+12	0,03291	1,193	6,58E-24	0,000654
6B	97,95	4,3E+12	0,0658	2,385	6,58E-24	0,000654
7B	195,9	0	-5,5E-06	-0,0002	3,29E-24	0,000327
8B	195,9	2,15E+12	0,01645	0,5965	3,29E-24	0,000327
9B	195,9	4,3E+12	0,0329	1,193	3,29E-24	0,000327
1C	195,9	0	-5,5E-06	-0,0002	3,29E-23	0,000327
2C	195,9	2,15E+12	0,01646	0,5966	3,29E-23	0,000327
3C	195,9	4,3E+12	0,03291	1,193	3,29E-23	0,000327
4C	979,5	0	-1,1E-06	-4E-05	6,58E-24	6,54E-05
5C	979,5	2,15E+12	0,003291	0,1193	6,58E-24	6,54E-05
6C	979,5	4,3E+12	0,00658	0,2385	6,58E-24	6,54E-05
7C	1959	0	-5,5E-07	-2E-05	3,29E-24	3,27E-05
8C	1959	2,15E+12	0,001645	0,05965	3,29E-24	3,27E-05
9C	1959	4,3E+12	0,00329	0,1193	3,29E-24	3,27E-05

Tabela 4.13- Números de referência relacionados ao transporte de íons OH

Caso	$\frac{\bar{J}_v^{ref} \Delta c_i^{ref}}{\bar{J}_i^{ref}}$	$\frac{R_i^{ref} L}{\bar{J}_i^{ref}}$	$\frac{k_e \Delta E^{ref}}{k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$	$\frac{z_i u_i^* \Delta E^{ref}}{ z_i k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$	$\frac{Q^* \Delta T^{ref}}{T \Delta p^{ref}}$	$\frac{D' \Delta T^{ref}}{k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$
1A	3,467	0	-0,00055	0,01123	3,29E-23	0,03269
2A	3,467	3,8E+12	1,646	-33,71	3,29E-23	0,03269
3A	3,467	7,6E+12	3,291	-67,4	3,29E-23	0,03269
4A	17,34	0	-0,00011	0,002246	6,58E-24	0,006536
5A	17,34	3,8E+12	0,3291	-6,74	6,58E-24	0,006536
6A	17,34	7,6E+12	0,658	-13,48	6,58E-24	0,006536
7A	34,67	0	-5,5E-05	0,001123	3,29E-24	0,003268
8A	34,67	3,8E+12	0,1645	-3,37	3,29E-24	0,003268
9A	34,67	7,6E+12	0,329	-6,738	3,29E-24	0,003268
1B	34,67	0	-5,5E-05	0,001123	3,29E-23	0,003269
2B	34,67	3,8E+12	0,1646	-3,371	3,29E-23	0,003269
3B	34,67	7,6E+12	0,3291	-6,74	3,29E-23	0,003269
4B	173,4	0	-1,1E-05	0,000225	6,58E-24	0,000654
5B	173,4	3,8E+12	0,03291	-0,674	6,58E-24	0,000654
6B	173,4	7,6E+12	0,0658	-1,348	6,58E-24	0,000654
7B	346,7	0	-5,5E-06	0,000112	3,29E-24	0,000327
8B	346,7	3,8E+12	0,01645	-0,337	3,29E-24	0,000327
9B	346,7	7,6E+12	0,0329	-0,6738	3,29E-24	0,000327
1C	346,7	0	-5,5E-06	0,000112	3,29E-23	0,000327
2C	346,7	3,8E+12	0,01646	-0,3371	3,29E-23	0,000327
3C	346,7	7,6E+12	0,03291	-0,674	3,29E-23	0,000327
4C	1734	0	-1,1E-06	2,25E-05	6,58E-24	6,54E-05
5C	1734	3,8E+12	0,003291	-0,0674	6,58E-24	6,54E-05
6C	1734	7,6E+12	0,00658	-0,1348	6,58E-24	6,54E-05
7C	3467	0	-5,5E-07	1,12E-05	3,29E-24	3,27E-05
8C	3467	3,8E+12	0,001645	-0,0337	3,29E-24	3,27E-05
9C	3467	7,6E+12	0,00329	-0,06738	3,29E-24	3,27E-05

Tabela 4.14- Números de referência relacionados ao transporte de Carga

Caso	$\left(\frac{k_e \mathcal{A}^{ref}}{\kappa \mathcal{A}^{ref}} \right)$	$\left(\frac{S_{z_i} D_{ii}^* c_i^{ref}}{\kappa \mathcal{A}^{ref}} \right)_H$	$\left(\frac{S_{z_i} D_{ii}^* c_i^{ref}}{\kappa \mathcal{A}^{ref}} \right)_{OH}$	$\left(\frac{S_{z_i} D_{ii}^* c_i^{ref}}{\kappa \mathcal{A}^{ref}} \right)_{Na}$	$\left(\frac{S_{z_i} D_{ii}^* c_i^{ref}}{\kappa \mathcal{A}^{ref}} \right)_{Cl}$	$\left(\frac{\pi_p \Delta T^{ref}}{T \kappa \mathcal{A}^{ref}} \right)$
1A	-.4689E-03	-.1397E-08	.7892E-09	-.1015E+02	.1550E+02	-.1543E-04
2A	.1562E-06	.4655E-12	-.2630E-12	.3383E-02	-.5164E-02	.5141E-08
3A	.7813E-07	.2328E-12	-.1315E-12	.1692E-02	-.2582E-02	.2571E-08
4A	-.2345E-02	-.1397E-08	.7892E-09	-.1015E+02	.1550E+02	-.1543E-04
5A	.7814E-06	.4655E-12	-.2630E-12	.3383E-02	-.5164E-02	.5141E-08
6A	.3907E-06	.2328E-12	-.1315E-12	.1692E-02	-.2582E-02	.2571E-08
7A	-.4690E-02	-.1397E-08	.7892E-09	-.1015E+02	.1550E+02	-.1543E-04
8A	.1563E-05	.4655E-12	-.2630E-12	.3383E-02	-.5164E-02	.5141E-08
9A	.7815E-06	.2328E-12	-.1315E-12	.1692E-02	-.2582E-02	.2571E-08
1B	-.4689E-03	-.1397E-08	.7892E-09	-.1015E+02	.1550E+02	-.1543E-04
2B	.1562E-06	.4655E-12	-.2630E-12	.3383E-02	-.5164E-02	.5141E-08
3B	.7813E-07	.2328E-12	-.1315E-12	.1692E-02	-.2582E-02	.2571E-08
4B	-.2345E-02	-.1397E-08	.7892E-09	-.1015E+02	.1550E+02	-.1543E-04
5B	.7814E-06	.4655E-12	-.2630E-12	.3383E-02	-.5164E-02	.5141E-08
6B	.3907E-06	.2328E-12	-.1315E-12	.1692E-02	-.2582E-02	.2571E-08
7B	-.4690E-02	-.1397E-08	.7892E-09	-.1015E+02	.1550E+02	-.1543E-04
8B	.1563E-05	.4655E-12	-.2630E-12	.3383E-02	-.5164E-02	.5141E-08
9B	.7815E-06	.2328E-12	-.1315E-12	.1692E-02	-.2582E-02	.2571E-08

Tabela 4.14- Números de referência relacionados ao transporte de Carga (cont.)

Caso	$\left(\frac{k_e \Delta p^{ref}}{\kappa \Delta E^{ref}}\right)_H$	$\left(\frac{\mathfrak{Z}_1 D_{II}^* c_l^{ref}}{\kappa \Delta E^{ref}}\right)_H$	$\left(\frac{\mathfrak{Z}_1 D_{II}^* c_l^{ref}}{\kappa \Delta E^{ref}}\right)_{OH}$	$\left(\frac{\mathfrak{Z}_1 D_{II}^* c_l^{ref}}{\kappa \Delta E^{ref}}\right)_{Na}$	$\left(\frac{\mathfrak{Z}_1 D_{II}^* c_l^{ref}}{\kappa \Delta E^{ref}}\right)_{Cl}$	$\left(\frac{\pi_p \Delta T^{ref}}{TK \Delta E^{ref}}\right)$
1C	-4689E-03	-1397E-08	.7892E-09	-1015E+02	.1550E+02	-.1543E-04
2C	.1562E-06	.4655E-12	-2630E-12	.3383E-02	-.5164E-02	.5141E-08
3C	.7813E-07	.2328E-12	-.1315E-12	.1692E-02	-.2582E-02	.2571E-08
4C	-.2345E-02	-.1397E-08	.7892E-09	-1015E+02	.1550E+02	-.1543E-04
5C	.7814E-06	.4655E-12	-2630E-12	.3383E-02	-.5164E-02	.5141E-08
6C	.3907E-06	.2328E-12	-.1315E-12	.1692E-02	-.2582E-02	.2571E-08
7C	-.4690E-02	-.1397E-08	.7892E-09	-1015E+02	.1550E+02	-.1543E-04
8C	.1563E-05	.4655E-12	-2630E-12	.3383E-02	-.5164E-02	.5141E-08
9C	.7815E-06	.2328E-12	-.1315E-12	.1692E-02	-.2582E-02	.2571E-08

Tabela 4.15- Números de referência relacionados ao transporte de Energia Interna (Calor)

Caso	$\frac{\rho \bar{J}_v^{ref} \Delta u^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}}$	$\frac{\bar{J}_v^{ref} \mathcal{P}^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}}$	$\frac{\bar{I}^{ref} \mathcal{E}^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}}$	$\left(1 + \frac{Q^*}{\rho u}\right)$	$\frac{k_e \mathcal{E}^{ref}}{k_f / \mu_f \mathcal{P}^{ref}}$	$\frac{\pi_r / (\rho u) \Delta E^{ref}}{k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$	$\left(\omega + \frac{(DT)(\rho u)}{k_f / \mu_f}\right)$
1A	9,12E-05	3,1E-09	3,63E-09	1	-0,00055	-6,1E-10	1,11E-06
2A	9,12E-05	3,1E-09	0,03265	1	1,646	1,84E-06	1,11E-06
3A	9,12E-05	3,1E-09	0,1305	1	3,291	3,68E-06	1,11E-06
4A	0,000456	7,75E-08	3,63E-09	1	-0,00011	-1,2E-10	1,11E-06
5A	0,000456	7,75E-08	0,03265	1	0,3291	3,68E-07	1,11E-06
6A	0,000456	7,75E-08	0,1305	1	0,658	7,36E-07	1,11E-06
7A	0,000912	3,1E-07	3,63E-09	1	-5,5E-05	-6,1E-11	1,11E-06
8A	0,000912	3,1E-07	0,03265	1	0,1645	1,84E-07	1,11E-06
9A	0,000912	3,1E-07	0,1305	1	0,329	3,68E-07	1,11E-06
1B	0,000912	3,1E-08	3,63E-09	1	-5,5E-05	-6,1E-11	1,11E-07
2B	0,000912	3,1E-08	0,03265	1	0,1646	1,84E-07	1,11E-07
3B	0,000912	3,1E-08	0,1305	1	0,3291	3,68E-07	1,11E-07
4B	0,00456	7,75E-07	3,63E-09	1	-1,1E-05	-1,2E-11	1,11E-07
5B	0,00456	7,75E-07	0,03265	1	0,03291	3,68E-08	1,11E-07
6B	0,00456	7,75E-07	0,1305	1	0,0658	7,36E-08	1,11E-07
7B	0,009119	3,1E-06	3,63E-09	1	-5,5E-06	-6,1E-12	1,11E-07
8B	0,009119	3,1E-06	0,03265	1	0,01645	1,84E-08	1,11E-07
9B	0,009119	3,1E-06	0,1305	1	0,0329	3,68E-08	1,11E-07

Tabela 4.15- Números de referência relacionados ao transporte de Energia Interna (Calor) (cont.)

Caso	$\frac{\rho \bar{J}_v^{ref} \Delta u^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}}$	$\frac{\bar{J}_v^{ref} \Delta p^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}}$	$\frac{\bar{I}^{ref} \Delta E^{ref}}{\bar{J}_q^{ref}}$	$\left(1 + \frac{Q^*}{\rho u}\right)$	$\frac{k_e \Delta E^{ref}}{k_f / \mu_f \mathcal{P}^{ref}}$	$\frac{\pi_p / (\rho u) \Delta E^{ref}}{k_f / \mu_f \Delta p^{ref}}$	$\left(\omega + \frac{(DT)(\rho u)}{k_f / \mu_f}\right)$
1C	0,009117	3,1E-07	3,63E-09	1	-5,5E-06	-6,1E-12	1,11E-08
2C	0,009117	3,1E-07	0,03265	1	0,01646	1,84E-08	1,11E-08
3C	0,009117	3,1E-07	0,1305	1	0,03291	3,68E-08	1,11E-08
4C	0,0456	7,75E-06	3,63E-09	1	-1,1E-06	-1,2E-12	1,11E-08
5C	0,0456	7,75E-06	0,03265	1	0,003291	3,68E-09	1,11E-08
6C	0,0456	7,75E-06	0,1305	1	0,00658	7,36E-09	1,11E-08
7C	0,09119	3,1E-05	3,63E-09	1	-5,5E-07	-6,1E-13	1,11E-08
8C	0,09119	3,1E-05	0,03265	1	0,001645	1,84E-09	1,11E-08
9C	0,09119	3,1E-05	0,1305	1	0,00329	3,68E-09	1,11E-08

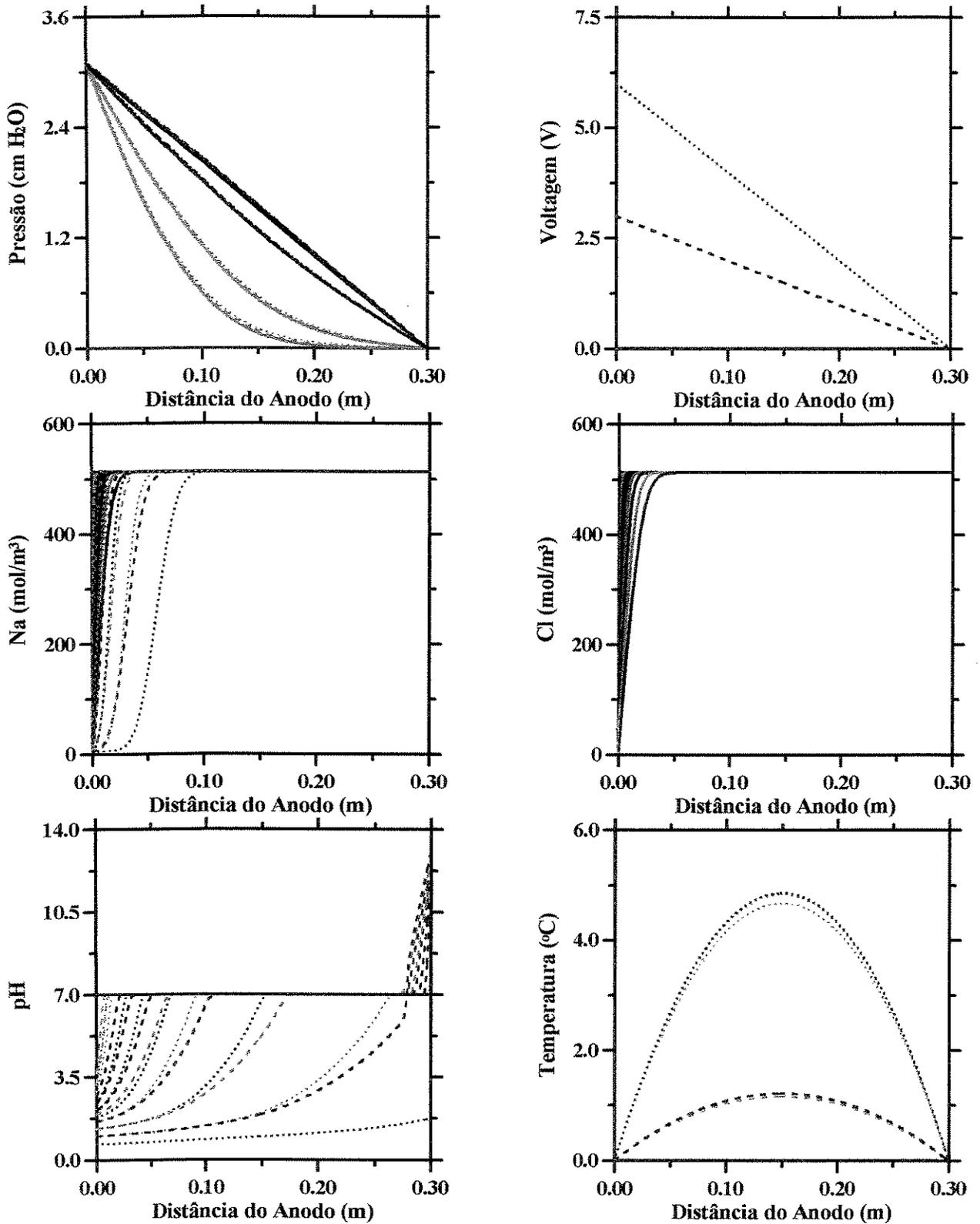


Figura 4.4 – Perfis para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.01 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 30 mD: Linha Contínua (1A: 0 V); Linha Tracejada (2A: 3 V); Linha Pontilhada (3A: 6 V)

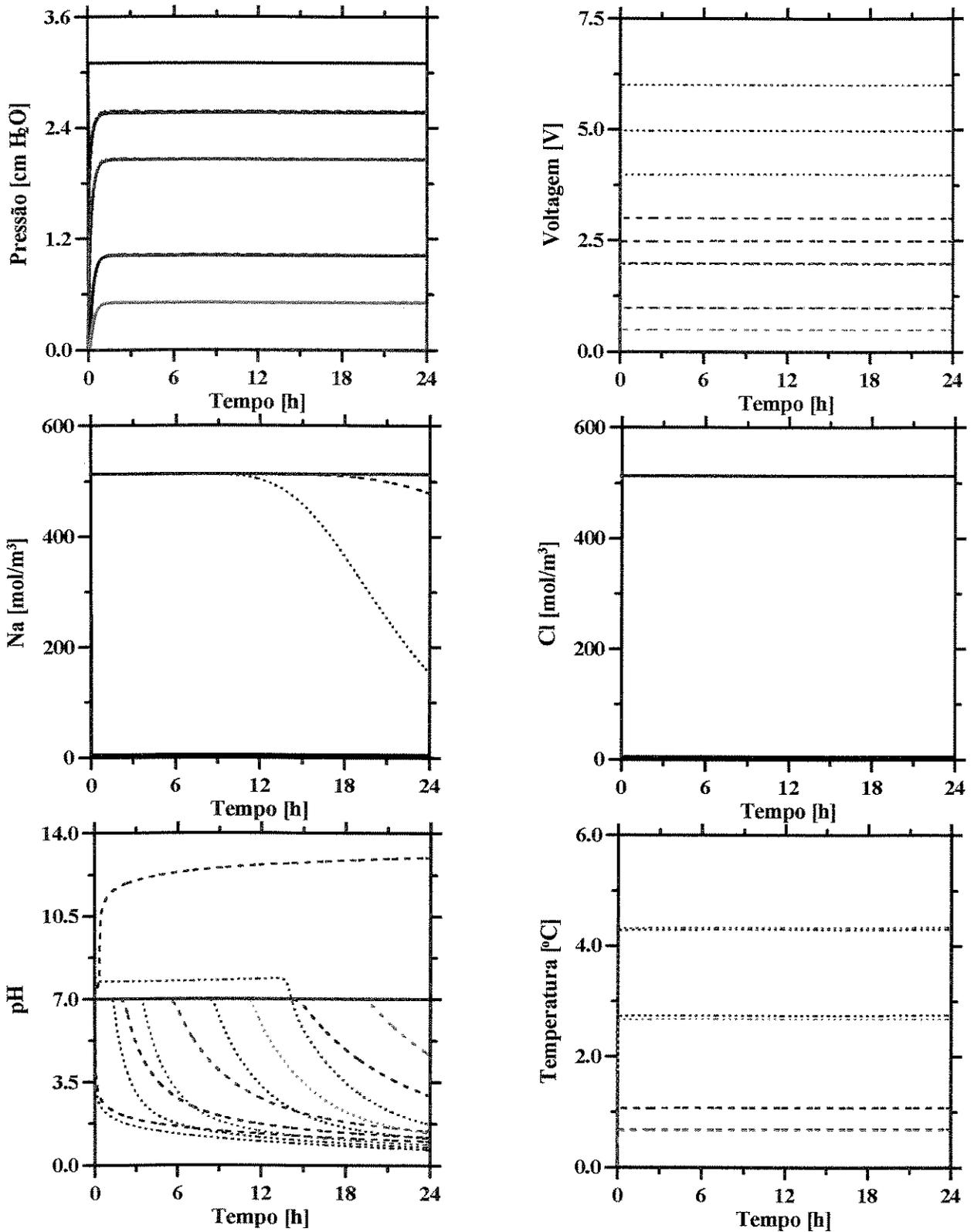


Figura 4.5 – Históricos para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.01 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 30 mD: Linha Contínua (1A: 0 V); Linha Tracejada (2A: 3 V); Linha Pontilhada (3A: 6 V)

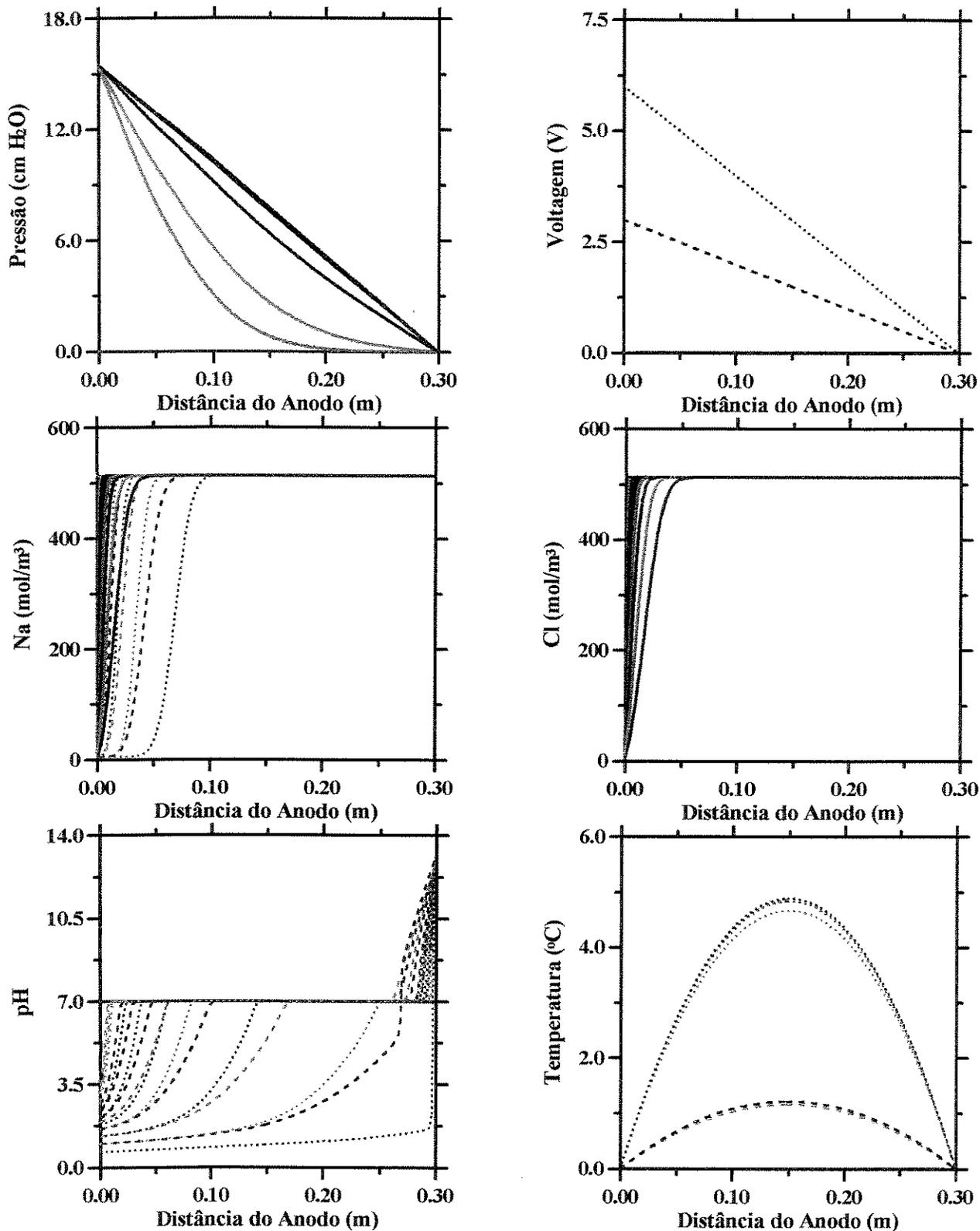


Figura 4.6 – Perfis para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.05 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 30 mD: Linha Contínua (4A: 0 V); Linha Tracejada (5A: 3 V); Linha Pontilhada (6A: 6 V)

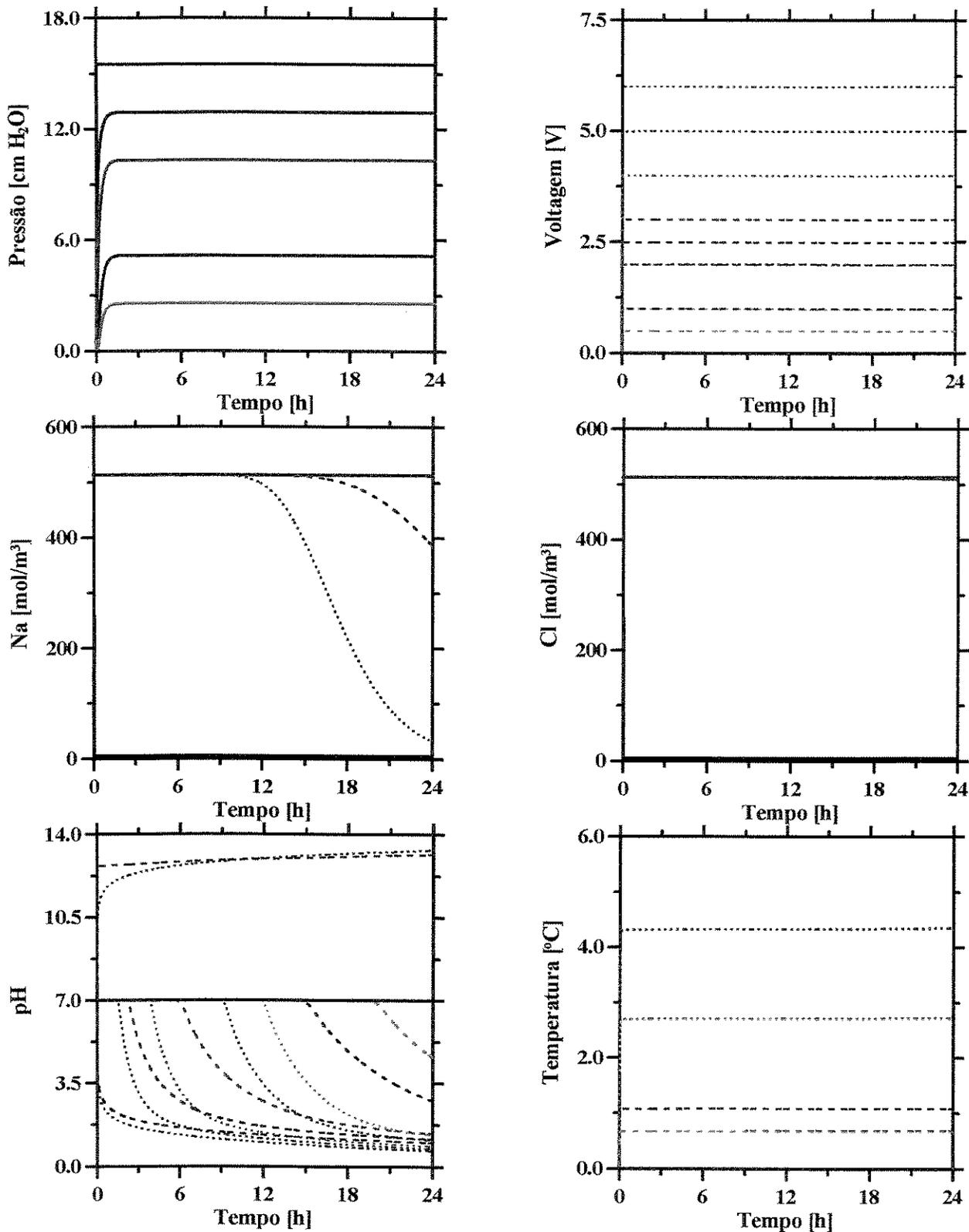


Figura 4.7 – Históricos para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.05 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 30 mD: Linha Contínua (4A: 0 V); Linha Tracejada (5A: 3 V); Linha Pontilhada (6A: 6 V)

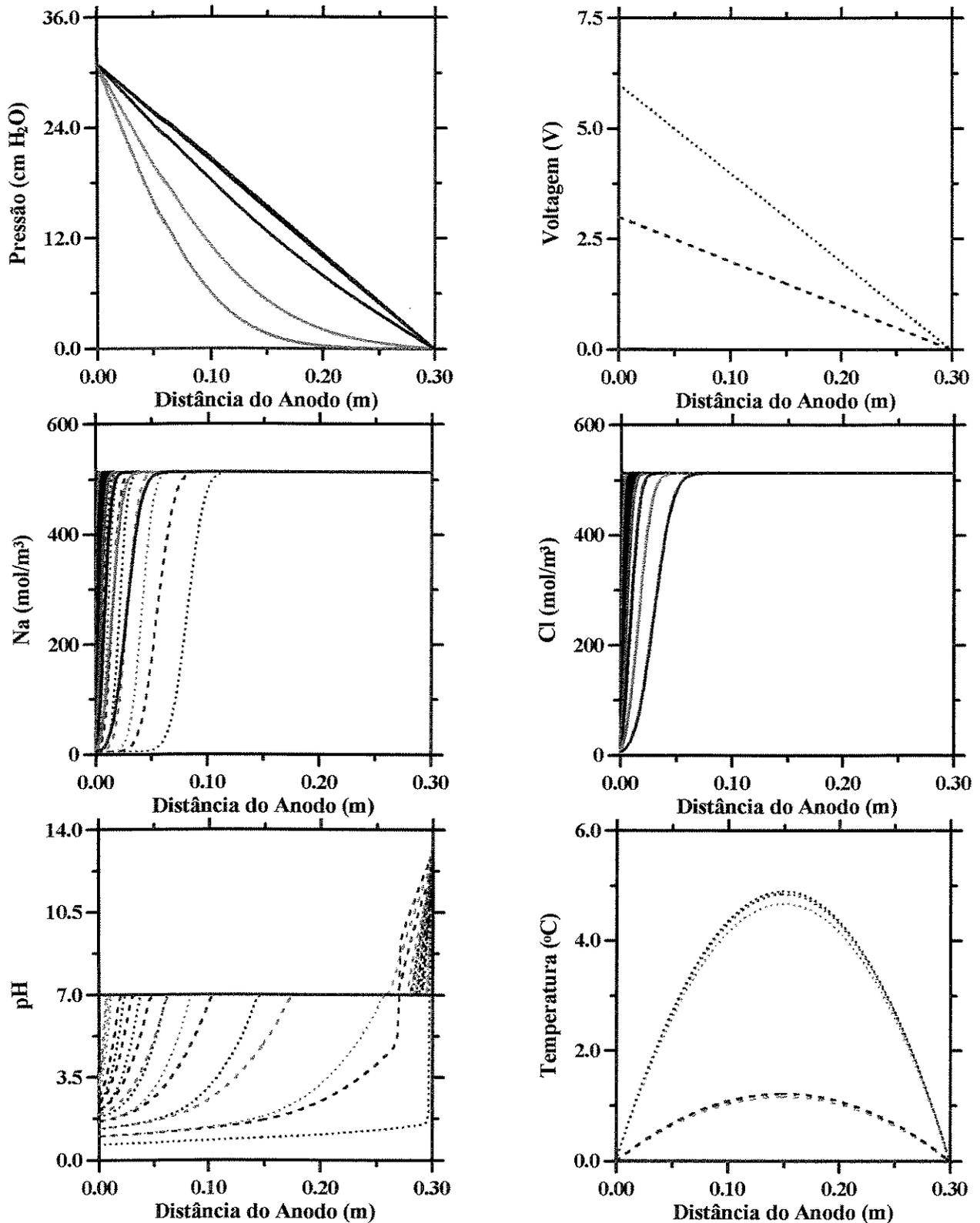


Figura 4.8 – Perfis para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.1 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 30 mD: Linha Contínua (7A: 0V); Linha Tracejada (8A: 3 V); Linha Pontilhada (9A: 6 V)

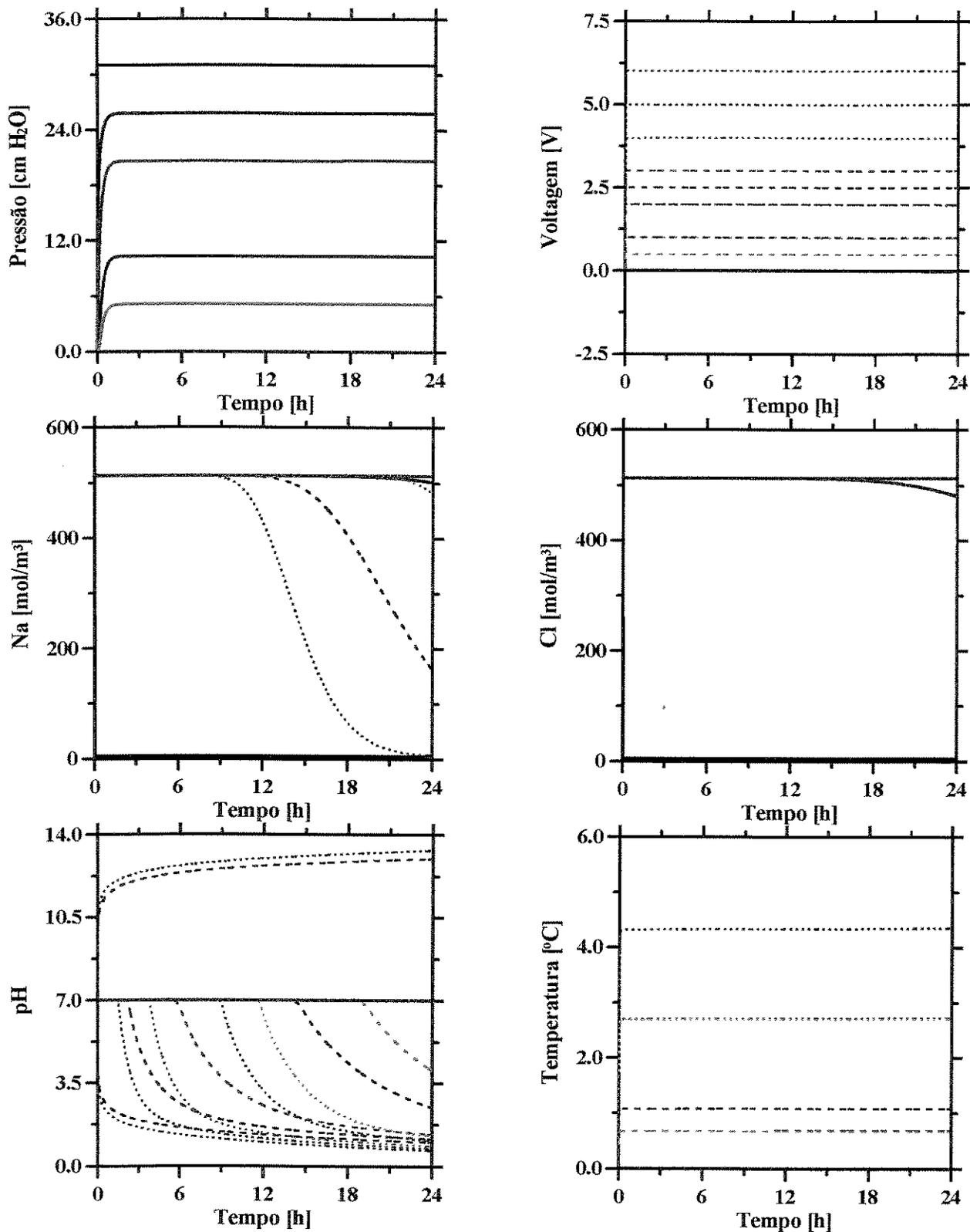


Figura 4.9 – Históricos para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.1 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 30 mD: Linha Contínua (7A: 0 V); Linha Tracejada (8A: 3 V); Linha Pontilhada (9A: 6 V)

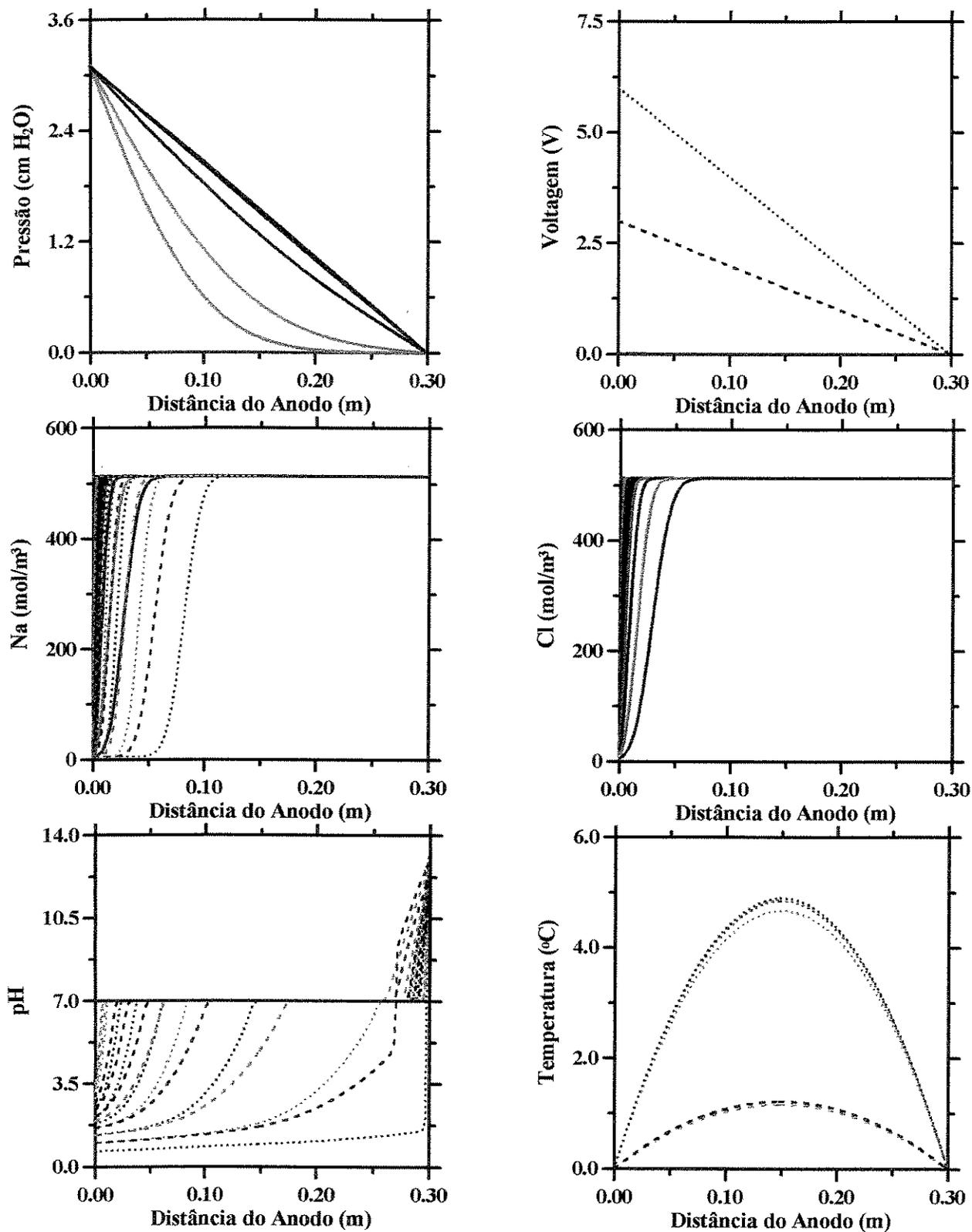


Figura 4.10 – Perfis para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.01 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 304 mD: Linha Contínua (1B: 0 V); Linha Tracejada (2B: 3 V); Linha Pontilhada (3B: 6 V)

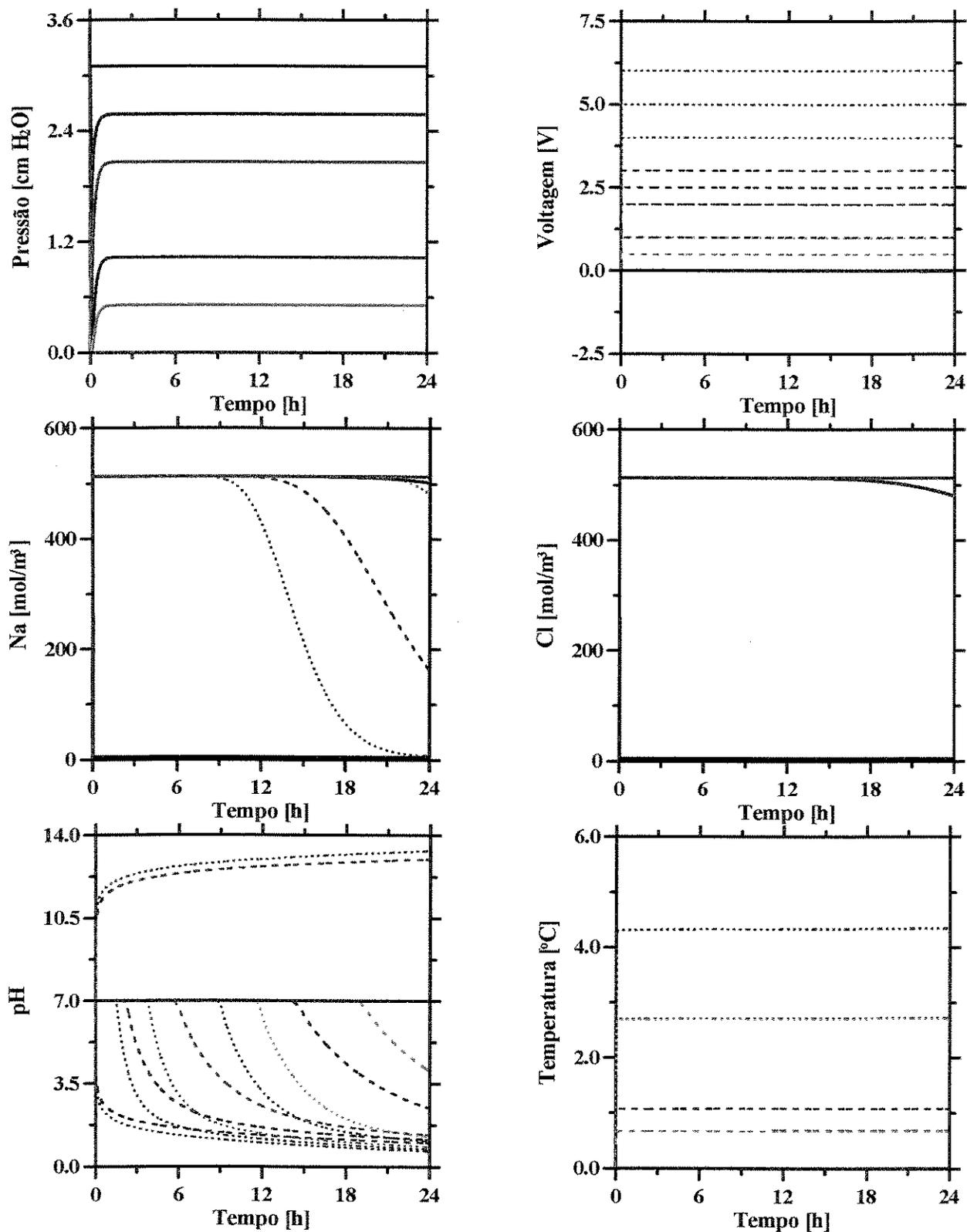


Figura 4.11 – Históricos para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.01 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 304 mD: Linha Contínua (1B: 0 V); Linha Tracejada (2B: 3 V); Linha Pontilhada (3B: 6 V)

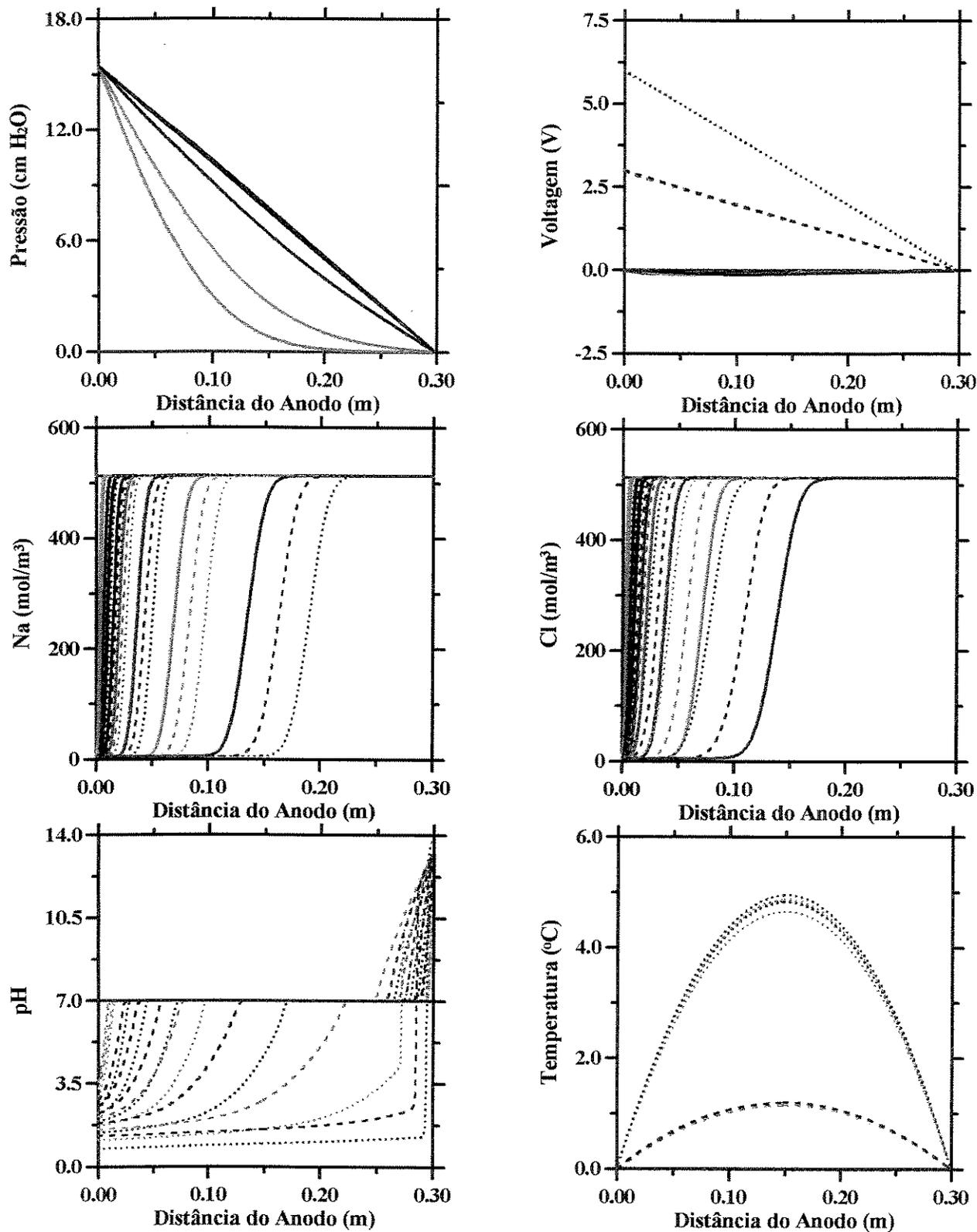


Figura 4.12 – Perfis para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.05 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 304 mD: Linha Contínua (4B: 0 V); Linha Tracejada (5B: 3 V); Linha Pontilhada (6B: 6 V)

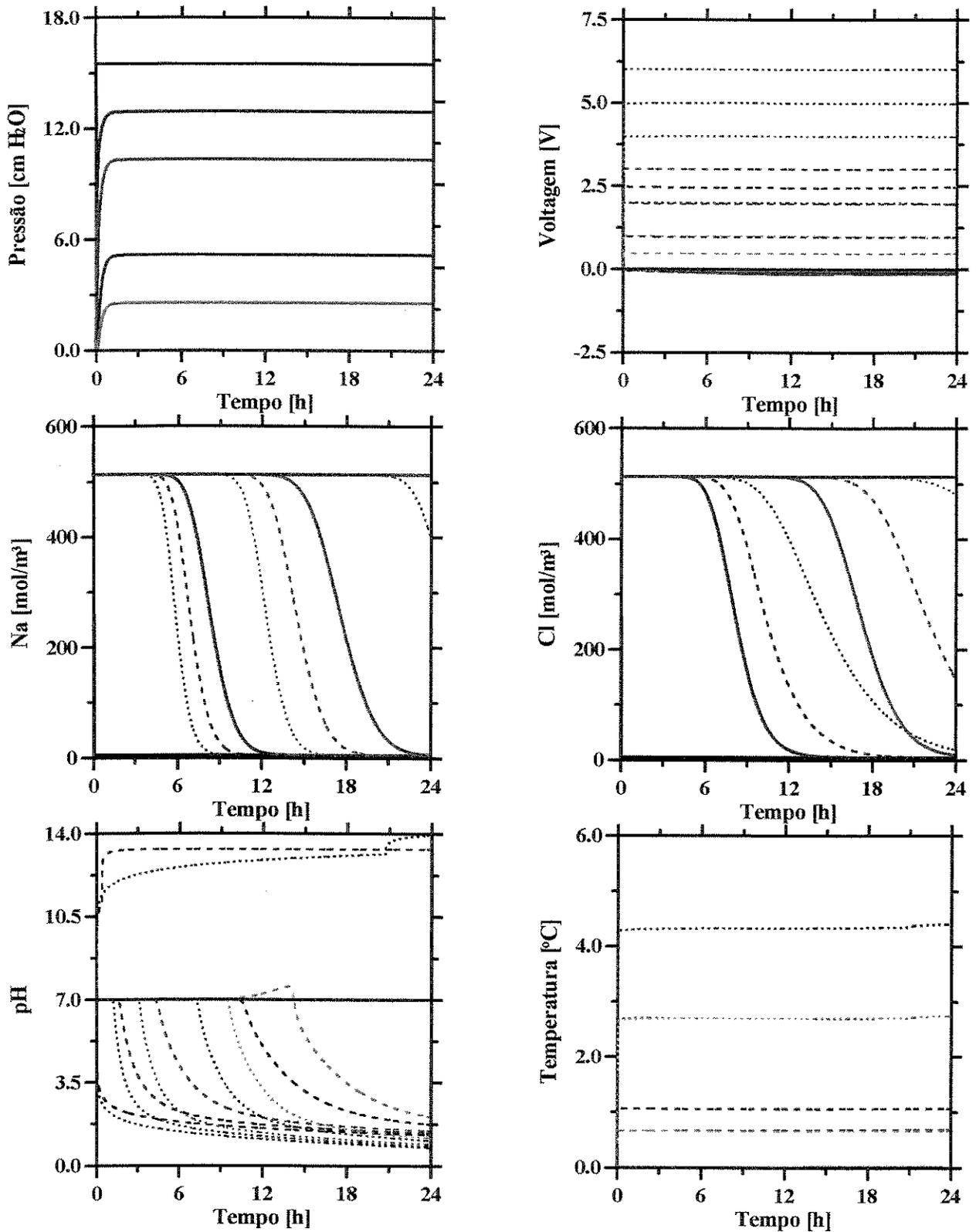


Figura 4.13 – Históricos para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.05 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 304 mD: Linha Contínua (4B: 0 V); Linha Tracejada (5B: 3 V); Linha Pontilhada (6B: 6 V)

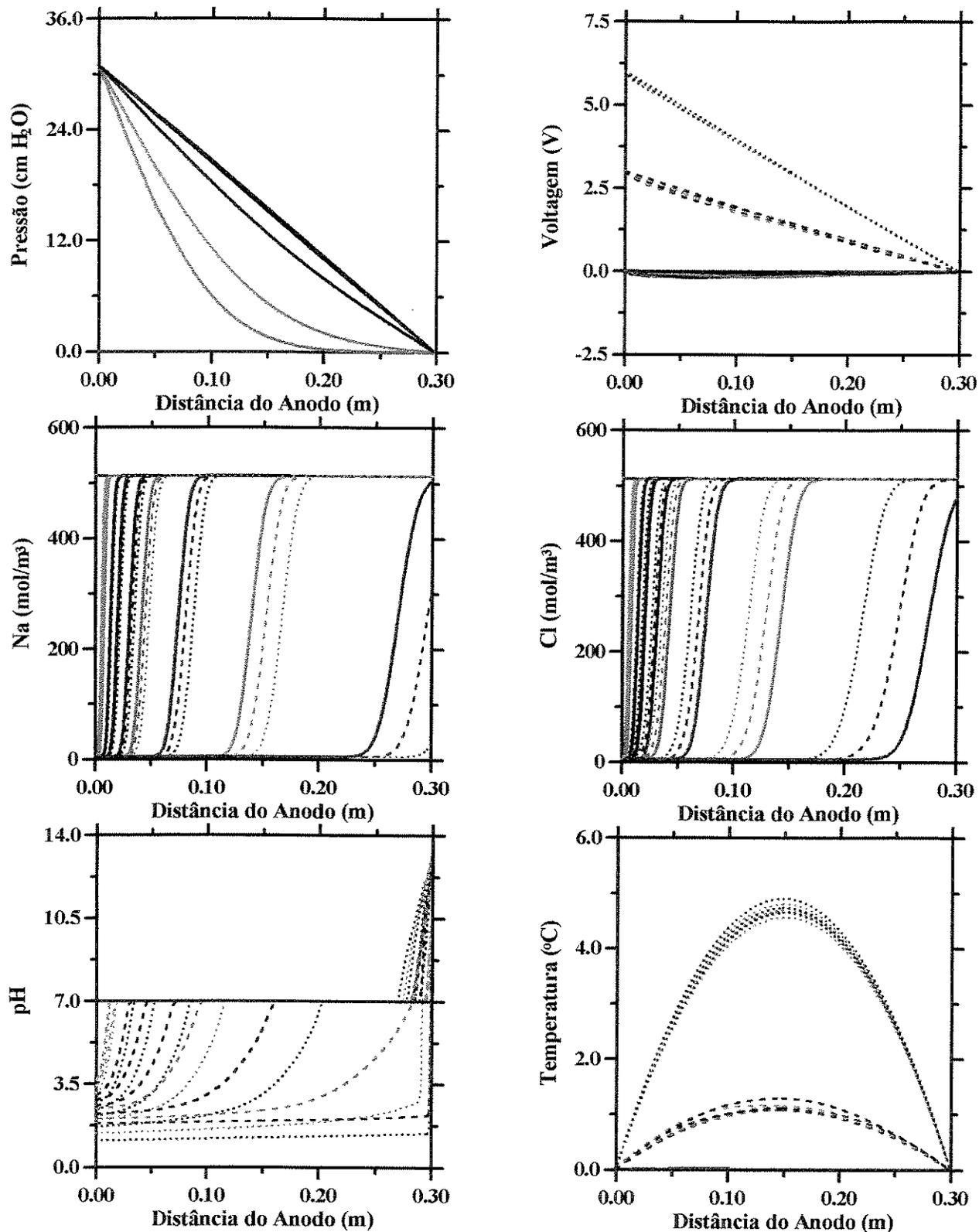


Figura 4.14 – Perfis para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.1 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 304 mD: Linha Contínua (7B: 0 V); Linha Tracejada (8B: 3 V); Linha Pontilhada (9B: 6 V)

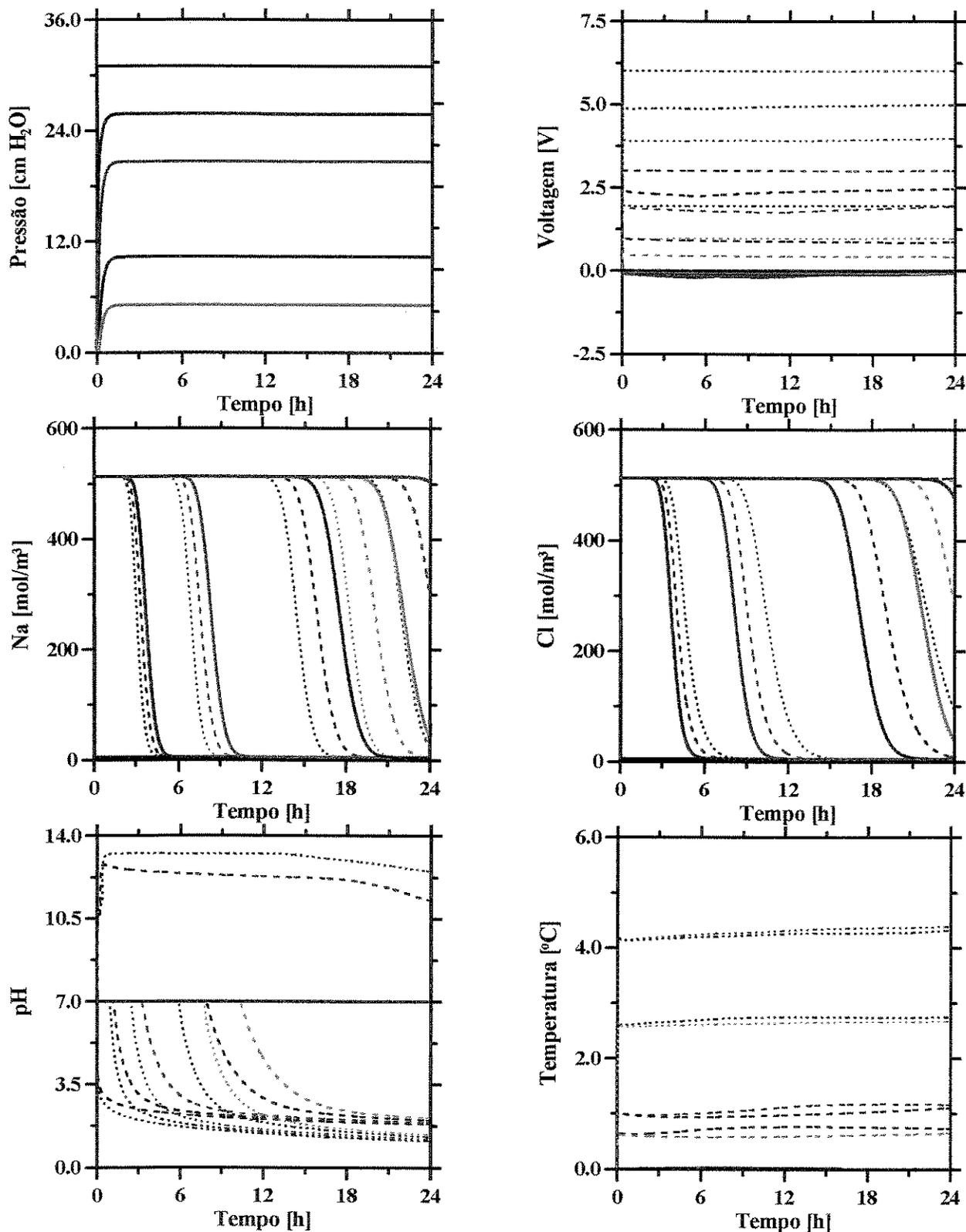


Figura 4.15 –Históricos para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.1 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 304 mD:
 Linha Contínua (7B: 0 V); Linha Tracejada (8B: 3 V); Linha Pontilhada (9B: 6 V)

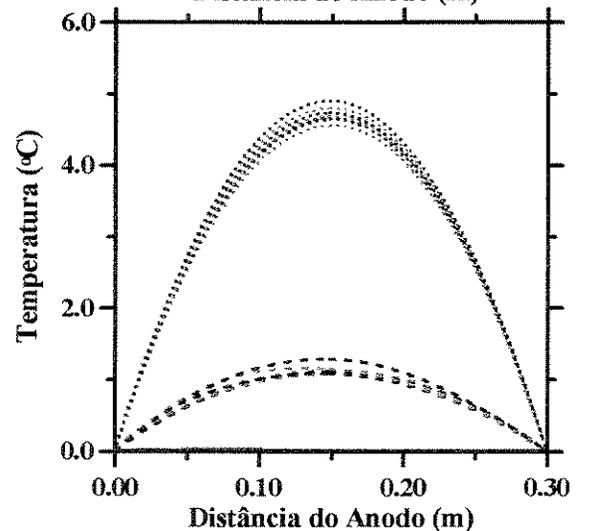
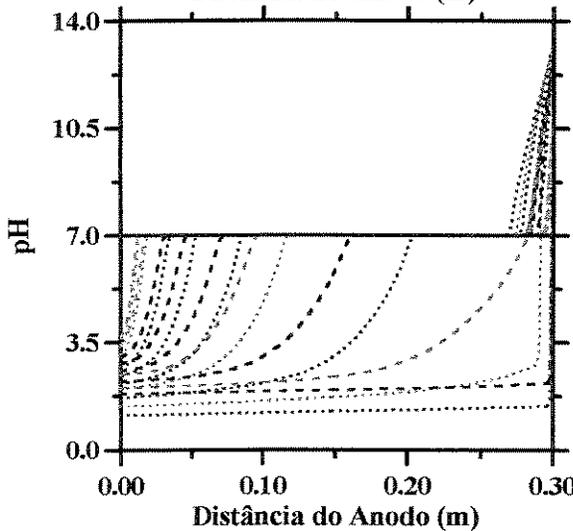
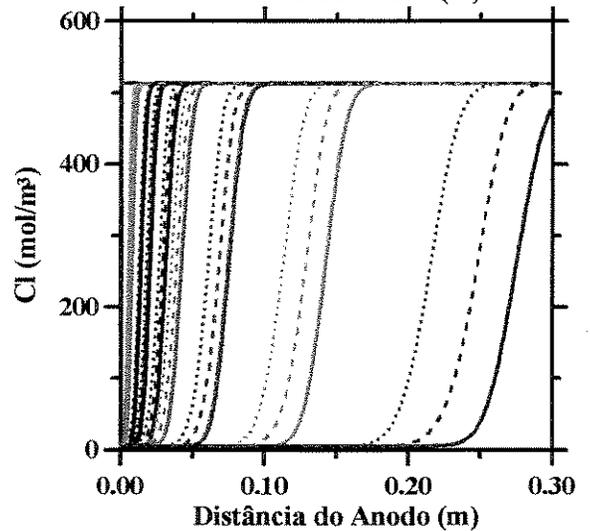
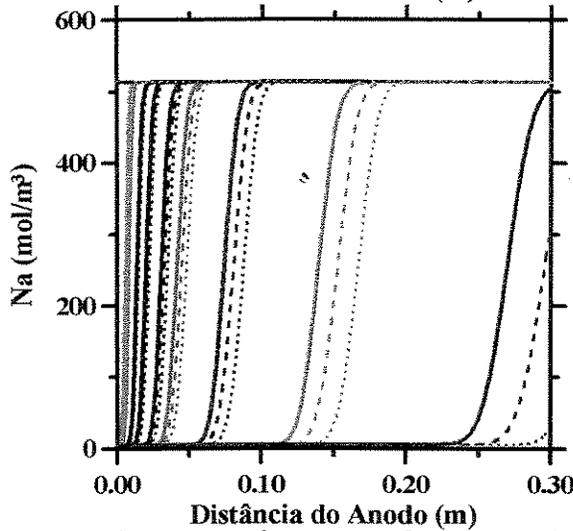
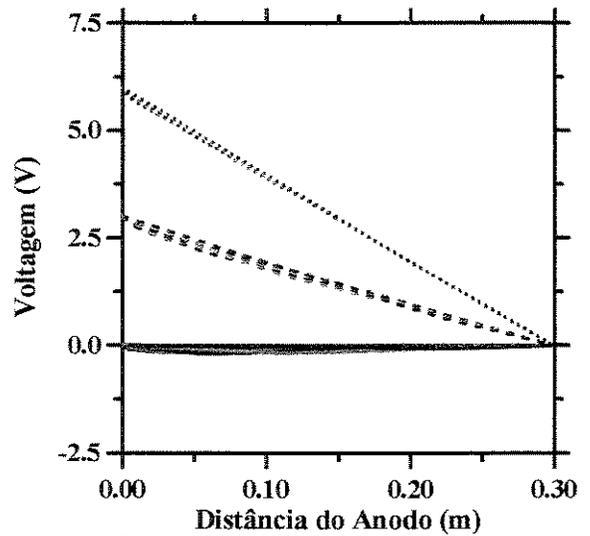
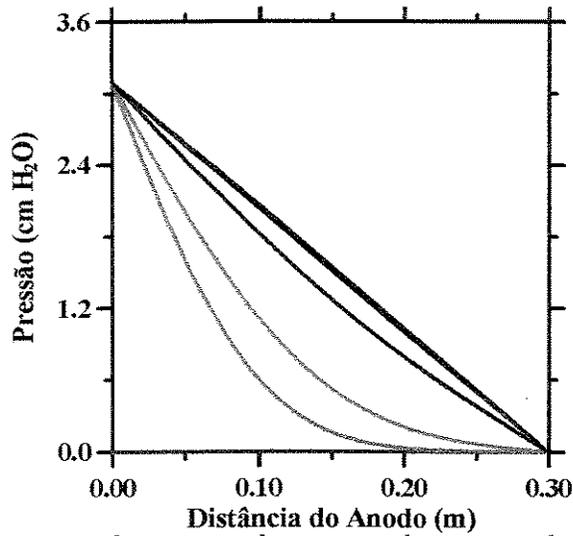


Figura 4.16 – Perfis para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.01 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 3040 mD: Linha Contínua (1C: 0 V); Linha Tracejada (2C: 3 V); Linha Pontilhada (3C: 6 V)

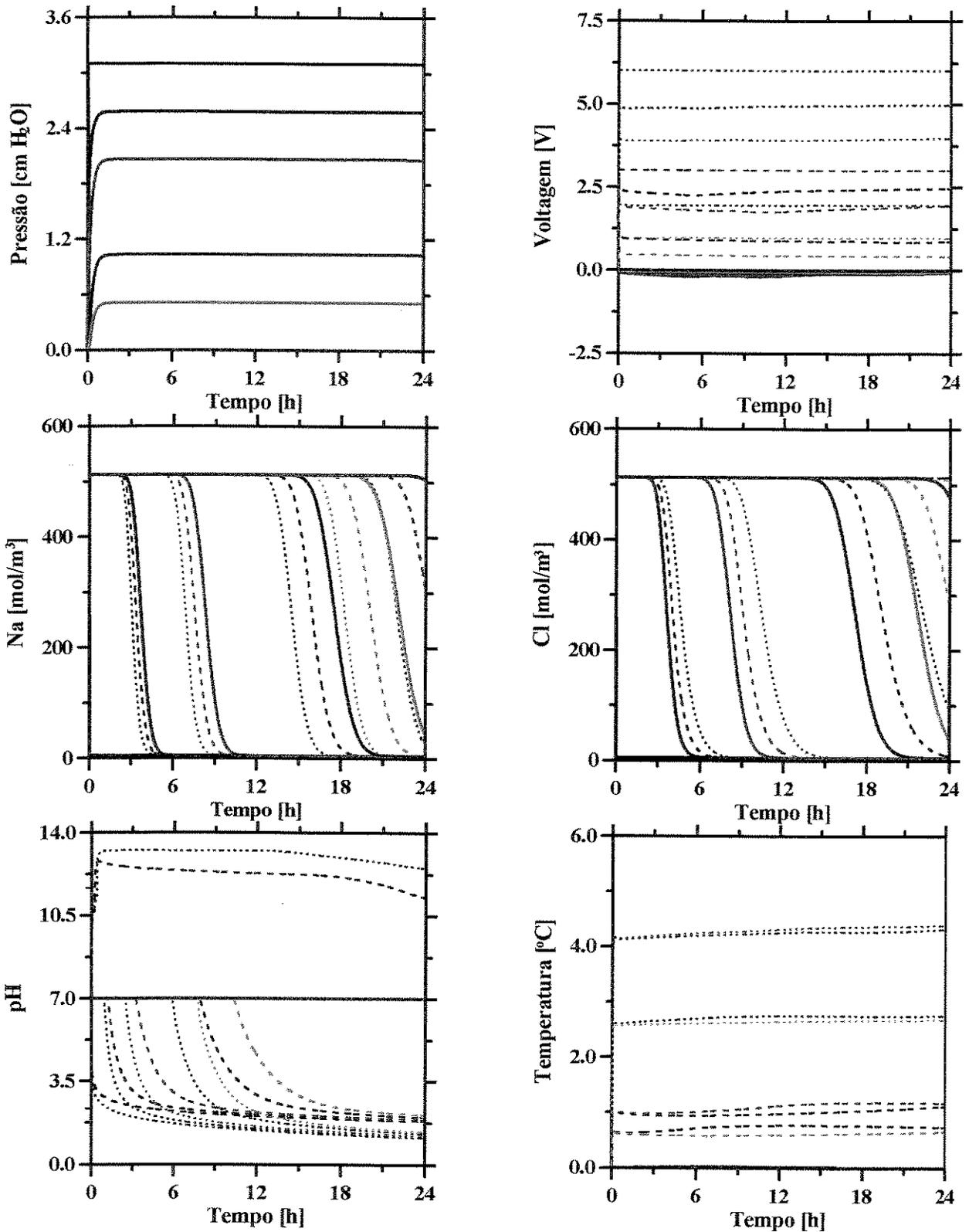


Figura 4.17 – Históricos para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.01 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 3040 mD: Linha Contínua (1C: 0 V); Linha Tracejada (2C: 3 V); Linha Pontilhada (3C: 6 V)

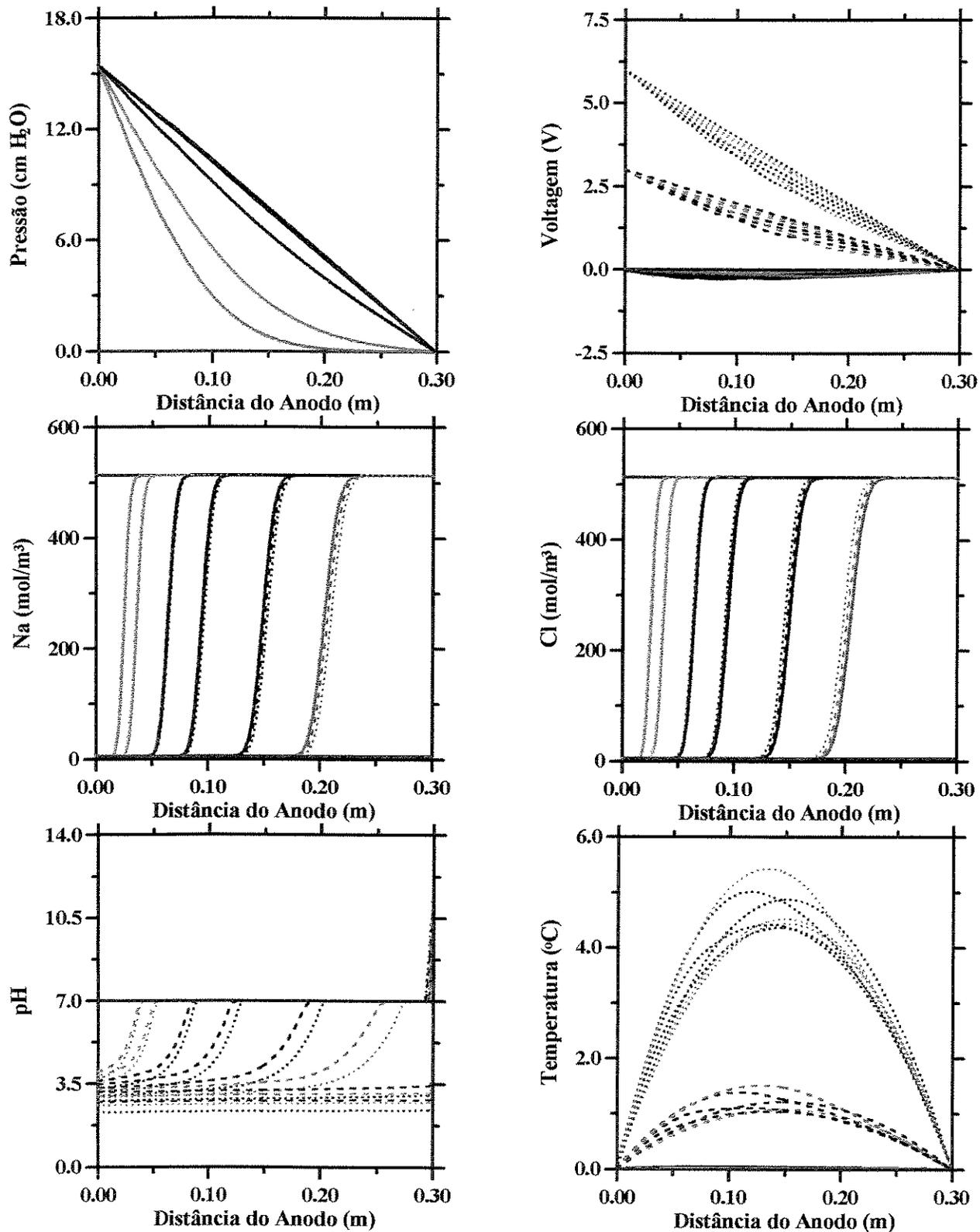


Figura 4.18 – Perfis para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.05 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 3040 mD: Linha Contínua (4C: 0 V); Linha Tracejada (5C: 3 V); Linha Pontilhada (6C: 6 V)

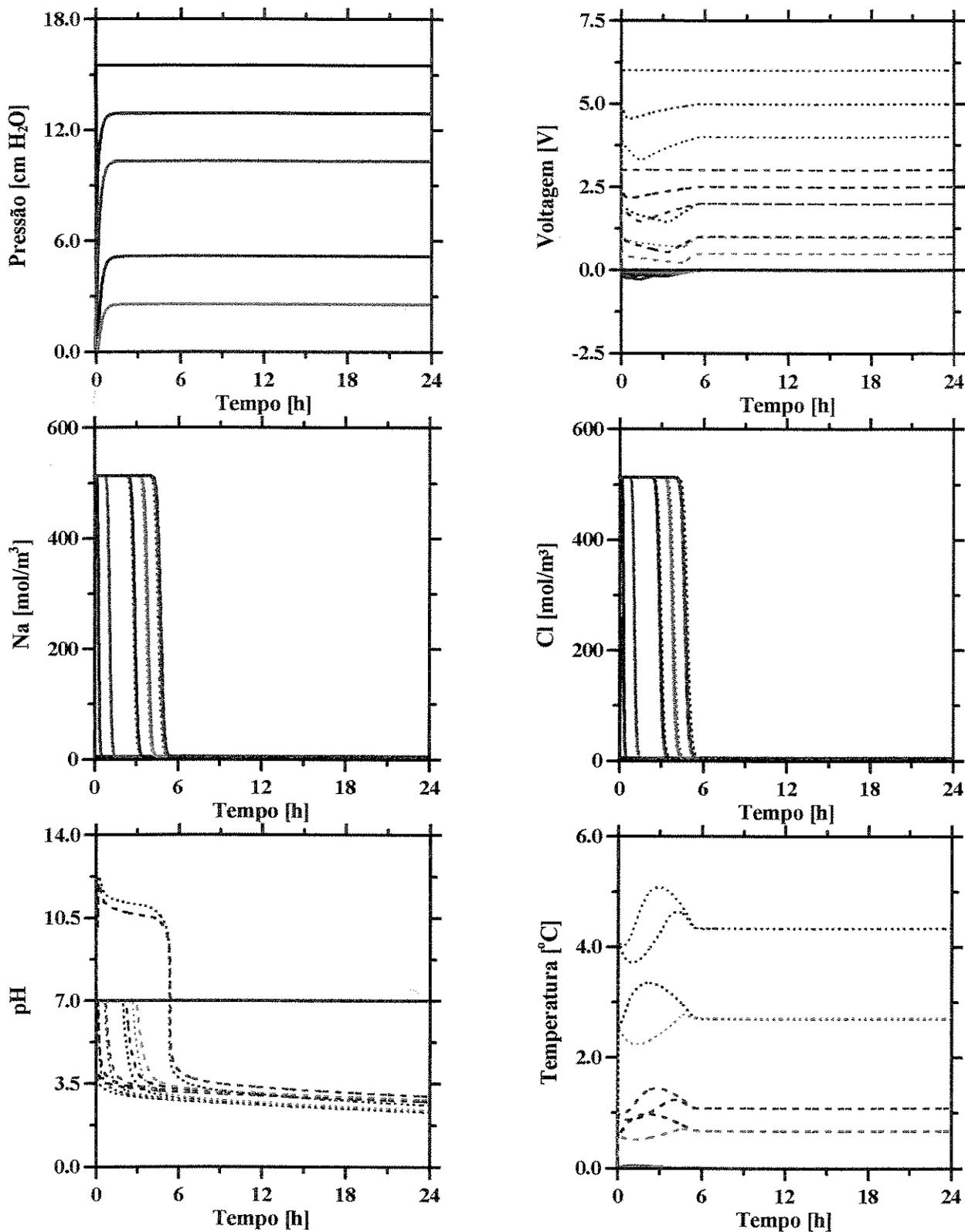


Figura 4.19 – Históricos para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.05 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 3040 mD: Linha Contínua (4C: 0 V); Linha Tracejada (5C: 3 V); Linha Pontilhada (6C: 6 V)

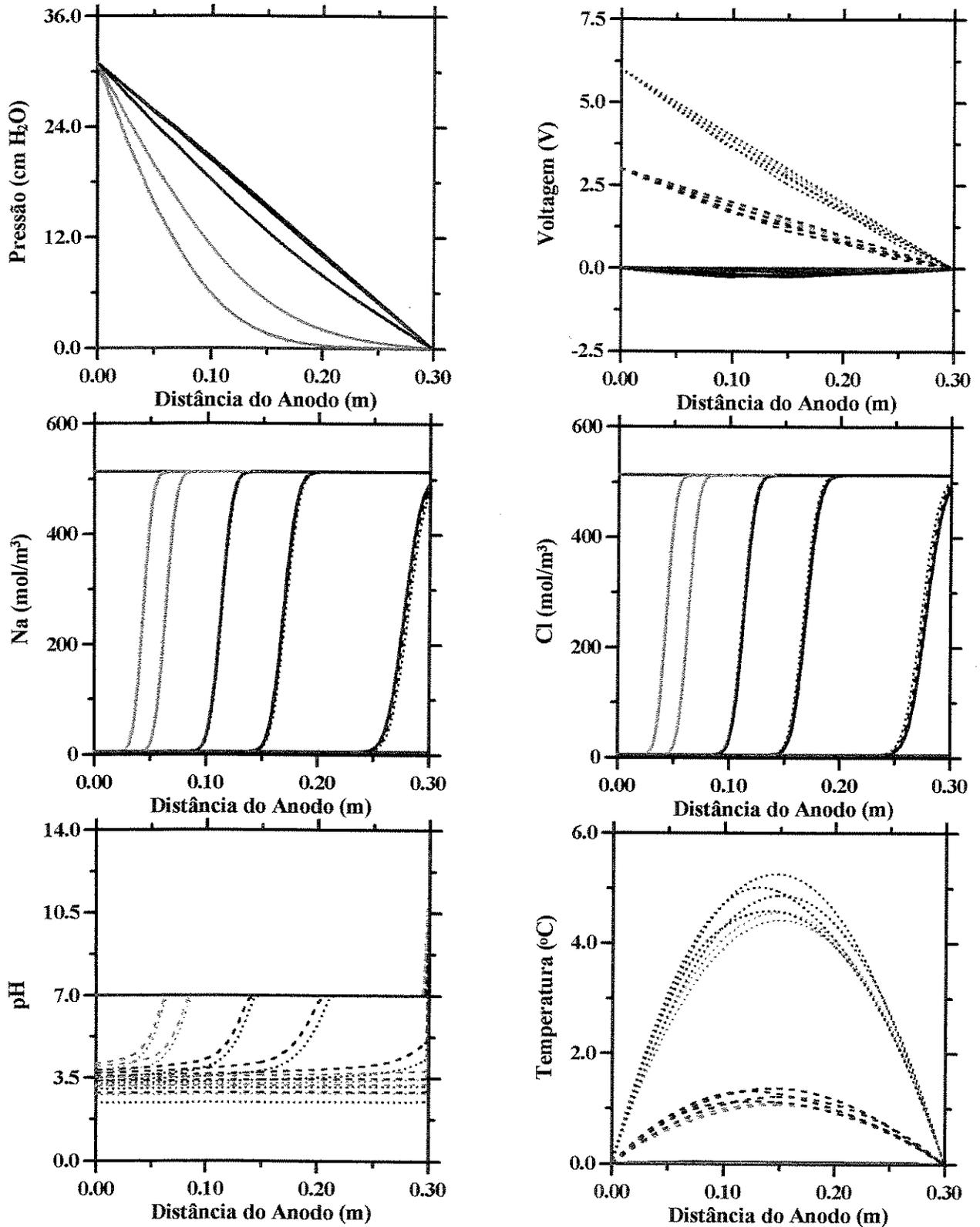


Figura 4.20 – Perfis para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.1 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 3040 mD: Linha Contínua (7C: 0 V); Linha Tracejada (8C: 3 V); Linha Pontilhada (9C: 6 V)

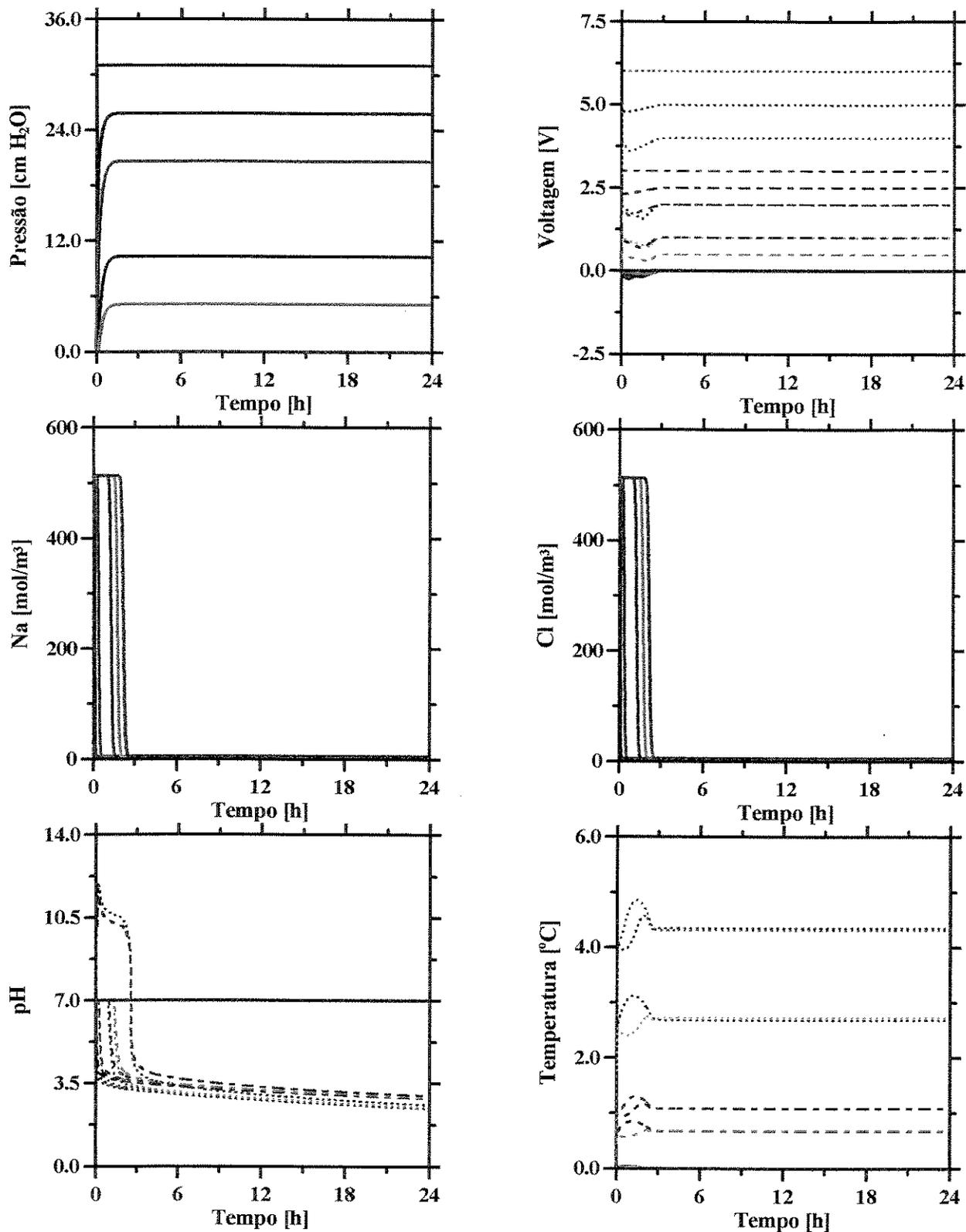


Figura 4.21 – Históricos para os casos com potenciais elétricos diferentes combinados a um gradiente de pressão (0.1 atm/m) para um meio poroso com permeabilidade de 3040 mD: Linha Contínua (7C: 0 V); Linha Tracejada (8C: 3 V); Linha Pontilhada (9C: 6 V)

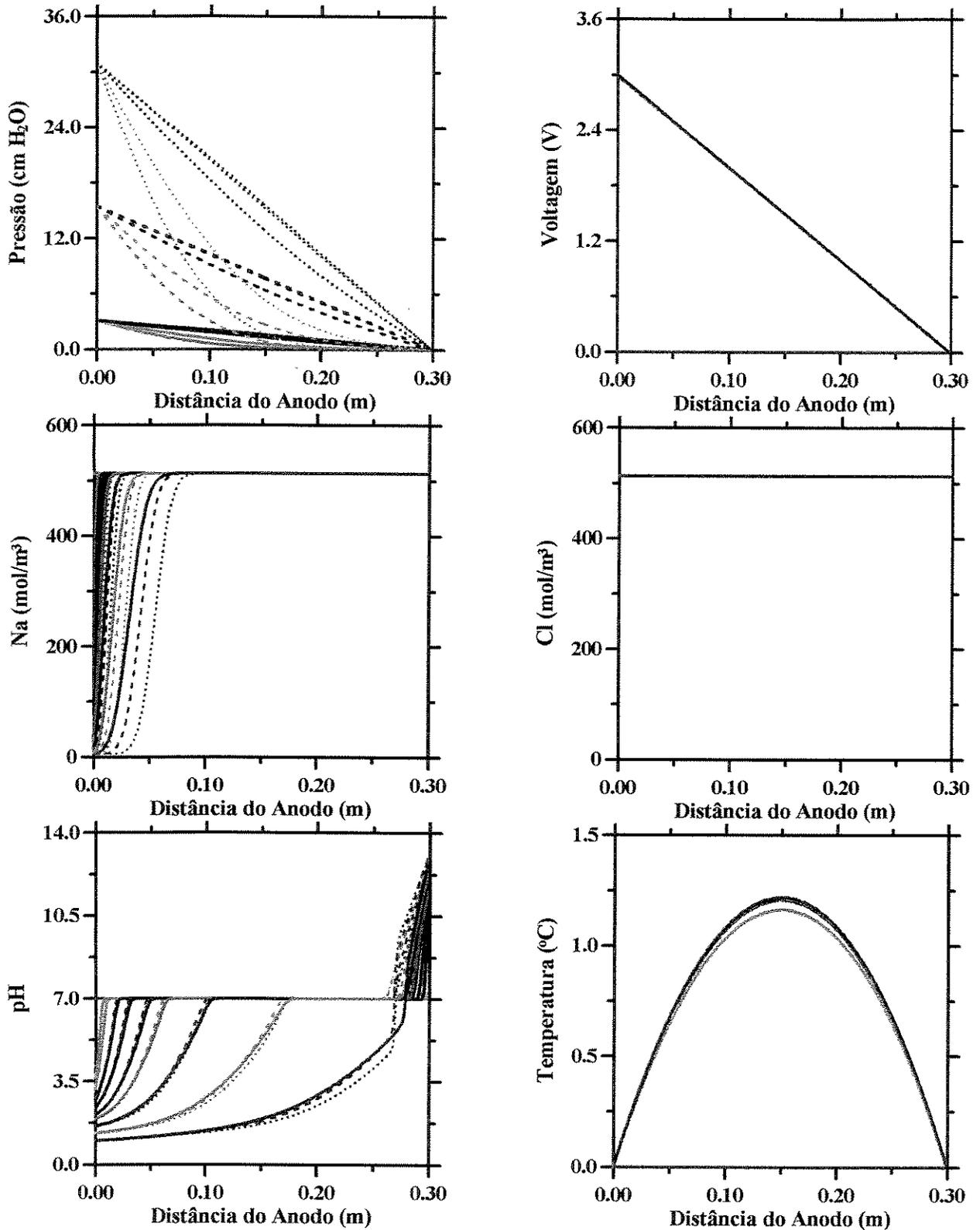


Figura 4.22 – Perfis para os casos com gradientes de pressão diferentes combinados a um potencial elétrico (3 V) para um meio poroso com permeabilidade de 30 mD: Linha Contínua (2A: 0.01atm/m); Linha Tracejada (5A: 0.05 atm/m); Linha Pontilhada (8A: 0.1 atm/m)

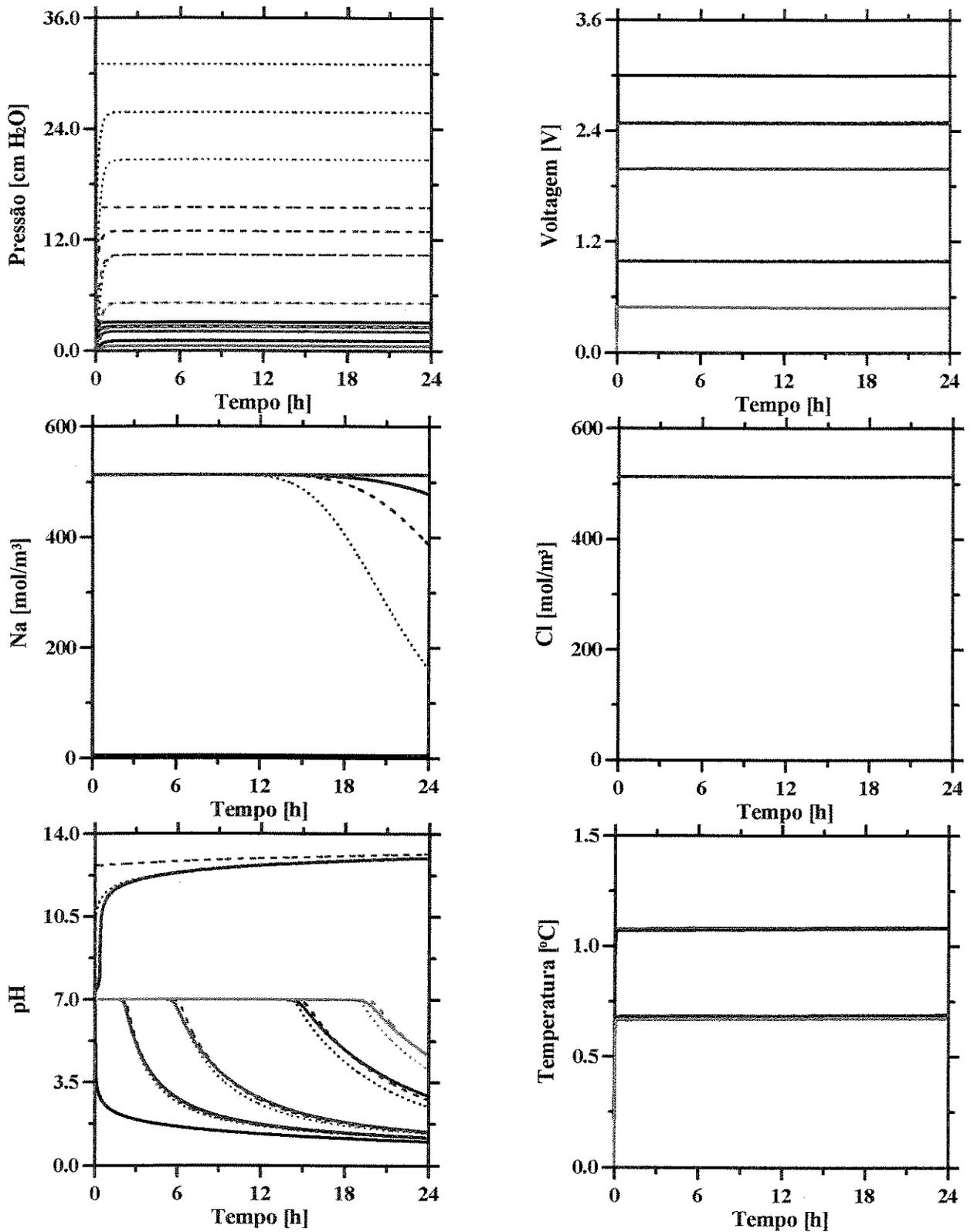


Figura 4.23 – Históricos para os casos com gradientes de pressão diferentes combinados a um potencial elétrico (3 V) para um meio poroso com permeabilidade de 30 mD: Linha Contínua (2A: 0.01 atm/m); Linha Tracejada (5A: 0.05 atm/m); Linha Pontilhada (8A: 0.1 atm/m)

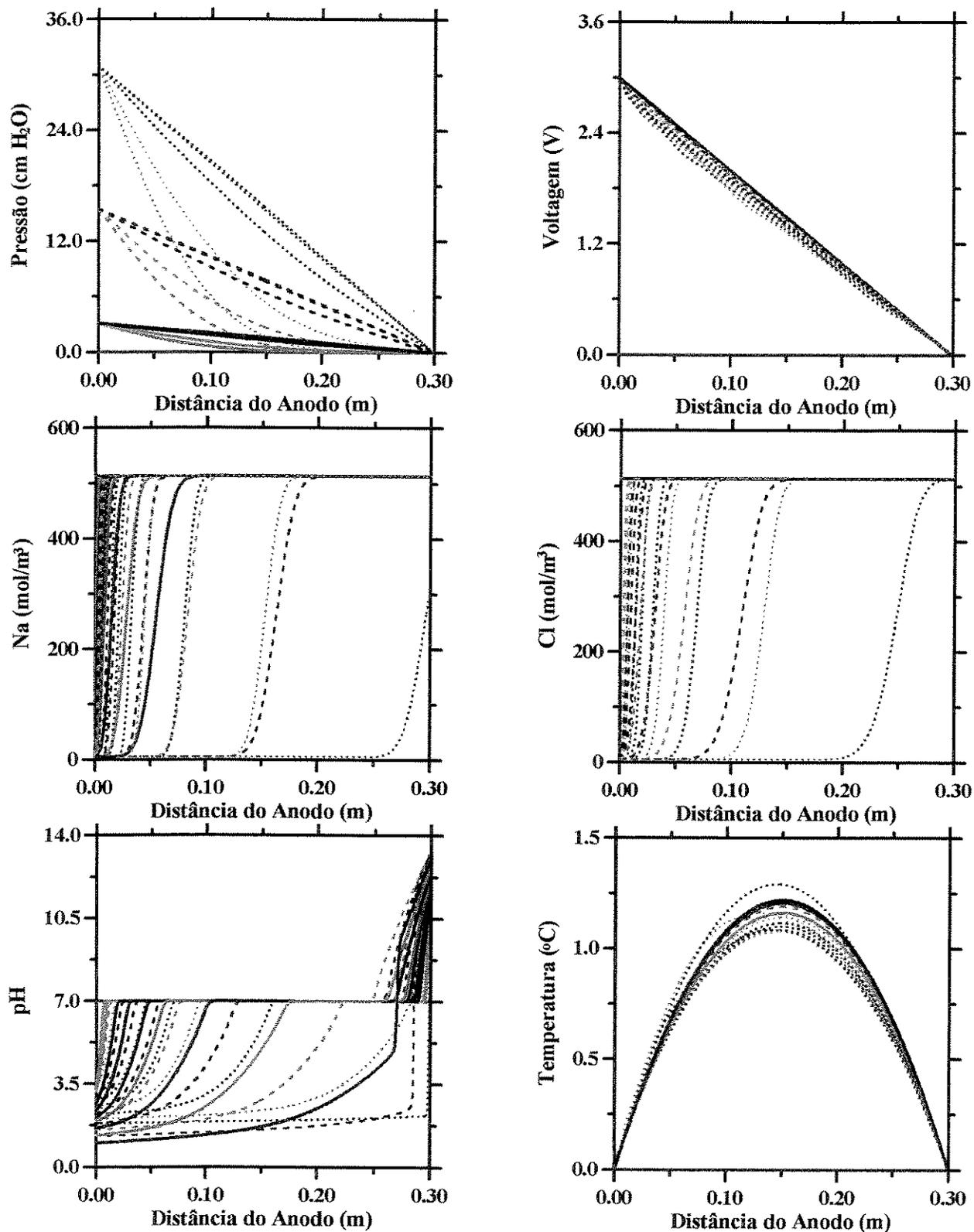


Figura 4.24 – Perfis para os casos com gradientes de pressão diferentes combinados a um potencial elétrico (3V) para um meio poroso com permeabilidade de 304 mD: Linha Contínua (2B: 0.01 atm/m); Linha Tracejada (5B: 0.05 atm/m); Linha Pontilhada (8B: 0.1 atm/m)

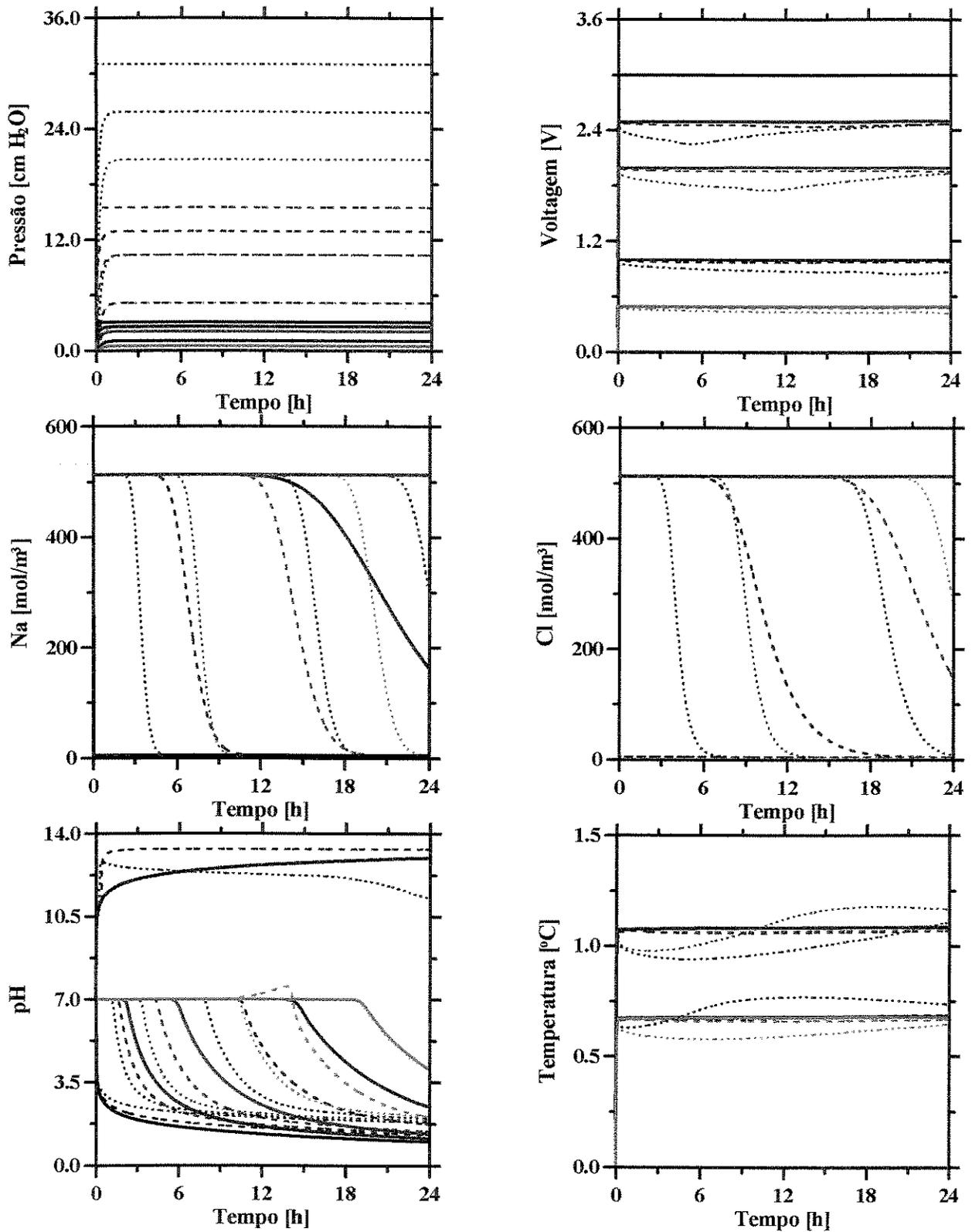


Figura 4.25 – Históricos para os casos com gradientes de pressão diferentes combinados a um potencial elétrico (3V) para um meio poroso com permeabilidade de 304 mD: Linha Contínua (2B: 0.01 atm/m); Linha Tracejada (5B: 0.05 atm/m); Linha Pontilhada (8B: 0.1 atm/m)

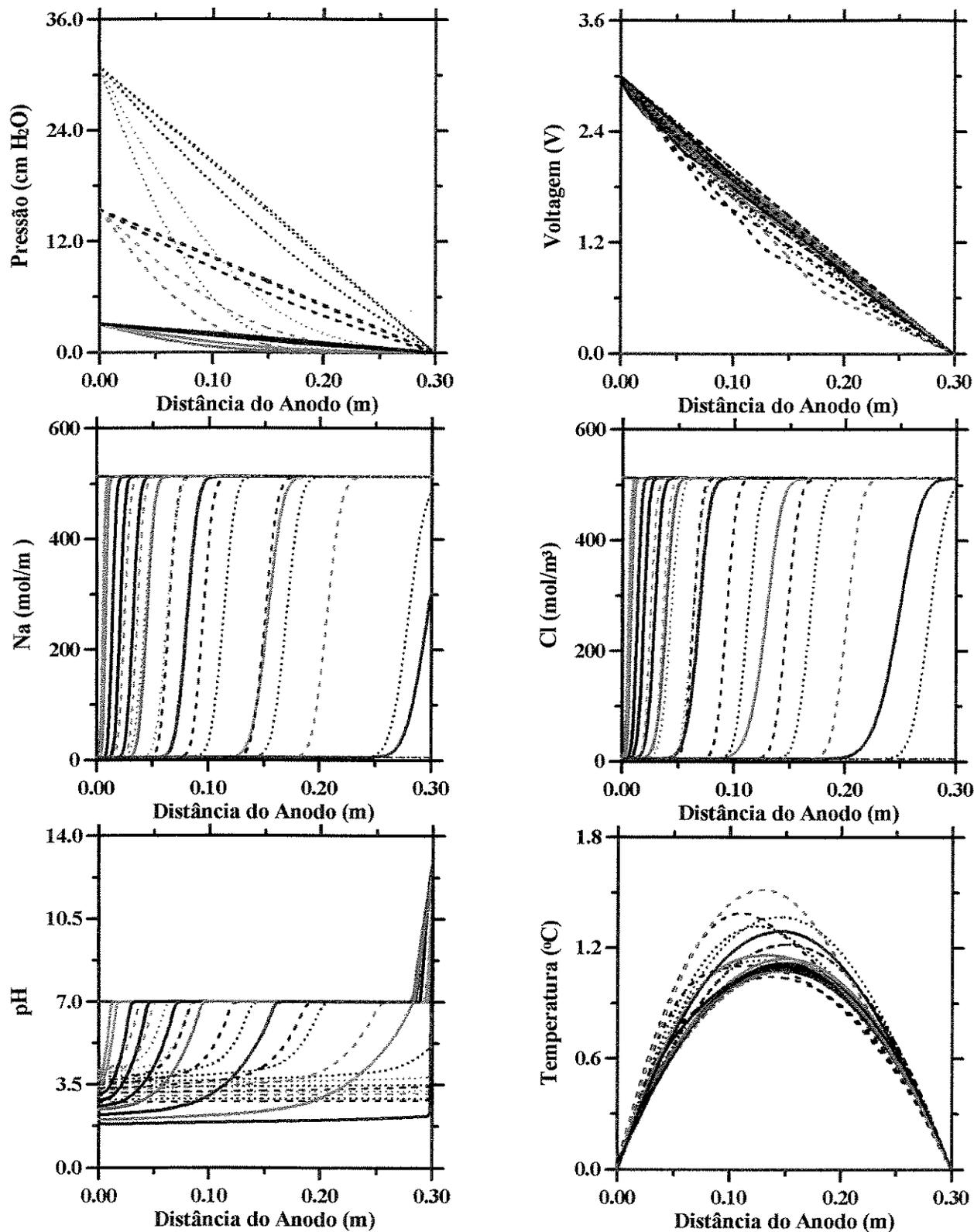


Figura 4.26 – Perfis para os casos com gradientes de pressão diferentes combinados a um potencial elétrico (3V) para um meio poroso com permeabilidade de 3040 mD: L. Contínua (2C: 0.01 atm/m); Linha Tracejada (5C: 0.05 atm/m); Linha Pontilhada (8C: 0.1 atm/m)

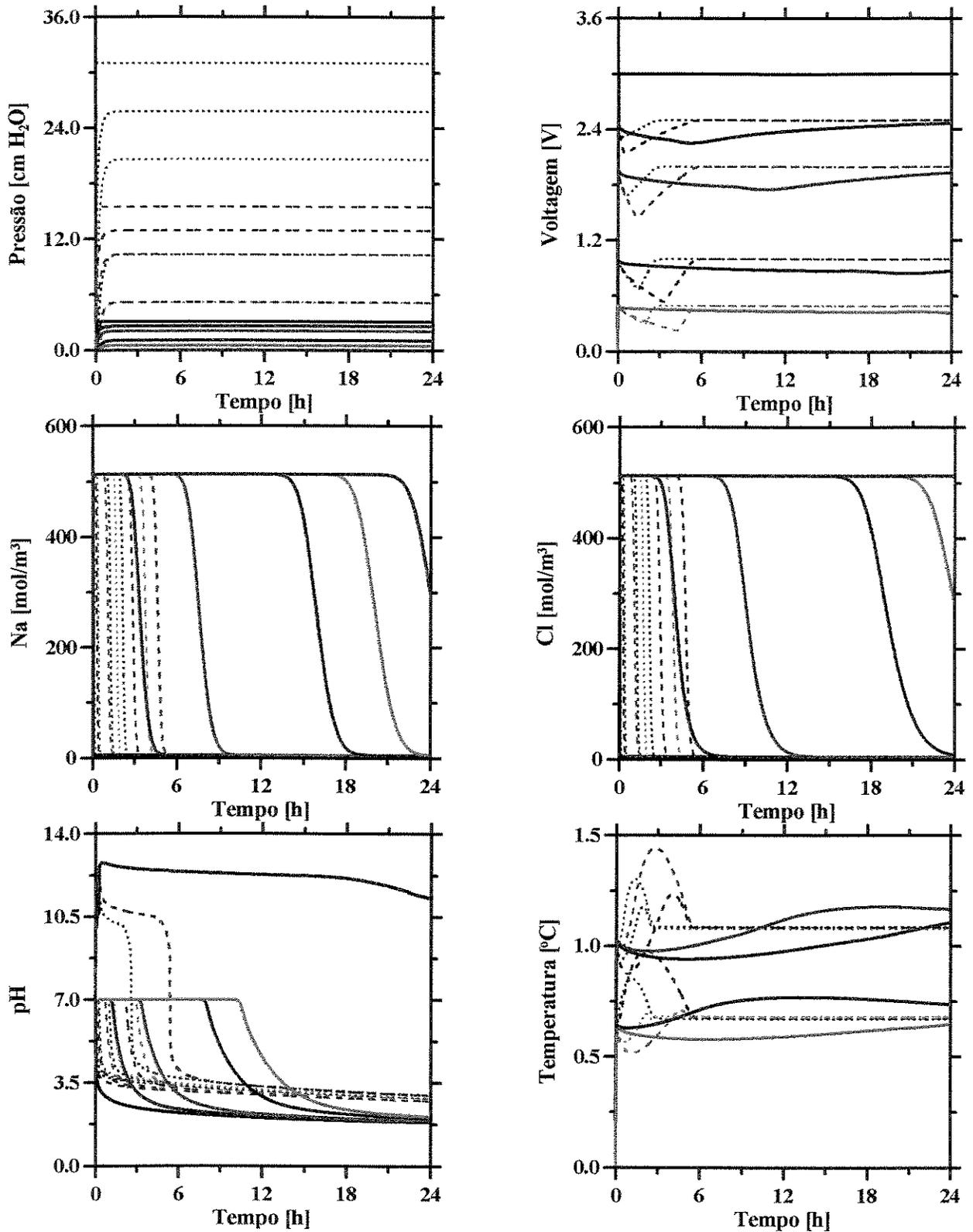


Figura 4.27 – Históricos para os casos com gradientes de pressão diferentes combinados a um potencial elétrico (3 V) para um meio poroso com permeabilidade de 3040 mD: L. Contínua (2C: 0.01atm/m); Linha Tracejada (5C: 0.05 atm/m); Linha Pontilhada (8C: 0.1 atm/m)

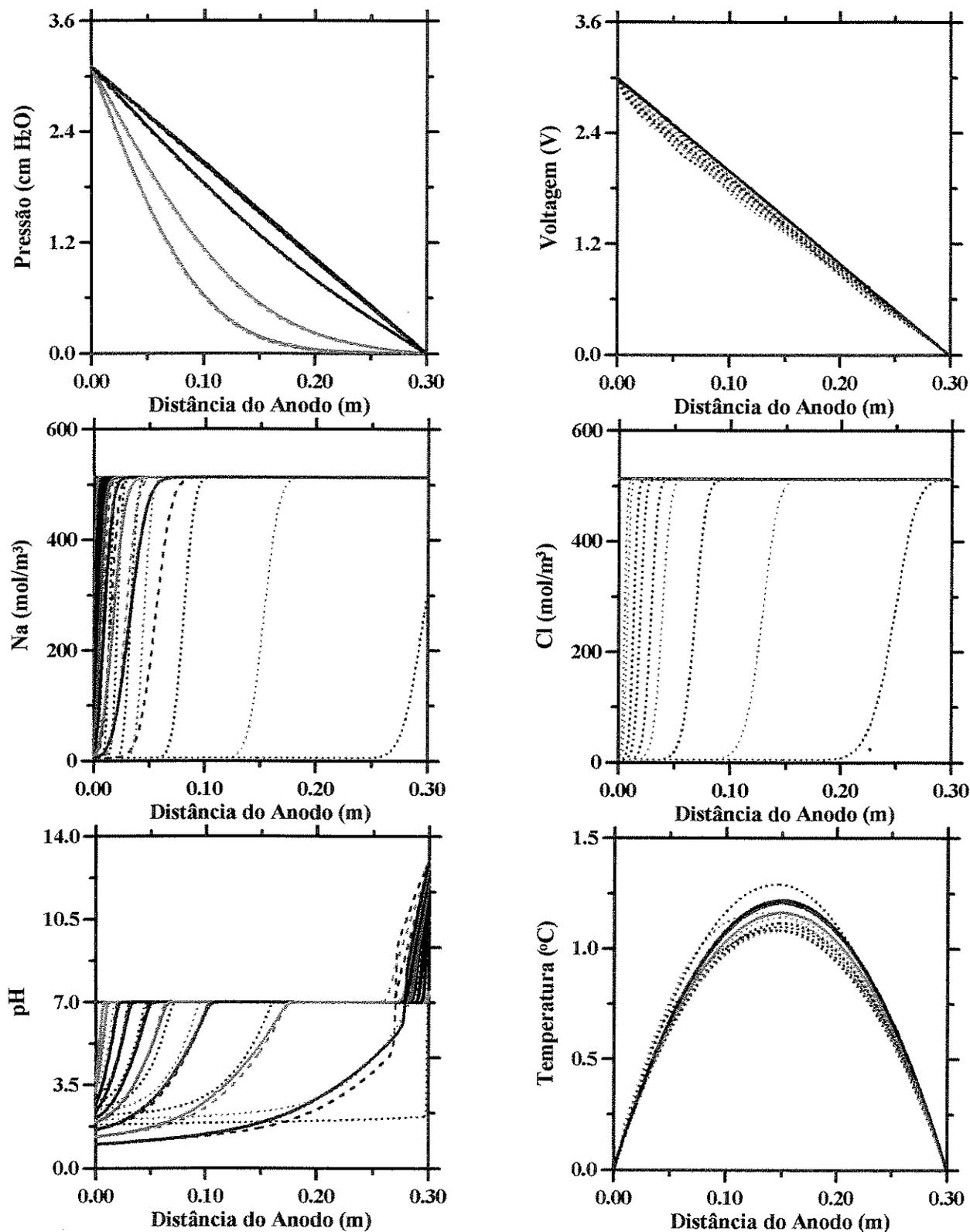


Figura 4.28 – Perfis para os casos com um gradiente de pressão (0.01 atm/m) combinado a um potencial elétrico (3V) para meios porosos com permeabilidades diferentes: Linha Contínua (2A: 30mD); Linha Tracejada (2B: 304 mD); Linha Pontilhada (2C: 3040 mD)

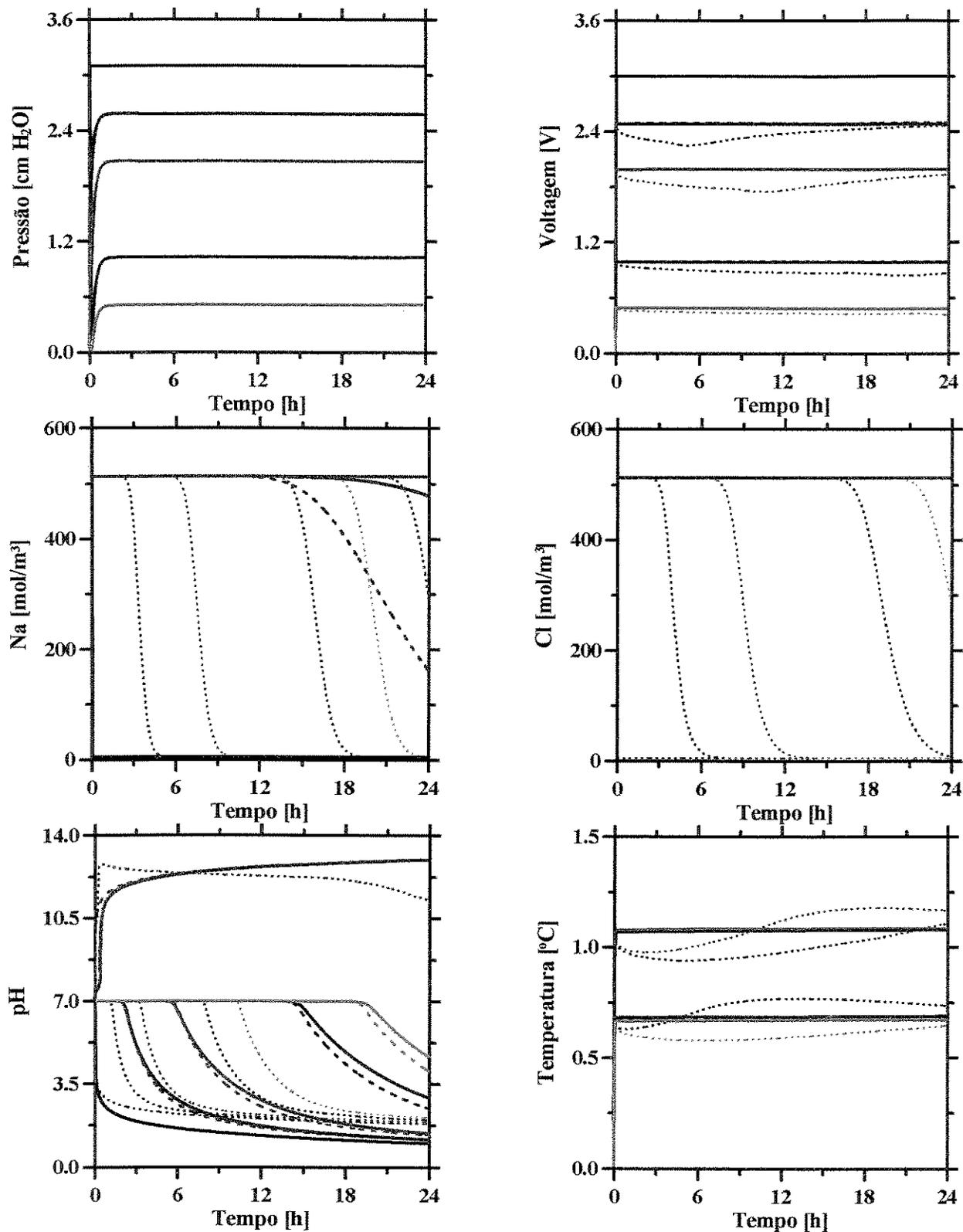


Figura 4.29 – Históricos para os casos com um gradiente de pressão (0.01 atm/m) combinado a um potencial elétrico (3V) para meios porosos com permeabilidades diferentes: Linha Contínua (2A: 30mD); Linha Tracejada (2B: 304 mD); Linha Pontilhada (2C: 3040 mD)

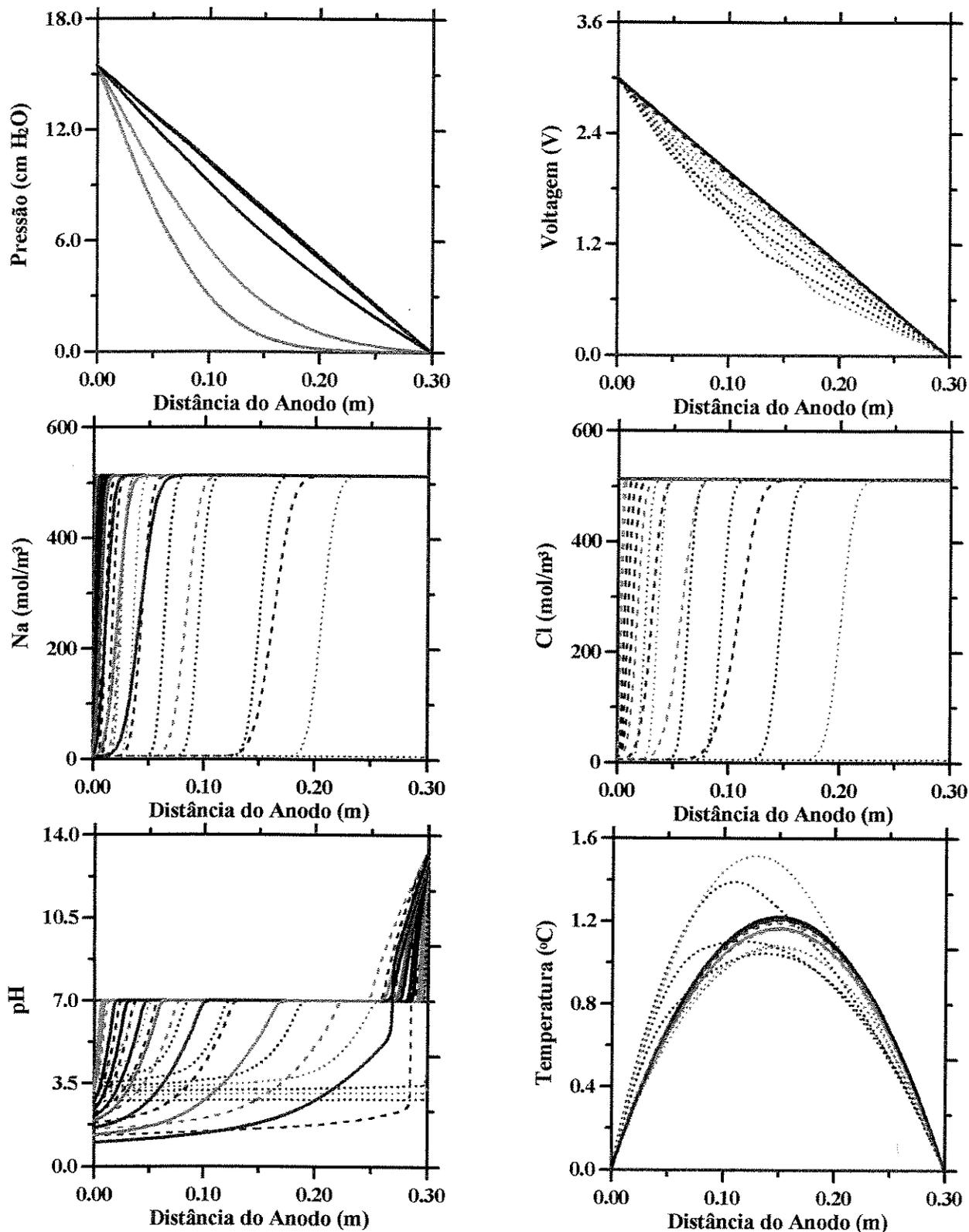


Figura 4.30 – Perfis para os casos com um gradiente de pressão (0.05 atm/m) combinado a um potencial elétrico (3V) para meios porosos com permeabilidades diferentes: Linha Contínua (5A: 30mD); Linha Tracejada (5B: 304 mD); Linha Pontilhada (5C: 3040 mD)

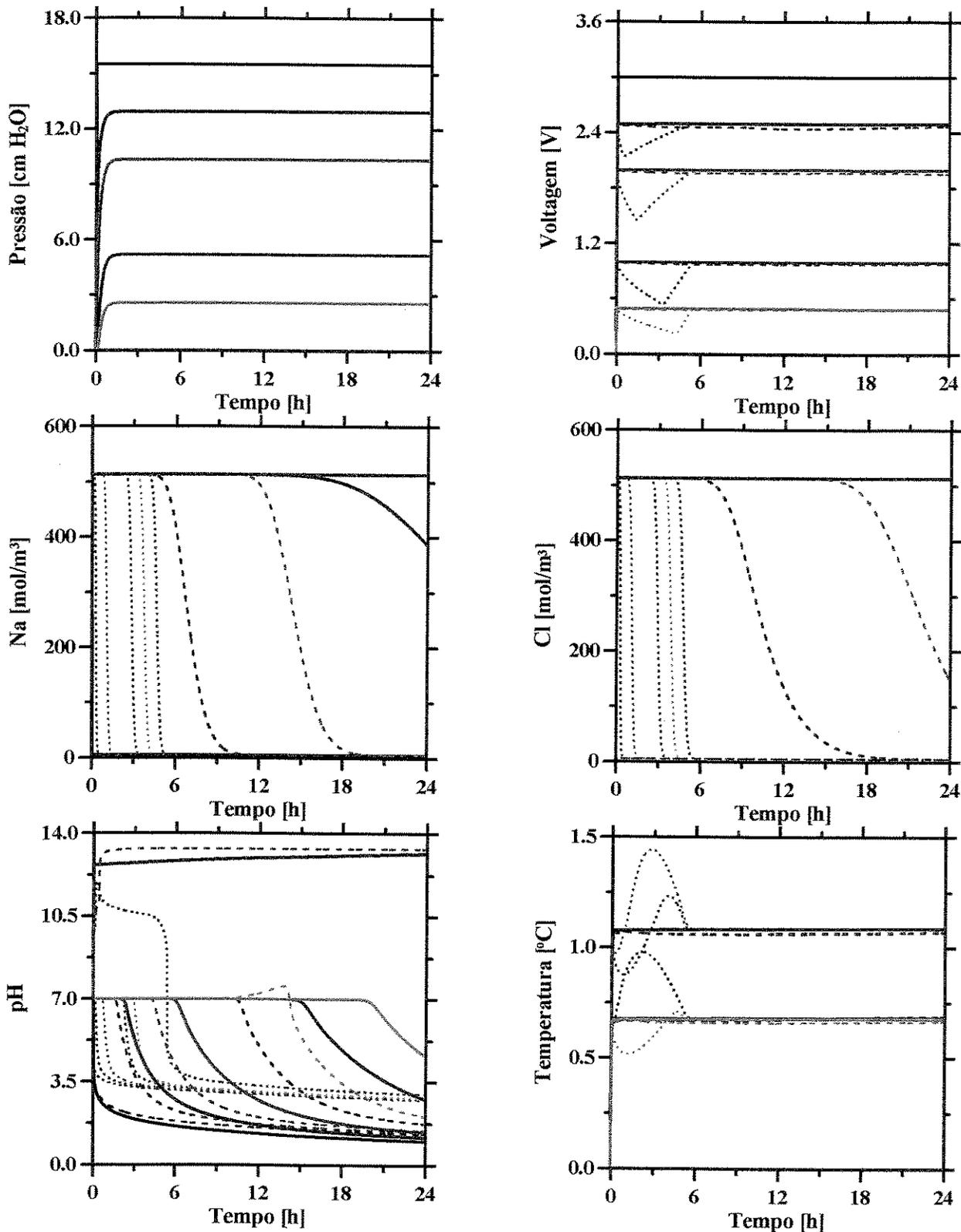


Figura 4.31 – Históricos para os casos com um gradiente de pressão (0.05 atm/m) combinado a um potencial elétrico (3V) para meios porosos com permeabilidades diferentes: Linha Contínua (5A: 30mD); Linha Tracejada (5B: 304 mD); Linha Pontilhada (5C: 3040 mD)

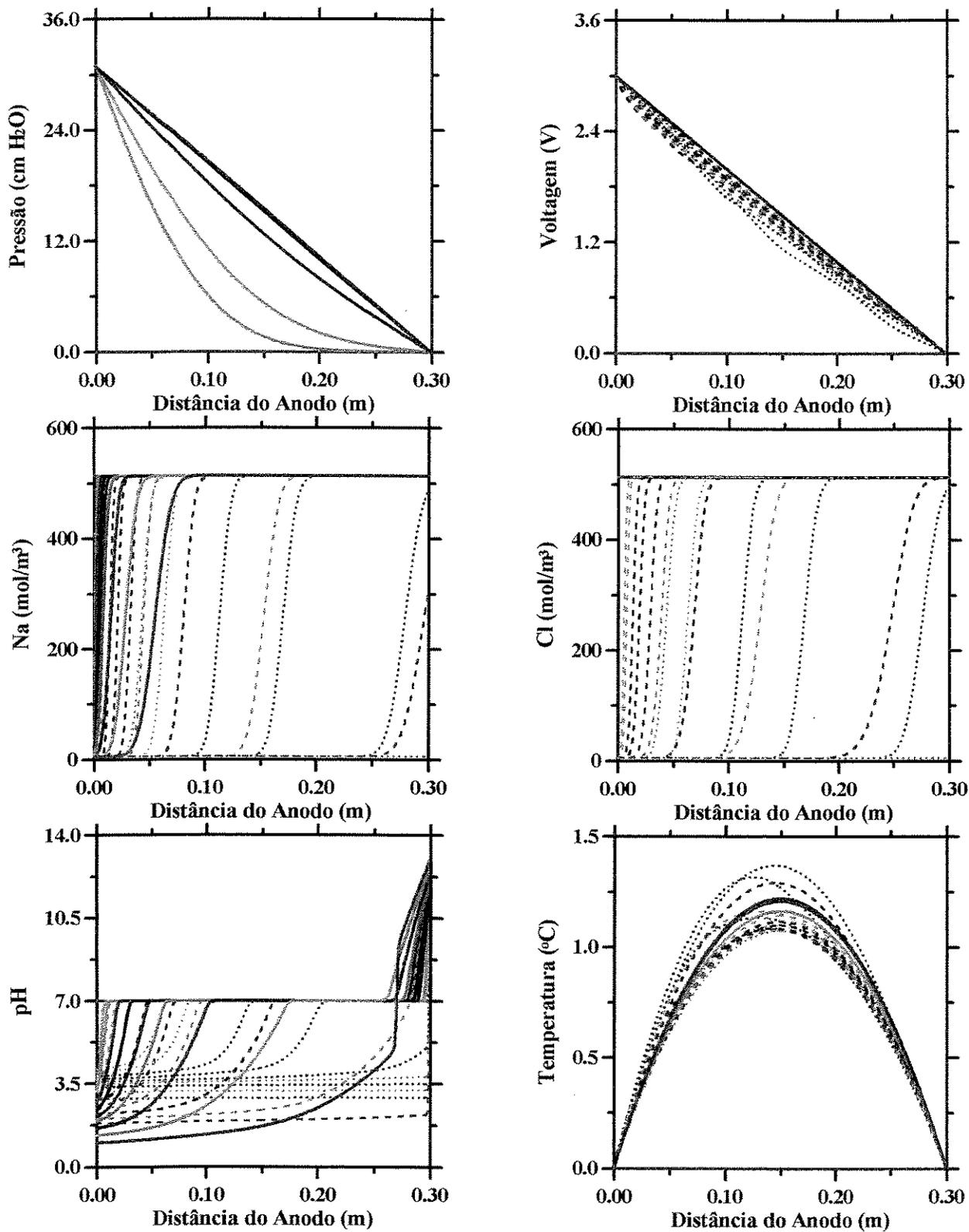


Figura 4.32 – Perfis para os casos com um gradiente de pressão (0.1 atm/m) combinado a um potencial elétrico (3V) para meios porosos com permeabilidades diferentes: Linha Contínua (8A: 30mD); Linha Tracejada (8B: 304 mD); Linha Pontilhada (8C: 3040 mD)

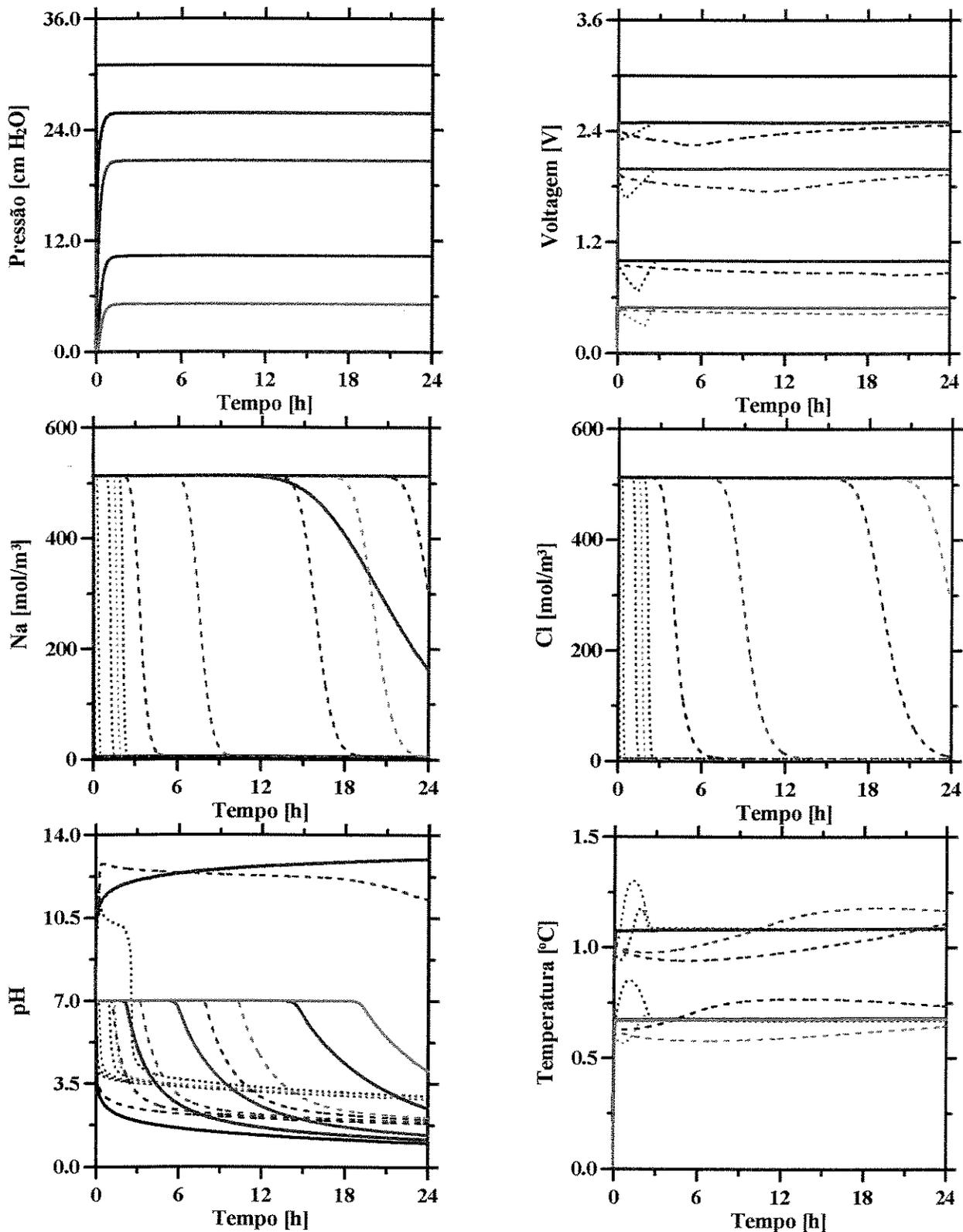


Figura 4.33 – Históricos para os casos com um gradiente de pressão (0.1 atm/m) combinado a um potencial elétrico (3V) para meios porosos com permeabilidades diferentes: Linha Contínua (8A: 30mD); Linha Tracejada (8B: 304 mD); Linha Pontilhada (8C: 3040 mD)

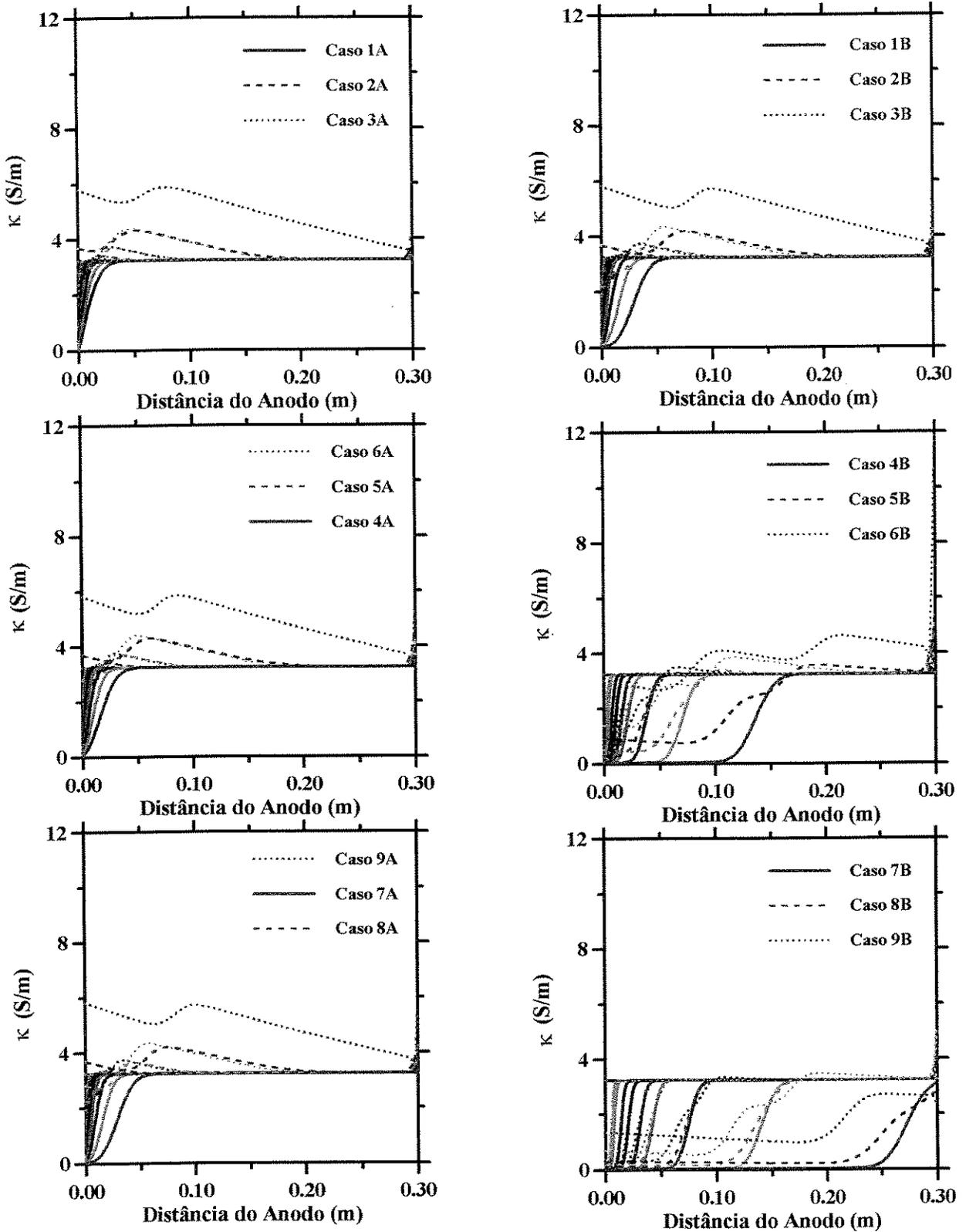


Figura 4.34 – Perfis de condutividade elétrica do sistema para as combinações analisadas

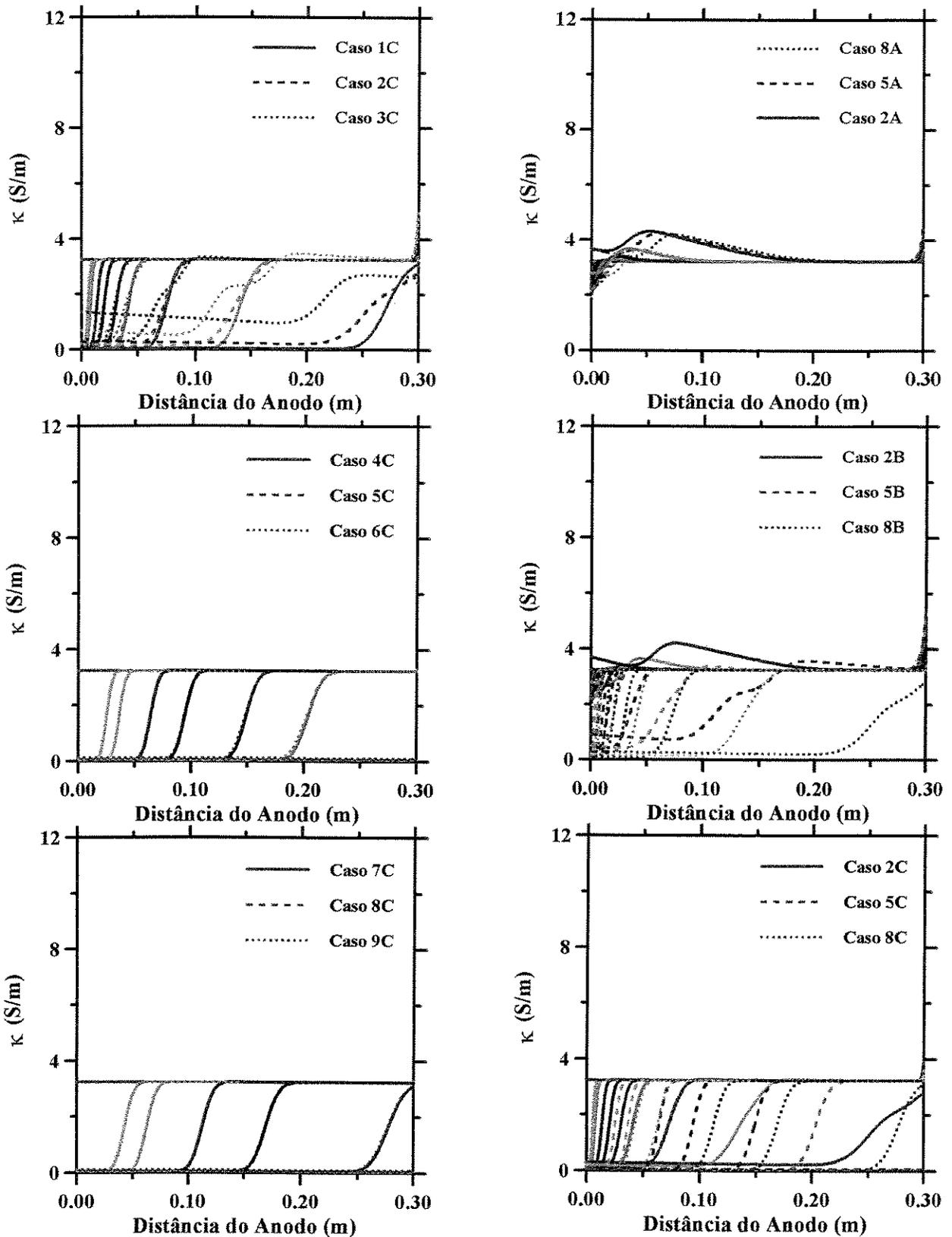


Figura 4.34 – Perfis de condutividade elétrica do sistema para as combinações analisadas

(cont.)

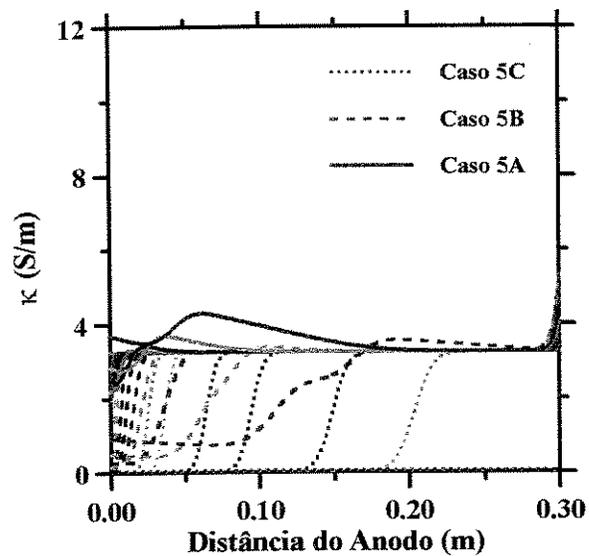
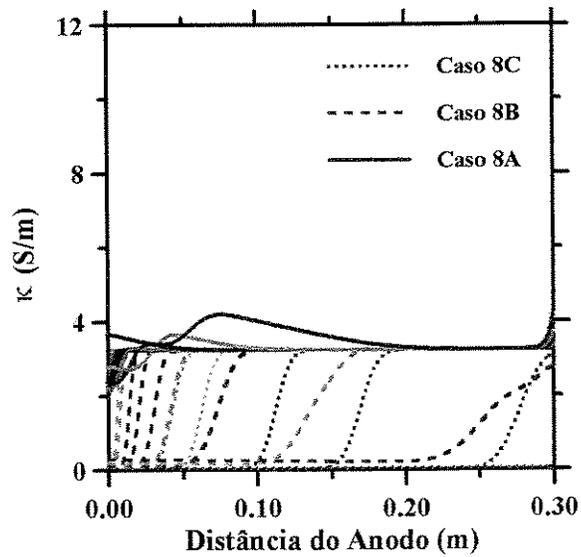
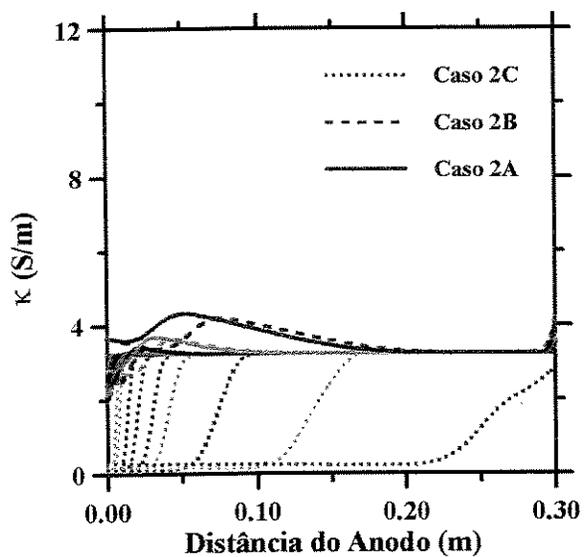


Figura 4.34 – Perfis de condutividade elétrica do sistema para as combinações analisadas
(cont.)

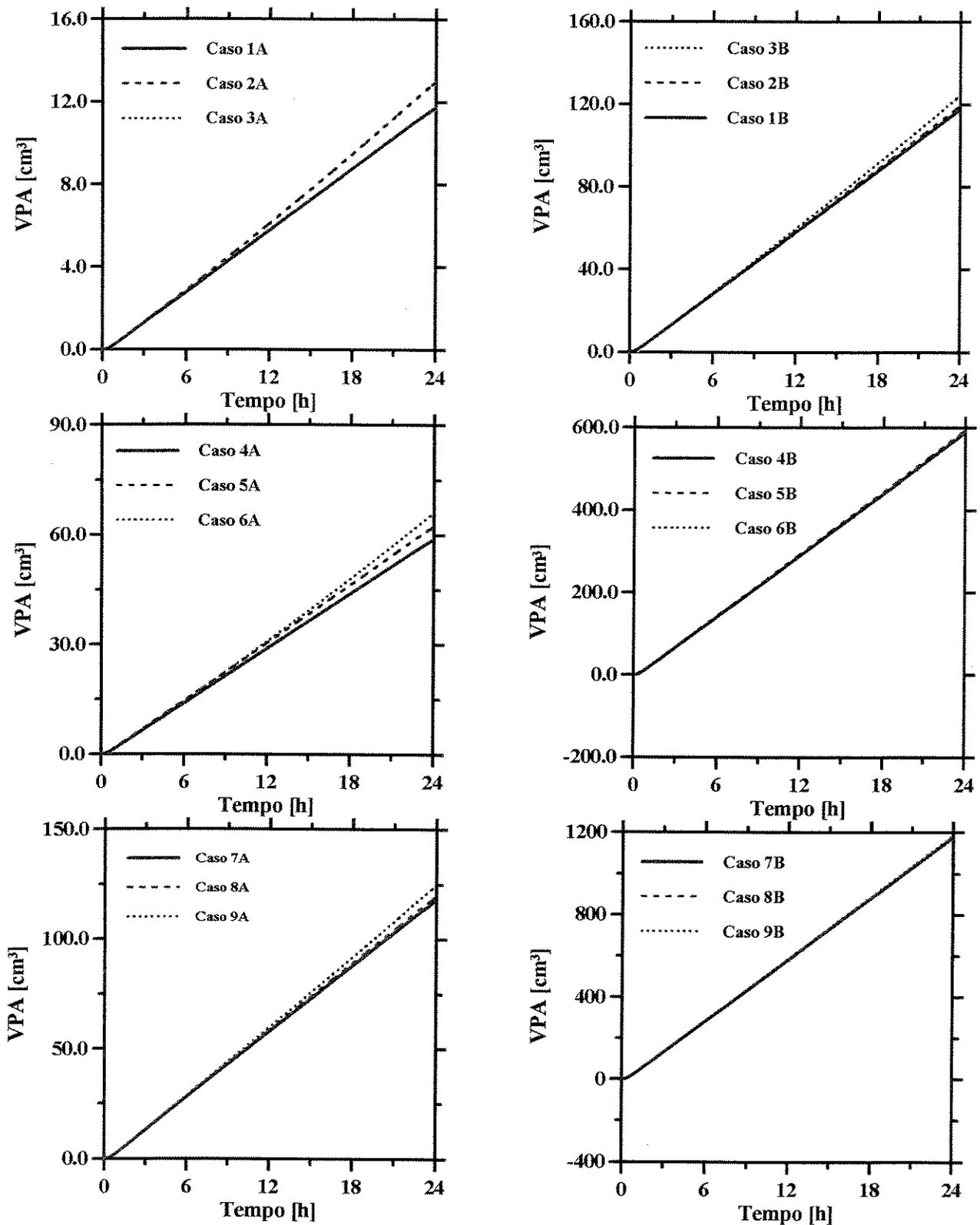


Figura 4.35 - Volume acumulado produzido de água para as combinações analisadas

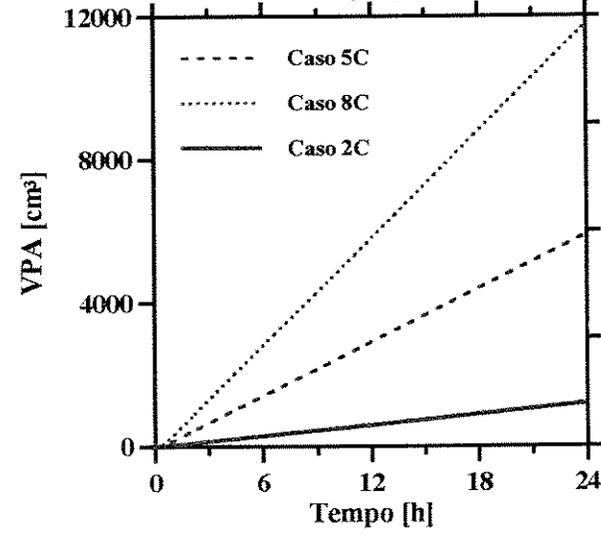
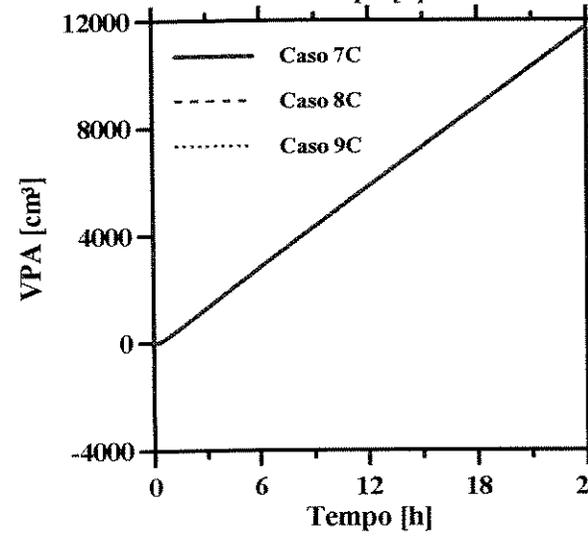
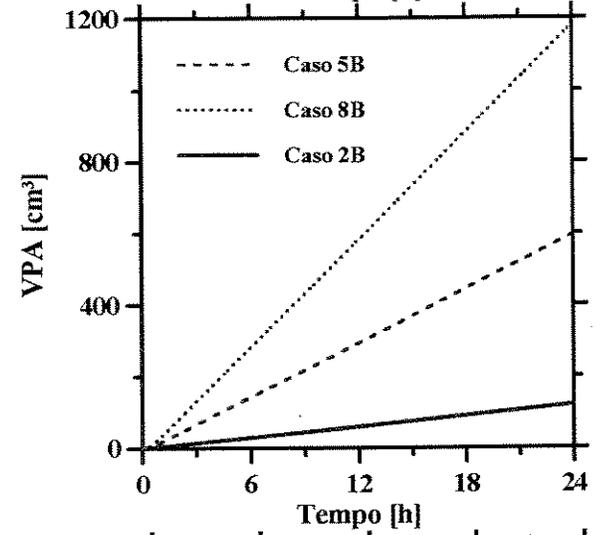
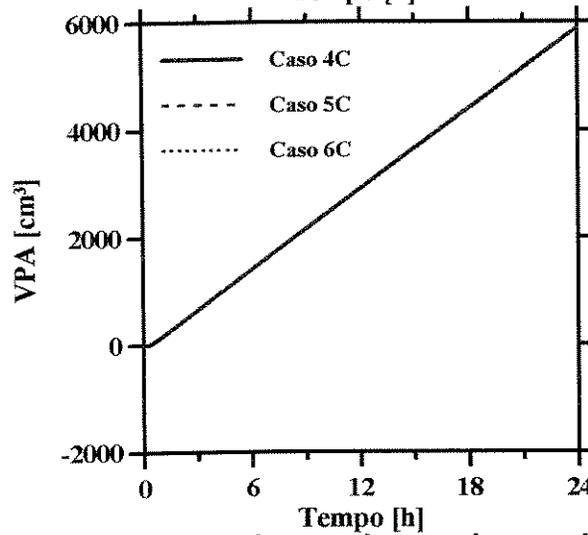
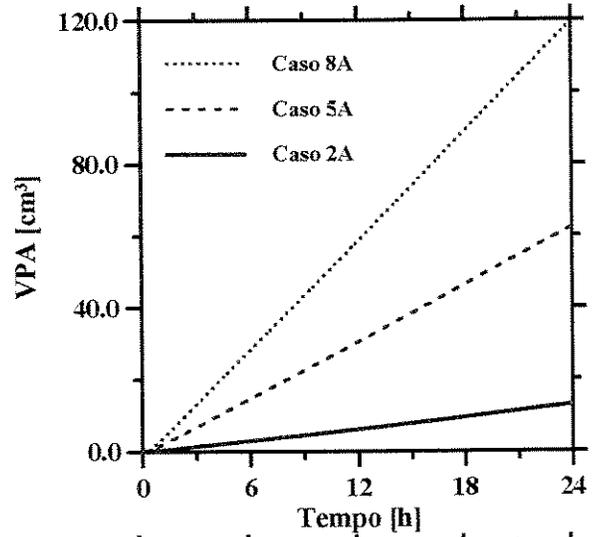
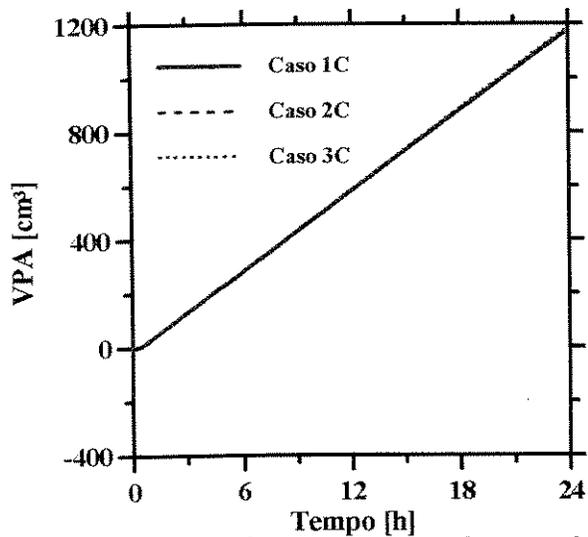


Figura 4.35 - Volume acumulado produzido de água para as combinações analisadas (cont.)

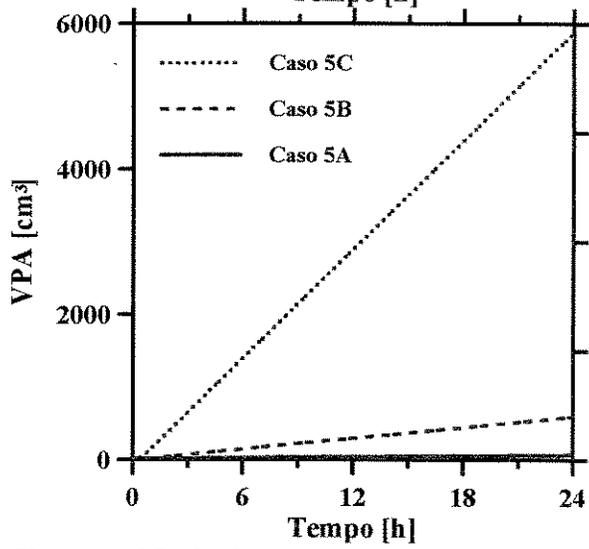
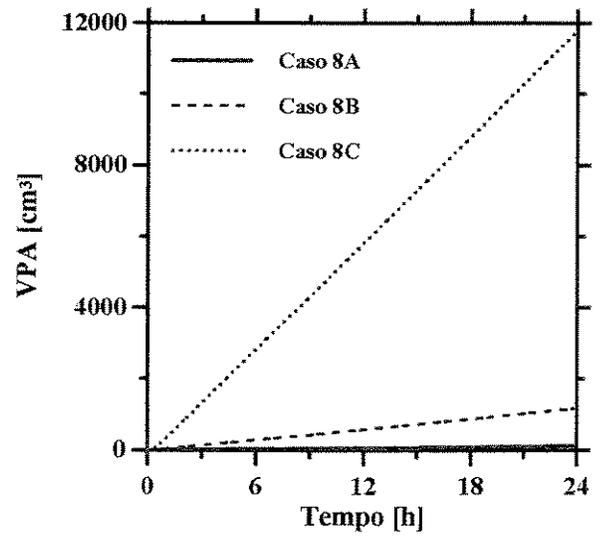
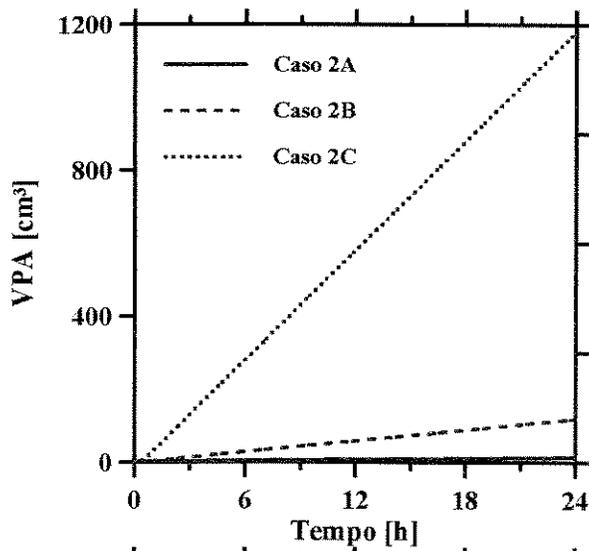


Figura 4.35 - Volume acumulado produzido de água para as combinações analisadas (cont.)

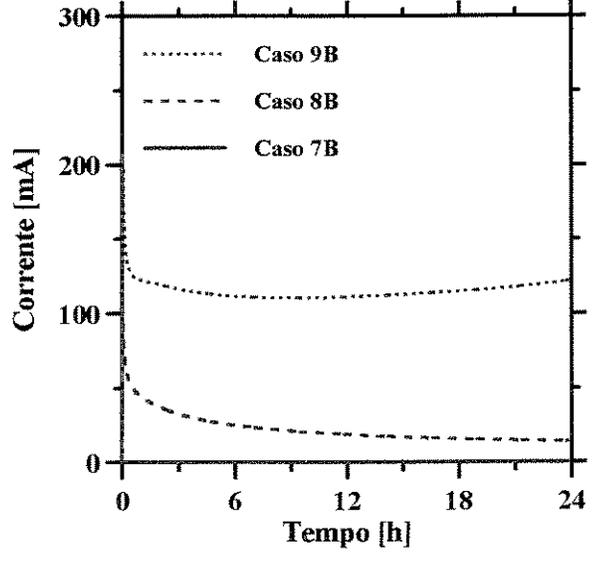
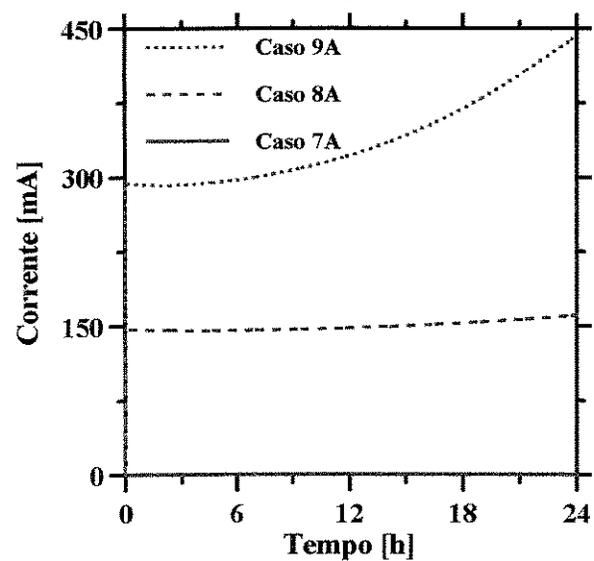
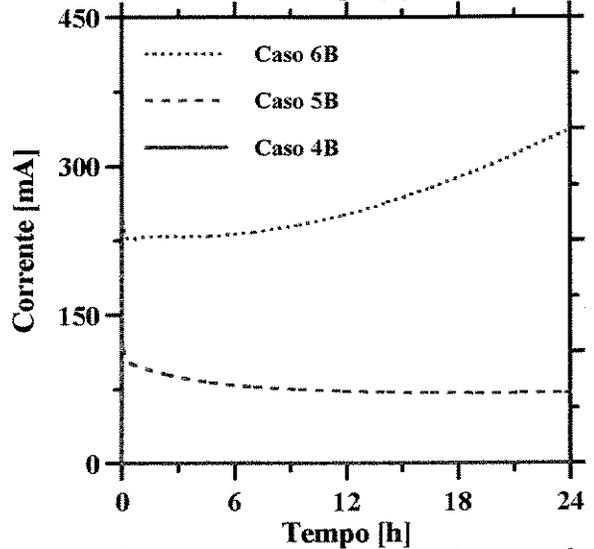
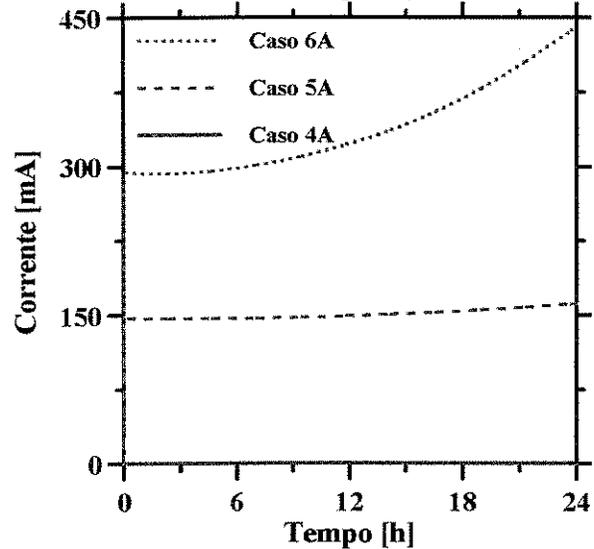
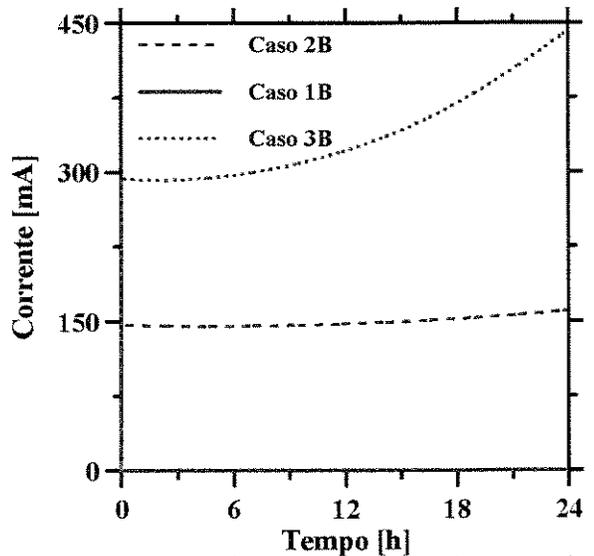
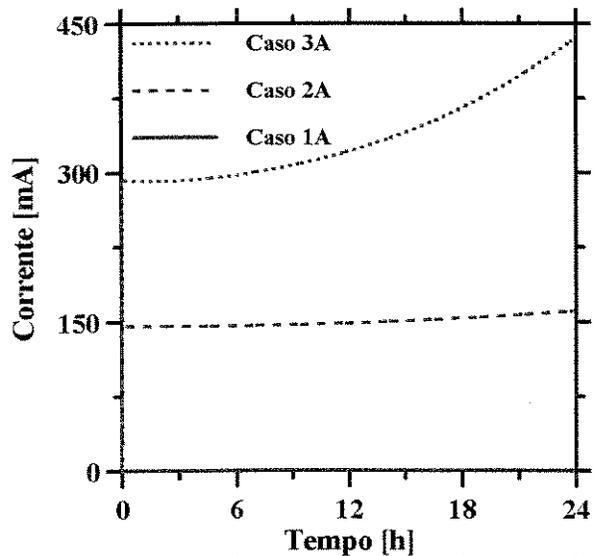


Figura 4.36 – Históricos de corrente total para as combinações analisadas

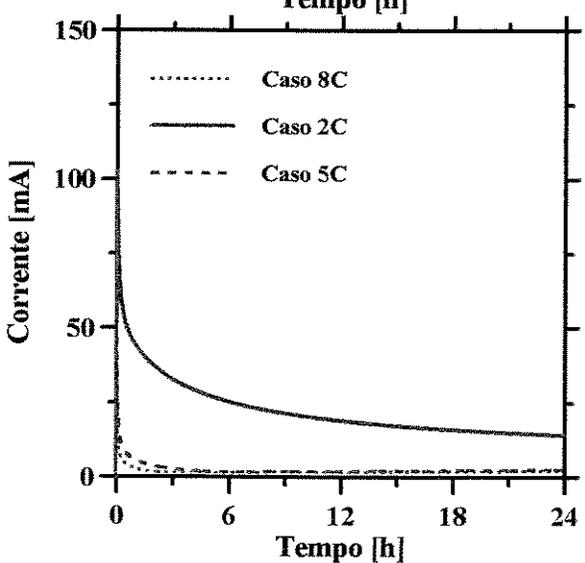
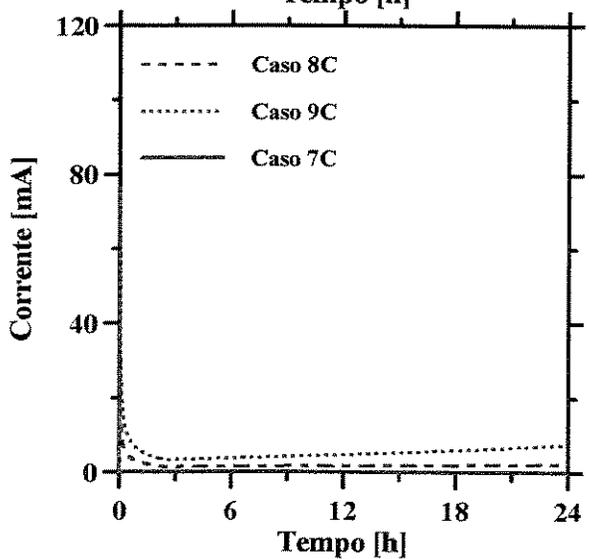
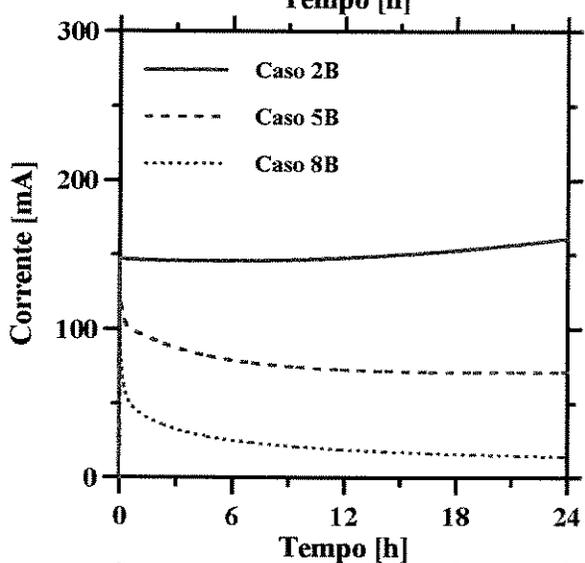
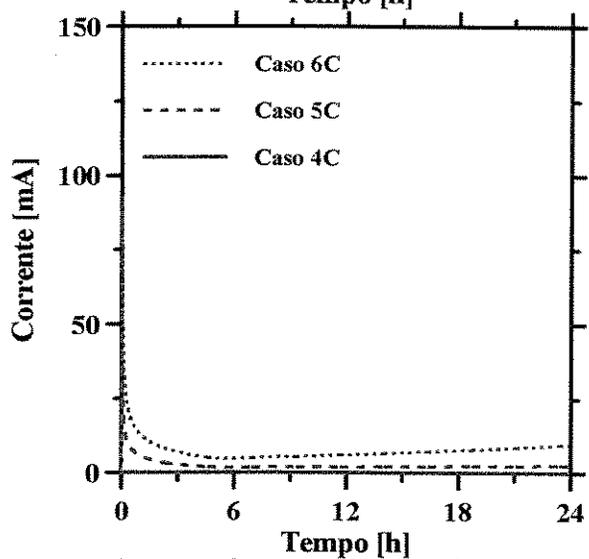
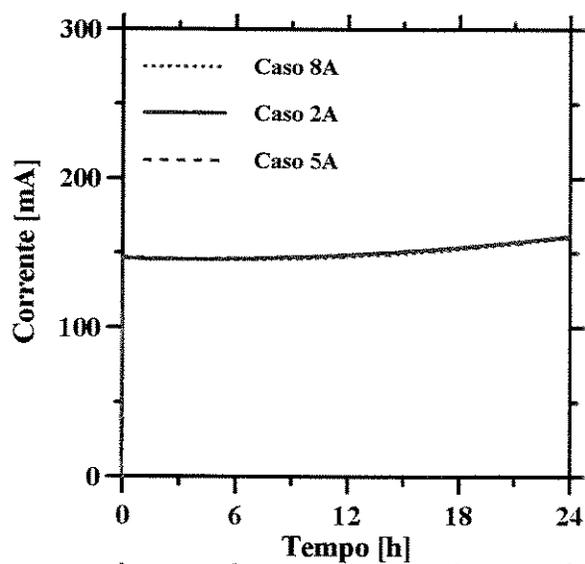
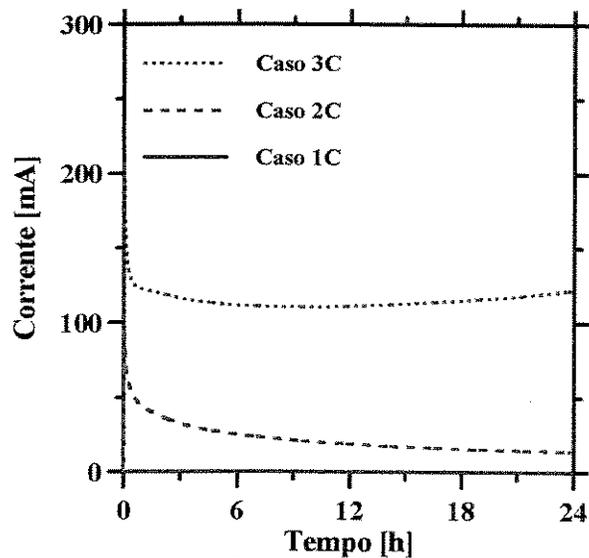


Figura 4.36 – Históricos de corrente total para as combinações analisadas (cont.)

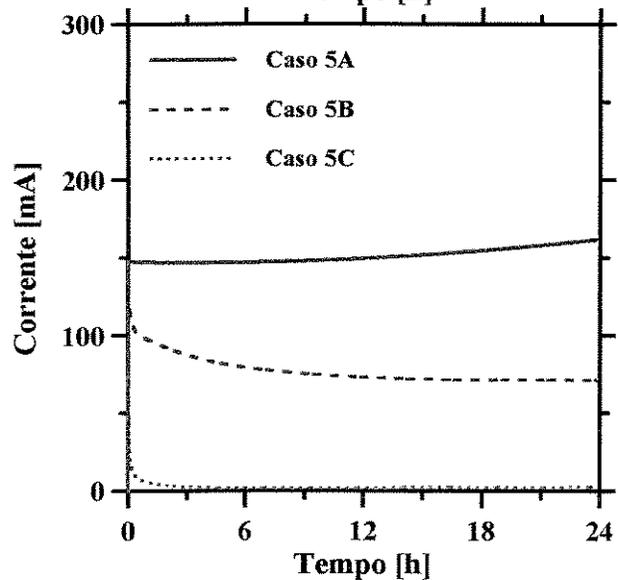
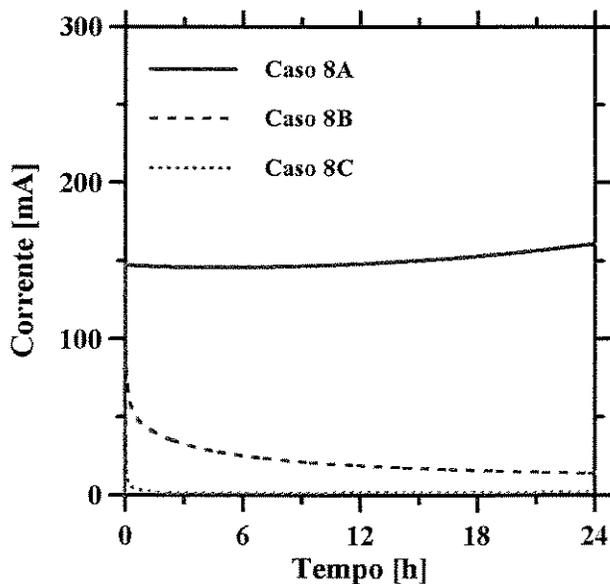
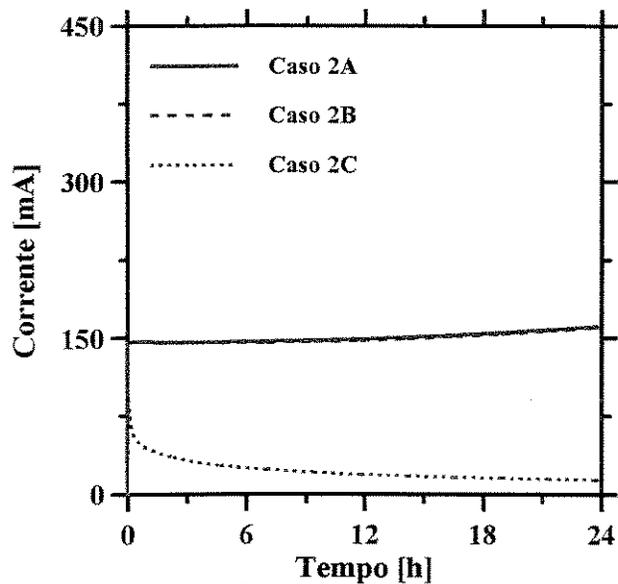


Figura 4.36 – Históricos de corrente total para as combinações analisadas (cont.)

5. MODELO EXPERIMENTAL

5.1 CONDIÇÕES DE TESTE

Os testes de laboratório desenvolvidos neste trabalho visaram demonstrar a viabilidade de aplicação da técnica e possibilitar a comparação entre os resultados experimentais e as previsões teóricas determinadas através do modelo proposto.

Foram realizados apenas experimentos em escala de laboratório e as seguintes condições e parâmetros foram adotados no projeto do aparato:

- condições unidimensionais de testes
- condições ambiente de temperatura e pressão
- meio poroso saturado composto de amostra de arenito Botucatu saturada com solução aquosa NaCl (30.000 ppm)
- diferença de potencial hidráulico constante entre as extremidades da amostra durante todo o período de teste.
- diferença de potencial elétrico constante entre os eletrodos anódico e catódico, durante todo o período de teste
- diferença de potencial químico no solo, provido através da injeção de solução diluída (300 ppm NaCl) no poço anódico.
- monitoramento da massa de fluido produzida (vazão acumulada) e corrente elétrica durante o período de teste
- monitoramento, no espaço e no tempo, de pressão, potencial elétrico, temperatura e concentração das espécies químicas presentes no fluido permeante (Na ou Cl e pH).

5.2 DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL

O aparato experimental foi projetado para simular as condições de testes necessárias para alcançar os objetivos propostos. Equipamentos-padrão e/ou instrumentação disponíveis no mercado foram instalados na célula de testes para realizar o monitoramento das variáveis necessárias.

Na Figura 5.1 apresenta-se o desenho esquemático do projeto do aparato e a seguir são descritos cada um de seus componentes.

O aparato de testes montado no laboratório é apresentado na Foto 5.1.

5.2.1 Célula de testes

A célula de testes é constituída de dois compartimentos de acrílico que simulam os poços dos eletrodos, entre os quais é posicionada a amostra previamente preparada com os pontos de leitura de tensão, pressão, concentração e temperatura (Figura 5.2 e Foto 5.2). Barreiras de agar-agar foram posicionadas entre os compartimentos dos poços eletrolíticos e a amostra. Sua função é permitir a passagem de íons, enquanto inibe a mistura das soluções.

5.2.2 Dispositivos de Leitura

Para monitorar as variáveis especificadas, foram utilizados os dispositivos relacionados abaixo. Na Figura 5.3 é apresentado o desenho esquemático dos poços para posicionamento dos dispositivos de leitura de pressão, voltagem, temperatura e concentração. A colocação dos mesmos na amostra de testes pode ser vista na Foto 5.8.

5.2.2.1 Voltagem

Como sondas de voltagem, foram utilizados fios condutores de níquel/cromo 24³⁰, interfaceados por um condicionador de sinal e conectados à placa de aquisição de dados. Os fios sensores foram previamente posicionados nas câmaras de entrada e saída de fluido e no perímetro

³⁰ Embora mais estáveis, não foram utilizados fios de platina, devido ao alto custo envolvido.

de cada seção transversal da amostra, definida para o monitoramento das variáveis (Foto 5.8). Os sensores foram conectados ao polo positivo de cada canal de leitura, enquanto que o polo negativo foi curto-circuitado com o terra do condicionador de sinal. Os canais foram ajustados de modo a possibilitar leituras na faixa de +/- 40 V na entrada do condicionador e na faixa de +/- 5V na entrada da placa de aquisição de dados ³¹. Os condicionadores de sinal foram aterrados com o polo negativo da fonte de tensão elétrica.

5.2.2.2 Pressão

Para monitoramento da pressão de escoamento, foram utilizados transdutores de pressão Validynes contendo diafragmas com fundo de escala de 35" (88.9 cm) de coluna de água e saídas A/D na faixa de +/- 5 V conectados à placa de aquisição de dados. Os capilares foram posicionados em poços de acrílico conforme desenho esquemático apresentado na Figura 5.3.

5.2.2.3 Temperatura

A temperatura nas posições definidas foi monitorada através de termistores interfaceados por condicionadores de sinal e conectados à placa de aquisição de dados. Os termistores são dispositivos cuja resistividade varia com a temperatura. Para adequar o monitoramento desta variável às características do sistema de aquisição automática de dados, cabos especiais foram construídos tornando possível estabelecer uma relação entre diferença de potencial e resistência (temperatura). Os termistores utilizados neste trabalho vêm acoplados ao corpo dos eletrodos de íon específico de pH e foram posicionados junto com os mesmos nos poços de observação. As leituras de temperatura registradas na superfície da seção transversal da amostra foram consideradas como representativas da temperatura média desenvolvida na seção.

5.2.2.4 Composição do fluido permeante

Para monitorar a composição do fluido permeante foram utilizados os seguintes dispositivos: (a) medidor para íon seletivo combinado, pH, modelo 9157BN; (b) eletrodo

³¹ Exceto o ponto de tensão 6, o qual foi ajustado para possibilitar leituras na faixa de +/- 30 V e de +/- 5 V nas entradas do condicionador e da placa de aquisição de dados, respectivamente.

combinado, seletivo para a determinação de íon sódio modelo 8611BN e (c) eletrodo combinado, seletivo para a determinação de íon cloreto modelo 9617BN. Estes dispositivos, da marca Orion, foram conectados à placa de aquisição, interfaceados por condicionadores de sinal. Eletrodos de íon-específico medem potenciométricamente a concentração da espécie iônica na solução. Quando o eletrodo sensor entra em contato com a amostra, desenvolve-se um potencial através da superfície da membrana sensora, o qual, comparado com o potencial do eletrodo de referência, permite relacionar quantitativamente a variação da concentração a mudanças no potencial na referida membrana. Em uma dada seção foram monitorados o pH e a concentração de somente um íon (Na ou Cl). Nos testes sem aplicação de campo elétrico, a concentração do outro íon foi calculada considerando-se a relação de eletroneutralidade em cada seção.

A utilização de eletrodos combinados visou o monitoramento direto de concentração de espécies na solução contida no meio poroso. Desta forma, foi evitada a retirada de amostras de fluido e portanto incorreções no balanço de massa da fase fluida e interferência no regime de escoamento de fluidos. Além disso, medidas através de eletrodos são mais simples e rápidas do que outras técnicas analíticas. Algumas das características técnicas destes dispositivos, fornecidas pelo fabricante, são apresentadas na Tabela 5.1 e os dispositivos podem ser vistos Foto 5.4.

5.2.2.5 Vazão hidráulica

A vazão de fluido produzido foi monitorada através de medidas de massa registradas por uma balança analítica Mettler Modelo PM 4000 com fundo de escala de 4100 g e resolução de leitura de 0.01 g. A balança foi conectada à porta serial RS232 do micro-computador do sistema de aquisição automática de dados e gerenciada pelo *software* Aqdados[®] por meio de um programa complementar fornecido pela Lynx.

5.2.2.6 Corrente elétrica

A corrente elétrica atravessando o sistema eletrodos/amostra foi monitorada por meio de leitura automatizada de diferença de potencial elétrico através de uma resistência de 20 Ohms. O

cabo foi construído para suportar uma potência de trabalho máxima de 0.5 W. A corrente elétrica monitorada foi limitada a +/- 50 mA (+/- 1 V)³².

5.2.3 Dispositivos de aplicação dos gradientes externos

Para a aplicação dos gradientes de potencial elétrico, hidráulico e químico ao sistema, foram utilizados os seguintes dispositivos:

5.2.3.1 Eletrodos de Trabalho

Os eletrodos de trabalho utilizados como anodo e catodo são de liga platina-rodium 90/10%. Eles são constituídos de duas telas circulares com 10 cm de diâmetro e uma haste com 1.0 mm de diâmetro e 20 cm de comprimento. A malha da tela foi construída com fios de 0,076 mm de diâmetro e sua borda com fio de 0.8 mm (Foto 5.5). Esta configuração foi escolhida a fim de proporcionar maior área superficial de material eletrônico para um menor peso de liga (menor custo). Os eletrodos foram posicionados nos poços contendo solução 30.000 ppm de NaCl e conectados aos polos positivo e negativo da fonte de tensão. Nos casos de ausência de diferença de potencial elétrico externamente aplicada, os eletrodos foram curto-circuitados.

5.2.3.2 Suprimento de força elétrica

Para aplicar a diferença de potencial elétrico descrita acima foi utilizada uma fonte de tensão contínua PHILIPS Modelo PE 1512/00 com fundo de escala 0 a 35 V e 0 a 3 A. Para obtenção de uma leitura mais precisa dos valores de tensão fornecidos, foi conectado um multímetro MINIPA Modelo ET-2700 aos polos da referida fonte.

5.2.3.3 Suprimento de gradiente hidráulico

O gradiente hidráulico foi mantido por uma coluna de fluido de injeção de altura constante provido por um dispositivo de Mariotte (Foto 5.6).

³² Note-se que o fundo de escala de leitura poderia ser aumentado caso necessário.

5.2.3.4 Suprimento de gradiente químico

Para o caso de ausência de gradiente químico externamente aplicado, foi injetado fluido com concentração igual àquela inicialmente contida na amostra (30.000 ppm NaCl), enquanto que para o caso de simulação da remoção de sal da amostra de teste, foi utilizada, como fluido de injeção, solução NaCl 300 ppm.

5.2.4 Sistema de aquisição de dados

O sistema de aquisição automática de dados consistiu de um micro computador Pentium III 450 contendo uma placa da aquisição A/D modelo CAD12/32-32, dois condicionadores de sinal, com 16 e 8 canais respectivamente, modelo MCS1000-Versão 2 e uma saída serial – protocolo RS 232. Como gerenciador deste sistema foi utilizado o *software* Aqdados[®] Versão 4.20 A, desenvolvido pela Lynx Tecnologia Eletrônica Ltda. Um aplicativo complementar, desenvolvido pela mesma empresa, possibilitou a inclusão dos dados da porta serial. Foram monitoradas em tempo real, trinta e uma variáveis, a saber: pH1, pH2, pH3, pH4, pH5, pH6, T1, T2, T3, T4, T5, T6, Cl1, Cl 2, Cl 3, Cl 4, Na5, Na6, E1, E2, E3, E4, E5, E6, P1, P2, P3, P4, P5, corrente e massa.

O conjunto de condicionadores de sinal reproduziu os 32 canais da placa de aquisição de dados, facilitando a conexão dos dispositivos sensores (Foto 5.3).

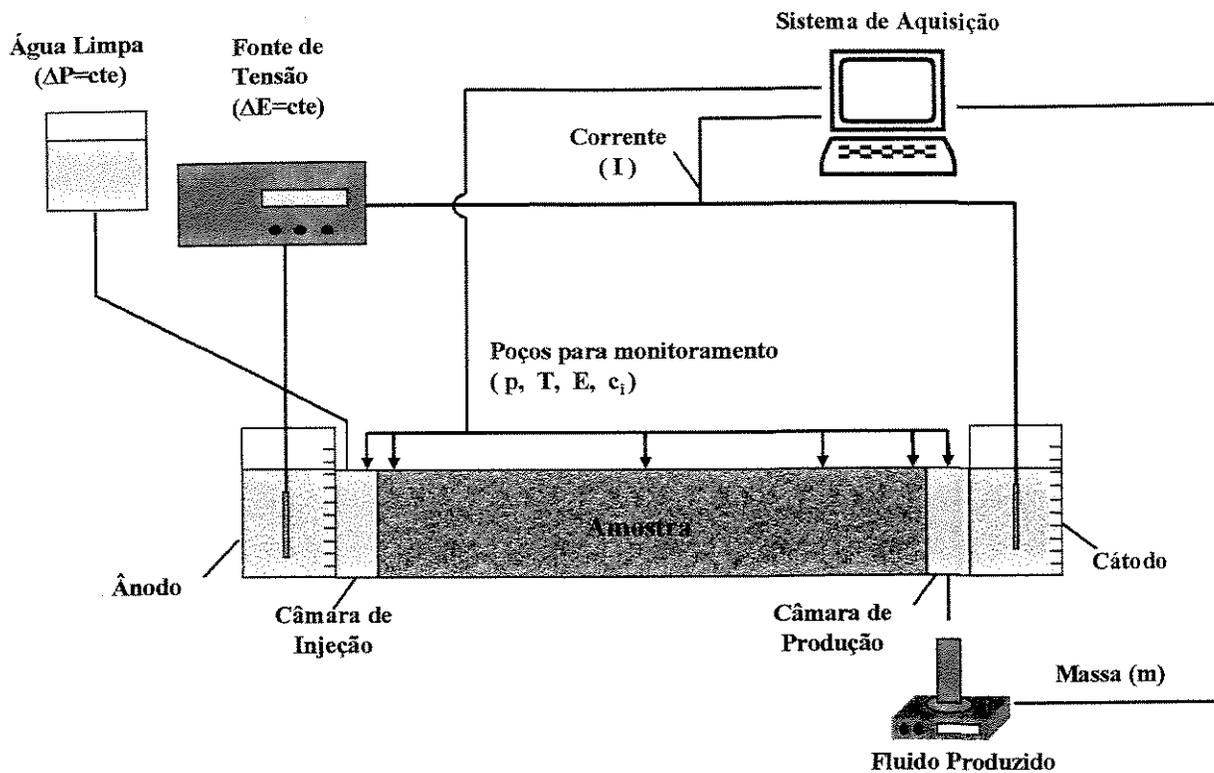


Figura 5.1- Desenho Esquemático do Aparato Experimental

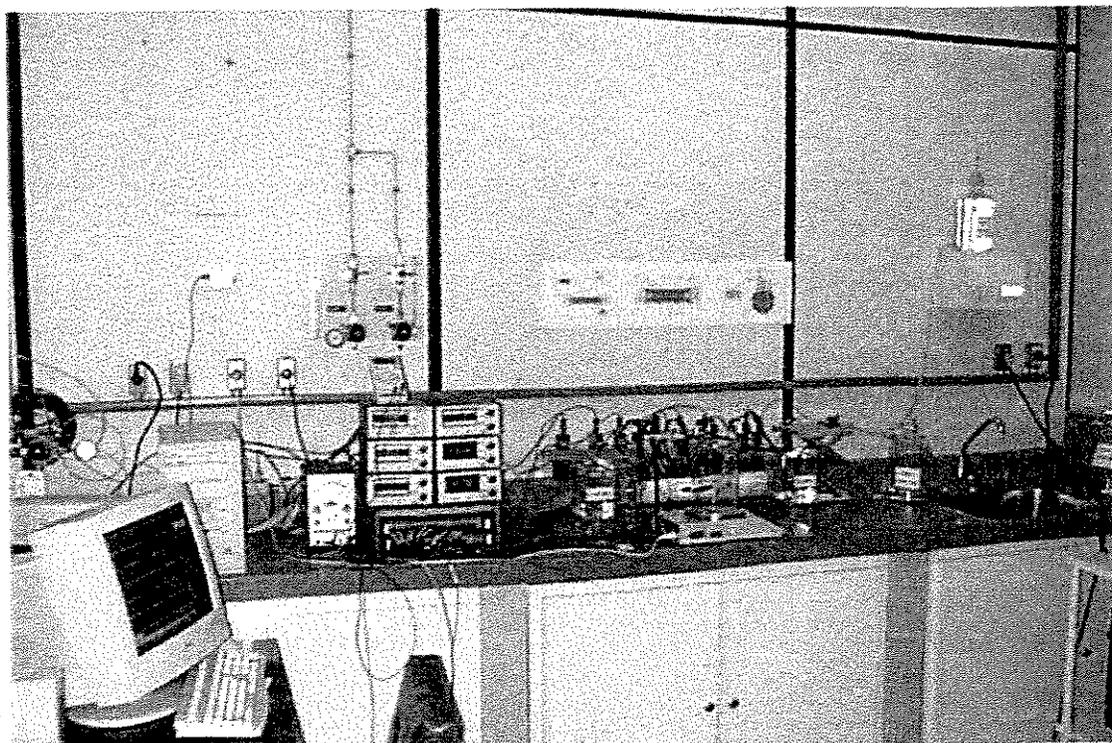


Foto 5.1- Aparato de Testes

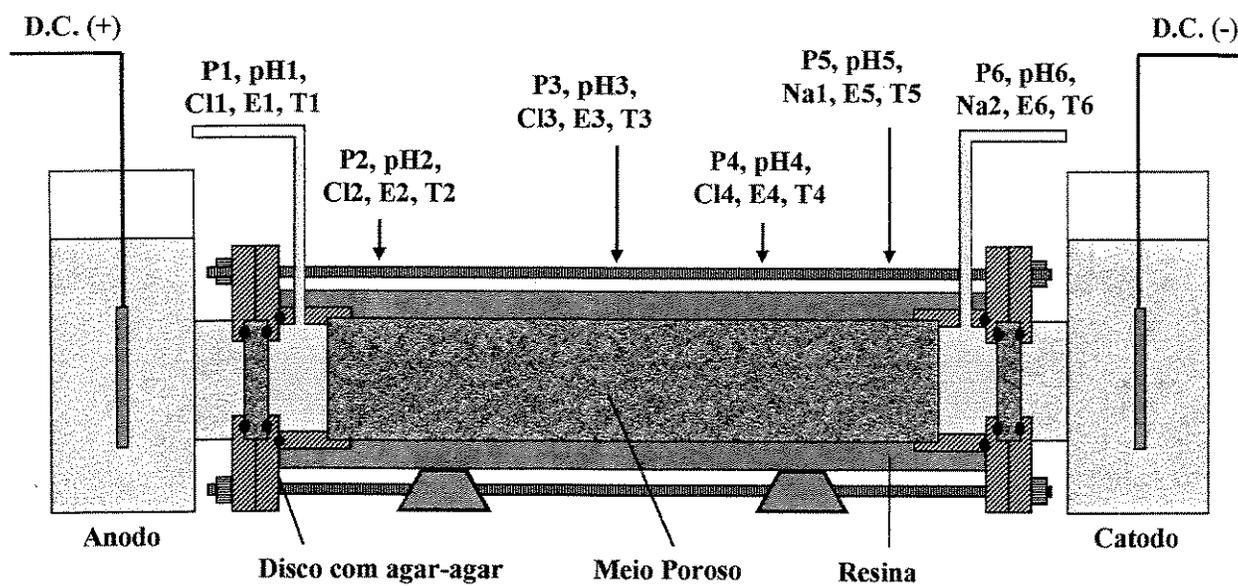


Figura 5.2– Detalhe Esquemático da Célula de Medição

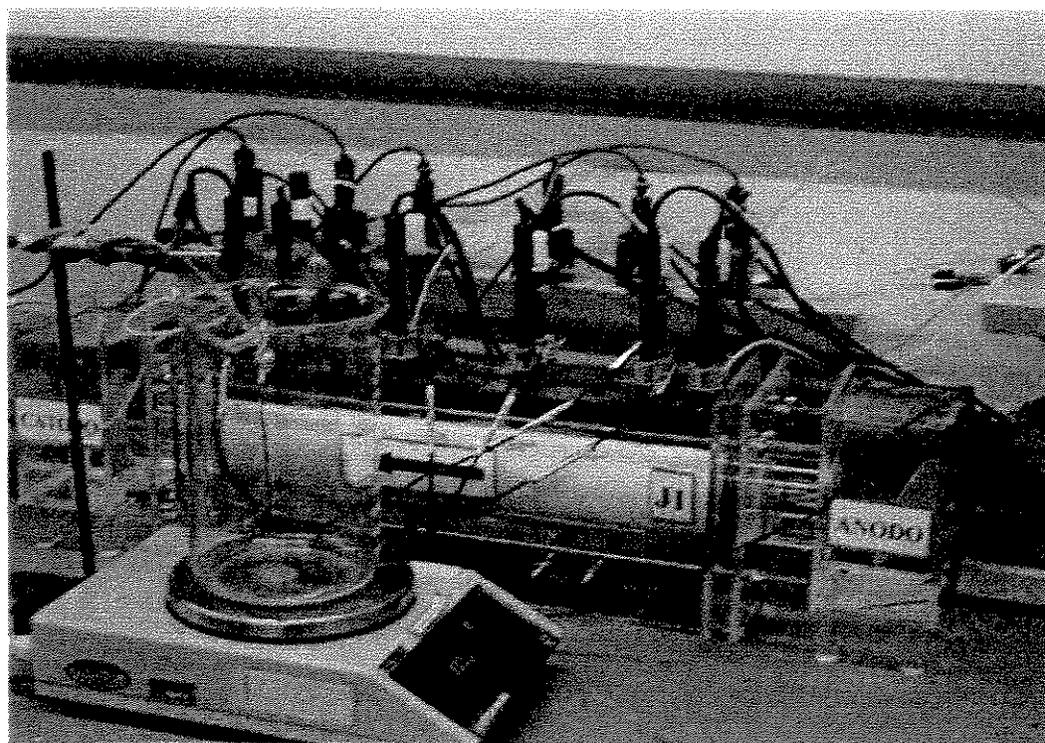


Foto 5.2– Célula de Medição

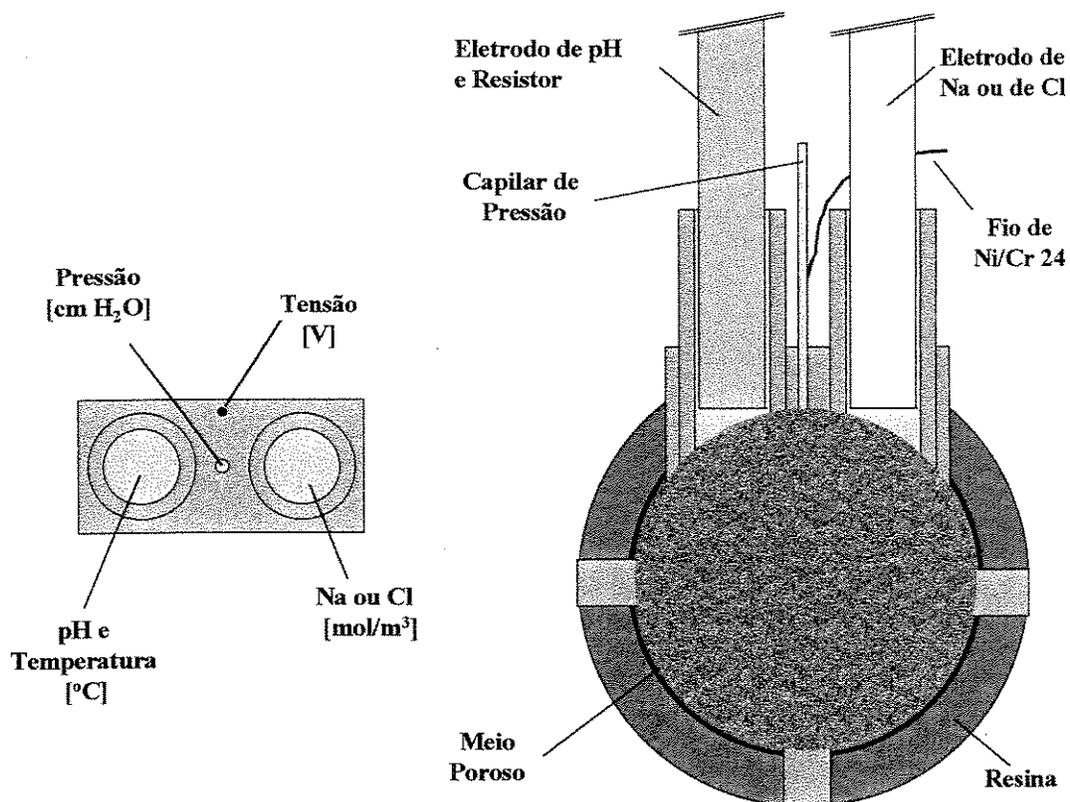


Figura 5.3– Detalhe Esquemático dos Poços de Monitoramento

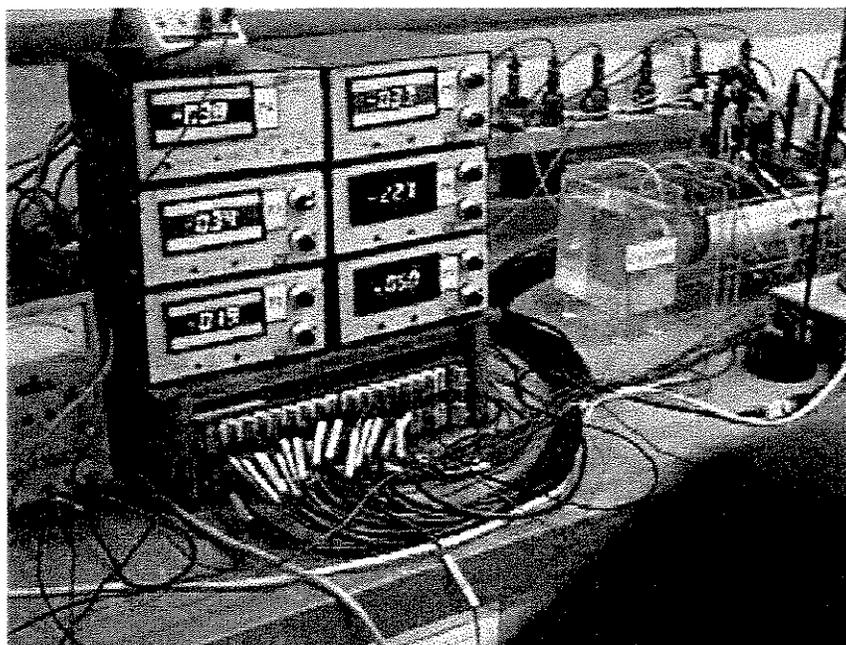


Foto 5.3 – Condicionadores de Sinal

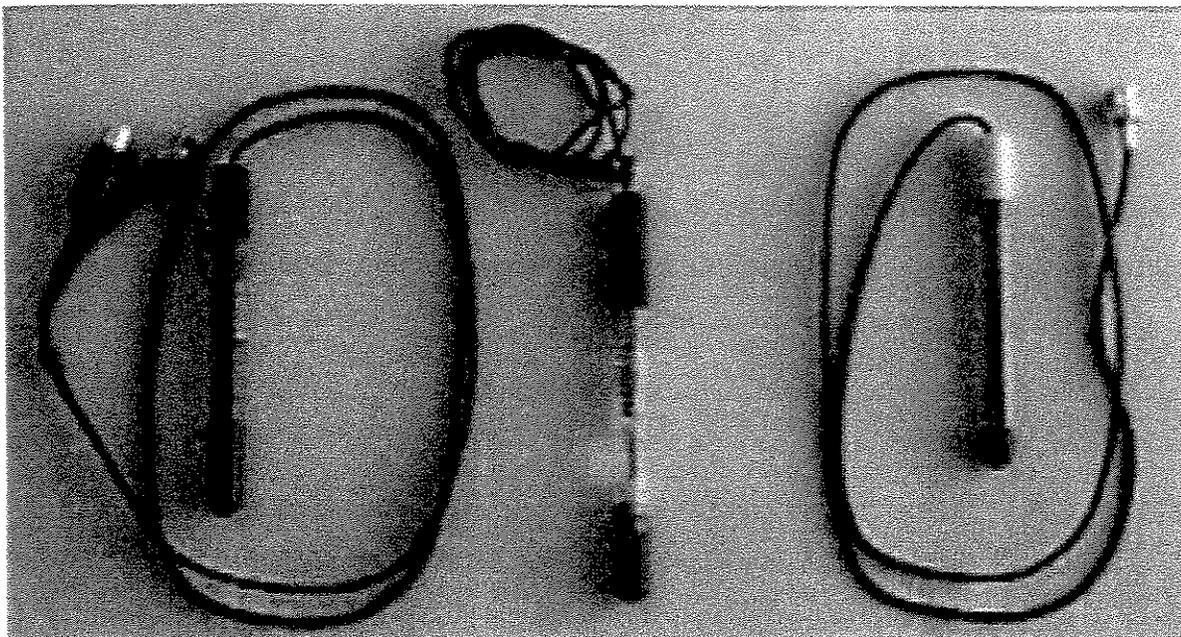


Foto 5.4 – Eletrodo combinados para pH + sonda ATC; Electrodo Combinado para Na e Electrodo Combinado para Cl

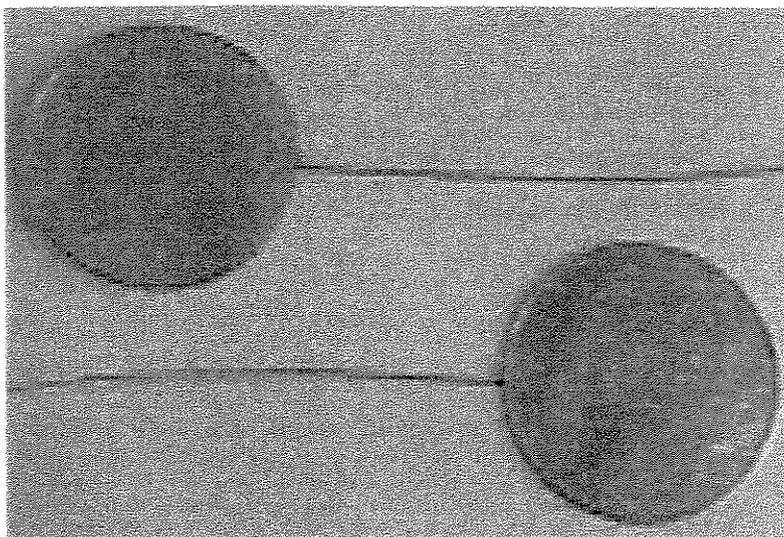


Foto 5.5 – Eletrodos de Trabalho

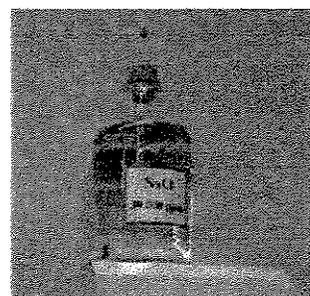


Foto 5.6 – Mariotte

Tabela 5.1 – Características técnicas dos eletrodos combinados de íon-específico

Dispositivo	Modelo 9157BN	Modelo 8611BN^A	Modelo 9617BN^B
Variável:	pH e temperatura	íon sódio	íon cloreto
Faixa da Variável	pH: 0 – 14 Temperatura: 0 – 90 °C	Saturado a 10^{-6} M (0.02 ppm)	1 M a 5×10^{-5} M (35.500 a 1.8 ppm)
Tipo de Referência	Ag/AgCl		
Construção	Eletrodo combinado corpo de epoxy	Combinação ROSS Sure-Flow	Combinação Estado Sólido
Junção	Fibra de Vidro		
Dimensões	110 mm x 12 mm (tampa 16 mm)	125 mm x 12 mm (tampa 16 mm)	139 mm x 12 mm (tampa 16 mm)
Solução de preenchimento	3M KCl saturado com Ag ou 2M KCl saturado com Ag (para amostras com baixa força iônica)	2 M NH ₄ Cl ou 0,1 M NH ₄ Cl (para baixo nível de Na ⁺)	900002 interna/ 900003 externa
Padrão de calibração	pH 4,10 buffer A pH 6,97 buffer B pH 9,15 buffer C	0,5 M NaCl 5% NaCl (0,856M) 0,1 M NaCl 10 ppm Na+ 100 ppm Na+ 1000 ppm Na+	0,1 M NaCl 100 ppm Cl ⁻ 1000 ppm Cl ⁻

(*) Todos os dispositivos apresentam os seguintes acessórios: 1 m de cabo, conector BNC

(A) Usar na faixa de pH recomendada (6 a 12)

(B) Usar na faixa de pH recomendada (2 a 12)

5.3 CALIBRAÇÃO DOS INSTRUMENTOS

O processo de calibração dos instrumentos consiste em uma das etapas mais importantes do trabalho experimental. A acuracidade e a resolução de leitura das variáveis monitoradas são influenciadas pelos erros dos dispositivos de leitura, dos padrões utilizados e também do sistema de aquisição automática de dados. Para minimizar os erros sistemáticos durante o processo de calibração, foi adotado um procedimento de aferição dos dispositivos calibrados. Este passo consistiu em monitorar, com o sistema de aquisição de dados já calibrado, as respostas dos dispositivos sujeitos a condições-padrão. No caso de erros sistemáticos observáveis, novas calibração e aferição eram realizadas. Para condições consideradas satisfatórias, ou seja, distribuição dos valores registrados próximos aos valores padrão, a incerteza de leitura da variável foi estimada. Os procedimentos adotados para calibrar cada dispositivo utilizado neste trabalho são descritos abaixo. Os dados de calibração e aferição de cada dispositivo são resumidos na Tabela 5.2.

5.3.1 Sensor de Pressão

Os sensores de pressão foram calibrados linearmente com a ajuda de um manômetro padrão tipo tubo de Bourdon com fundo de escala de 50 cm de coluna de água³³ e um multímetro MINIPA ET-2700³⁴. As saídas analógicas dos mostradores digitais foram ajustadas para +/- 5 V, correspondendo ao fundo de escala do diafragma contido em cada transdutor (+/- 88,9 cm de coluna de água). Em seguida, o conjunto, mostradores/transdutores de pressão, foi conectado ao sistema de aquisição de dados e calibrado usando-se o tubo de Bourdon.

5.3.2 Sensores de Temperatura

A calibração dos sensores de temperatura foi realizada com a ajuda de um Banho Haake Modelo DC3 com resolução de leitura de 0,1 °C. Os sensores foram conectados ao sistema de aquisição automática de dados através de cabos especiais, confeccionados conforme esquema

³³ resolução de leitura de 1 mm de coluna de água.

³⁴ resolução de leitura de +/- 1 mV

apresentado na Figura 5.4. Uma vez que os pontos de calibração fornecidos pelo fabricante resultam em uma curva não linear (Figura 5.5) a mesma foi ajustada por “spline” e pontos intermediários foram incluídos no software Aqdados® (Figura 5.6).

Para calibrar os dispositivos, os valores de tensão registrados pelo sistema de aquisição foram relacionados aos valores de teóricos de tensão. Todos os pontos foram incluídos na rotina de ajuste, porém a calibração do sistema foi realizada na faixa de 20 a 40 °C.

5.3.3 Eletrodos de íon específico

O comportamento dos eletrodos de íon-específico é descrito pela equação de Nernst. Para as variáveis de interesse em questão, temos:

1) pH

$$E_m = E_o + \left(\frac{2.3RT}{n\mathfrak{F}} \right) \log a_H \quad [5.3.39]$$

onde E_m é o potencial medido do eletrodo sensor, E_o é o potencial do eletrodo de referência, $(2.3RT/n\mathfrak{F})$ é o fator de Nernst e $-\log a_H$ é o pH.

Os eletrodos para pH foram conectados ao sistema de aquisição automática de dados e calibrados linearmente utilizando-se soluções-tampão de pH 4.01; 7.00 e 10.01, todos da marca Orion. A curva foi determinada através da leitura da diferença de potencial total no eletrodo combinado ($E_m - E_o$) para cada Δ pH (diferença entre o pH da solução de padrão e o pH da solução de enchimento). Este procedimento foi realizado à temperatura constante de 25°C mergulhando-se as soluções de calibração em um Banho Haake DC3.

Os valores de pH monitorados são convertidos automaticamente pela seguinte relação:

$$(\Delta pH)_{T=25} = \frac{1}{(FC)_{T=25}} \Delta E \quad [5.3.40]$$

Cabo do sensor de temperatura

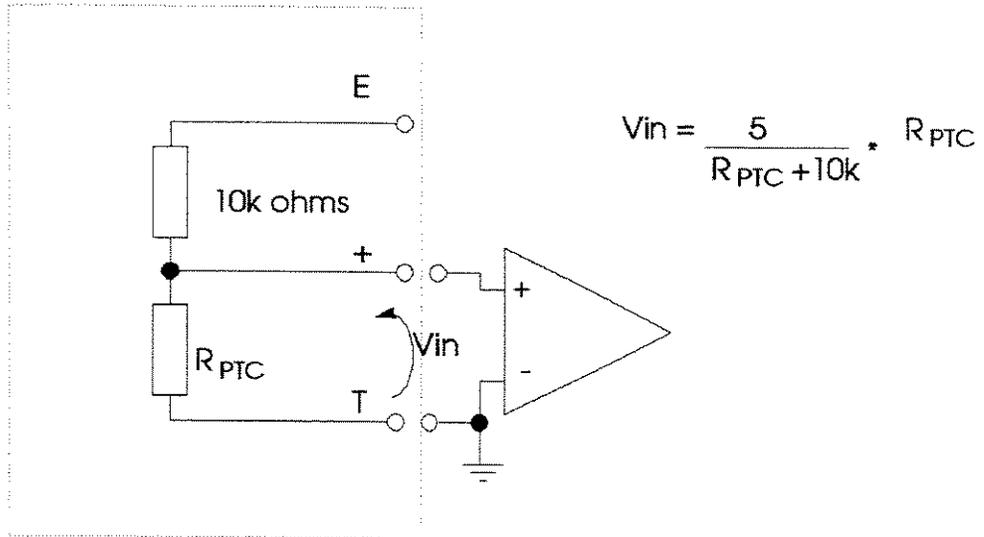


Figura 5.4— Ligação do Sensor de Temperatura ao Sistema de Aquisição de Dados

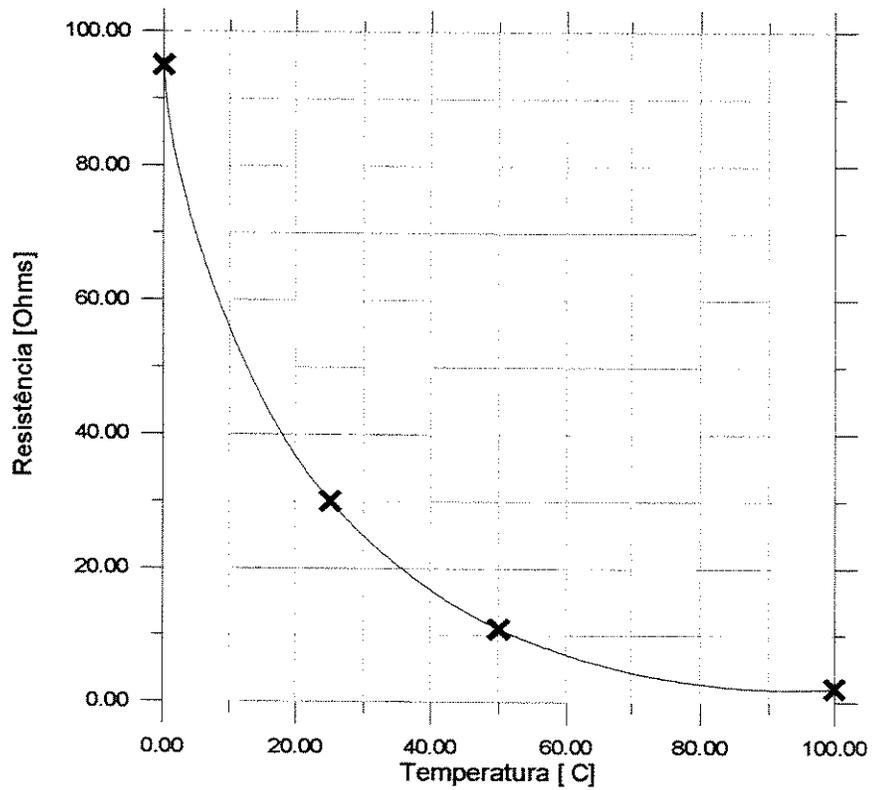


Figura 5.5— Calibração dos Termistores (pontos do Fabricante)

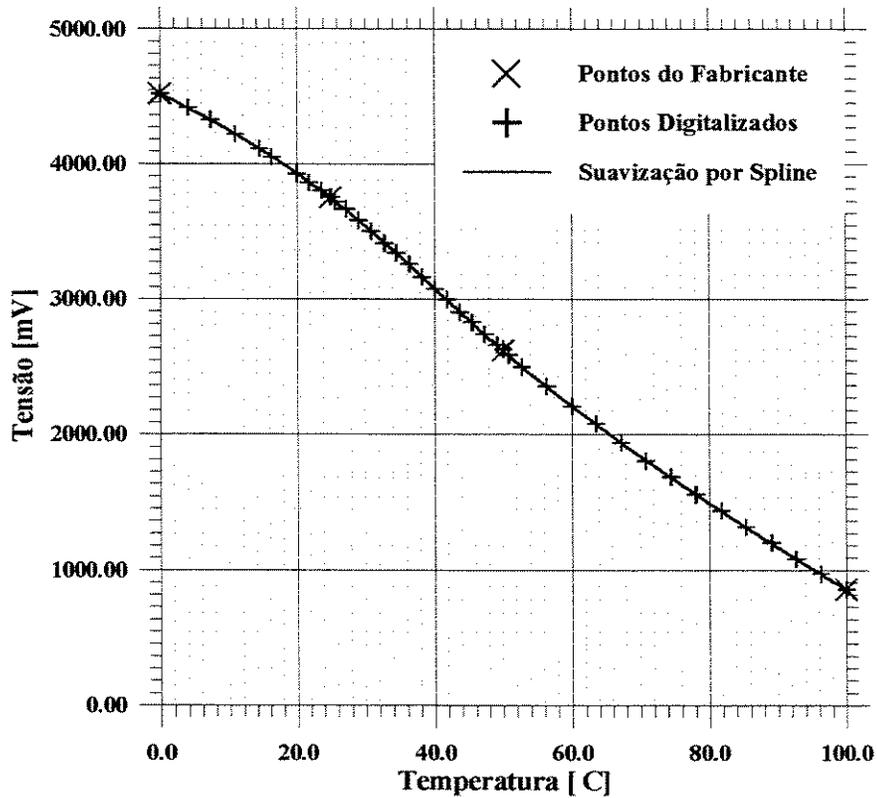


Figura 5.6– Calibração Teórica dos Termistores para o Sistema de Aquisição

Analogamente, para níveis de temperatura diferentes daqueles nos quais a calibração foi conduzida, segue que:

$$(\Delta pH)_{T_L} = \frac{1}{(FC)_{T_L}} \Delta E \quad [5.3.41],$$

onde

$$(FC)_{T_L} = -\left(\frac{2.3R}{n\mathfrak{F}}\right) T_L \quad [5.3.42].$$

Assim sendo, os valores de pH para a temperatura de teste foram compensados, multiplicando-se os valores registrados para pH segundo a calibração executada a 25°C, pela relação de fatores FC expressa abaixo:

$$(\Delta pH)_{T_L} = \frac{(FC)_{T=25}}{(FC)_{T_L}} (\Delta pH)_{T=25} \quad [5.3.43]$$

onde T_L e T_C correspondem respectivamente ao valor de temperatura medido e ao valor médio de temperatura registrado durante o processo de calibração.

2) Na^+ e Cl^-

A resposta dos eletrodos de Na^+ e Cl^- pode ser descrita pela equação de Nernst na forma:

$$E_m = E_o + S \log a_i \quad [5.3.44]$$

onde E_m é o potencial medido do eletrodo sensor, E_o é uma combinação de várias constantes dentro do sistema incluindo potenciais de referência, a_i é a atividade das espécies medidas e S é a inclinação da curva do eletrodo ou a mudança no potencial do eletrodo para dez vezes a mudança na concentração.

O procedimento adotado para calibrar os eletrodos de íon específico foi análogo àquele utilizado para calibrar os eletrodos de pH, ou seja, os valores de tensão registrados pelo sistema de aquisição de dados ($E_m - E_o$) foram associados aos valores dados por:

$$\log \Delta c_x = -\frac{\Delta E}{S} \quad [5.3.45]$$

e os valores de concentração foram calculados posteriormente da seguinte forma:

$$\Delta c_x = 10^{-\Delta E/S} \quad [5.3.46]$$

ou seja,

$$\Delta c_x = 10^{\log(\Delta c_x)} \quad [5.3.47]$$

onde c_x é a concentração desconhecida.

A calibração foi conduzida à temperatura constante de 25 °C e soluções preparadas no laboratório foram utilizadas como padrão. Neste caso, a compensação devido a variações de temperatura foi negligenciada.

5.3.4 Sensores de Voltagem

Os sensores de diferença de potencial elétrico foram calibrados linearmente, junto ao sistema de aquisição automática de dados, com o auxílio de uma fonte de tensão contínua PHILIPS modelo PE 1512/00 e um multímetro padrão MINIPA Modelo ET-2700.

5.3.5 Sensor de Corrente Elétrica

O sensor para monitoramento da corrente elétrica foi calibrado junto ao sistema de aquisição automática de dados com fundo de escala de +/- 50 mA, correspondendo a valores limites de tensão de +/- 1V. A execução deste procedimento envolveu os mesmos instrumentos utilizados na calibração dos sensores de voltagem.

5.3.6 Balança

Os dados de calibração relacionados às leituras de massa registradas pelo sistema de aquisição automática de dados e o mostrador digital da balança são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Calibração dos Instrumentos

Canal	Variável	Unidade	Faixa de Interesse	Incerteza	Canal	Variável	Unidade.	Faixa de Interesse	Incerteza
0	pH 1	<i>pH</i>	0 a 14	+/- 0.2	16	Temp. 5	<i>°C</i>	20 a 40	+/- 0.5
1	pH 2	<i>pH</i>	0 a 14	+/- 0.2	17	Temp. 6	<i>°C</i>	20 a 40	+/- 0.5
2	pH 3	<i>pH</i>	0 a 14	+/- 0.2	18	Voltagem 1	<i>V</i>	+/- 40	+/- 0.3
3	pH 4	<i>pH</i>	0 a 14	+/- 0.2	19	Voltagem 2	<i>V</i>	+/- 40	+/- 0.3
4	pH 5	<i>pH</i>	0 a 14	+/- 0.2	20	Voltagem 3	<i>V</i>	+/- 40	+/- 0.3
5	pH 6	<i>pH</i>	0 a 14	+/- 0.2	21	Voltagem 4	<i>V</i>	+/- 40	+/- 0.3
6	Cl 1	<i>Log (mol/m³)</i>	0 a 3	+/- 0.2	22	Voltagem 5	<i>V</i>	+/- 40	+/- 0.3
7	Cl 2	<i>Log (mol/m³)</i>	0 a 3	+/- 0.2	23	Corrente(*)	<i>mA</i>	+/- 50	+/- 0.4
8	Cl 3	<i>Log (mol/m³)</i>	0 a 3	+/- 0.2	24	Pressão 1	<i>cm H₂O</i>	+/- 88	+/- 0.4
9	Cl 4	<i>Log (mol/m³)</i>	0 a 3	+/- 0.2	25	Pressão 2	<i>cm H₂O</i>	+/- 88	+/- 0.4
10	Na 1	<i>Log (mol/m³)</i>	0 a 3	+/- 0.2	26	Pressão 3	<i>cm H₂O</i>	+/- 88	+/- 0.4
11	Na 2	<i>Log (mol/m³)</i>	0 a 3	+/- 0.2	27	Pressão 4	<i>cm H₂O</i>	+/- 88	+/- 0.4
12	Temp. 1	<i>°C</i>	20 a 40	+/- 0.5	28	Pressão 5	<i>cm H₂O</i>	+/- 88	+/- 0.4
13	Temp. 2	<i>°C</i>	20 a 40	+/- 0.5	29	Voltagem 6(**)	<i>V</i>	+/- 30	+/- 0.3
14	Temp. 3	<i>°C</i>	20 a 40	+/- 0.5	30	Massa	<i>g</i>	0 a 4100	+/- 0.3
15	Temp. 4	<i>°C</i>	20 a 40	+/- 0.5	31				

5.4 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE TESTES

5.4.1 Fluido de Saturação

O fluido de saturação foi preparado adicionando-se sal 99% puro NaCl³⁵ em água destilada e deionizada. Em seguida a solução foi desaerada. A composição da solução aquosa comporta NaCl a 30.000 ppm ou 512.82 mol/m³ (30 g de NaCl por litro de água destilada deionizada).

5.4.2 Fluido de Injeção

O fluido de injeção foi preparado diluindo-se a solução de injeção. Em seguida a solução foi desaerada. A composição da solução de injeção contém NaCl a 300 ppm ou 5.1282 mol/m³ (10ml de solução 30.000 ppm de NaCl para cada 990 ml de água destilada deionizada).

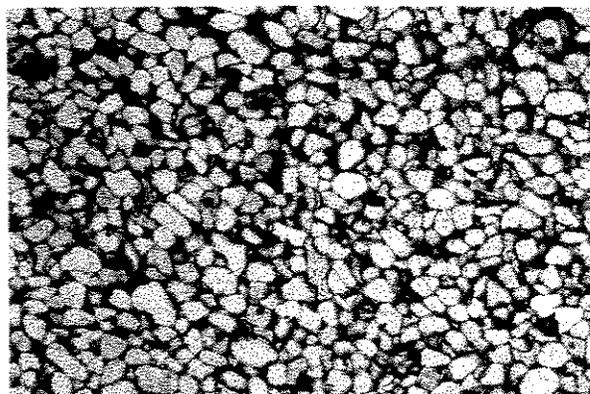
Os valores de densidade e de viscosidade das soluções foram determinados em função da temperatura e salinidade conforme as Figuras 6.6 (Bucik, 1979 p. 142)²² e 86 (Amix et al., 1960 p.460)¹³.

5.4.3 Meio Poroso

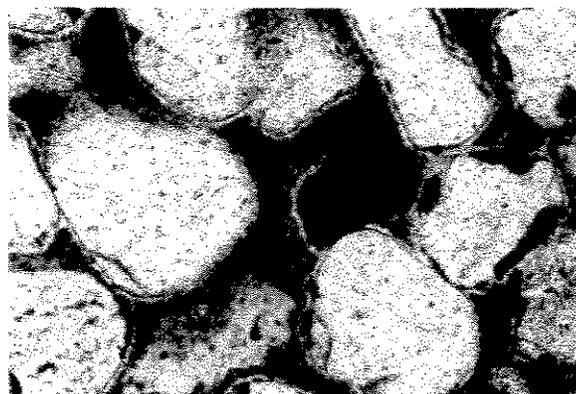
A amostra utilizada neste trabalho foi torneada a partir de um bloco de arenito Botucatu procedente de um afloramento localizado em Ribeirão Claro-PR. A descrição litológica foi realizada a partir de uma lâmina da rocha (Foto 5.7). A amostra em estudo é referente aos arenitos eólicos da Formação Botucatu. A mesma corresponde a um quartzo-arenito de granulometria fina e média, bem selecionado com predomínio de grão de quartzo e, secundariamente, por argilominerais na forma de caulinita. A amostra apresenta-se cimentada de

³⁵ O sal foi seco em estufa a pelo menos 110 °C durante uma hora e resfriado por cerca de 15 minutos dentro do dessecador.

forma homogênea por sílica. A porosidade secundária é intergranular ou intercrystalina em sua maioria e porosidade de molde é observada em algumas porções da lâmina (Vidal, 2000)⁷⁰.



(a) Geral (1:15)



(b) Detalhe (1:86)

Foto 5.7 – Descrição Litológica da Amostra de Teste

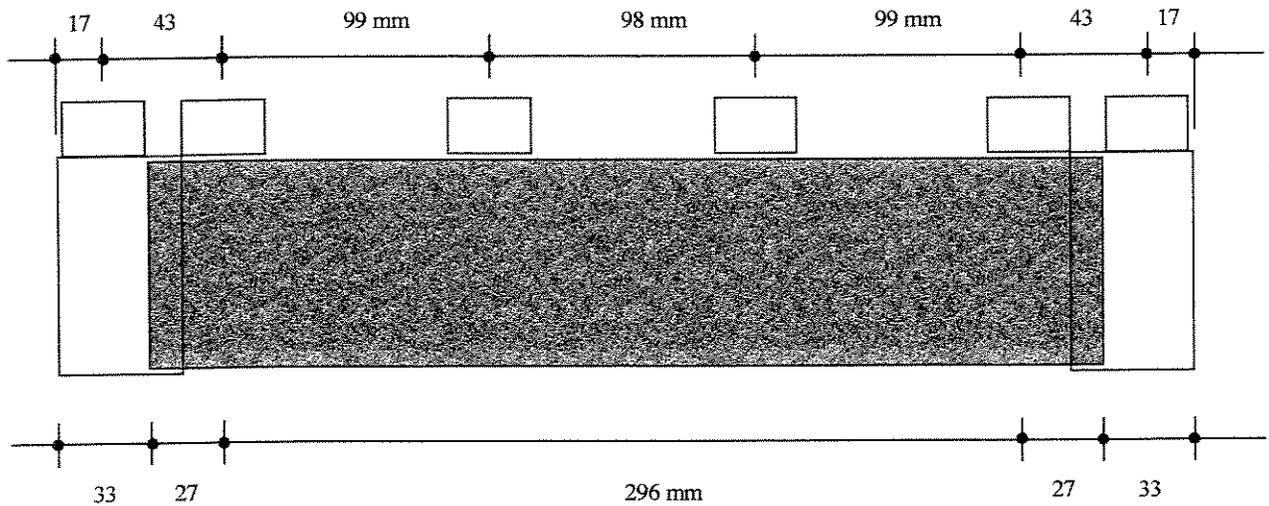
O processo de preparação e manuseio da amostra de testes envolveu os seguintes passos: (1) secagem em estufa a 100 °C durante 48 horas; (2) medida da geometria da amostra; (3) posicionamento dos fios de níquel, poços para eletrodos de íons específicos e capilares de pressão (Saran); câmaras de injeção e de produção de fluidos e espaçadores, (4) vedação lateral da amostra com cola Araldite[®] rápida; (5) colocação e centralização do tubo de PVC; (6) vedação das extremidades da amostra; (7) resinagem; (8) teste de vedação, (9) leitura do peso da amostra seca; (10) medida de permabilidade ao gás; (11) saturação da amostra; (12) leitura do peso da amostra saturada e determinação da porosidade, (13) posicionamento da amostra na célula.

Os passos envolvidos na preparação da amostra e o posicionamento dos pontos de monitoramento de variáveis são apresentados, respectivamente, na Figura 5.7 e na Foto 5.8.

Os parâmetros do sistema determinados nesta etapa são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Amostra de Testes

Comprimento:	L: 35,0 cm
Diâmetro:	D _a : 7,66 cm
Área:	A: 46,1 cm ²
Volume Total:	V _T : 1613 cm ³
Volume Poroso:	V _P : 387 cm ³
Porosidade:	ϕ: 24 %
Permeabilidade ao gás:	k _g ³⁶ : 450 mD



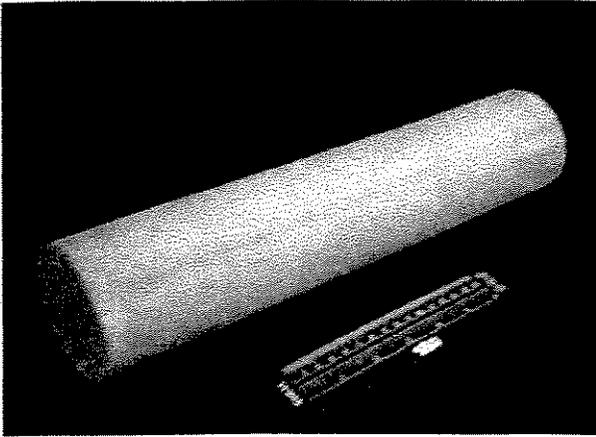
Coordenadas dos pontos de monitoramento [m]:

$x_1 = (0; 0.043; 0.142; 0.240; 0.339; 0.382)$ para sensores de pressão, de Na ou Cl e de pH

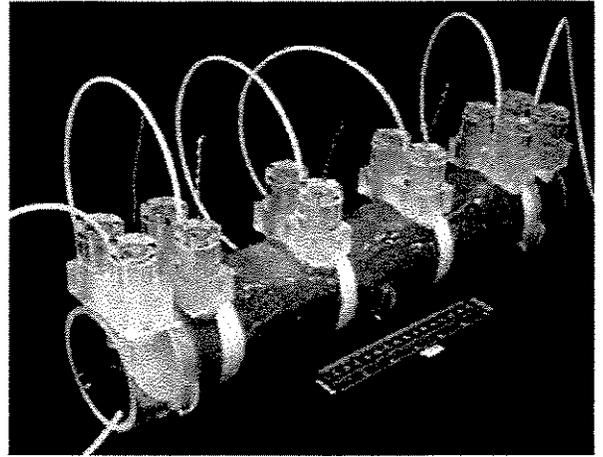
$x_2 = (0.010; 0.053; 0.152; 0.250; 0.349; 0.372)$ para sensores de voltagem

Figura 5.7– Posicionamento dos Pontos de Leitura da Amostra de Testes

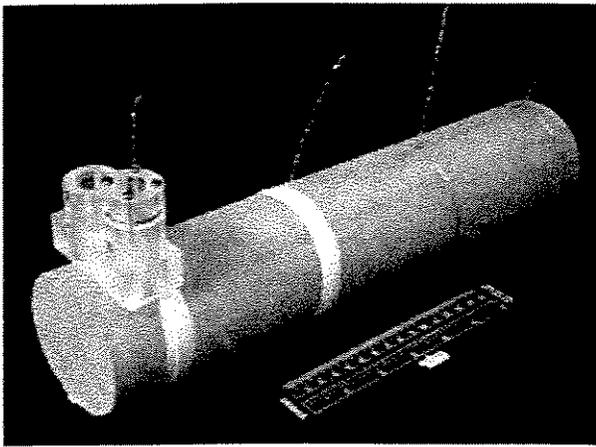
³⁶ k_g [mD] = $[(CQh_w)/200](L/A)$.



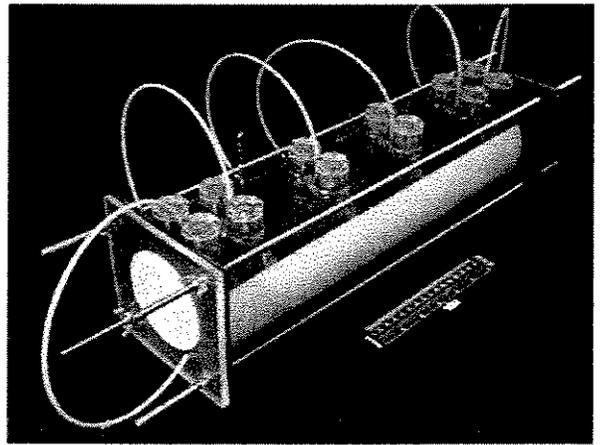
(a)



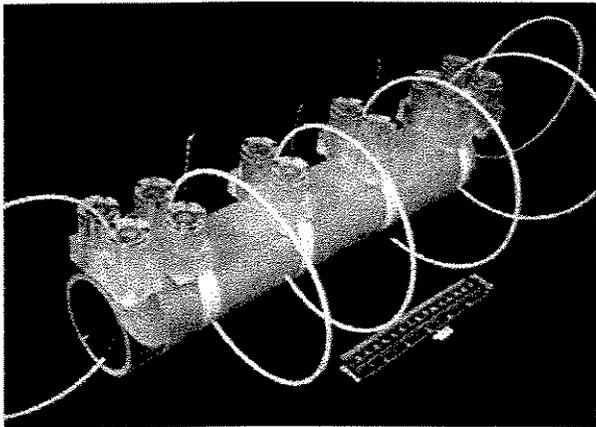
(d)



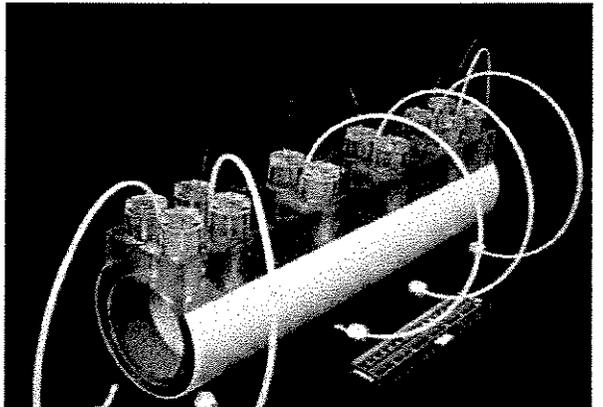
(b)



(e)



(c)



(f)

Foto 5.8- Preparação da Amostra de Testes

5.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.5.1 Saturação da Amostra de Testes

Para garantir saturação completa da amostra de testes, a mesma foi submetida a uma pressão de vácuo de 0.9 mbar (90 Pa) e a solução de saturação foi admitida com a bomba de vácuo ainda ligada, conforme esquema apresentado na Figura 5.8. Foi possível observar visualmente o processo e a bomba foi desligada quando a frente de saturação se aproximou dos capilares conectados à ela. O sistema foi deixado entrar em equilíbrio para completar a saturação.

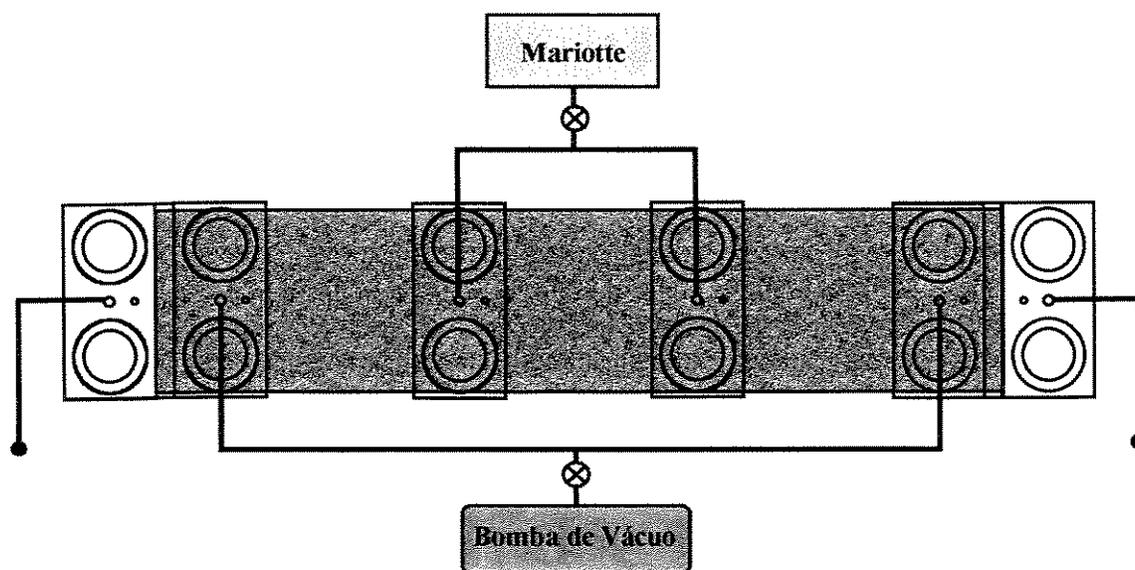


Figura 5.8 – Esquema para Saturação da Amostra de Testes

5.5.2 Posicionamento da Amostra na Célula de Testes

Antes de posicionar a amostra, duas pastilhas de arenito Botucatu foram saturadas com uma solução de agar-agar³⁷ e após o resfriamento posicionadas no poços anódico e catódico. Uma quantidade extra de agar-agar, ainda fundido foi adicionada do lado de dentro dos poços, junto às pastilhas, para completar a vedação. Em seguida, os poços foram preenchidos com solução

³⁷ 700 ml de solução 30.000 ppm NaCl, 30 g de agar-agar, 0.3 ml de formaldeído após fervura.

aquosa NaCl 30.000 ppm e deixados em observação para verificar a eficiência da vedação hidráulica. A condutividade elétrica de cada poço também foi testada com a ajuda de um multímetro MINIPA ET-2700.

Garantidas as condições descritas acima, a amostra foi posicionada entre os poços. A vedação hidráulica da mesma foi garantida por um conjunto de hastes e borboletas (Figura 5.2 e Foto 5.2). Anéis de borracha entre as câmaras de entrada e saída de fluidos e as paredes dos poços também auxiliaram na vedação.

5.5.3 Posicionamento dos Dispositivos de Leitura.

Após o ajuste da amostra na célula de testes, foram posicionados os dispositivos de monitoramento das variáveis. Todos os poços foram cuidadosamente preenchidos com solução de saturação para inibir erros de leitura devidos à presença de bolhas de ar.

O comportamento dos dispositivos, sob condições de injeção, foi testado e as seguintes observações foram realizadas:

Os eletrodos de íon específico, que usualmente trabalham sob condições estáticas, tiveram seu comportamento alterado sob condições de injeção. A inversão de sentido do gradiente de pressão na membrana sensora resultou na entrada de solução da amostra no corpo dos eletrodos e conseqüentemente na produção de fluido através do orifício localizado na parte superior dos mesmos. A uniformidade das soluções de enchimento e o tempo de resposta, observados em condições estabilizadas, não puderam ser garantidos. Estes efeitos foram mais pronunciados para os eletrodos de Cl do que para os eletrodos de pH e Na, com membranas sensoras de vidro. Embora não usual, os orifícios dos eletrodos foram fechados e a produção de fluido através deles foi inibida. Uma vez que a alteração da solução de enchimento afetou mais diretamente a determinação dos valores absolutos registrados, eles foram normalizados em relação às condições iniciais previstas. A determinação da variação dos níveis de concentração na amostra durante os procedimentos de injeção foi direta.

Os valores de pressão foram monitorados com a resolução determinada na calibração, porém a leitura dos valores absolutos foi influenciada pelas colunas de fluidos dos eletrodos de íon específico. A elevada sensibilidade de leitura do sistema dificultou o ajuste dos níveis de

fluido para que todos os sensores tivessem a mesma pressão de referência (pressão atmosférica). Assim sendo, os valores instantâneos foram normalizados em relação aos valores iniciais registrados. As pequenas oscilações que aparecem nas curvas de pressão devem-se à condição de equilíbrio no sistema de Mariotte (subida da bolha de ar).

Não foi possível controlar rigidamente a temperatura do ambiente e a amostra de testes esteve submetida às variações climáticas da sala (oscilações de até 2 °C). Observou-se que a resolução de leitura, atribuída durante o processo de calibração, foi conservadora e variações de 0.2 °C ou menores foram registradas pelos termistores. A comunicação com o termistor do Poço nº 2 foi perdida durante os procedimentos experimentais. As variações de temperatura foram utilizadas para a correção das curvas de pH. No caso do sensor de pH do Poço nº 2, o valor de temperatura foi estimado³⁸ e a curva registrada também foi corrigida.

Nenhuma interferência foi observada nos sensores de tensão e de corrente após posicionamento dos mesmos na célula de testes.

5.5.4 Seqüência de Testes

Pode-se dividir a seqüência de experimentos em três grupos de interesse, a saber: determinação da permeabilidade hidráulica, remoção de sal (Testes 1, 3 e 5) e restauração da amostra de testes (Testes 2, 4 e 6).

A seqüência envolveu os seguintes passos: (1) monitoramento das variáveis na condição inicial, (2) medida de permeabilidade à solução salina; (3) teste de deslocamento A; (4) repetição do passo 2; (5) devolução da amostra às condições iniciais através da injeção de fluido de saturação e monitoramento das variáveis; (6) repetição do passo 2; (7) teste de deslocamento B; (8) repetição do passo 2; (9) repetição do passo 5; (10) deslocamento C; (11) repetição do passo 2; (12) repetição do passo 5; (13) descarte da amostra

³⁸ $T2^* = (T1 - ((XP(1) - XP(3)) / (XP(1) - XP(2)))) * (T1 - T3)$, onde T1 e T3 são os valores registrados para a temperatura nos poços Nº 1 e Nº 3; T2* é a temperatura estimada para a posição 2 e XP(1), XP(2) e XP(3) são as coordenadas dos respectivos poços.

O resumo das variáveis de interesse medidas e o procedimento de cálculo usados na determinação da permeabilidade hidráulica da amostra é apresentado no Item 5.6.

Nos Testes 1, 3 e 5, a amostra inicialmente saturada com solução NaCl 30.000 ppm foi sujeita a injeção de solução diluída (NaCl 300 ppm). Esta seqüência de ensaios teve como objetivo principal a comparação dos resultados da remoção de NaCl para diferentes níveis de gradiente de potencial elétrico externo associado aos gradientes de pressão e de concentração.

Os deslocamentos 2, 4 e 6 foram realizados para restaurar as condições de teste iniciais (30.000 ppm). Antes do início do processo de injeção nos Testes 4 e 6, a solução dos poços anódico e catódico, modificada durante a execução dos Testes 3 e 5, foi trocada.

Nos casos em que nenhum gradiente de potencial elétrico externo foi aplicado à amostra de testes, os eletrodos foram curto-circuitados. Esta medida visou evitar o desenvolvimento de corrente de escoamento associada ao transporte de íons.

5.6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Como relatado no Item 5.5.3, não foi possível ajustar todos os sensores para um mesmo valor de referência. Assim sendo, os valores registrados pelo sistema de aquisição automática foram normalizados em relação às condições iniciais de cada sensor³⁹. Os valores absolutos de pH e concentração foram determinados para as condições iniciais previstas ($\text{pH}=7$ e c_{sat}). A compensação dos valores de pH em relação à temperatura, bem como a determinação da concentração para os coeficientes medidos ($\log \Delta ci$) obedeceu ao procedimento apresentado na Seção 5.3.3. O volume acumulado produzido foi determinado a partir dos dados de massa e de densidade da solução⁴⁰.

Este procedimento foi implementado em FORTRAN para que todos os dados registrados pelo sistema de aquisição fossem tratados automaticamente.

³⁹ Valor Normalizado (tempo) = Valor Registrado (tempo) - Valor Registrado (tempo inicial)

⁴⁰ Figura 6.6 (Burcik, 1979 p. 142).

Em todos os testes realizados, todas as variáveis (31) foram registradas pelo sistema de aquisição e os valores foram tratados conforme procedimento descrito acima.

5.6.1 Determinação da Permeabilidade Hidráulica

A Lei de Darcy pode ser expressa na forma:

$$Q = \frac{k_f}{\mu_f} A \frac{\Delta P}{L}$$

Rearranjando,

$$k_f = \frac{Q}{A} \mu_f \frac{L}{\Delta P}$$

No caso dos testes executados para determinação da permeabilidade hidráulica, somente os históricos de volume produzido acumulado e perfis de variação de pressão são relatados. Os valores médios de temperatura registrados em cada ensaio e a concentração da solução foram utilizados para a determinação da viscosidade⁴¹. Os resultados são sumarizados na Tabela 5.4.

⁴¹ Figura 86 (Amix, 1960 pp.460).

Tabela 5.4 – Permeabilidade hidráulica da amostra, medida em cada teste

Teste	Q [cm ³ /s]	$\Delta P^{(*)}$ [cm H ₂ O]	[Pa]	$T_{média}$ [°C]	[°F]	C_{sal} [ppm]	μ_f [cP]	k_f [μm ²]	k_f [mD]
PERM 1	0.0294774	38.6	3785	24.9	76.8	30.000	0.94	47.0	476
PERM 2	0.0237161	34.9	3423	24.6	76.3	300	0.93	41.4	419
PERM 3	0.0189032	32.1	3148	23.7	74.7	30.000	0.98	37.8	383
PERM 4	0.0159586	25.6	2511	24.3	75.7	300	0.92	37.6	380
-	-	-	-	-	-	-	-	36.1 ^(*)	366 ^(*)
PERM 6	0.0135364	24.3	2373	23.6	74.5	300	0.94	34.4	349

^(*) Estes valores referem-se à diferença de pressão entre os Poços 2 e 5 (L=29,6 cm); A= 46.1 cm²

^(**) 1Pa.s = 1000 cP, 1 m²=1.0132E15 mD

^(*) Os dados do ensaio antes do Teste 5 foram perdidos e a permeabilidade foi estimada.

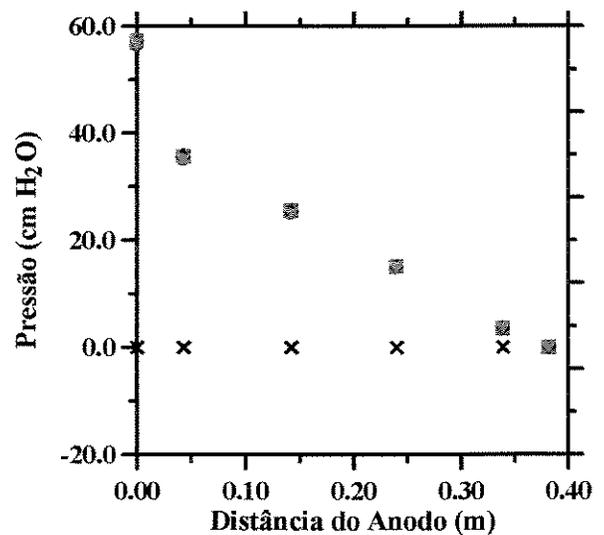
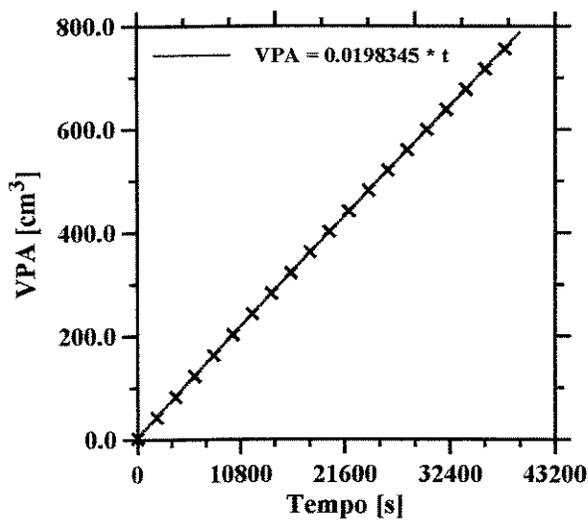
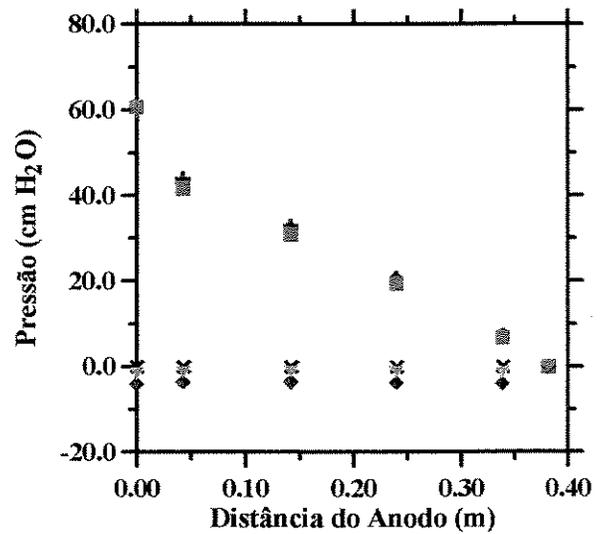
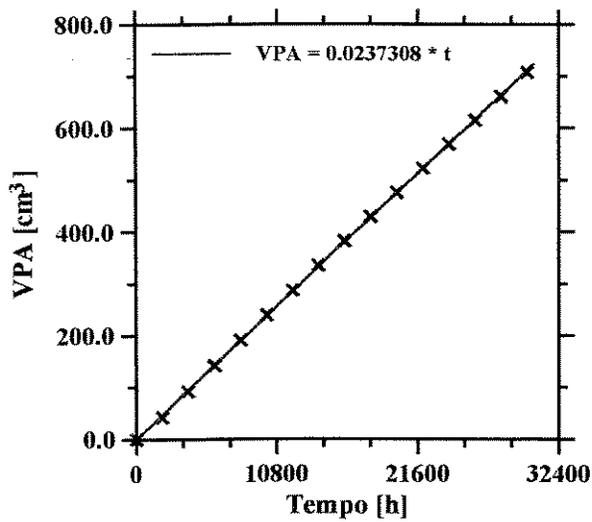
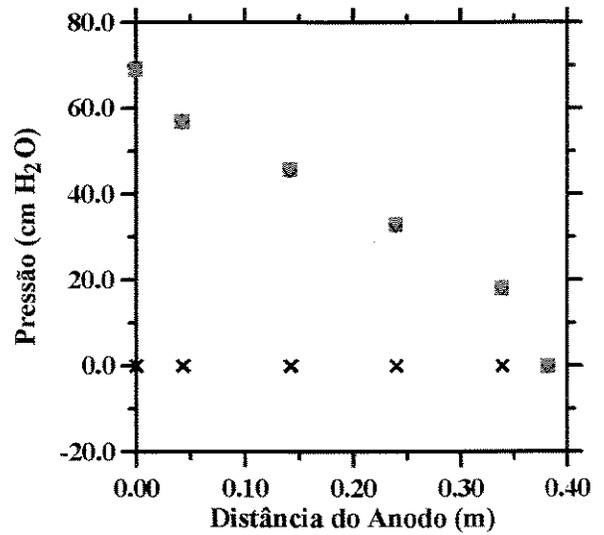
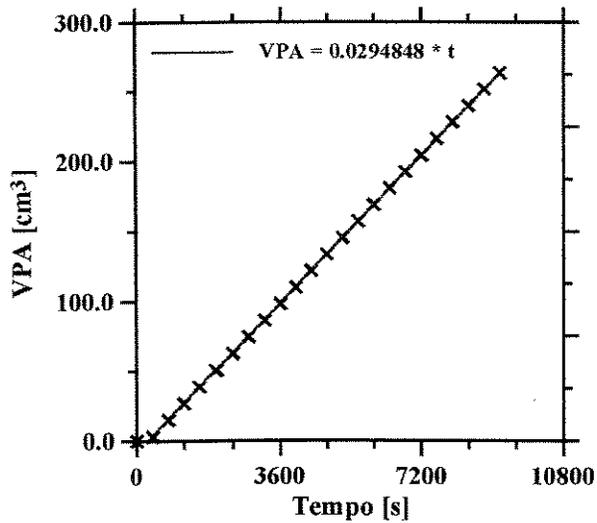


Figura 5.9 –Dados utilizados para determinação da Permeabilidade Hidráulica

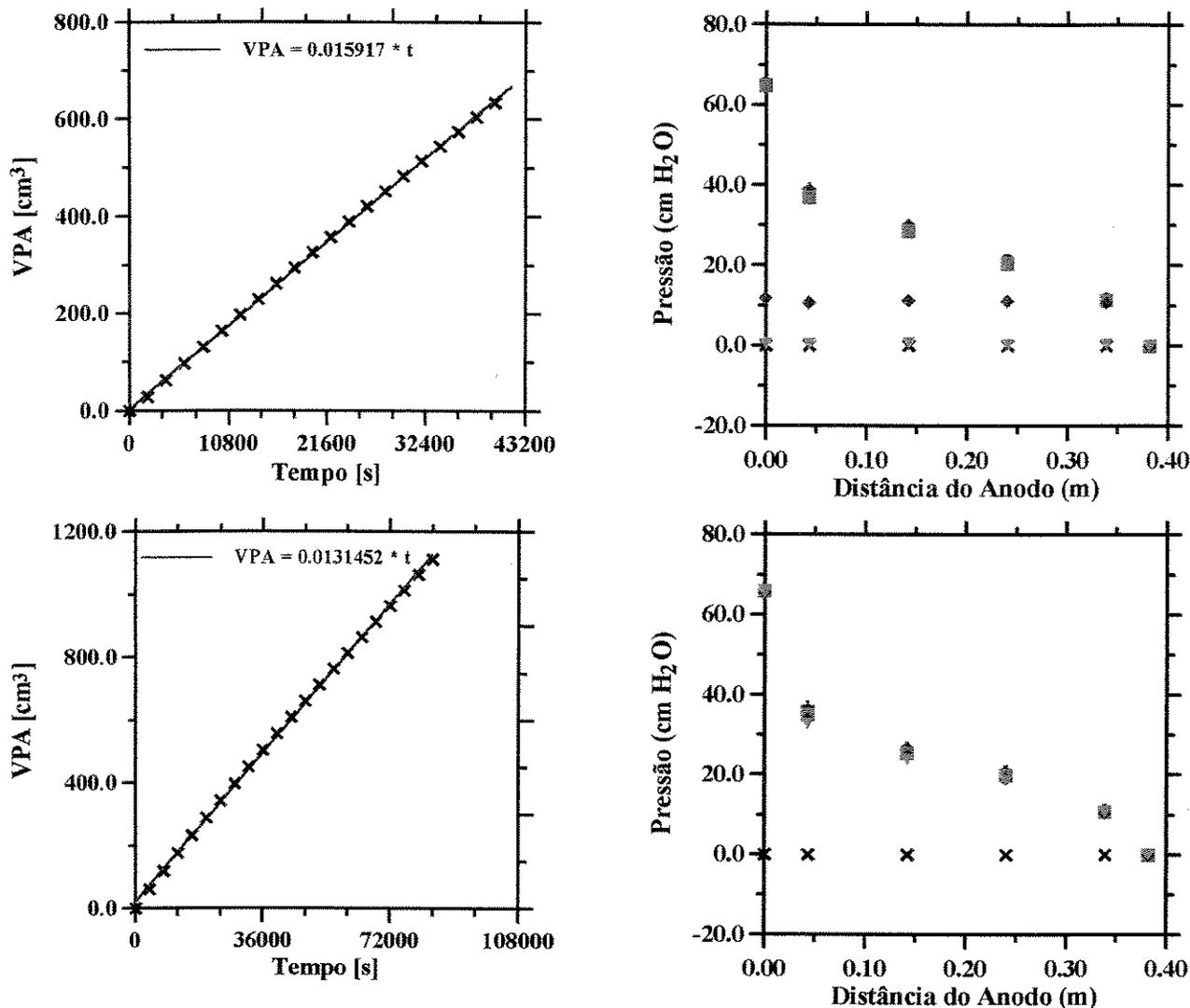


Figura 5.9 –Dados utilizados para determinação da Permeabilidade Hidráulica (cont.)

5.6.2 Testes de Deslocamento

Os resultados experimentais obtidos para os Testes 1 a 6 são apresentados e comentados neste item. Os históricos para pressão, voltagem, temperatura, concentração de Na ou de Cl e pH, em cada poço de observação, são apresentados nas figuras pares. Massa produzida acumulada também é incluída neste grupo de figuras. Nas figuras ímpares são apresentados, em instantes determinados de teste, os perfis para pressão, voltagem, concentração de Na, concentração de Cl, pH e temperatura. Os históricos de corrente são apresentados na Figura 5.22.

As curvas experimentais das variáveis no tempo (históricos) são praticamente contínuas, enquanto que no espaço (perfis) estão restritas às posições dos poços de monitoramento. Os

pontos experimentais são representados com símbolos. Em cada tipo de gráfico, cores iguais foram usadas para facilitar a associação entre as respostas.

Todos os parâmetros monitorados são apresentados, mesmo quando nenhuma variação foi registrada. As legendas associadas às curvas no tempo (históricos) e no espaço (perfis) são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Legenda para dados experimentais

Históricos		Perfis	
★	Poço 1 (x = 0)	✕	t = 0
⊕	Poço 2 (x = 2.7 cm)	+	t = 30 min.
○	Poço 3 (x = 12.6 cm)	●	t = 1 h
△	Poço 4 (x = 22.4 cm)	▲	t = 2 h
◻	Poço 5 (x = 32.3 cm)	■	t = 3 h
◇	Poço 6 (x = 35 cm)	◆	t = 6 h
		▼	t = tempo de teste

5.6.2.1 Injeção de Solução Diluída (Teste 1)

Neste caso, uma solução de 300 ppm de NaCl foi injetada na amostra inicialmente saturada com solução de 30.000 ppm. Nenhum gradiente de potencial elétrico externo foi aplicado à célula de testes e os eletrodos foram curto-circuitados para garantir corrente elétrica zero. O experimento teve duração de 12 horas. As variações de temperatura registradas deveram-se às variações climáticas da sala na qual o experimento foi conduzido. Os valores registrados ficaram entre 22.4°C e 23.4°C. Cerca de três vezes o volume poroso da amostra de testes (1119 cm³) foram deslocados com uma velocidade em torno de 95.8 cm³/h. O gradiente de pressão imposto externamente foi mantido constante e imediatamente registrado por todos os sensores posicionados ao longo do comprimento da amostra. Variações de pH entre 6.2 e 8.4 foram

registradas pelo sistema. A concentração da solução injetada foi imediatamente registrada pelo sensor para Cl posicionado na câmara de entrada. Entre 3 e 14 minutos de teste, a concentração registrada nesta posição caiu de cerca de 512 para 5 mol/m³. Após 3 e ½ horas de teste, o eletrodo para Na, posicionado na câmara de saída, registrou a chegada da frente. Decorridas mais 8 e ½ horas, a concentração registrada, nesta posição, estava em torno de 60 mol/m³. Para os eletrodos posicionados ao longo do comprimento da amostra, a zona de mistura (desde a chegada da frente até a redução da concentração àquela do fluido de injeção) foi registrada nos seguintes intervalos: Cl 2) 30 minutos de teste e após 8 horas, Cl 3) 1 hora e quarenta minutos e 9 e ½ horas, Cl 4) 1 e ½ horas e 6 horas e 40 minutos e Na 5) 4 horas e 10 horas e 40 minutos. Os dados sugerem um aumento crescente da zona de mistura (\cong 11 minutos, \cong 7 e ½ horas, \cong 7 horas e 50 minutos e $>$ 8 e ½ horas), registrado pelos eletrodos posicionados nos Poços 1, 2, 3 e 6. Efeitos de extremidade e funcionamento diferenciado do dispositivo poderiam justificar, respectivamente, o comportamento dos eletrodos 4 e 5.

As curvas experimentais das variáveis monitoradas neste teste (pressão, tensão, temperatura, pH, Na e Cl) são apresentadas na Figura 5.10 e na Figura 5.11. Na Figura 5.11 os valores reportados referem-se aos seguintes instantes: t=0, t=30 minutos, t=1 hora, t=2 horas, t=3 horas, t=6 horas e t=12 horas.

5.6.2.2 Injeção de Solução Concentrada (Teste 2)

A injeção de solução de 30.000 ppm de NaCl na amostra contendo solução de 300 ppm, foi conduzida para restaurar as condições para o próximo teste. Apenas as primeiras 12 horas de injeção são apresentadas, sendo priorizada a observação do funcionamento do aparato de testes. O gradiente de pressão constante imposto foi imediatamente registrado por todos os sensores da amostra, exceto pelo primeiro. Porém, como pode ser observado no histórico de pressão apresentado na Figura 5.12, isto deveu-se à falha de contato entre o sensor e o sistema de aquisição. O problema foi solucionado às 6 h e 26 minutos de teste e as medidas foram registradas corretamente desde então. As variações de temperatura e de pH ficaram, respectivamente, entre 22,5°C e 24,2°C e entre 6,6 e 9,0. O aumento de concentração de sal na célula só foi registrado duas horas após o início da injeção, pelo sensor Cl 2. Embora posicionado na câmara de injeção, o eletrodo para Cl 1 registrou aumento de concentração somente após 4

horas e cinco minutos do início do deslocamento. A chegada da frente de injeção foi registrada pelos sensores Cl 3, Cl 4, Na 5 e Na 6, respectivamente, após 4 horas e 20 minutos, 6 horas e 7 minutos, 7 e ½ horas, 10 horas e quarenta e cinco minutos. Decorridas 12 horas de teste, os eletrodos para concentração posicionados nos Poços 1 a 6, registravam, respectivamente: 141 mol/m³, 448 mol/m³, 221 mol/m³, 282 mol/m³, 80 mol/m³ e 10 mol/m³. Foram injetados 885 cm³ de solução a uma taxa de cerca de 74 cm³/h.

Os resultados são apresentados na Figura 5.12 e na Figura 5.13 (t=0, t=30 minutos, t=1 hora, t=2 horas, t=3 horas, t=6 horas e t=12 horas).

5.6.2.3 Injeção de Solução Diluída com aplicação de campo elétrico A (Teste 3)

Neste experimento, os gradientes hidráulico, elétrico e químico foram aplicados à amostra de testes para mobilizar a solução inicialmente contida (NaCl 30.000 ppm). O experimento teve duração de 24 horas. Uma diferença de potencial elétrico constante de 5 V foi aplicada entre os eletrodos de trabalho. A presença do campo elétrico foi imediatamente registrada pelas sondas de voltagem posicionadas ao longo do comprimento da amostra. Na câmara de entrada, 2.7 V foram registrados imediatamente após o início do teste, seguidos de um crescimento constante até cerca de 3.1 V após aproximadamente 12 e ½ horas de teste. Nos sensores posicionados nos Poços 2, 3, 4 e 5, 3.3 V, 2.2 V, 1.4 V e 0.7 V foram registrados imediatamente. Mínimos nos valores de voltagem monitorados em cada um destes sensores foram registrados após cerca de 3 horas (E₂=2.9 V), 6 horas (E₃=1.1 V), 8 horas (E₄=0.3 V) e 8 horas (E₅=0 V), respectivamente. Na câmara de saída, 0 V foram registrados durante todo o período de teste. Após 24 horas de teste, os valores de voltagem, registrados nos Poços 1 a 6, eram 3.1 V, 3.2 V, 1.7 V, 0.7 V e 0.1 V, respectivamente. O gradiente de pressão aplicado externamente foi imediatamente registrado pelos sensores ao longo do corpo da amostra, entretanto o sensor posicionado no Poço nº 5 registrou sucção. A queda de pressão na câmara de entrada se acentuou, conforme comportamento apresentado no testes anteriores, porém, na câmara de saída ocorreu uma inversão de sentido (ver gráfico de pressão *versus* distância do anodo na Figura 5.15). Todos os eletrodos registraram uma queda instantânea de concentração (cerca de 52%, 58%, 61%, 67%, 23% e 40% dentro dos primeiros 40 segundos de teste). Nos caso dos eletrodos para Cl, a concentração registrada nas posições 1 a 4 caiu para cerca de 5 mol/m³ após 9 minutos, 4 horas e

25 minutos, 7 horas e 25 minutos e 7 horas e 38 minutos de teste, respectivamente. A redução da concentração registrada pelo eletrodo Cl 1 foi contínua, enquanto que para os eletrodos Cl 2, Cl 3 e Cl 4, apresentou três estágios. Inicialmente a concentração caiu, depois voltou a crescer e em seguida voltou a cair continuamente. Os valores mínimo e máximo ocorreram aos 27 minutos (102 mol/m^3) e aos 30 minutos de teste (109 mol/m^3) para o eletrodo Cl 2, após 1 hora e 5 minutos (89 mol/m^3) e 2 horas e 29 minutos (106 mol/m^3) para o eletrodo Cl 3, e após 1 hora e 6 minutos (61 mol/m^3) e 4 hora e 9 minutos (102 mol/m^3) de teste para o eletrodo Cl 4. Após a queda instantânea nos segundos iniciais de teste, os eletrodos para Na registraram acentuado crescimento nos valores de concentração (fora de escala no Poço 5). No Poço 6, a concentração registrada aumentou até cerca de 876 mol/m^3 , após 6 horas e 17 minutos do início da injeção, e depois voltou a cair, registrando valores de 51 mol/m^3 após 24 horas de teste. Os valores de temperatura registrados ficaram entre 22°C e 24.9°C . Um crescimento constante foi registrado em todos os sensores do instante inicial (23.8°C) até cerca de 5 horas de teste ($T_1=24.7^\circ\text{C}$, $T_2=24.4^\circ\text{C}$, $T_3=24.6^\circ\text{C}$, $T_4=24.5^\circ\text{C}$, $T_5=24.9$ e $T_6=24.6^\circ\text{C}$), em seguida a temperatura caiu até durante cerca de 14 horas ($t=19$ horas: $T_1=23.5^\circ\text{C}$, $T_2=22^\circ\text{C}$, $T_3=23^\circ\text{C}$, $T_4=23.5^\circ\text{C}$, $T_5=23.7$ e $T_6=23.5^\circ\text{C}$), sendo registrados valores em torno de 23.6°C ($T_1=23.8^\circ\text{C}$, $T_2=23.1^\circ\text{C}$, $T_3=23.6^\circ\text{C}$, $T_4=23.6^\circ\text{C}$, $T_5=24$ e $T_6=23.7^\circ\text{C}$), após 24 horas de ensaio. Os eletrodos para pH também apresentaram leituras instantaneamente muito elevadas, comportamento que desapareceu após cerca de 10 minutos de teste. Em seguida, três estágios de alteração ao longo do tempo foram observados, a saber: inicialmente o pH aumentou, depois caiu e em seguida voltou a aumentar. Os valores máximo e mínimo ocorreram, respectivamente, após 3 horas e 36 minutos de teste ($\text{pH}_1=8$) e 19 horas e 15 minutos de teste ($\text{pH}_1=5.4$) no Poço 1, após 5 horas e 8 minutos ($\text{pH}_2=8.2$) e 20 e $\frac{1}{2}$ horas ($\text{pH}_2=7.8$) no Poço 2, após 5 horas e 17 minutos ($\text{pH}_3=8.8$) e 21 horas ($\text{pH}_3=7$) no Poço 3, após cerca de 5 horas e 56 minutos de teste ($\text{pH}_4=8.9$) e 19 horas de teste ($\text{pH}_4=7.3$) no Poço 4, após 7 horas e 34 minutos ($\text{pH}_5=8.8$) e 21 horas e 48 minutos ($\text{pH}_5=7.1$) no Poço 5, após cerca de 9 horas ($\text{pH}_6=10.1$) e 21 horas e 15 minutos ($\text{pH}_6=7.6$) no Poço 6. Foram deslocados 1575 cm^3 de solução a uma taxa de cerca de $67 \text{ cm}^3/\text{h}$ e a corrente máxima, registrada no instante inicial do teste, foi 10.7 mA .

Na Figura 5.14 e na Figura 5.15 são apresentadas as distribuições no tempo e no espaço para as variáveis monitoradas. Os períodos de teste apresentados na Figura 5.15 são: $t=0$, $t=1$ hora, $t=2$ horas, $t=3$ horas, $t=6$ horas, $t=12$ horas e $t=24$ horas.

5.6.2.4 Injeção de Solução Concentrada (Teste 4)

Analogamente ao Teste 2, injeção de solução concentrada foi conduzida para restaurar a amostra até as condições previstas para o próximo teste. Vinte e sete horas de injeção, sob condições de corrente zero, são apresentadas. Foram injetados 1550 cm^3 de solução diluída a uma taxa de cerca de $57.5 \text{ cm}^3/\text{h}$. Os sensores de temperatura registraram um aumento constante de temperatura do instante inicial (22.5°C) até cerca de 7 horas após o início do ensaio (23.6°C) e em seguida uma queda durante cerca de 16 horas, atingindo um valor mínimo em torno de 21.8°C . Após 24 horas de ensaio, 22.7°C , 21.6°C , 22.4°C , 22.5°C , 22.4°C e 22.5°C foram, respectivamente, registrados pelos sensores posicionados nos Poços 1 a 6. O gradiente de pressão constante imposto foi imediatamente registrado por todos os sensores da amostra e novamente pode-se observar sucção no Poço nº 5. A queda de pressão nas extremidades de entrada e de saída apresentaram o mesmo comportamento observado no teste anterior. Nas posições 2, 3 e 4, valores constantes de pressão foram registrados durante todo o período de injeção. Analogamente ao Teste 2, o aumento de concentração de sal na célula foi registrado primeiro pelo sensor Cl 2, cerca de 2 e 1/2 horas após o início da injeção, enquanto que na câmara de injeção (Cl 1) este aumento só foi registrado após 4 horas e quarenta minutos do início do deslocamento. A chegada da frente de injeção foi registrada pelos sensores Cl 3, Cl 4, Na 5 e Na 6, respectivamente, nos instantes: 5 horas e 15 minutos, 8 horas e 34 minutos, 9 horas e 17 minutos e 13 horas e 9 minutos. Os eletrodos Cl 2, Cl 3 e Na 5 registraram máximos na concentração decorridas 12 horas e 50 minutos (341 mol/m^3), 18 horas (271 mol/m^3) e 24 horas de teste (184 mol/m^3), respectivamente. Após 27 horas de deslocamento os valores de concentração registrados eram $\text{Cl}_1=286 \text{ mol/m}^3$, $\text{Cl}_2=283 \text{ mol/m}^3$, $\text{Cl}_3=210 \text{ mol/m}^3$, $\text{Cl}_4=359 \text{ mol/m}^3$, $\text{Na}_5=172 \text{ mol/m}^3$ e $\text{Na}_6=31 \text{ mol/m}^3$. Valores máximo e mínimo de pH foram registrados pelos sensores nos instantes: $t=7$ horas ($\text{pH}_1=8.9$, $\text{pH}_2=7.6$, $\text{pH}_3=8.8$, $\text{pH}_4=8.9$, $\text{pH}_5=8.4$, $\text{pH}_6=8.7$). e $t=22$ horas e 50 minutos ($\text{pH}_1=5.9$, $\text{pH}_2=4.9$, $\text{pH}_3=6.1$, $\text{pH}_4=5.2$, $\text{pH}_5=5.1$, $\text{pH}_6=5.6$).

Os resultados são apresentados na Figura 5.16 e na Figura 5.17 ($t=0$, $t=1$ hora, $t=2$ horas, $t=3$ horas, $t=6$ horas, $t=12$ horas e $t=27$ horas).

5.6.2.5 Injeção de Solução Diluída com aplicação de campo elétrico B (Teste 5)

Restauradas as condições de teste previstas, o deslocamento da solução concentrada foi induzido pela combinação de gradientes hidráulico, elétrico e químico. Neste caso, a diferença de potencial elétrico aplicada entre os eletrodos foi de 8.0 V. O experimento teve duração de 26 horas, sendo deslocados 1306 cm³ a uma taxa de cerca de 51 cm³/h. A corrente máxima, registrada no instante inicial do teste, foi 14.7 mA. A queda de pressão nas extremidades da amostra apresentou o comportamento observado nos testes anteriores. Embora menos acentuada do que no Teste 3, sucção também foi registrada no Poço 5, próximo à extremidade de saída. O gradiente de pressão constante foi imediatamente registrado por todos os sensores disposto ao longo do corpo da amostra. Na câmara de entrada, os valores registrados permaneceram constantes durante todo o período de teste. Nos Poços 2, 3, 4 e 5, ruídos nos valores registrados ocorreram durante as primeiras 6 horas de teste. Analogamente ao Teste 3, redução na pressão medida no tempo pode ser observada. A presença do campo elétrico foi imediatamente registrada pelas sondas de voltagem posicionadas ao longo do comprimento da amostra. Conforme observado no Teste 3, os valores registrados na câmara de entrada apresentaram um crescimento constante de 5.5 V, imediatamente após o início do teste, a 5.9 V, após 26 horas de teste. Nos sensores posicionados nos Poços 2, 3, 4 os valores registrados imediatamente após o início do teste ($E_2=6.0$ V, $E_3=4.1$ V e $E_4=2.9$ V), caíram até um valor mínimo ($E_2=5.5$ V (t=4 h e 7''), $E_3=2.3$ V (t=6 h e 12'') e $E_4=1.2$ V (t=8 h e 35'')), e em seguida aumentaram continuamente (t=26 h: $E_2=5.9$ V, $E_3=3.3$ V e $E_4=1.7$ V). No caso do sensor posicionado no Poço 5, o valor registrado imediatamente após o início da aplicação do campo (1.3 V) caiu para a 0.2 V pós 26 horas de ensaio. Na câmara de saída (E_6), 0 V foram registrados durante todo o período de teste. Os eletrodos para Cl, posicionados nos Poços 1 a 4, registraram uma queda instantânea de concentração (cerca de 75%, 74%, 70%, 74%), dentro dos primeiros 50 segundos de teste. Os eletrodos para Na, posicionados nos Poços 5 e 6, registraram aumento acentuado (fora de escala após cerca de 1 minuto e 5 minutos, respectivamente). A concentração registrada nas posições 1 a 4 caiu para cerca de 5 mol/m³ após 4 horas, 8 horas e 56 minutos e 8 horas e 50 minutos de teste, respectivamente. Nos instantes t=2 h e 56'' e t= 4 h e 58'' foram registrados os pontos de inflexão ($Cl_3=88.2$ mol/m³ e $Cl_4=90.3$ mol/m³) observados no gráfico de concentração *versus* tempo. As alterações instantâneas de pH, observadas no Teste 3, ocorreram em menor escala e também desapareceram dentro dos primeiros 10 minutos. Três estágios de alteração ao longo do tempo

foram observados nos Poços 2 a 6, a saber: inicialmente o pH aumentou, depois caiu e em seguida voltou a aumentar. Os valores máximo e mínimo ocorreram, respectivamente, após 2 horas e 34 minutos de teste ($\text{pH}_2=7.8$) e 17 horas de teste ($\text{pH}_2=5.6$) no poço, após 4 horas e 31 minutos ($\text{pH}_3=7.9$) e 16 horas e 28 minutos ($\text{pH}_3=6.3$) no Poço 3, após cerca de 4 horas de teste ($\text{pH}_4=8.3$) e 16 horas e 40 minutos de teste ($\text{pH}_4=7.2$) no Poço 4, após 4 horas ($\text{pH}_5=7.5$) e 17 horas ($\text{pH}_5=5.6$) no Poço 5, após cerca de 4 horas ($\text{pH}_6=11.2$) e 17 horas ($\text{pH}_6=9.2$) no Poço 6. Na câmara de entrada, Poço 1, o pH caiu de 7.0 em $t=0$ para 5.7 em $t=3$ h e 45", depois aumentou até 6.1 em $t=5$ e $\frac{1}{2}$ horas, caiu até 3.6 ($t \cong 17$ h), aumentou até 4.3 ($t=18$ h e 28") e caiu subitamente até 2.6 ($t=19$ h) e aumentou novamente. Após 26 horas de ensaio, os valores registrados no Poços 1 a 6 eram os seguintes: $\text{pH}_1=5.3$, $\text{pH}_2=8.6$, $\text{pH}_3=10.6$, $\text{pH}_4=11.0$, $\text{pH}_5=8.0$, $\text{pH}_6=10.7$. Os valores de temperatura registrados no início do teste (23°C) apresentaram um pequeno aumento ($t=2$ h: $T_1=23.4^\circ\text{C}$, $T_2=23.3^\circ\text{C}$, $T_3=23.4^\circ\text{C}$, $T_4=23.6^\circ\text{C}$, $T_5=23.2^\circ\text{C}$ e $T_6=23.2^\circ\text{C}$), seguido de queda durante cerca de 15 horas ($t=17$ horas: $T_1=21.1^\circ\text{C}$, $T_2=22^\circ\text{C}$, $T_3=21.3^\circ\text{C}$, $T_4=21.6^\circ\text{C}$, $T_5=21.5$ e $T_6=21.5^\circ\text{C}$) e depois aumento até cerca de 23°C ($T_1=23.2^\circ\text{C}$, $T_2=22.8^\circ\text{C}$, $T_3=23.1^\circ\text{C}$, $T_4=23.1^\circ\text{C}$, $T_5=23.1$ e $T_6=23.1^\circ\text{C}$), após 26 horas de ensaio.

Os dados monitorados para pressão, tensão, temperatura, pH, Na e Cl são apresentadas na Figura 5.18 e na Figura 5.19. Na Figura 5.19, os períodos de teste apresentados são: $t=0$, $t=1$ hora, $t=2$ horas, $t=3$ horas, $t=6$ horas, $t=12$ horas e $t=26$ horas de teste.

5.6.2.6 Injeção de Solução Concentrada (Teste 6)

Este deslocamento foi realizado para comparar a degradação da amostra durante a seqüência de experimentos. Trinta horas de injeção são apresentadas. Foram deslocados 1402 cm^3 de solução a uma taxa de $47\text{ cm}^3/\text{h}$. O gradiente de pressão imposto foi imediatamente registrado por todos os sensores dispostos ao longo do comprimento da amostra e permaneceu constante durante todo o período de teste. Quedas acentuadas de pressão nas extremidades de entrada e saída da amostra foram observadas, porém não foi registrada sucção. O comportamento de pH e temperatura ao longo do tempo foi muito próximo àquele observado no Teste 4. Os sensores de temperatura registraram um aumento constante de temperatura do instante inicial (21.1°C) até cerca de 9 horas após o início do ensaio (22.3°C) e em seguida uma queda durante

cerca de 16 horas, atingindo um valor mínimo em torno de 20.8°C. Após 30 horas de ensaio, 20.8°C, 21.0°C, 20.9°C, 20.9°C, 20.8°C e 20.9°C foram, respectivamente, registrados pelos sensores posicionados nos Poços 1 a 6. Analogamente aos Testes 2 e 4, o aumento de concentração de sal na célula foi registrado primeiro pelo sensor Cl 2, 3 h e 17" após o início da injeção, enquanto que na câmara de injeção (Cl 1) este aumento foi registrado somente após 5 h e 34" e quarenta minutos do início do deslocamento. A chegada da frente de injeção foi registrada pelos sensores Cl 3, Cl 4, Na 5 e Na 6, respectivamente, nos instantes: 7 horas, 9 horas e 25 minutos, 11 horas e 14 horas e 40 minutos. Os eletrodos Cl 2, Cl 3 e Cl 4 registraram máximos na concentração decorridas 23 horas (432 mol/m³), cerca de 18 horas (156mol/m³) e 21 horas e 40 minutos de teste (770 mol/m³), respectivamente. Após 27 horas de deslocamento os valores de concentração registrados eram Cl₁=296 mol/m³, Cl₂=405 mol/m³, Cl₃=97 mol/m³, Cl₄=612mol/m³, Na₅=281 mol/m³ e Na₆=66 mol/m³. Valores máximo e mínimo de pH foram registrados pelos sensores nos instantes: t=8 horas (pH₁=9.2, pH₂=7.9, pH₃=9.0, pH₄=9.0, pH₅=8.9, pH₆=9.0). e t=24 horas (pH₁=6.1, pH₂=5.6, pH₃=6.4, pH₄=5.4, pH₅=5.8, pH₆=6.2).

Os resultados são apresentados na Figura 5.20 e na Figura 5.21 (t=0, t=1 hora, t=2 horas, t=3 horas, t=6 horas, t=12 horas e t=30 horas).

5.6.3 Discussão

Os resultados monitorados para pressão indicam que o estado permanente de transporte de fluido na amostra de teste é rapidamente atingido. A influência do campo elétrico no histórico de pressão não é perceptível, exceto pelo desenvolvimento de sucção na extremidade de saída, próxima ao catodo. Entretanto, uma sucção também foi observada no Teste 4, no qual nenhum gradiente de potencial elétrico externo foi aplicado. O declínio de pressão registrado nos históricos dos Poços 2 a 5 pode estar associado à presença dos eletrodos de íon específico, cujas colunas de fluido podem ter interferido no equilíbrio de pressão da célula. Tanto as alterações apresentadas na leitura do sensor P1 no Teste 2, quanto aquelas apresentadas nos sensores P2, P3, P4 e P5 no Teste 5 estão associadas à presença de ruído no sistema de aquisição. No primeiro teste, a queda de pressão na câmara de entrada foi equivalente à queda na câmara de saída (ver perfil de pressão na Figura 5.11). Nos testes subsequentes esta perda de pressão na entrada

aumentou sugerindo obstrução de poros nesta extremidade da amostra, bem como redução da permeabilidade (já indicada pelos ensaios realizados para determinação deste parâmetro).

A redução de permeabilidade da amostra de teste também é evidenciada pela redução de vazão de um teste para outro.

Dos históricos de concentração dos Testes 1 pode-se observar a redução da concentração de sal inicialmente presente na amostra de testes. No Teste 1 o processo de limpeza foi proporcionado pela injeção de solução diluída e os perfis de concentração mostram o avanço da frente de injeção. O comportamento dos eletrodos para Cl e para Na foi bastante semelhante neste teste. No caso dos Testes 3 e 5, os históricos registrados pelos eletrodos para Cl, nos Poços 1 a 4, sugerem uma redução quase instantânea de concentração, enquanto que os eletrodos de Na sugerem aumento. Este processo de separação dos íons (movimento relativo de Cl em direção ao anodo e de Na em direção ao catodo) está de acordo com os resultados esperados para a técnica eletrocinética em estudo.

Dos históricos de pH para os Testes 3 e 5, pode-se observar um afastamento relativo entre o pH da câmara de entrada e o pH medido na câmara de saída. O eletrodo de pH 1 indica redução, enquanto que o eletrodo para pH 6 indica aumento. Estes fenômenos são mais evidentes no Teste 5 no qual a diferença de potencial elétrico aplicada é maior.

Os históricos de voltagem apresentados para os Testes 3 e 5 mostram que apesar do gradiente de potencial aplicado entre os eletrodos de trabalho ser constante e rapidamente registrado pelos sensores distribuídos ao longo do corpo da amostra, o estado permanente de distribuição de carga não foi atingido. As variações apresentadas nos históricos de voltagem apresentam correspondência com os históricos de concentração e de pH. O A redução observada nos históricos dos sensores de voltagem está associada à redução local de condutividade causada pelo movimento relativo de Cl em direção ao anodo e de Na em direção ao catodo, enquanto que a recuperação de condução elétrica, também observada no histórico de voltagem, deve-se às variações de pH, conforme resultados previstos nos casos simulados.

O aumento da resistência elétrica global, durante o tratamento eletrocinético da amostra de testes, poder ser observados nos históricos de corrente total para os Testes 3 e 5 apresentados na Figura 5.22.

Variações de temperatura no corpo da amostra associadas ao campo elétrico aplicado não foram perceptíveis. As medidas de temperatura refletem as variações climáticas da sala de testes.

Qualitativamente estes resultados estão em concordância com aqueles apresentados na literatura e determinados através do modelo proposto. Quantitativamente, não foi possível combinar todos os históricos e perfis determinados. Para os históricos de pressão e volume produzido, não há dificuldades no ajuste entre os resultados experimentais e teóricos. Quanto aos dados de concentração, diversos fatores podem ter afetado os históricos registrados, a saber: alteração de calibração, geometria dos poços de posicionamento, dispersão física. Atraso no tempo de resposta e alteração da solução de preenchimento dos eletrodos de íon específico podem ter ocorrido devido às condições de teste impostas, afetando a calibração dos dispositivos. Processos de mistura e de difusão entre a solução inicialmente presente e aquela injetada ou produzida, devido à geometria dos poços, parecem ter interferido na imposição instantânea do gradiente de concentração, bem como no seu monitoramento. Enquanto nos Testes 1, 3 e 5, a frente de injeção foi rapidamente detectada pelo eletrodo Cl 1, nos Testes 2, 4 e 6 o aumento na concentração local foi registrado primeiro no Poço 2. O processo de mistura entre a solução injetada ou produzida nas câmaras de entrada e de saída foi relativamente rápido no caso de diluição e lento quando a concentração da solução de injeção era maior que a concentração da solução inicialmente presente. Nos Testes 2, 4 e 6, o processo de mistura na câmara e o transporte da frente de injeção concentrada ocorreram simultaneamente, retardando a mudança de concentração registrada pelo eletrodo Cl 1.

A análise quantitativa do balanço de carga também foi prejudicada pela relação entre o volume da amostra e o volume dos poços eletrolíticos. Os resultados monitorados para a corrente local nos Testes 3 e 5 foram confrontados com o ajuste de curvas do tipo adotado no modelo teórico. O aumento no coeficiente multiplicador foi proporcional ao aumento de gradiente de potencial aplicado.

A ocorrência de dispersão física (difusão molecular e mistura mecânica dentro dos poros devido a gradientes locais de velocidade) também deve ser investigada, já que no caso dos eletrodos posicionados nos Poços 2 a 5, o aumento crescente da zona de mistura apresentado nos históricos de concentração foram observados.

As características inerentes às curvas de concentração, nos Testes 3 e 5, dificultaram a análise dos perfis de Na e Cl. O posicionamento alternado destes eletrodos foi satisfatório somente para os testes sem aplicação de potencial elétrico, nos quais a concentração de Na pode ser determinada pela concentração de Cl em qualquer ponto, ou vice-versa.

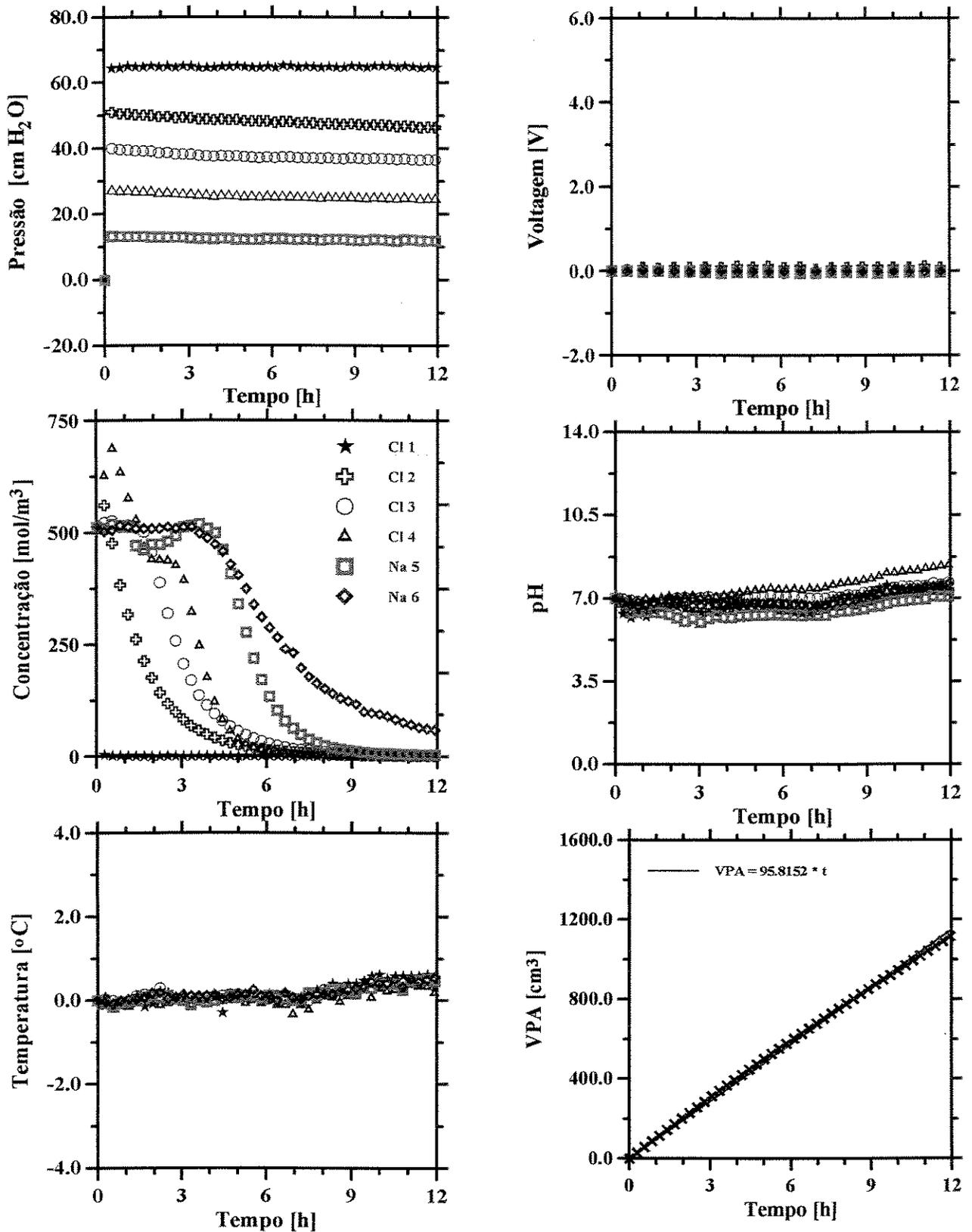


Figura 5.10 – Históricos de pressão, voltagem, concentração, pH, temperatura e volume produzido acumulado monitorados no Teste 1

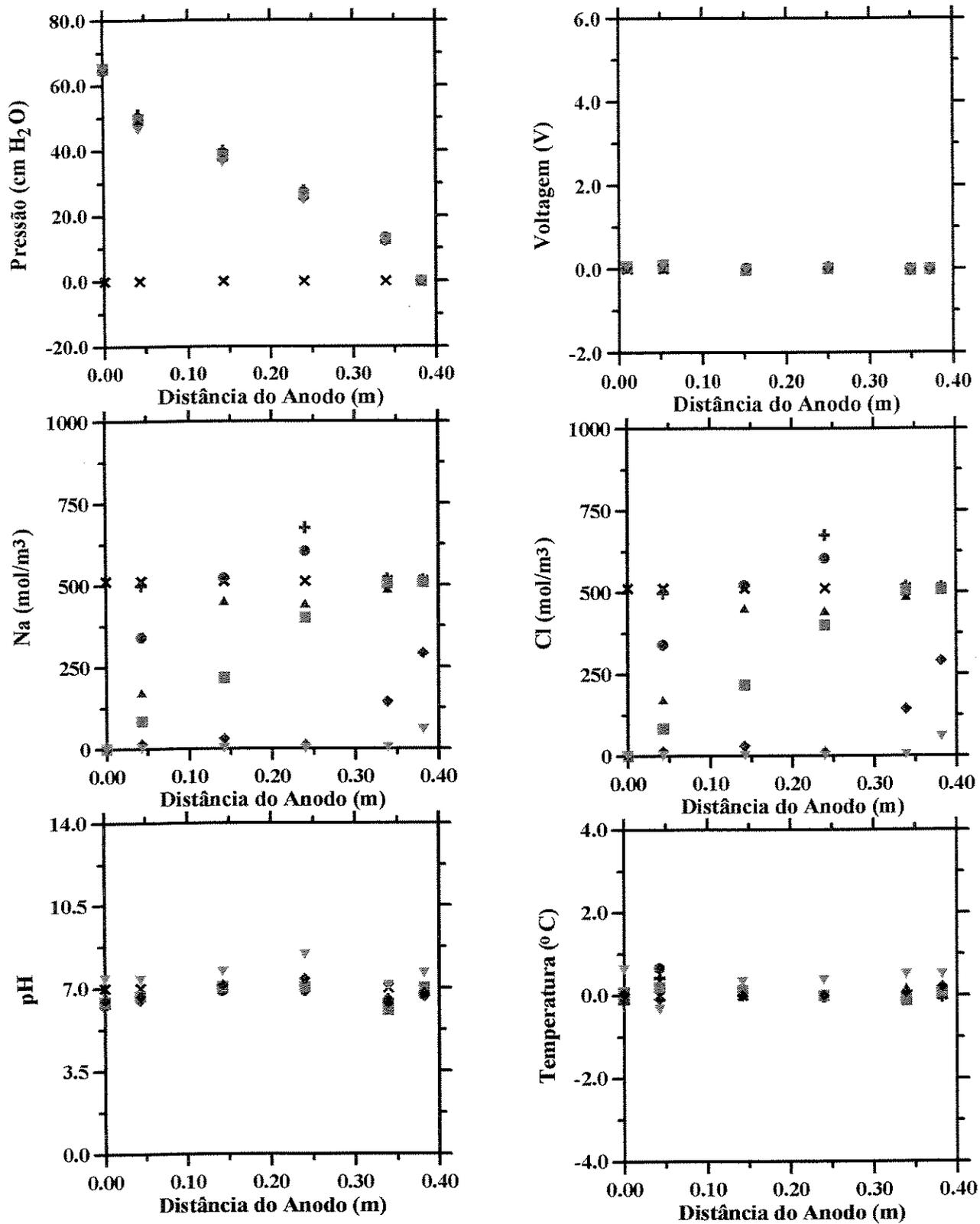


Figura 5.11 – Perfis de pressão, voltagem, concentração, pH, temperatura e volume produzido acumulado monitorados no Teste 1

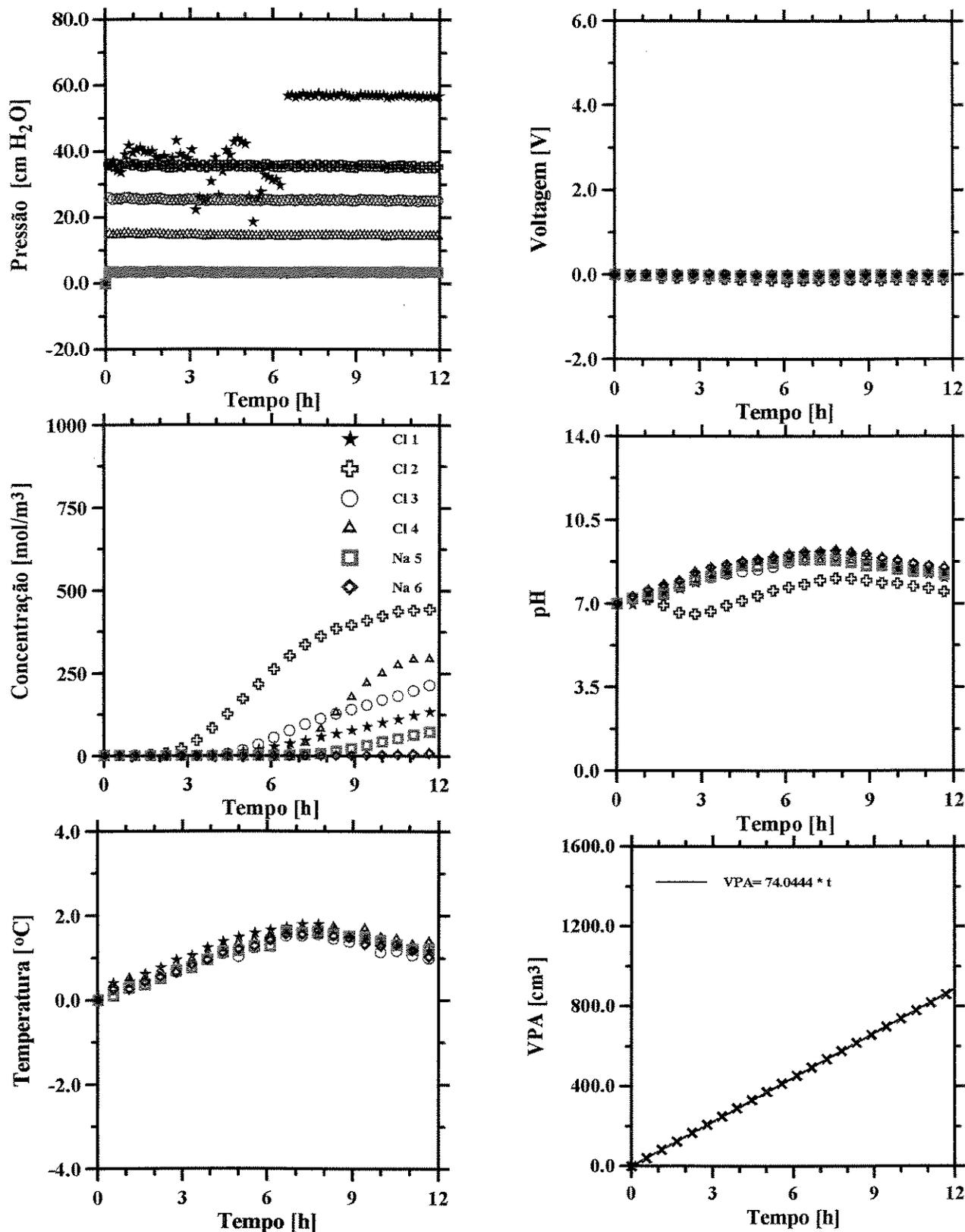


Figura 5.12 – Históricos de pressão, voltagem, concentração, pH, temperatura e volume produzido acumulado monitorados no Teste 2

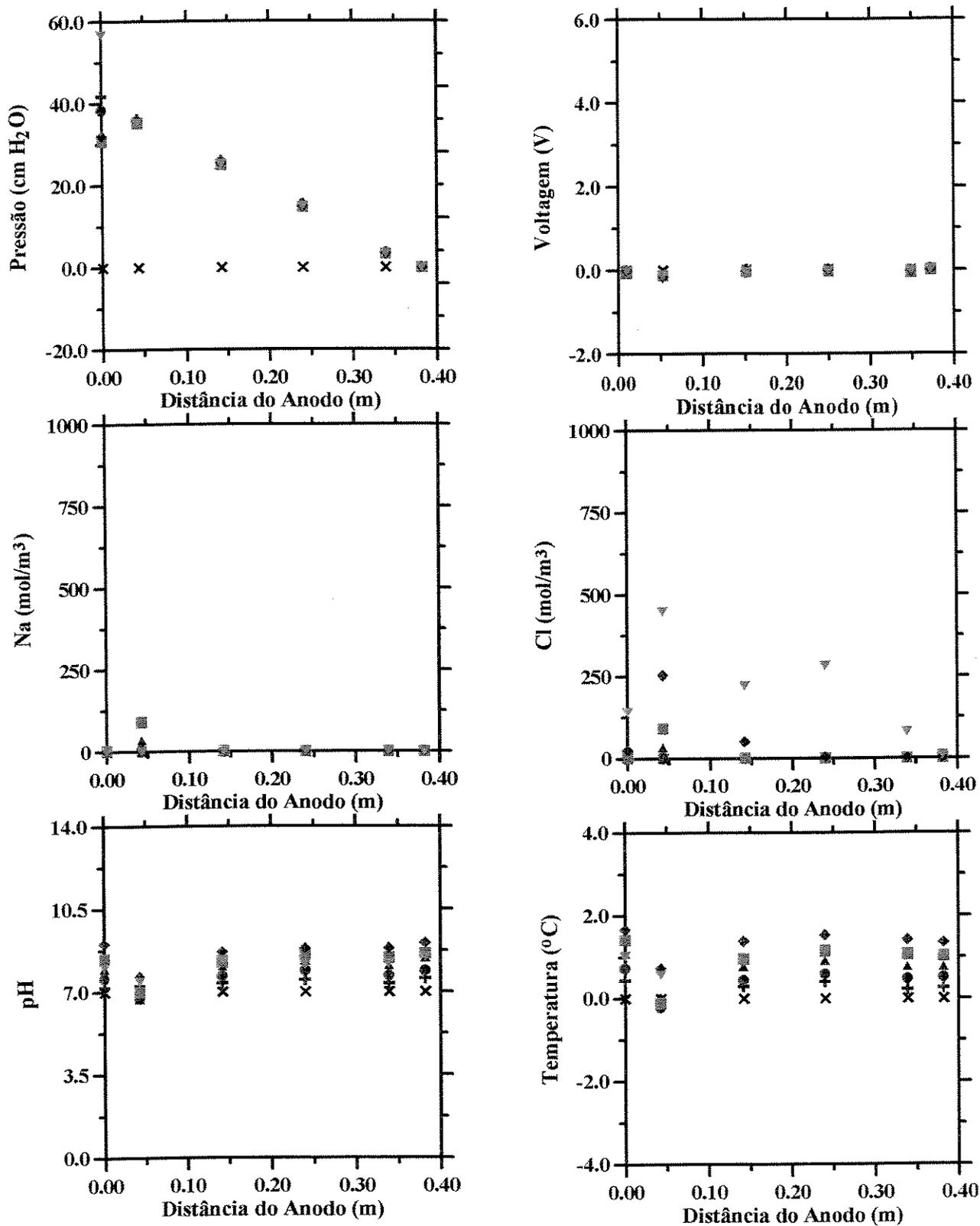


Figura 5.13 - Perfis de pressão, voltagem, concentração, pH, temperatura e volume produzido acumulado monitorados no Teste 2

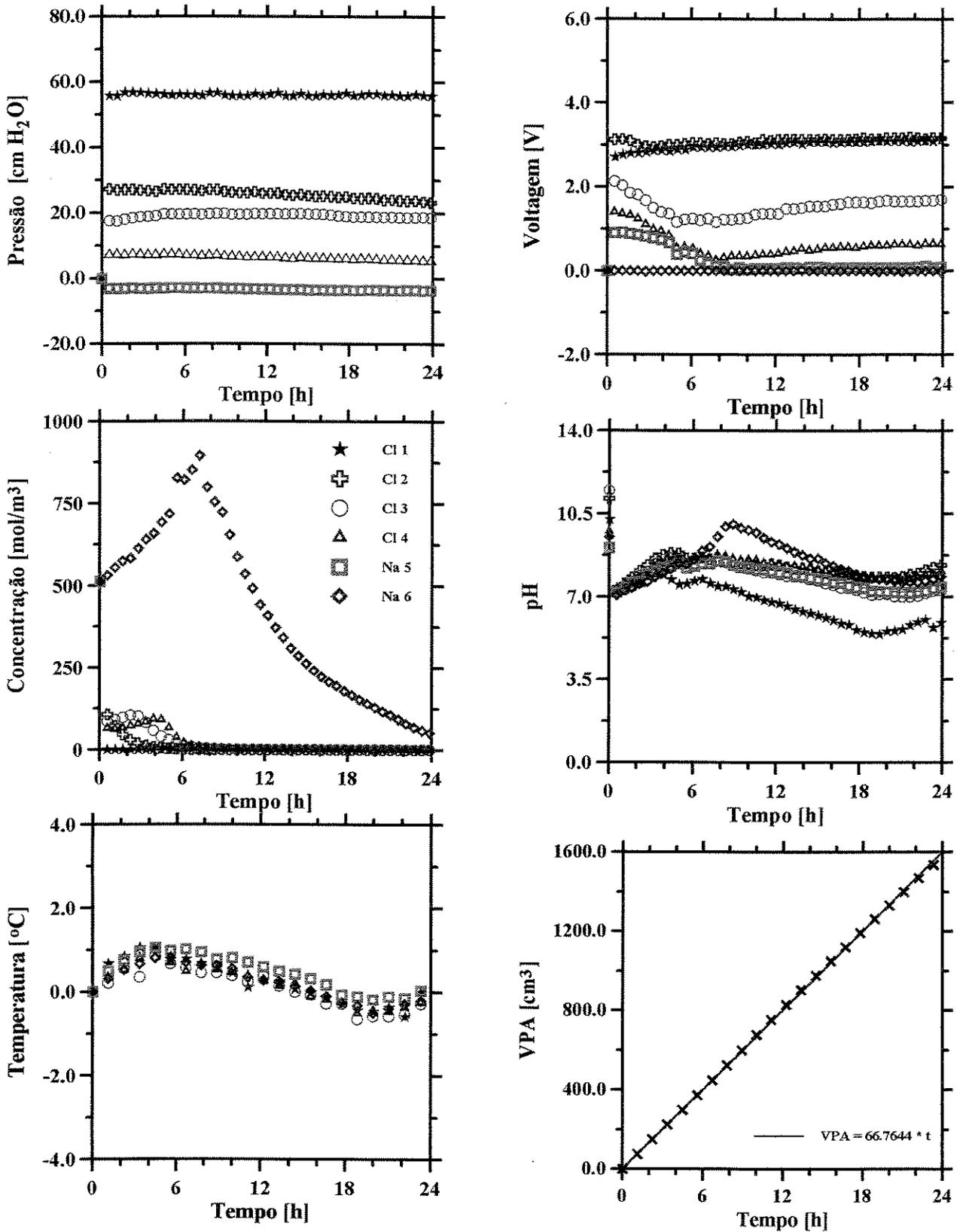


Figura 5.14 – Históricos de pressão, voltagem, concentração, pH, temperatura e volume produzido acumulado monitorados no Teste 3

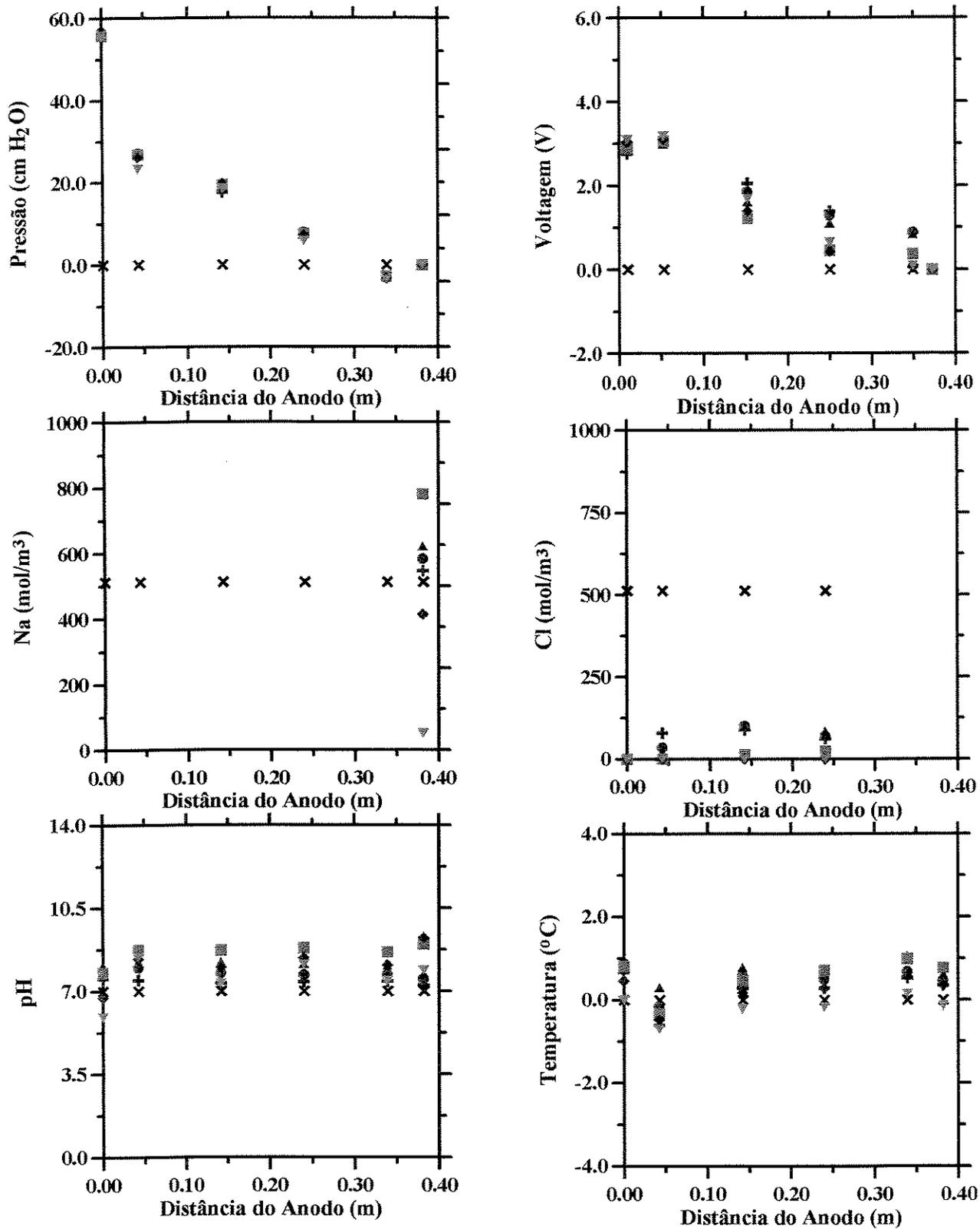


Figura 5.15 - Perfis de pressão, voltagem, concentração, pH, temperatura e volume produzido acumulado monitorados no Teste 3

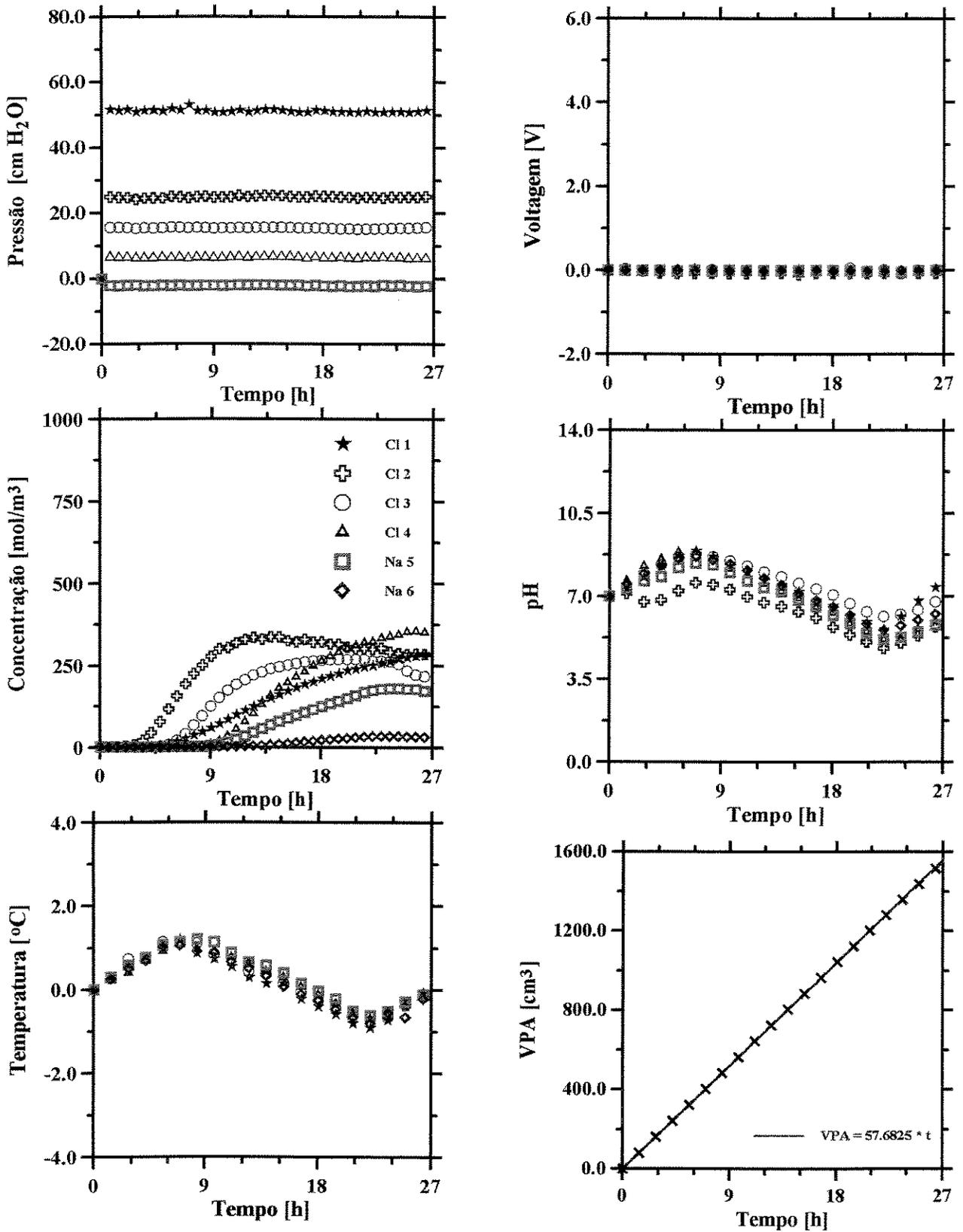


Figura 5.16 – Históricos de pressão, voltagem, concentração, pH, temperatura e volume produzido acumulado monitorados no Teste 4

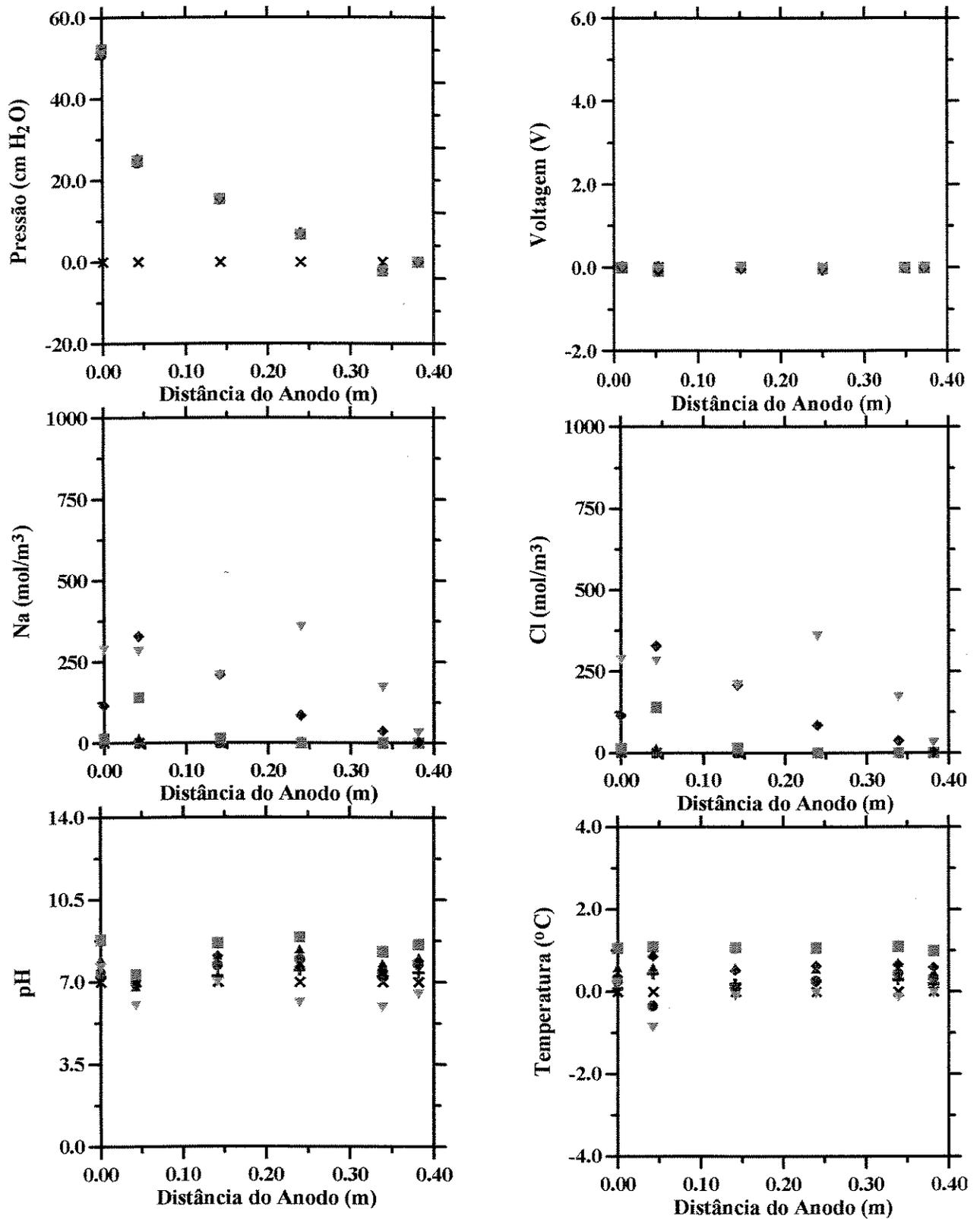


Figura 5.17 - Perfis de pressão, voltagem, concentração, pH, temperatura e volume produzido acumulado monitorados no Teste 4

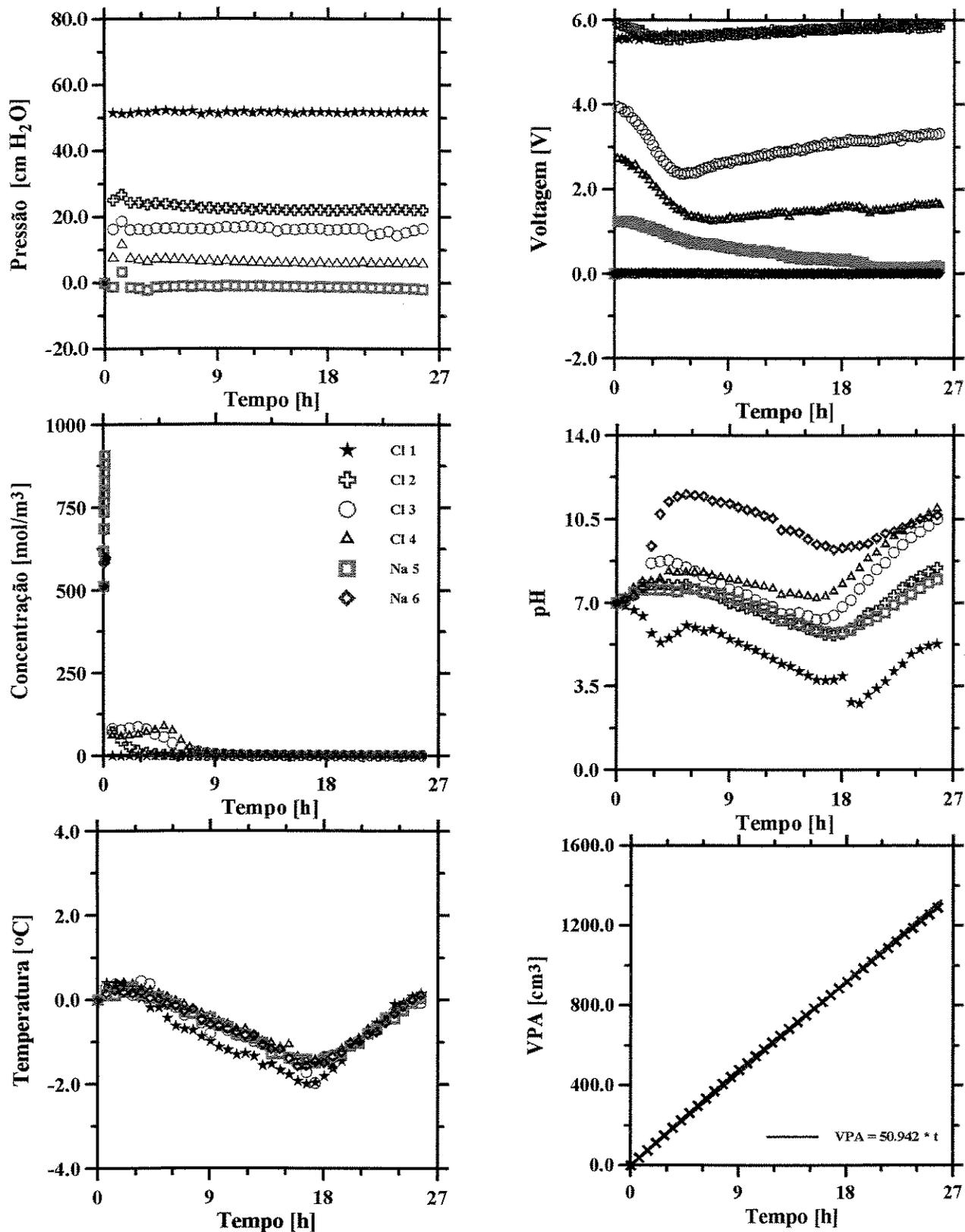


Figura 5.18 – Históricos de pressão, voltagem, concentração, pH, temperatura e volume produzido acumulado monitorados no Teste 5

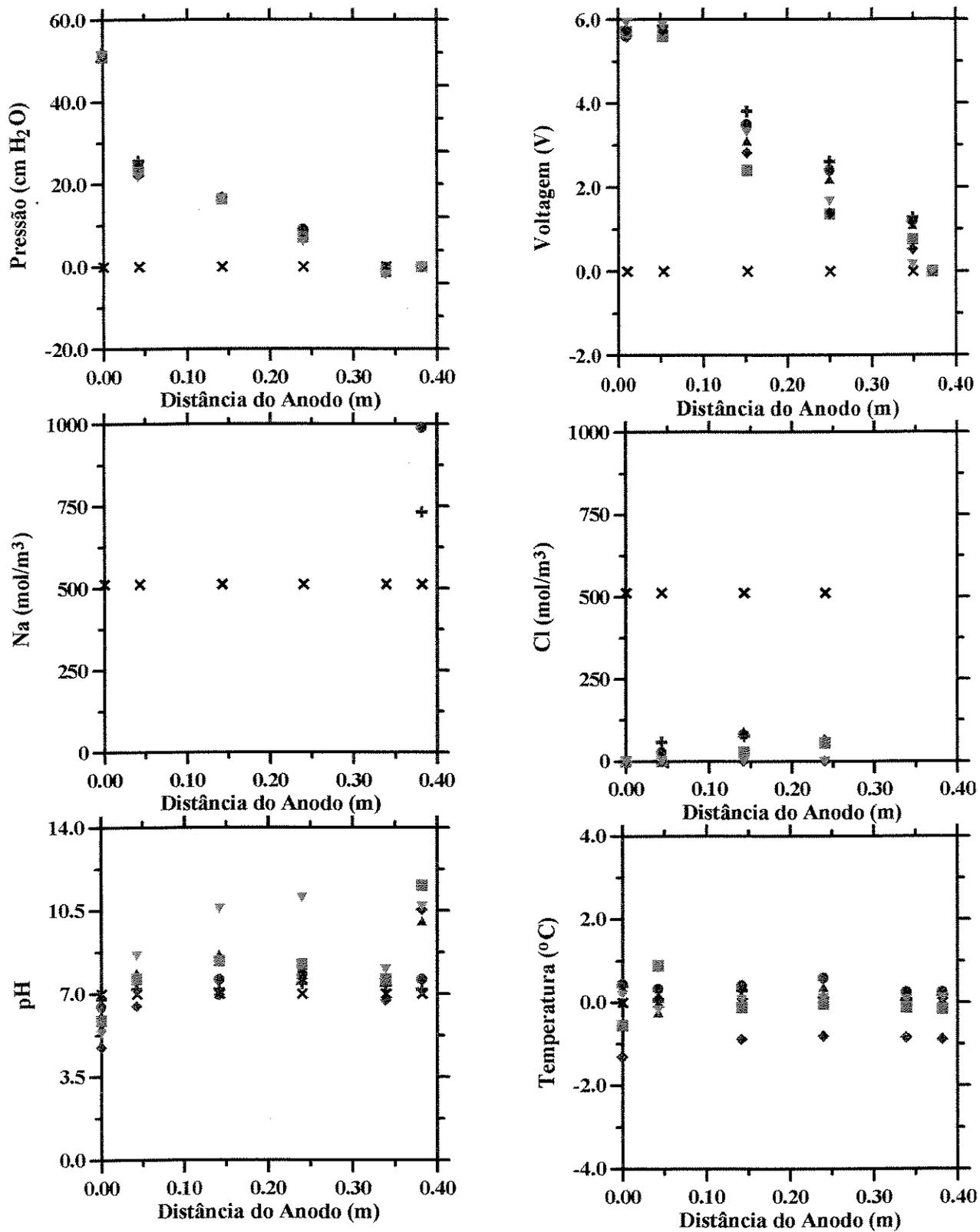


Figura 5.19 - Perfis de pressão, voltagem, concentração, pH, temperatura e volume produzido acumulado monitorados no Teste 5

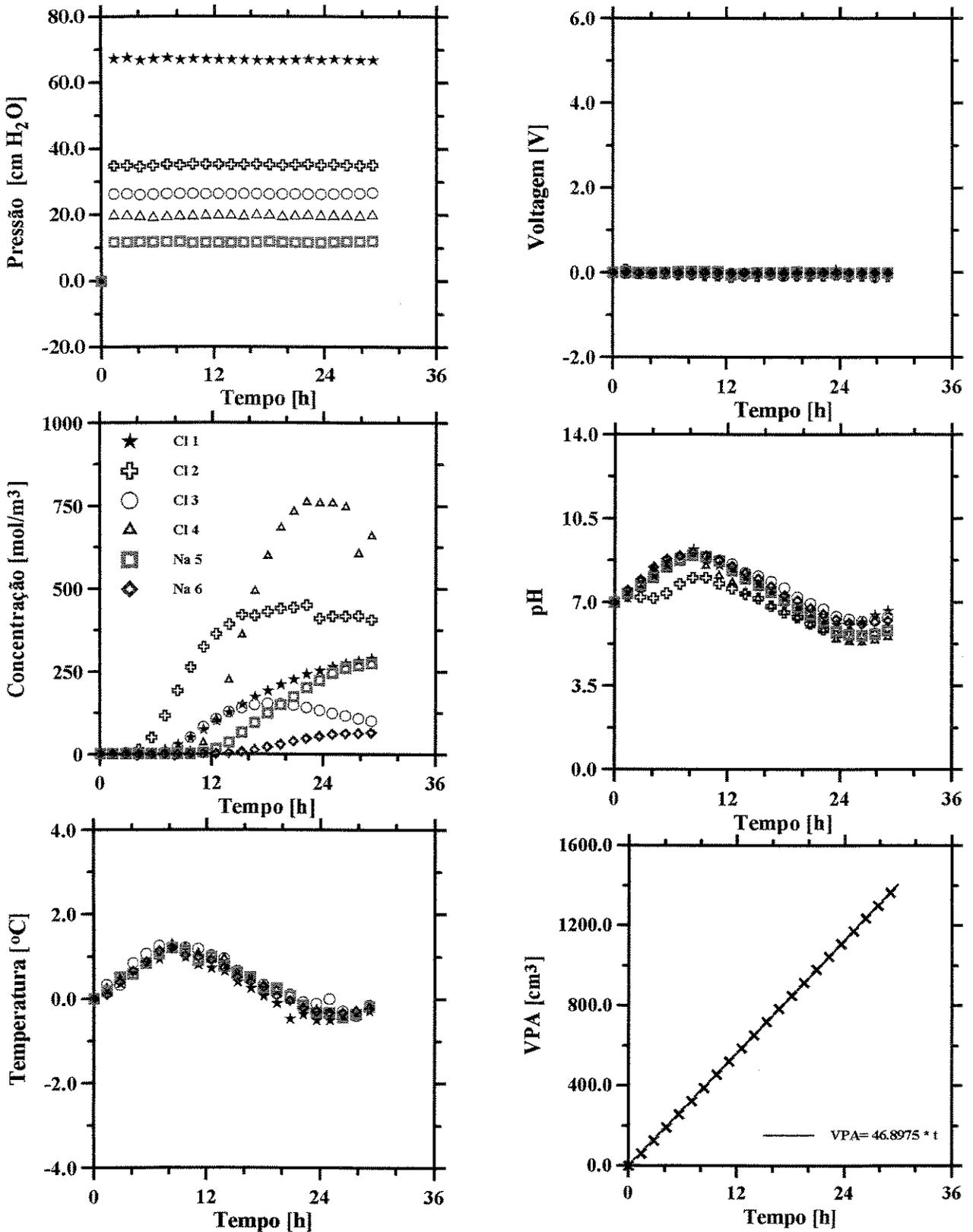


Figura 5.20 – Históricos de pressão, voltagem, concentração, pH, temperatura e volume produzido acumulado monitorados no Teste 6

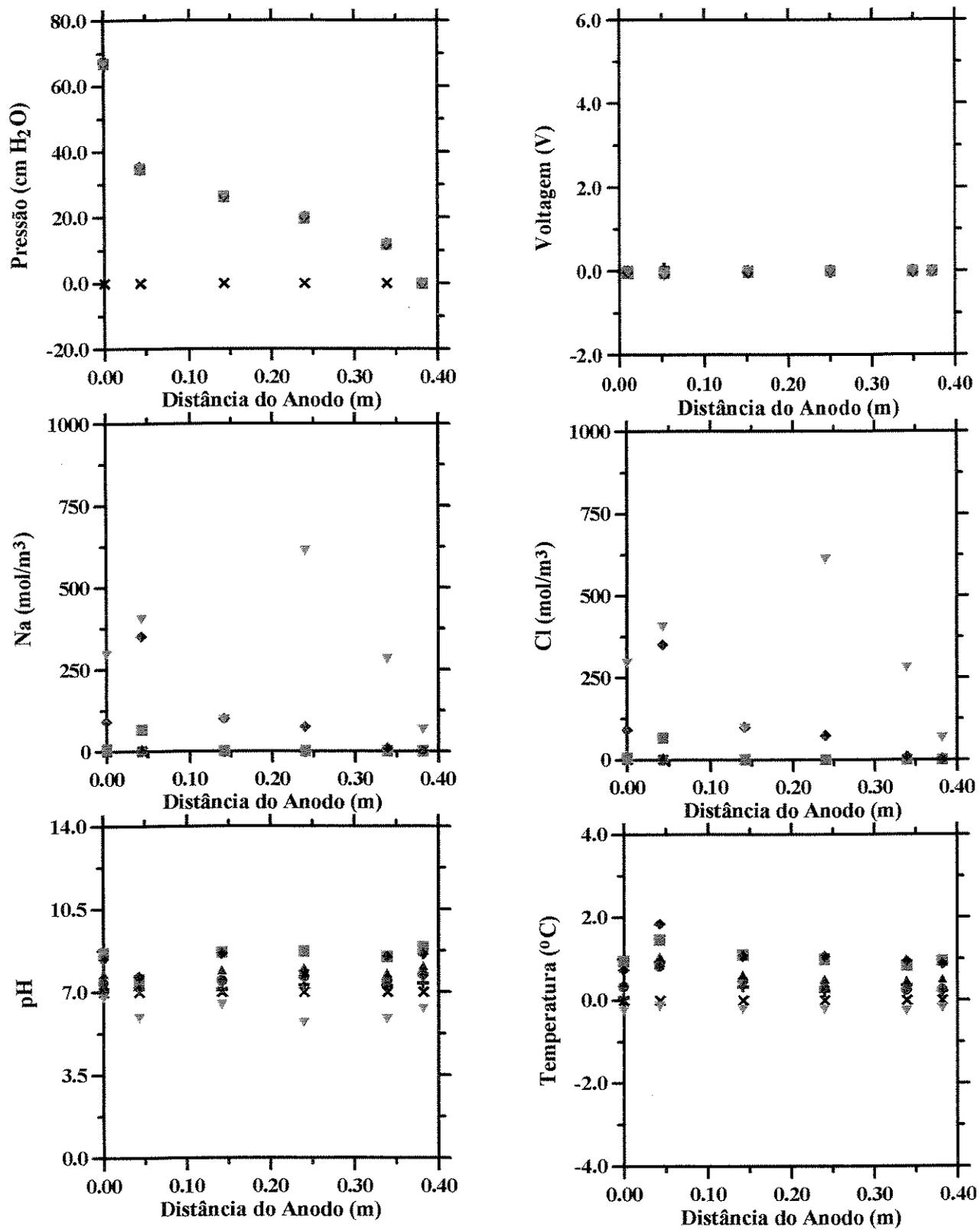


Figura 5.21 - Perfis de pressão, voltagem, concentração, pH, temperatura e volume produzido acumulado monitorados no Teste 6

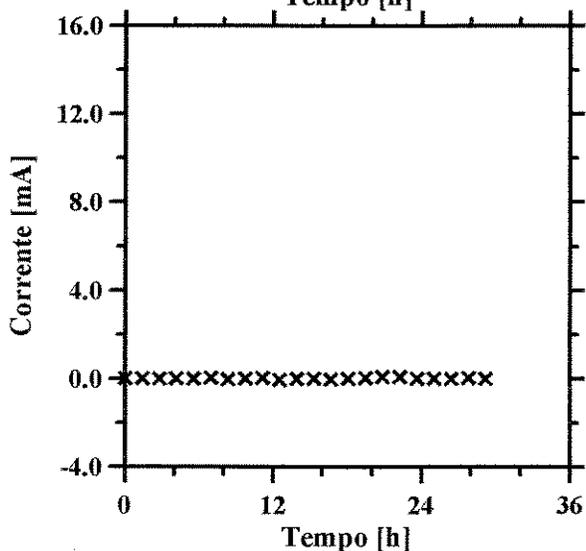
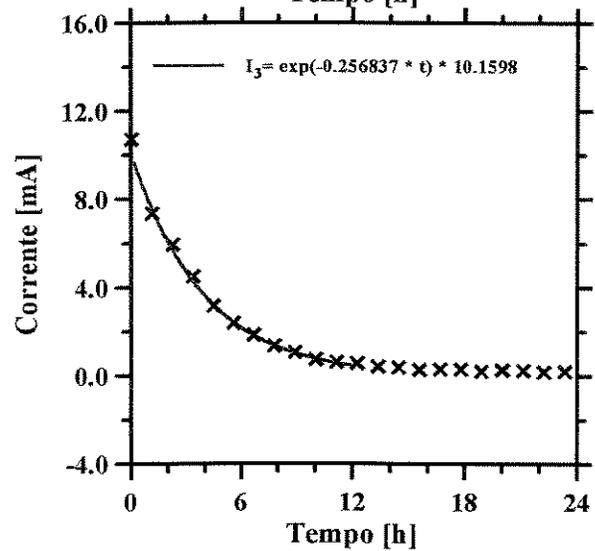
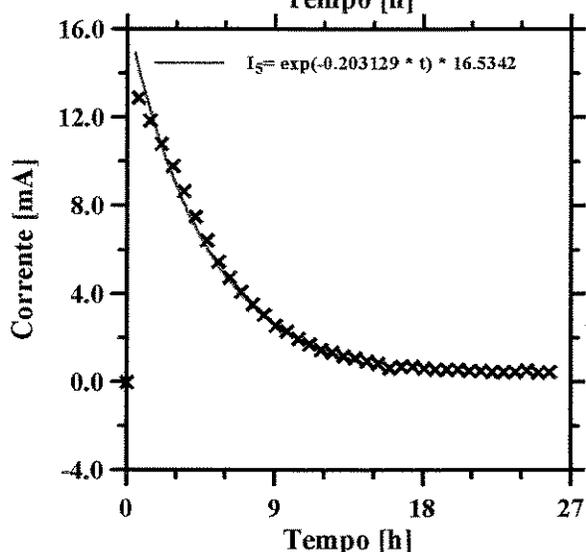
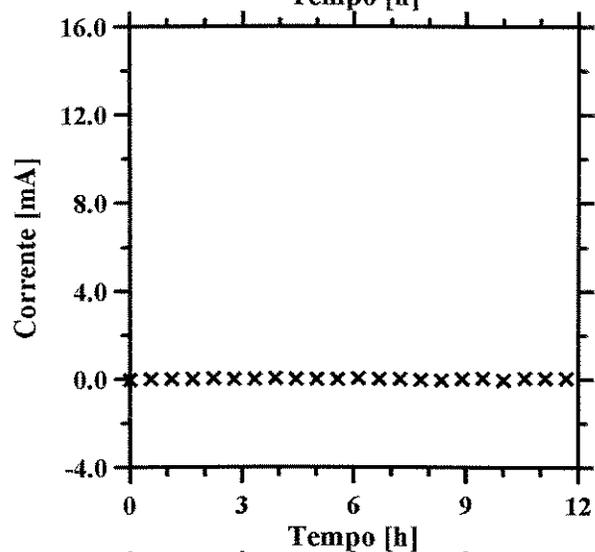
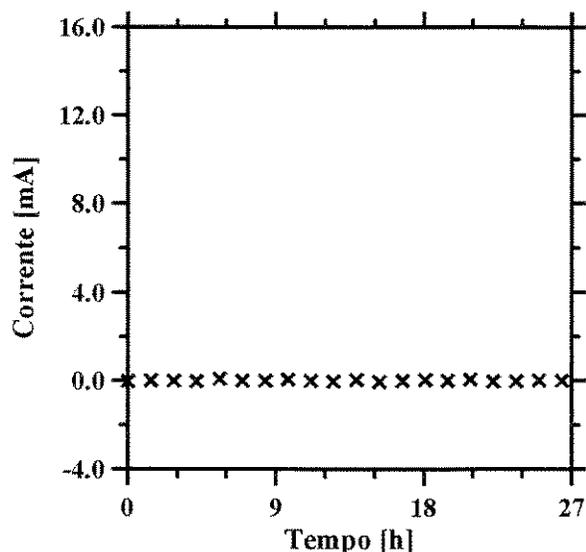
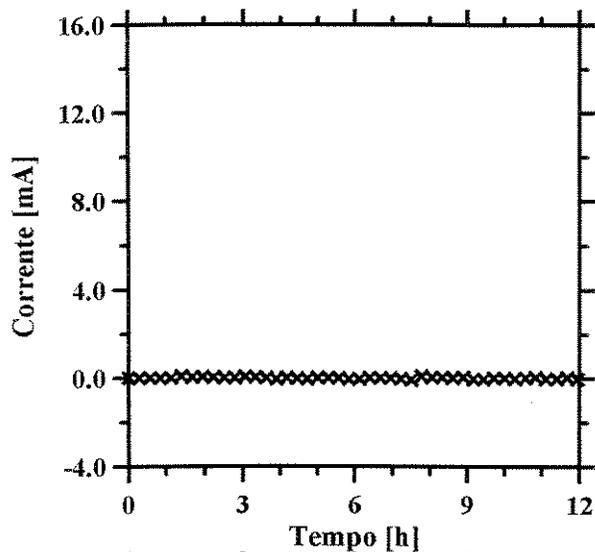


Figura 5.22 – Históricos de Corrente Monitorados nos Testes 1 a 6

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões mais importantes derivadas deste trabalho, bem como algumas sugestões e recomendações, elaboradas a partir do conhecimento adquirido.

6.1 CONCLUSÕES

Um modelo para análise de fenômenos diretos e acoplados em meios porosos saturados foi desenvolvido de forma completa. O comportamento transiente de transporte de fluido, carga elétrica, espécies químicas e calor através de um sistema sujeito a imposição de gradientes externos de pressão, de potencial elétrico e de concentração pode ser avaliado.

A estrutura de tratamento, desenvolvida a partir da termodinâmica de não equilíbrio, permitiu o entendimento claro das hipóteses assumidas e de todos os passos envolvidos na construção do modelo proposto.

O procedimento de interpretação da matriz de fenômenos diretos e acoplados auxiliou também na compreensão das condições necessárias para a determinação experimental dos parâmetros de mobilidade e de condutividade do sistema em estudo.

As equações de difusão hidráulica, difusão elétrica, difusão-convecção-retardação do componente i e difusão-convecção-dissipação de calor foram apresentadas de maneira que, se somente fenômenos diretos de difusão e de convecção estiverem atuando sobre o sistema, as mesmas são reduzidas às formas tradicionalmente conhecidas na literatura.

A forma adimensional proposta manteve a apresentação comentada acima e viabilizou a análise da contribuição relativa dos fenômenos acoplados no transporte de massa, carga e energia. Além disso, sob condições unidimensionais, a transferência de escala pode ser diretamente acessada.

O modelo numérico foi construído a partir do sistema de equações na forma adimensional. As equações de difusão hidráulica, difusão-convecção-retardação de componentes, difusão de carga e difusão-convecção-dissipação de calor foram todas tratadas e resolvidas.

Cada equação diferencial parcial, expressa na forma discreta pelo método de diferenças finitas, foi reduzida a um sistema tri-diagonal de equações e uma única rotina foi usada para a determinação das soluções, minimizando demanda de tempo e de armazenamento.

Na formulação numérica apresentada, todos os termos envolvidos em cada uma das equações podem ser diretamente identificados e o entendimento do procedimento é facilitado.

A construção do modelo numérico a partir da forma adimensional do sistema de equações também apresenta vantagens numéricas e práticas. Além de restringir a faixa de variação dos parâmetros de estado minimizando erros associados aos procedimentos de cálculo, as soluções na forma adimensional estão associadas a um grande número de soluções dimensionais.

O critério proposto para orientar a discretização do problema em análise (escolha de passo de tempo e número de células) facilitou a adequação do procedimento de determinação das soluções numéricas aos recursos computacionais disponíveis.

O modelo experimental construído permitiu avaliar qualitativamente os fenômenos associados à técnica eletrocinética de limpeza de meios porosos contaminados.

A viabilidade do monitoramento dos parâmetros de estado foi demonstrada. Os dispositivos utilizados para registrar pressão, temperatura, vazão, voltagem e corrente apresentaram desempenho satisfatório. As medidas de concentração “in situ”, permitiram uma avaliação satisfatória do balanço de massa da fase fluida. A confiabilidade dos dados de concentração monitorados e as medidas necessárias quanto à utilização destes dispositivos nas condições testadas foram discutidas.

A repetibilidade de resultados foi observada na seqüência de testes realizada.

Os resultados numéricos e experimentais estão em concordância com as tendências apresentadas na literatura.

Os resultados da simulação de casos mostraram que a influência relativa do campo elétrico no deslocamento da fase aquosa, especialmente devido à eletrosmose, foi restrita e limitada aos sistemas de permeabilidade mais baixa.

Foi determinado que a redução do pH no catodo e o aumento do pH no anodo são proporcionais à intensidade do campo aplicado e o transporte de íons H^+ e OH^- , através do meio poroso, depende dos mecanismos de difusão e de convecção. Nos casos simulados, a acidificação do sistema foi dominante e o aumento da parcela convectiva deslocou a região de neutralização (posição de encontro das frentes ácida e alcalina dentro do meio poroso) no sentido do fluxo convectivo. Nos sistemas menos permeáveis o transporte de íons H^+ e OH^- dentro do solo retardaram a redução da condutividade elétrica local.

A importância relativa do fenômeno de eletromigração no transporte de espécies com carga foi demonstrada. Para escoamento da fase aquosa na direção do catodo, os íons positivos foram acelerados em direção ao catodo enquanto que o transporte de íons negativos, em direção ao anodo, foi retardado. Este efeito foi proporcional a intensidade do campo elétrico aplicado e a influência relativa do mecanismo de eletromigração no transporte dos componentes iônicos foi maior quanto menor a permeabilidade hidráulica do sistema.

As variações de temperatura foram proporcionais à potência aplicada e dependeram dos mecanismos de condução, convecção e distribuição de carga elétrica. Nos sistemas mais permeáveis, nos quais o estado permanente de distribuição de carga levou mais tempo para estabilizar, variações locais e instantâneas de temperatura foram determinadas.

Entre os mecanismos descritos acima, vários puderam ser observados nos experimentos realizados no laboratório. Sob a ação do campo elétrico, enquanto que os eletrodos para Na, posicionados na região próxima ao catodo, indicaram aumento de concentração, os eletrodos para Cl, distribuídos entre a extremidade próxima ao anodo e 60% do comprimento da amostra, registraram redução quase instantânea de concentração.

O tratamento eletrocinético na amostra de testes promoveu redução de pH na região próxima ao anodo e aumento na região próxima ao catodo. Este efeito foi evidenciado pelo

afastamento relativo entre o pH monitorado na câmara de entrada e o pH medido na câmara de saída.

Variações locais de condutividade elétrica foram evidenciadas pelo comportamento registrado pelos sensores de voltagem, enquanto que o aumento da resistência global ao transporte de corrente elétrica do sistema, durante o processo de tratamento, foi evidenciado pelo histórico de corrente total monitorado.

O modelo proposto tem grande potencial de uso na avaliação de métodos de remoção de contaminantes. Inúmeras situações envolvendo sistemas porosos com parâmetros físicos diferentes, sujeitos a combinações diversas de gradientes externos de potencial elétrico e/ou de pressão e/ou de concentração podem ser analisados.

A determinação de perfis e históricos dos parâmetros de estado é muito útil tanto na pré-avaliação do processo de limpeza quanto no acompanhamento da aplicação do mesmo em laboratório. A análise prévia de casos simulados auxiliou no posicionamento de sondas de observação, beneficiando o monitoramento dos resultados dos testes.

Embora somente as reações de eletrólise e auto-ionização de água tenham sido consideradas no modelo apresentado, a forma generalizada utilizada no desenvolvimento e apresentação do mesmo, permite que o tratamento de quaisquer reações associadas a situações específicas (tipo de contaminante e/ou reagentes adicionados para suplementar a técnica) seja facilmente incluído.

6.2 SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES

Sugere-se melhorar a análise das reações de eletrólise, desenvolvida de forma simplificada neste trabalho. A eficiência do processo e as dimensões dos poços eletrolíticos e área dos eletrodos devem ser consideradas para melhorar a comparação entre os resultados teóricos e os resultados práticos.

Sob outro ponto de vista, em investigações experimentais, sugere-se minimizar o volume dos poços eletrolíticos e das câmaras de injeção e produção de fluidos em relação ao volume

poroso da amostra de testes. Esta medida pode contribuir para o ajuste quantitativo entre os modelos teórico e experimental apresentados.

O tratamento de reações pode ser estendido para incorporar a maioria das espécies reagentes, contaminantes ou não, presentes em aquíferos.

Heterogeneidades de matriz podem ser facilmente incorporadas ao modelo, dando-se à equação de difusão hidráulica o mesmo tratamento dado à equação de difusão de carga.

Analogamente, o fenômeno de dispersão (mistura mecânica devido a gradientes de velocidade dentro do poro) também pode ser incorporado à parcela difusiva da equação de difusão-convecção-retardação do componente i .

A análise econômica pode ser implementada com base na estrutura de tratamento apresentada. O modelo proposto pode ser utilizado para a determinação de custo, tempo e eficiência de limpeza associados à uma dada situação.

Remoção de um tipo de contaminante de um dado sistema sob a imposição de gradientes hidráulico, elétrico e químico, combinados ou não, pode ser investigada.

Maximização das taxas de remoção do contaminantes para menor volume de fluido deslocado pode ser priorizada na análise.

O procedimento teórico para determinação dos parâmetros de condutividade e mobilidade foi apresentado e recomenda-se caracterizar a amostra de teste, tarefa não conduzida neste trabalho.

Medidas diferenciais de pressão podem ser registradas diretamente, conectando-se a saída de todos os transdutores, posicionados ao longo da amostra, à extremidade de produção de fluido.

O comportamento dos eletrodos de íon específico sob as condições de teste não foi satisfatório e recomenda-se investigar melhor o assunto.

Em contra-partida pode-se complementar o monitoramento de concentração das espécies em posições sujeitas a pressão atmosférica. Isto pode ser implementado, posicionando-se

eletrodos de pH nos poços eletrolíticos para monitorar a geração de H^+ e de OH^- , e um conjunto de eletrodos de Na, Cl e de pH para monitorar a composição das soluções de injeção e de produção. O monitoramento alternado de Na ou de Cl nos poços de observação dificultou a análise dos perfis de concentração nos testes com aplicação de potencial elétrico, sendo ideal utilizar os dois simultaneamente, salvas as condições restritivas associadas ao pH.

No caso do monitoramento da temperatura, o controle das condições de temperatura ambiente é importante para que os fenômenos associados ao processo eletrocinético possam ser interpretados. Caso isso não seja possível, sugere-se complementar o projeto com uma sonda de temperatura para monitoramento das condições ambientes e separação posterior dos efeitos na amostra de testes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ACAR, Y.B. "Electrokinetic Cleanups". **Civil Engineering**. 62: (10) 58-60, Oct 1992.
- 2 ACAR, Yalcin B.; LI, Heyi; GALE, Robert J.: "Phenol removal from kaolinite by electrokinetics", **Journal of Geotechnical Engineering**, Vol. 118, Nº 11, p 1837-1852, November 1992.
- 3 ACAR, Y.B.; HAMED, J.T.; ALSHAWABKEH, A.N. & GALE, R.J.. "Removal of cadmium (II) from saturated kaolinite by the application of electrical current". **Géotechnique**, v 44, n 2, p 239-254, June 1994.
- 4 ACAR, Y. & ALSHAWABKEH, A. N.. "Electrokinetic Remediation. I: Pilot-Scale Tests with Lead-spiked Kaolinite". **Journal of Geotechnical Engineering**. Vol. 122, nº 3, p 173-185, March 1996.
- 5 ACAR, Y. B.; RABBI, M. F.; OZSU, E. E.; GALE, R. J. & ALSHAWABKEH, A. N.. "Enhance soil bioremediation with electric fields". **Chem. Tech.** P 40-44. April, 1996.
- 6 ACAR, Y. B.; RABBI, M. F. and OZSU, E. E.. "Electrokinetic injection of ammonium and sulfate ions into sand and kaolinite beds". **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**. V 123, n 3, p 239-249, March 1997.
- 7 AGGOUR, M.A & MUHAMMADAIN, A. M.. "Investigation of waterflooding under the effect of electrical potential gradient", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 7 , p 319-322, 1992.
- 8 AGGOUR, M.A.; TCHELEPI, H. A. & AI-YOUSEF, H. Y.. "Effect of Electroosmosis on relative permeabilities of sandstones", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 11, 91-102, 1994.
- 9 AL-SAIGH, N.H.; MOHAMMED, Z.S.; DAHHAM, M.S.. "Detection of water leakage from dams by self-potential method". **Engineering Geology**. V 37 n 2 , p 115-121, 1994.
- 10 ALSHAWABKEH, A. N.. **Theoretical and experimental modeling of removing contaminants from soils by na electric field**. Louisiana, 1994. 376f. Tese (Doctor of Philosophy) – Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical, 1994.

- 11 ALSHAWABKEH, A. N. & ACAR, Y.. “Electrokinetic Remediation. II: Theoretical Model”, **Journal of Geotechnical Engineering**, Vol. 122, nº 3, p 186-196, March 1996.
- 12 AMBA, S.A. & CHILLINGAR, G.V. & BEESON, C.M.. “Use of Direct Electrical Current for Increasing the Flow Rate of Reservoir Fluids During Petroleum Recovery”. **Journal of Canadian Petroleum Technology**. 3(1), 8-14,1964.
- 13 AMYX, J. W.; BASS, Jr. D. M. & WHITING, R. L.. “**Petroleum Reservoir Engineering Physical Properties**”. United States: McGraw-Hill, Inc., 1960. 610p. P.460.
- 14 AUSTIN, T.. “Partnering with the enemy”. **Civil Engineering**. V. 65, n 3, p 40-43, 1995.
- 15 AZIZ, K. & SETTARI, A.. “**Petroleum Reservoir Simulation**”. London and New York: Applied Science Publishers, First Edition, Cap. 3 e 4, p 42 – 121, 1979.
- 16 BALL, B. & FUERSTENAU, D. W.: “A review of the streaming potentials”, **Miner. Sci. Engrg.** V 5, No. 4, pp. 267-277, 1973.
- 17 BARAUD, F.; FOURCADE, M. C.; TELLIER, S. & ASTRUC, M.. “Modelling of decontamination rate in an electrokinetic soil processing”. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**. V 68, p 105-121, 1998.
- 18 BARRAGÁN, V. M. & RUIZ-BAUZÁ, C.. “Streaming potential and hydraulic permeation through cation-exchange membranes”. **Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics**. V 22, p 374-385, 1997.
- 19 BEZERRA, C. C.; CAVAGIS, A. D. M. & GALEMBECK, F.: “A Microscopic Study on the Effect of Electric Field on the Oil/Water/Rock interface. The Case Study on the D. João Field”, First International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production: Asphaltenes and Wax Deposition, Rio de Janeiro, Nov. 26-29, 1995.
- 20 BRUELL, C. J.; SEGALL, B. A.; WALSH, M. T.. “Electroosmotic removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay”. **Journal of Environmental Engineering**, v 118, n 1, p 68-83, Janeiro/Fevereiro 1992.
- 21 BUIJS, P.J.; VAN DIEMEN, A.J.G.; STEIN, H.N.: “Efficient dewatering of waterworks sludge by electroosmosis”, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V 85 n 1, p 29-36, 1994.
- 22 BURCIK, E. J.. “**Properties of Petroleum Reservoir Fluids**”. Boston: International Human Resources Development Corporation, 1979. 190 p.. P. 142.

- 23 CABRERA-GUZMÁN, D.; SWARTZBAUGH, J. T. & WEISMAN, A. W.: "The Use of Electrokinetics for Hazardous Waste Site Remediation", **J. Air Waste Manage. Assoc.**, Vol. 40, pp. 1670-1676, 1990.
- 24 CANTER, L. W., KNOX, R. C. & FAIRCHILD, D. M.. "**Ground Water Quality Protection**". Michigan: Lewis Publishers, Inc., 1987. 520 p..
- 25 CASAGRANDE, L.. "Electro-osmosis in Soils". **Géotechnique**. Vol. 1, Part. 3, p 159-177, 1949.
- 26 CORAPCIOGLU, M. Y.: "Formulation of electro-chemico-osmotic processes in soil.", **Transport in Porous Media**, No. 6, p 435-444, 1991.
- 27 CHEW, Chin F. & ZHANG, Tian C.. "In-situ remediation of nitrate-contaminated ground water by electrokinetics/iron wall processes". **Water Science and Technology**. Volume 38, Issue 7, Pages 135-142, 1998.
- 28 CHILINGAR, G. V.; EL-NASSIR, A. & STEVENS, R. G.: "Effect of Direct Electrical Current on Permeability of Sandstone Cores", **Journal of Petroleum Technology**, pp 830-836, 1970.
- 29 CHUNG, H. I. & KANG, B. H.. "Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination". **Engineering Geology**. V 53, n 2, p 139-150, June 1999.
- 30 De GROOT, S. R.. "**Thermodynamics of Irreversible Processes**". Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1966. 242 p..
- 31 De GROOT, S. R. & MAZUR. "**Non- Equilibrium Thermodynamics**". New York: Dover Publications, Inc., 1984. 510 p..
- 32 DULLIEN, F. A. L.. "**Porous Media Fluid Transport and Pore Structure**". San Diego: Academic Press. Inc., 1979. 396p.. p. 157-230.
- 33 EYKHOLT, G. R. & DANIEL, D. E.. "Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil.", **Journal of Geotechnical Engineering**. V 120 (5), 797-815, May, 1994.
- 34 FELDKAMP, J. R. & BELHOMME, G. M.: "Large strain electrokinetic consolidation: theory and experiment in one dimension". **Géotechnique**. London, England, Vol. 40, n 4, p 557-568, 1990.
- 35 FLEUREAU, J.. **Influence d'un Champ Thermique ou Électrique sur les Phénomènes d'Interaction Solide-Liquide dans les Milieux Poreux**. 1979.Thèse présentée à L'École Centrale des Arts et Manufactures pour obtenir le titre de Docteur-Ingénieur, 1979.

- 36 FLEUREAU, J. & DUPEYRAT, M. : "Influence of an Electric Field on the Interfacial Parameters of a Water/Oil/Rock System: Application to Oil Enhanced Recovery", **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 123, 1, p 249- 258, May 1988.
- 37 FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A.. "**Groundwater**". Prentice Hall, Inc., 1979.
- 38 FRY, V. A. & ISTOK, J. D.. "Effects os rate-limited desorption on the feasibility of in situ bioremediation". **Water Resources Research**. V. 30, n 8, p. 2413-2422, 1994.
- 39 GAZBAR, S.; ABADIE, J.M.; COLIN, F.. "Combined action of electro-osmotic drainage and mechanical compression on sludge dewatering". **Water Science and Technology**. V 30 n 8, p 169-175, 1994.
- 40 GRIGOROV, O.N. & TIKHOMOLOVA, K.P. : "Effect of Electro-osmosis on the Displacement of Kerosene and Petroleum Oil from a Porous Medium by Water", **Kolloidnyy Zhurnal**, 27(3), 334-337, 1965.
- 41 GOPALAKRISHNAN, S.; MUJUMDAR, A. S.; WEBER, M. E. & PIRKONEN, P. M.. "Electrokinetically enhanced vacuum dewatering of mineral slurries". **Filtration & Separation**. P 929-932. Nov/Dec 1996.
- 42 HAMED, J. T.; ACAR, Y. B. & GALE, R. J.: "Pb(II) Removal from kaolinite by Electrokinetics", **Journal of Geotechnical Engineering** . V 117 (2), p 241-271, February 1991. .
- 43 HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. 78th EDITION. New York: CRC Press, INC. 1997-1998.
- 44 HIDALGO-ALVAREZ, R.. "On the conversion of experimental electrokinetic data into double layer characteristics in solid-liquid interfaces". **Advances in Colloid and Interface Science**. V 142 n 1, p 61-73, 1991.
- 45 JIN, Minquan; SHARMA, Mukul M.. "Model for electrochemical and electrokinetic coupling in inhomogeneous porous media.". **Journal of Colloid and Interface Science**. V 142 n 1, p 61-73, March 1991.
- 46 KALINSKI, R. J. & KELLY, W. E.. "Electrical-Resistivity Measurements for Evaluating Compacted-Sol Liners". **Journal of Geotechnical Engineering** . V 120 (2), p 451-457, February 1994.
- 47 KHARKATS, Y. I.. "Theoretical model of radionuclide extraction from soils by the mechanism of ionic electromigration". **Journal of Electroanalytical Chemistry**. V 450, p 27-35, June 1998.

- 48 KHARKATS, Y. I.; BARK, F. H. & WEDIN, R.. "On the theoretical aspects of thermal effects in electrochemical cells". **Journal of Electroanalytical Chemistry**. V 450, p 37-45, June 1998.
- 49 KATCHALSKY, A. & CURRAN, P. F.. "**Non-Equilibrium Thermodynamics in Biophysics**". Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press, Third Edition, 1974. 248 p..
- 50 KAYA, A. & FANG, H.. "Identification of Contaminated Soils By Dielectric Constant and Electrical Conductivity". **Journal of Environmental Engineering**, Vol. 123, No. 2, p 167-177, February 1997
- 51 KHAN, L. I. & ALAM, M. S.. "Heavy metal removal from soil by coupled electric-hydraulic gradient". **Journal of Environmental Engineering**, Vol. 120, No. 6, p 1524-1543, December 1994.
- 52 LAKE, L. W.. "**Enhanced Oil Recovery**". New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1989. 550 p.. p. 157-168.
- 53 LI, S. X.; PENGRA, D. P. & WONG, P.. "Onsager's reciprocal relation and the hydraulic permeability of porous media". **Physical Review E**. V 51, n 6, p 5748-5751, June 1995.
- 54 LO, K. Y. & Ho, K. S.. "The effects of electroosmotic field treatment on the soil properties of a soft sensitive clay". **Can. Geotech. J.** V 28, p 763-770, 1991.
- 55 MITCHELL, J. K.. "**Fundamentals of Soil Behavior**". New York: John Wiley & Sons, Inc, 1976. 422 p.. p. 340-383.
- 56 MITCHELL, J. K.. "Conduction phenomena. from theory to geotechnical practice". **Géotechnique**, v 41 n 3, p 299-340, 1991.
- 57 MOTA, R. O. : "**Efeitos da Corrente Contínua na Recuperação de Petróleo**". Campinas, 1994. 102f. Dissertação de Mestrado-Departamento de Engenharia de Petróleo, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1994.
- 58 OLDHAM, H. B. & MYLAND, J. C.. "**Fundamentals os Electrochemical Science**". USA: Academic Press, Inc., 1994. 474 p..
- 59 OLSEN, R. L. & KAVANAUGH, M. C.. "Can groundwater restoration be achieved", **Water Environment and Technology**, v 5 n 3, p 42-47, 1993.
- 60 PASSOS, J. A. L.; PEREIRA, F. A. & TOMICH, S.. "Approaches and Practices Related to Hazardous Waste Management, Processing and Final Disposal in Germany and Brazil", **Water Science & Technology**. v 29, n 8, p 105-116, 1994.

- 61 PINTO, A. C. C.: “**Esquemas de Alta Resolução para Controle de Dispersão Numérica em Simulação de Reservatórios**”. Campinas, 1991. 206f. Vol. 1. Dissertação de Mestrado—Departamento de Engenharia de Petróleo, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1991.
- 62 PRIGOGINE, I.. “**Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Processes**”. New York: John Wiley & Sons, Inc., Third Edition, 1967. 147 p..
- 63 REED, B. E.; BERG, M. T.; THOMPSON, J. C. & HATFIELD, J. H.. “Chemical conditioning of electrode reservoirs during eletrokinetic soil flushing of Pb-contaminated silt loam”. ”. **Journal of Environmental Engineering**. Vol. 121, n 11, p 805-815, November 1995.
- 64 SEGALL, B. A.; BRUELL, C. J.: “Electroosmotic contaminant-removal processes”. **Journal of Environmental Engineering**, Vol. 118, n 1, p 84-100, Janeiro/Fevereiro 1992.
- 65 SHAPIRO, A. P.; RENAUD, P. C. & PROBSTEIN, R. F.. “ Preliminary studies on the removal of chemical from saturated porous media by electro-osmosis”, **Physicochemical Hydrodynamics**. V 11, n 5/6, p 785-802, 1989.
- 66 SMOLLEN, Maryla & KAFAAR, Achmad. “Electroosmotically enhanced sludge dewatering: pilot-plant study”. **Water Science and Technology**. V 30, n 8, p 159-168, 1994.
- 67 THEVANAYAGAM, S. & Rishindran, T.. “Injection of nutrients and TEAs in clayey soils using electrokinetics”. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**. V 124 n 4, p 330-338, Abril, 1998.
- 68 TIKHOMOLOVA, K.P.: “Effect of Electroosmosis on the Displacement of Kerosene and Petroleum Oil from a Porous Medium by Water”, **Kholloydnyy Zhurnal**, v 28 , n 4, p 513-517, 1964.
- 69 TIKHOMOLOVA, K. P.: “Joint Electroosmosis of two immiscible liquids”, **Translated from Kolloidnyi Zhurnal**, vol. 31, No. 4, pp 588-593, 1967.
- 70 VIDAL, A. C.. “**Descrição Litológica da amostra de teste**”. Universidade Estadual de Campinas, 01/08/00. Comunicação verbal.
- 71 VIJH, A. K. & NOVAK, J. P.. “New theoretical approach to electroosmotic dewatering (EOD) bases on non-equilibrium thermodynamics”. **Drying technology**. V 15, n 2, p 699-709, 1997.
- 72 WILSON, D. J.; RODRÍGUEZ-MAROTO, J. M. & GÓMEZ-LAHOZ, C.. “Electrokinetic Remediation. I. Modeling of Simple Systems”. **Separation Science and Technology**. V 30, p 2937-2961, 1995.

- 73 WILSON, D. J.; RODRÍGUEZ-MAROTO, J. M. & GÓMEZ-LAHOZ, C.. “Electrokinetic Remediation. II. Amphoteric Metals and Enhancement with a Weak Acid”. **Separation Science and Technology**. V 30, p 3111-3128, 1995.
- 74 WILSON, D.J.. “Electrokinetic remediation. III. Enhancement with base”, **Separation Science and Technology**. V 31, n 4, p 435-451, February 1996.
- 75 WONG, P. & PENGRA, D. B.. “Pore size, permeability and electrokinetic phenomena”. **Access in Nanporous Materials**. New York: Plenum Press. 1995. P 295-317.
- 76 WURMSTICH, B. & MORGAN, F. D.. "Modeling of streaming potential responses caused by oil well pumping", **Geophysics**. V 59 n 1, p 46-56, 1994.
- 77 YEUNG, A. T. & MITCHELL, J. K.: “Coupled fluid, electrical and chemical flows in soil”, **Géotechnique**, V 43, n 1, p 121-134, 1993.
- 78 YEUNG, Albert T.: “Effects of electro-kinetic coupling on the measurement of hydraulic conductivity”. In: SYMPOSIUM ON HYDRAULIC CONDUCTIVITY AND WASTE CONTAMINANT TRANSPORT IN SOIL, 21404, San Antonio, TX, USA. ASTM Special Technical Publication n 1142, p 569-585, 1994.
- 79 YEUNG, Albert T.. “Electrokinetic flow processes in porous media and their applications”, **Advances in Porous Media**, v 2, p 309-395, 1994.
- 80 YEUNG, Albert T. & DATLA, Subbaraju. “Fundamental formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil”. **Canadian Geotechnical Journal**. Volume 32, Issue 4, Pages 569-583, August 1995.
- 81 YEUNG, A. T.; CHENG-NON, H. & MENON, R. M.. “EDTA-Enhanced Electrokinetic Extraction of Lead”, **Journal of Geotechnical Engineering**. V 122 n 8, p 666-673, August 1996.
- 82 YOSHIDA, H.: “Practical aspects of dewatering enhanced by electro-osmosis”. **Drying Technology**. Vol. 11 n 4, p 787-814, 1993.

A. SOLUÇÕES ANALÍTICAS CLÁSSICAS.

Neste apêndice são apresentadas as soluções analíticas adimensionais da Equação da Difusão e da Equação de Difusão-Convecção utilizadas para validar o algoritmo numérico do modelo proposto.

A.1 EQUAÇÃO DA DIFUSÃO

Difusão hidráulica em um sistema unidimensional, linear, homogêneo e isotrópico, totalmente saturado, é expressa por:

$$\frac{\partial p}{\partial t} - \alpha_f \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0 \quad [\text{A.1.1}]$$

Supondo-se um sistema infinito, inicialmente estabilizado e sujeito a injeção a pressão constante na extremidade $x=0$, tem-se as seguintes condições:

- Condição Inicial:

$$p(x,0) = p_i, \quad x \geq 0 \quad [\text{A.1.2}]$$

- Condição de contorno em $x=0$

$$p(0,t) = p_0, \quad t \geq 0 \quad [\text{A.1.3}]$$

- Condição de contorno em $x=\infty$

$$p(L,t) = p_i, \quad t \geq 0 \quad [\text{A.1.4}]$$

Na forma adimensional, o problema se reduz à:

$$\frac{\partial \Delta p_D}{\partial t_D} - \frac{\partial^2 \Delta p_D}{\partial x_D^2} = 0 \quad [\text{A.1.5}]$$

$$\Delta p_D(x_D, 0) = 0, \quad x_D \geq 0 \quad [\text{A.1.6}]$$

$$\Delta p_D(0, t_D) = 1, \quad t_D \geq 0 \quad [\text{A.1.7}]$$

$$\Delta p_D(1, t_D) = 0, \quad t_D \geq 0 \quad [\text{A.1.8}]$$

e a solução do problema adimensionalizado é dada por:

$$\Delta p_D(x_D, t_D) = (1 - x_D) + \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \cdot [\exp(-m^2 \pi^2 t_D)] \cdot \sin[m\pi(1 - x_D)], \quad x_D \geq 0, \quad t_D \geq 0 \quad [\text{A.1.9}]$$

A.2 EQUAÇÃO DA DIFUSÃO-CONVECÇÃO

A forma unidimensional adimensionalizada da equação da difusão-convecção para constituintes não reativos dissolvidos em um sistema saturado, homogêneo e isotrópico, sob escoamento permanente uniforme é dada por:

$$\frac{\partial c_D}{\partial t_D} + \frac{\partial c_D}{\partial x_D} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 c_D}{\partial x_D^2} = 0 \quad [\text{A.2.10}]$$

Supondo-se um sistema infinito, inicialmente estabilizado e sujeito a injeção de fluido com composição constante na extremidade $x=0$, tem-se as seguintes condições:

- Condição Inicial:

$$c_D(x_D, 0) = 1, \quad x_D \geq 0 \quad [\text{A.2.11}]$$

- Condição de contorno em $x=0$

$$c_D(0, t_D) = c_{D0}, \quad t_D \geq 0 \quad [\text{A.2.12}]$$

- Condição de contorno em $x=\infty$

$$c_D(\infty, t_D) = 1, \quad t_D \geq 0 \quad [\text{A.2.13}]$$

e a solução do problema para $x_D \geq 0$ e $t_D \geq 0$ é dada por:

$$c_D(x_D, t_D) = 1 + \frac{(c_{D0} - 1)}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x_D - t_D}{2\sqrt{t_D/Pe}} \right) + \exp(Pe \cdot x_D) \operatorname{erfc} \left(\frac{x_D + t_D}{2\sqrt{t_D/Pe}} \right) \right] \quad [\text{A.2.14}]$$

A solução de um problema similar pode ser encontrada em Freeze & Cherry³⁷ (1979). É importante notar que a variável tempo adimensional envolvida na solução analítica é diferente daquela no modelo numérico. A relação entre estas variáveis é:

$$t_D^{analit.} = \left(\frac{D_{ii}^*}{\alpha_j} \right) Pe t_D^{num} \quad [\text{A.2.15}]$$