

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por Eliana Isidorina
A. R. de Delgado e aprovada
pela comissão julgadora em 21/09/2006


Orientador

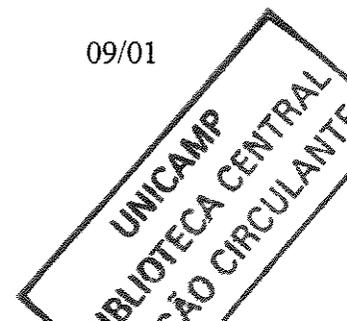
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Determinação Experimental de
Coeficiente de Dispersão
para Injeção de Nitrogênio

Autora: **Eliana Isidorina Aqueveque Reydet de Delgado**
Orientador: **Antonio Cláudio de França Corrêa**

200207496

09/01



UNIDADE BC
CHAMADA T/UNICAMP
D378d
CÓDIGO DE 47864
16.837102
X
PREÇO 163,11,00
DATA 15-02-02
CPD

CM00163816-3

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

D378d

Delgado, Eliana Isidorina Aqueveque Reydete de
Determinação experimental de coeficiente de dispersão
para injeção de nitrogênio / Eliana Isidorina Aqueveque
Reydete de Delgado. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Antonio Cláudio de França Corrêa.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Dispersão. 2. Gás - Escoamento. 3. Cromatografia
de gás. 4. Materiais porosos. I. Corrêa, Antonio Cláudio
de França. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**Determinação Experimental de
Coeficiente de Dispersão
para Injeção de Nitrogênio**

**Autora: Eliana Isidorina Aqueveque Reydet de Delgado
Orientador: Antonio Cláudio de França Corrêa**

Curso: Ciências e Engenharia de Petróleo

Tese de Doutorado apresentada à Sub Comissão de Pós Graduação Interdisciplinar de Ciências e Engenharia de Petróleo (FEM e IG), como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Petróleo.

Campinas, 2001
S.P. – Brasil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

TESE DE DOUTORADO

**Determinação Experimental de
Coeficiente de Dispersão
para Injeção de Nitrogênio**

Autora: **Eliana Isidorina Aqueveque Reydet de Delgado**

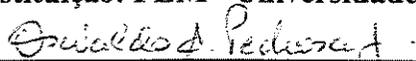
Orientador: **Antonio Cláudio de França Corrêa**

Banca Examinadora:



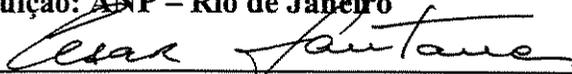
Prof. Dr. Antonio Cláudio da França Corrêa, Presidente.

Instituição: FEM - Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Oswaldo Antunes Pedrosa Junior

Instituição: ANP - Rio de Janeiro



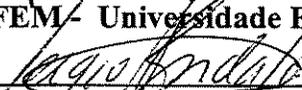
Prof. Dr. César Costapinto Santana

Instituição: FEM - Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Denis José Schiozer

Instituição: FEM - Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Sergio Nascimento Bórdalo

Instituição: FEM - Universidade Estadual de Campinas

Campinas, 21 de Setembro de 2001

Dedicatória:

Dedico este trabalho:

à minha mãe, pelo amor, coragem e visão, e por todos os sacrifícios feitos por mim.

à Arsenio, meu querido esposo, pelo amor, paciência, ajuda, suporte e entusiasmo demonstrados ao longo deste projeto.

à Perla Silveti, porque faz muito tempo ela apostou por mim..... e ganhou!

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com o apoio de diversas pessoas às quais expresso meus mais sinceros agradecimentos:

À minha família natural, à minha família política, e às minhas amizades (família por eleição) pela compreensão e ajuda prestadas em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador, sua esposa Roseana, e seus filhos, pelo marco familiar, carinho e atenções brindados quando eu estava longe da minha família.

À minha família espiritual, membros das Igrejas Evangélicas da Patagônia, Argentina, e especialmente aos membros da Igreja Presbiteriana de Barão Geraldo, Campinas, pelas orações e apoio espiritual em todo momento.

Ao meu orientador, pela direção e acompanhamento ao longo deste trabalho, e à Professora Cristina Cunha, pela dedicação à docência, e sua boa vontade.

Ao pessoal de CEPETRO, aos professores e administrativos do Departamento de Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, especial menção feita de Fátima, pela ajuda e apoio constante, sempre!

À Companhia Petroleira Pérez Companc S. A., Argentina, por terem cedido suas instalações e Laboratório da Planta de Gás, na Área Entre Lomas, Neuquén, providenciando os elementos necessários para fazer os experimentos.

À Jorge Martínez Correa, Engenheiro Chefe da Planta de Gás, sem cuja inestimável ajuda não poderia ter feito as cromatografias dos testes.

Ao Engenheiro Pablo Gancedo, pela ajuda oportuna e desinteressada.

Ao Diretor e professores colegas do Departamento de Geologia e Petróleo e às autoridades da Faculdade de Engenharia da Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina, pelo suporte nas minhas atividades, ajudando assim na conclusão deste trabalho.

Finalmente aos meus estudantes por serem o motor que impulsiona meus projetos!!!.

Agradecimentos

Este é um agradecimento e reconhecimento especial, para uma pessoa muito especial:

Ao Professor Euclides José BONET,

DOUTOR *HONORIS CAUSA* por direito natural.

por sua sapiência,

inteligência,

bondade,

e enorme coração!!!!!!!!!!!!!!.

Fazei tudo para glória de Deus!
(I Coríntios 10: 31)

Resumo

AQUEVEQUE REYDET de DELGADO, Eliana Isidorina. *Determinação Experimental de Coeficiente de Dispersão para Injeção de Nitrogênio*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 226 p. Tese (Doutorado).

O fenômeno da dispersão de um fluido dentro de outro tem sido amplamente estudado. Não obstante, ainda fica uma grande área pouco explorada no campo de escoamento em meios porosos, onde as propriedades da rocha influenciam o percurso do fluxo dos fluidos envolvidos. Este trabalho descreve experimentos consistentes em deslocamento de gases a baixas pressões, com o objetivo de observar melhor este comportamento, efetuar medições das vazões dos fluidos e registrar as correspondentes mudanças na composição dos mesmos. Construíram-se meios porosos não consolidados e projetou-se os testes necessários para efetuar este estudo. Os meios porosos se conectaram com as fontes de alimentação dos gases num extremo, e uma saída para o cromatógrafo no outro extremo. As cromatografias obtidas aos tempos necessários e a medição dos fluxos foram a base para todos os estudos posteriores. Fizeram-se as avaliações das propriedades necessárias mediante uso das equações correspondentes. Utilizou-se um método da função erro inversa, e um método probabilístico, auxiliados com os respectivos gráficos, para calcular os coeficientes angulares, cujos valores introduzidos nas fórmulas deram a solução procurada. Os resultados destes testes são importantes porque permitem relacionar certas propriedades do meio poroso com os valores da dispersão que poderia obter-se num deslocamento de gases.

Palavras Chave

- Dispersão, Gás - Escoamento, Cromatografia, Materiais porosos.

Abstract

AQUEVEQUE REYDET de DELGADO, Eliana Isidorina. *Experimental Dispersion Coefficient Determination for Nitrogen Injection*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 226 p. Tese (Doutorado)

Dispersion phenomenon among fluids has been widely studied. Nevertheless still remains a big area, not well explored, on the field of flow in porous media, where the rock properties influence the flow path of the involved fluids. This work describes experiments consisting in gas displacement at very low pressures, with the objective of a better observing of this behavior, to carry out flow measurements and to record the corresponding changes in the fluid composition. Unconsolidated porous media were constructed, and necessary tests designed in order to do this study. These porous media were connected to the gas feeding at one of the ends, and to the chromatograph on the other end. The chromatographs obtained at fixed times, and the flow measurements were the base for the subsequent studies. Necessary properties were evaluated by means of the corresponding equations. An inverse error function method, and a probabilistic method were used, with the help of respective plots, to calculate the slopes, whose values, introduced into the formulas, produced the expected solution. These tests results are important because they permit to relate certain porous media properties with dispersion values that could be obtained from a gas displacement.

Key Words

-Dispersion, Gas Displacement, Chromatography, Porous Media.

Índice

Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas.....	xiii
Nomenclatura.....	xv
1. Introdução.....	1
2. Revisão da Literatura.....	8
3. Fundamentação teórica.....	38
4. Análise Experimental da Dispersão.....	72
5. Cromatografia Gasosa.....	89
6. Interpretação dos experimentos da primeira fase.....	103
7. Interpretação dos experimentos da segunda fase.....	122
8. Interpretação dos experimentos e discussão dos resultados.....	144
9. Conclusões.....	169
10. Sugestões.....	173
Bibliografia Consultada.....	175
Bibliografia Referenciada.....	183
Apêndices: a) Parte A.....	187
b) Parte B.....	194
c) Parte C.....	199

Lista de Figuras

2.1	Corte de um testemunho pleno diâmetro, 3 polegadas (7,62 cm), tamanho real.	11
2.2.	Lâmina delgada de arenito com agregados de clorita autigênica, 50 microns, microscópio de varredura (Schlumberger, 1985).	13
2.3	Tapete de Sierpinski (Feder, 1989)	15
2.4	Construção do floco de neve (Internet http://library.thinkquest.org/26242/full , 2001)	15
2.5	Fractal de uma frente de difusão de 16 espécies químicas (Spratt, 1997)	16
3.5.1	Dependência do coeficiente de dispersão longitudinal, do Número de Péclet	67
4.1	Disposição dos elementos de Laboratório	79
4.2	Disposição do tubo de metal no Laboratório	85
5.1	Esquema de um cromatógrafo gasoso	92
5.2	Porta de injeção e microsseringa para amostras líquidas	94
5.3	Laço para introduzir amostras gasosas	95
5.4	Vista das seções de distintos tipos de colunas (Collins <i>et al</i> , 1990)	95
5.5	Detector por condutividade térmica	98
5.6	Detector por ionização em chama (Collins <i>et al</i> , 1990)	99
5.7	Cromatograma	100
5.8	Tempos de retenção	101
6.1	Coefficientes de dispersão calculados pela função de probabilidade (Mangueira, grão fino, pressão 118,59 kPa)	113
6.2	Coefficientes de dispersão calculados pela função erro inversa da concentração.(Mangueira, grão fino, pressão 118,59 kPa)	114
7.1	Avanço da frente de concentração ao longo do eixo xD, para diferentes tempos	134
7.2	Dados medidos e calculados, Tubo delgado, 515,03 kPa	136
7.3	Comparação dos valores obtidos, Tubo delgado, 515,03 kPa	136
7.4	Dados medidos e calculados, Tubo delgado, 377,14 kPa	137

7.5	Comparação dos valores obtidos, Tubo delgado, 377,14 kPa	137
8.1	Efeito da pressão, para 17,24 kPa e 10,34 kPa	148
8.2	Efeito da granulometria, para GEF(grão fino) e GG (grão grosso)	148
8.3	Efeito da pressão, para 24,13 kPa e 13,78 kPa	149
8.4	Efeito da granulometria, para GEF(grão fino) e GG (grão grosso)	149
8.5	Comportamento com o tempo, Mangueira	150
8.6	Comportamento com o tempo, Tubo delgado	150
8.7	Comportamento com a vazão , Mangueira	151
8.9	Comparação dos dados, Mangueira, grão fino, pressão 118,59 kPa	154
8.10	Comparação dos dados, Mangueira, grão grosso, pressão 118,59 kPa	154
8.11	Comparação dos dados, Mangueira, grão grosso, pressão 111,69 kPa	155
8.12	Comparação dos dados, Tubo delgado, grão fino, pressão 125,48 kPa.	155
8.13	Comparação dos dados, Tubo delgado, grão grosso, pressão 125,48 kPa.	156
8.14	Comparação dos dados, Tubo delgado, grão grosso, pressão 115,14 kPa	156
8.15	Concentrações, Mangueira, grão fino, pressão 118,59 kPa	157
8.16	Concentrações, Mangueira, grão grosso, pressão 118,59 kPa	157
8.17	Concentrações, Mangueira, grão grosso, pressão 111,69 kPa	158
8.18	Concentrações, Tubo delgado, grão fino, pressão 125,48 kPa.	158
8.19	Concentrações, Tubo delgado, grão grosso, pressão 125,48 kPa.	159
8.20	Concentrações, Tubo delgado, grão grosso, pressão 115,14 kPa	159
8.21	Deslocamento da curva devido ao ajuste dos tempos, 515,03 kPa	164
8.22	Reprodução dos dados com as Equações 7.4.10 e 7.5.17, para 515,03 kPa	164
8.23	Deslocamento da curva devido ao ajuste dos tempos, 377,14 kPa	166
8.24	Reprodução dos dados com as Equações 7.4.10 e 7.5.17, para 377,14 kPa	166
A.1	Circuito dos experimentos com a Mangueira	192
A.2	Circuito dos experimentos com o Tubo delgado	192
B.1	Circuito dos experimentos com o Tubo de Aço	198
B.2	Circuito dos experimentos com o Tubo delgado	198

Lista de Tabelas

4.1	Dados dos meios porosos: Mangueira	74
4.2	Dados dos meios porosos: Tubo delgado	75
4.3	Composição molar e propriedades dos gases utilizados	76
4.4	Propriedades pseudocríticas e peso molecular dos gases utilizados	76
4.5	Propriedades críticas e peso do gás de deslocamento	77
4.6	Dados dos meios porosos da segunda fase	83
4.7	Composição molar e propriedades críticas do gás utilizado na segunda fase	84
4.8	Composição molar e peso molecular do gás utilizado	84
6.1.1	Resultado do teste, Mangueira, grão fino, pressão 118,59 kPa	113
6.2.1	Resultado do teste, Mangueira, grão fino, pressão 118,59 kPa	114
6.3.1	Mangueira grão fino, pressão 118,59 kPa	116
6.3.2	Mangueira, grão grosso, pressão 118,59 kPa	117
6.3.3	Mangueira, grão grosso, pressão 111,69 kPa	118
6.3.4	Tubo delgado, grão fino, pressão 125,48 kPa	119
6.3.5	Tubo delgado, grão grosso, pressão 125,48 kPa	120
6.3.6	Tubo delgado, grão grosso, pressão 115,14 kPa	121
7.1.1	Resultado do teste, Tubo delgado, grão fino, pressão 515,03 kPa	124
7.1.2	Resultado do teste, Tubo delgado, grão fino, pressão 377,14 kPa	125
7.2.1	Resultado do teste, Tubo delgado, grão fino, pressão 515,03 kPa	126
7.2.2	Resultado do teste, Tubo delgado, grão fino, pressão 377,14 kPa	127
7.3.1	Tempos dos Experimentos da Segunda Fase	128
7.3.2	Dados do Tubo delgado, 515,03 kPa	129
7.3.3	Dados do Tubo delgado, 377,14 kPa	130
7.4.1	Dados medidos e calculados, testes da Segunda Fase	135

8.1.3.1 Resultados comparados dos experimentos da Primeira Fase, Mangueira	152
8.1.3.2 Resultados comparados dos experimentos da Primeira Fase, Tubo delgado	153
8.2.1. Obtenção dos coeficientes de dispersão, Tubo delgado, 515,03 kPa	163
8.2.2 Obtenção dos coeficientes de dispersão, Tubo delgado, 377,14 kPa	165
8.3 Valores dos coeficientes de dispersão, resultados finais.	167
A.1.1 Teste da Mangueira, grão fino, pressão 118,59 kPa	189
A.1.2 Teste da Mangueira, grão grosso, pressão 118,59 kPa	189
A.1.3 Teste da Mangueira, grão grosso, pressão 111,69 kPa	189
A.1.4 Teste do Tubo delgado, grão fino, pressão 125,48 kPa	190
A.1.5 Teste do Tubo delgado, grão grosso, pressão 125,48 kPa	190
A.1.6 Teste do Tubo delgado, grão grosso, pressão 115,14 kPa	190
A.2 Cálculo das propriedades dos experimentos da Primeira Fase	191
A.4.1: Tempos descontados das medições, testes Primeira Fase	193
B.1.1 Resultado das cromatografias, Tubo de metal, pressão 515,03 kPa	195
B.1.2 Resultado das cromatografias, Tubo de metal, pressão 377,14 kPa	195
B.1.3 Resultado das cromatografias, Tubo delgado, pressão 515,03 kPa	196
B.1.4 Resultado das cromatografias, Tubo delgado, pressão 377,14 kPa	196
B.2.1 Cálculo das propriedades dos Experimentos da Segunda Fase	197
C.1 Dados para o Balanço de Matéria	206

Nomenclatura

Letras Latinas

A = área transversal	cm^2
c = compressibilidade do fluido	Pa^{-1}
C = concentração da massa,	cm^3/cm^3
C = concentração in situ,	cm^3/cm^3
d = coeficiente de dispersão longitudinal,	cm^2/s
\underline{d} = diâmetro da abertura maior	mm
D = diâmetro da areia	mm
D = difusividade efetiva do meio	cm^2/s
dc^* = gradiente de concentração para autodifusão	$(\text{cm}^3/\text{cm}^3)/\text{cm}$
dP/ds = gradiente de pressão ao longo de s,	atm/cm
e = cargas	C
E = coeficiente de difusão longitudinal	cm^2/s
f = fração de volume na corrente fluente	
F = σ_f/σ = fator de formação	
g = aceleração da gravidade, 980,665	cm/s^2
h = espessura da ranhura	cm
J = fluxo difusivo	$(\text{cm}^2/\text{s})/\text{s}$
J* = fluxo difusivo	$(\text{cm}^2/\text{s})/\text{s}$
k = permeabilidade do meio	darcys
k = constante de Boltzmann, olhar contexto	
K = coeficiente de dispersão	cm^2/s
L = comprimento segundo uma linha reta	cm
L = comprimento do meio poroso	cm
m = quantidade de transformações	

m = massa molecular	kg
m = tangente obtida do gráfico da função erro inversa, Capítulo 6	
M = peso molecular do gás, Capítulo 7	kg
M = quantidade total de substância difusiva	mol
n = densidade dos portadores de cargas	C/mm ³
n = número de coordenação	
$n\phi$ = densidade dos portadores de cargas no meio em estudo	C/mm ³
$N = N_i + N_j$, fluxo molar neto.	mol/s
p = pressão	Pa
Q = vazão	cm ³ /s
r = raio dos poros	mm
r = quantidade chamada Propagador	
R = constante dos gases	
s = distancia na direção do fluxo, sempre positiva,	cm
Si = números de similitudes	
t = tempo	s
T = temperatura absoluta	° K
T = tempo para produzir um volume poroso de fluido	s
u = velocidade superficial = velocidade de Darcy u	cm/s
\bar{u} = velocidade média de uma molécula após uma colisão	cm/s
u = velocidade	cm/ s
U = parâmetro de correção de volume	
U = um parâmetro da função erro = chamada também Lambda,	
$v = (u / \phi)$ = velocidade intersticial do fluido	cm/s
\bar{v} = velocidade molecular média	cm/s
V = volume de fluido recuperado ao tempo da medição	cm ³
x = distância longitudinal, L	cm
z = coordenada vertical, positiva na direção da terra,	cm
z = fator de compressibilidade do gás, Capítulo 4	
Z = variável normalizada	

Letras Gregas

α	= dispersividade	cm
α_L e α_T	= dispersividades, longitudinal e transversal	cm
β_L e β_T	= valores de ajuste	
$\frac{\partial c}{\partial z}$	= gradiente da concentração	(cm ³ /cm ³)/cm
$\delta p/\delta x, \delta p/\delta y, \delta p/\delta z,$	= gradientes de pressão	Pa/cm
ϕ_p	= $1 - \phi$ = fração de espaço ocupada pelos grãos	
ϕ	= porosidade, fração	
λ	= coeficiente de fluxo interporosidade, Capítulo 2.	
λ	= caminho livre médio entre colisões moleculares, Capítulo 3.	cm
λ	= função modificadora de volume (lambda).	
λ_{90} e λ_{10}	= valores de função lambda nesses percentuais	
μ	= média estatística	
μ	= viscosidade do fluido	Pa.s
$\xi, \eta, \zeta,$	= conjunto de coordenadas retangulares	
ξ	= x/L = distância adimensional	
ρ	= densidade do fluido	gr/cm ³
ρ	= densidade à pressão p	gr/cm ³
ρ_0	= densidade à pressão p ₀	gr/cm ³
σ	= desvio típico	
σ	= diâmetro molecular, Capítulo 3	μm
σ_f	= condutividade elétrica de um fluido	S/m
σ	= condutividade elétrica do meio	S/m
$\sigma_f/\sigma = F$	= fator de formação	
σ_{AB}	= diâmetro médio da molécula [$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B)$]	μm
τ	= tortuosidade, Capítulo 3	
τ	= intervalo de tempo entre os saltos das moléculas,	cm
$\tau = v t / L$	= tempo adimensional	

Superescritos

L' = comprimento de mistura

Subscritos

a_v = superfície interna específica do meio	mm^2
C_{FD} = concentração fluente	cm^3/cm^3
D_A e D_B = difusão de dois componentes A e B	cm^2/s
D'_{AB} = difusividades de Stefan-Maxwell para constituintes binários	cm^2/s
d_g = diâmetro médio do grão	mm
D_{ij} ($i, j = x, y, z$) = coeficientes que denotam a contribuição para o fluxo na direção i desde um gradiente de concentração na direção j	
D'_{ij} = as difusividades de Stefan Maxwell para constituintes binários	cm^2/s
D_m = coeficiente de difusão molecular do soluto no solvente	cm^2/s
D_L = coeficiente de dispersão longitudinal	cm^2/s
D_O = coeficiente binário de difusão molecular	cm^2/s
D_p = diâmetro médio das partículas	mm
D_T = coeficiente de dispersão transversal	cm^2/s
F_x, F_y, F_z = forças externas	
J_A e J_B = fluxos dos dois componentes	cm^3/s
k_{avg} = permeabilidade média	darcys
K_L = coeficiente de dispersão longitudinal	cm^2/s
K_1 = conjunto fractal , Capítulo 2	
K_0 = conjunto fractal conhecido	
K_L / vL = parâmetro chamado também número de Péclet inverso	
K_s = Permeabilidade de Stokes	darcys
$k_x, k_y, e k_z$ = permeabilidades nas três direções	darcys
L_a = verdadeiro comprimento do caminho de fluxo	cm
M_{AB} = transferência de momento (por unidade de volume) desde o gás A até o gás B	

$N_{Pe} = v.L/d = \tau_{rd} / \tau_c = P_e = d_{gv}/D_m =$ Número de Péclet	
$P_e = d_{gv}/D_m =$ número de Péclet	
$p_L =$ pressão na saída	Pa
$p_0 =$ pressão inicial	Pa
$q_g =$ vazão de gás	cm^3/s
$R_h =$ raio hidráulico	mm
$R_0 =$ resistividade da rocha saturada com água	$\Omega.m$
$R_s =$ resolução cromatográfica de dois componentes	
$R_w =$ resistividade da água	$\Omega.m$
$S_{Pe} =$ pressão pseudocrítica de uma mistura	Pa
$S_{Tc} =$ temperatura pseudocrítica de uma mistura	$^\circ K$
$t_c = L/v_m =$ escala de tempo da convecção	s
$t_D = (q_{sc}t/AL\theta) =$ tempo adimensional	
$t_f =$ temperatura do meio poroso	$^\circ K$
$t_{rd} = L^2/D_m =$ escala de tempo da difusão	s
$t_r =$ tempo de retenção,	min
$T'_r =$ tempo de retenção ajustado,	min
$u_A, e u_B =$ velocidades médias netas na direção z	cm/s
$V_A e V_B =$ volumes parciais de A e B	cm^3
$v_m =$ velocidade de fluxo média	cm/s
$V_p =$ volume poroso	cm^3
$v_s =$ velocidade ao longo do caminho de fluxo s,	cm/s
$v_x, v_y, e v_z =$ componentes da velocidade num sistema de coordenadas Cartesianas (x, y, z)	cm/s
$W_a e W_b =$ largura do pico na linha base	
$x_D = (v/d)x =$ distância adimensional	
$x_1 =$ distancia desde o ponto médio do frente de fluxo,	cm
$x_L =$ coordenada na direção do fluxo principal, olhar contexto	

Siglas

API = American Petroleum Institute

ASTM = American Society for Testing and Materials

GPSA = Gas Processors Suppliers Association

NMR = Nuclear Magnetic Resonance

SPE = Society of Petroleum Engineers

Capítulo 1

Introdução

O presente trabalho relata alguns experimentos feitos sobre **dispersão**, entendendo-se como tal o fenômeno pelo qual as moléculas de dois fluidos miscíveis, ao entrar em contato, dispersam-se umas entre as outras, em presença de algum tipo de fluxo forçado, ou seja, em presença de velocidade. Chama-se dispersão longitudinal aquela que ocorre na direção do fluxo, e transversal aquela que tem lugar na direção transversal à direção de fluxo. Todas duas são muito importantes em escoamentos miscíveis.

Por meio da pesquisa desenvolvida cujos resultados serão apresentados neste trabalho, procurou-se medir os coeficientes de dispersão longitudinal num deslocamento de gás natural por meio de gás inerte, a pressões muito baixas. O trabalho realizado foi feito em várias etapas, a primeira das quais consistiu numa intensa investigação e consulta da literatura pertinente. Seguidamente passou-se a construir meios porosos, fazer os experimentos, e interpretar os dados por meio de dois métodos, ligeiramente diferentes: o uso da função erro inversa, e o uso das probabilidades. Os resultados obtidos com a aplicação de ambos métodos, utilizados para conferir o valor do coeficiente angular dos gráficos produzidos, apresentam uma boa concordância, o qual era esperado.

Ainda que experimentos deste tipo tenham sido realizados por outros pesquisadores, não tem-se reportado testes de injeção e deslocamento de gases em meios porosos não consolidados, com baixas pressões de operação. Os trabalhos mais relevantes, cujo enfoque poderia estar próximo do trabalho aqui apresentado, aparecem nos livros resenhados no Capítulo 2, e artigos publicados em revistas e congressos, principalmente da Sociedade de Engenheiros de Petróleo, SPE, também referenciados nesse capítulo.

A dispersão desempenha um importante papel em deslocamentos miscíveis, já que é responsável pela diluição dos colchões de solventes e a perda de miscibilidade no caso de aplicações em recuperação assistida. No caso de colchões de solvente, a dispersão serve para moderar e suavizar as diferenças de viscosidade e densidade entre os fluidos envolvidos, o qual pode ser suficiente para alterar a relação de permeabilidades relativas. Em deslocamentos miscíveis dinâmicos, o grau de dispersão na zona de transição miscível pode afetar a quantidade de fluxo residual miscível. Uma das vantagens da dispersão transversal, por exemplo, consiste em impedir a aparição de digitações, ou seja, a formação de caminhos preferenciais que seguirá o fluxo, especialmente no caso de fluidos viscosos. (Stalkup, 1984)

Entre os principais mecanismos que contribuem ao mesclado de fluidos miscíveis, a dispersão convectiva microscópica e a macroscópica são de fundamental importância. A dispersão convectiva microscópica é o resultado de caminhos de fluxo ocasionados pela falta de homogeneidade das rochas, que são pequenas comparadas com as dimensões dos testemunhos de laboratório. No entanto a dispersão macroscópica resulta dos caminhos de fluxo originados pelas heterogeneidades da permeabilidade, valores grandes comparados com as dimensões dos testemunhos de laboratório, mas ainda menores que as características correlacionáveis do reservatório sob estudo.

A importância deste estudo pode ser melhor entendida quando se tem em mente o enorme campo de aplicações em recuperação assistida, dentro da indústria de petróleo, especialmente na área de gás natural, de crescente interesse para o setor energético. Muitos estudos e trabalhos têm-se efetuados no campo de deslocamentos miscíveis, mas quase sempre os atores têm sido hidrocarbonetos líquidos, solventes químicos, etc. Além disso, se tem estudado deslocamentos de hidrocarbonetos líquidos por meio de hidrocarbonetos gasosos, (gases enriquecidos), ou por gases de combustão, ou nitrogênio, dióxido de carbono, etc. Para atingir a miscibilidade desses agentes com os hidrocarbonetos são necessárias pressões e temperaturas muito altas, as que limitam o campo de aplicação destas técnicas. Outro fator que influencia negativamente a possibilidade de implementação destes deslocamentos é o custo operacional.

Mas agora essas dificuldades técnicas e econômicas não são os fatores determinantes, devido às novas tecnologias desenvolvidas para produzir nitrogênio no próprio lugar de aplicação, e a incorporação das despesas de compressão dentro dos gastos operacionais, seja para injetar gases para recuperar frações leves de hidrocarbonetos, ou para manter a pressão dos reservatórios. Todos estes esforços têm-se efetuado devido às novas legislações sobre a proibição da queima de gases produzidos nos campos petrolíferos, os quais devem ser reinjetados no reservatório, e também à crescente necessidade de contar com fontes de energia para uso atual ou como reservas para o futuro, resultado de medidas tendentes a otimizar a área energética.

Os métodos de empuxo de gás rico (*enriched gas drive*) com seus processos de condensação ou vaporização têm sido em grande parte dedicados à recuperação de petróleo. A possibilidade de recuperar as frações pesadas de gases retidas no topo das estruturas geológicas, devido a comportamentos retrógrados na zona vizinha ao ponto crítico da mistura de gases, que é o gás natural, abre enormes possibilidades de novas pesquisas sobre estes temas, especialmente devido ao custo mais elevado dessas frações.

Limitações do assunto

O interesse foi centrado na obtenção dos coeficientes de dispersão por meio de experimentos desenvolvidos a pressão muito baixa. Além das dificuldades próprias de trabalhar com gás natural, pelos riscos envolvidos e o fato de não contar com ajuda visual para inspecionar os testes, devem somar-se muitas outras que aparecem quando se tenta fazer modelos físicos para realizar experimentos.

Um dos problemas é achar os melhores fatores de escala, ou seja, a melhor correspondência entre as propriedades do meio poroso e dos fluidos a serem testados, com o meio poroso e os fluidos contidos num dado reservatório. Para que as conclusões e determinações feitas no laboratório possam ser transferidas ao meio sendo simulado, devem cumprir-se as condições de semelhança geométrica, dinâmica e cinemática entre o meio testado e o meio real.

- Semelhança geométrica: refere-se à proporcionalidade entre as distâncias de duas massas elementares, uma no experimento e outra no meio sendo simulado. A superfície, o volume, e o ângulo de mergulho ficam dentro de esta categoria.
- Semelhança dinâmica: as forças atuantes numa massa elementar do modelo devem ser proporcionais às aplicadas no meio real. Elas são: forças viscosas, forças originados pela tensão superficial e aquelas devidas à gravidade e à pressão.
- Semelhança cinemática: estabelece a similitude de movimentos, ou seja, as relações entre espaço e tempo que originam as noções de velocidade e aceleração.

Existe, porém, um grande número de variáveis, toda vez que os fatores de escala não guardam uma relação de escala entre eles mesmos.

Estes fatos, e a possibilidade agora de realizar simulações mediante computadores têm reduzido bastante as aproximações experimentais em deslocamentos miscíveis. Não obstante os modelos físicos podem ser ferramentas poderosas para resolver situações especiais, como problemas de digitações, ou mistura de fluidos por meio da dispersão. Também servem para providenciar dados experimentais que podem ser logo utilizados em simuladores para aplicações particulares.

Apesar de todas estas dificuldades, segundo Bear (1972) não existe melhor opção que os experimentos, já que eles são o único modo de determinar os diferentes coeficientes que aparecem nas equações derivadas dos modelos, seja um modelo estatístico ou um modelo simplificado de meio poroso. Os modelos matemáticos por se mesmos não podem providenciá-los, ainda que alguns deles sejam mais refinados, ou seja, possam relacionar alguns coeficientes com as propriedades elementares do meio, toda vez que essas propriedades ainda devam ser determinadas experimentalmente.

Formulação de hipóteses.

Tem-se assumido que o escoamento é linear, miscível, o testemunho é feito homogêneo, a queda de pressão mantém-se num dado valor ao longo do experimento, a temperatura é fixa devido a condições operativas, e os fluidos são compressíveis.

As vazões medidas, e a respectiva mudança de composição, registrada por meio das cromatografias, se cada um dos experimentos está bem feito, devem concordar com os resultados obtidos ao aplicar as equações que correspondem para este tipo de deslocamento. A determinação dos coeficientes de dispersão é questão de aplicar as devidas fórmulas aos valores encontrados.

Esta pesquisa foi realizada com o objetivo de melhor compreender o fenômeno, e obter dados experimentais que possam ser utilizados logo, em outros estudos, para modelar recuperação de gases de alto valor comercial por meio de injeção de gases inertes, neste caso nitrogênio.

Delineamento da tese:

A seguir será feita uma breve apresentação do conteúdo do presente trabalho, estruturado segundo os seguintes capítulos:

Capítulo Um: Contém a presente introdução e a descrição global do trabalho.

Capítulo Dois: Se inicia com a introdução à dispersão e à difusão dentro dos fenômenos de transporte, e as diferenças entre elas. Segue a definição e propriedades do meio poroso, dos fluidos em contato, tipos de fluxo e métodos experimentais para estudar a difusão e a dispersão, finalizando com uma breve revisão cronológica dos estudos sobre dispersão.

Capítulo Três: A abordagem consiste em tratar cada assunto, já introduzido no Capítulo 2, mediante as correspondentes equações, especialmente aquelas utilizadas na obtenção dos parâmetros necessários para resolver as equações pertinentes.

Capítulo Quatro: Descreve a confecção dos meios porosos não consolidados, o tipo de gases utilizados, os aparelhos utilizados no circuito dos testes e relata como foram feitos os experimentos da primeira fase, assim como aqueles da segunda fase. Também se menciona as rotinas efetuadas para fazer cada uma das cromatografias e as dificuldades encontradas.

Capítulo Cinco: Faz-se uma introdução à Cromatografia em fase gasosa, por ser este método de detecção de componentes, a ferramenta utilizada para conhecer a composição da mistura de gases (deslocante e deslocado) em cada tempo.

Capítulo Seis: São apresentadas as equações que serviram para o cálculo dos resultados da Primeira Fase. Todos os valores obtidos das medições e logo usados nas expressões de cálculo apresentam-se em tabelas para cada um dos testes. Os gráficos que correspondem a esta fase, para ambos métodos utilizados, são apresentados de igual modo.

Capítulo Sete: Similarmente ao Capítulo 6, apresentam-se as equações e os resultados dos experimentos da Segunda Fase, com suas correspondentes tabelas de dados medidos e calculados, e os gráficos. Também é apresentada uma equação que foi desenvolvida numa tentativa de dar uma melhor resposta à determinação da concentração do efluente num escoamento miscível.

Capítulo Oito: Aqui se apresenta uma discussão dos resultados, e também a aplicação da equação desenvolvida aos dados da Primeira Fase, obtidos pelos métodos mencionados no Capítulo 6.

Capítulo Nove: Aqui se apresentam as conclusões do trabalho, e os objetivos atingidos.

Capítulo Dez: Sugestões e recomendações que poderiam ser utilizadas em futuras pesquisas sobre o mesmo assunto.

Bibliografia: Este Capítulo está dividido em Bibliografia Consultada e Bibliografia Referenciada, devido a que nem todos os escritos ou livros examinados foram logo mencionados,

ainda que sua contribuição a um melhor esclarecimento dos diferentes temas tratados ao longo desta tese tinha sido importante para os fins propostos.

Apêndices: Este trabalho consta do Apêndice A, onde aparecem dados e tabelas correspondentes aos testes da Primeira Fase, do Apêndice B, que contem dados e tabelas dos experimentos da Segunda Fase, e do Apêndice C, onde aparecem os passos de obtenção da equação desenvolvida, e o programa utilizado para fazer os cálculos.

Capítulo 2

Revisão da Literatura.

Fenômenos de Transporte.

Os fenômenos de transporte, escoamento de fluidos e transferência de massa no campo dos hidrocarbonetos, têm recebido muita atenção dos pesquisadores devido à enorme importância que reveste o assunto, já seja em operações primárias de produção dos fluidos, seja em operações de tratamento ou escoamento deles até os pontos de consumo. O crescente interesse pelo **escoamento de fluidos em meios porosos** deve-se principalmente aos esforços para obter uma melhor produção dos campos petrolíferos, pelo qual um conhecimento mais aprofundado sobre o comportamento dos fluidos no seio da massa rochosa é essencial para um melhor gerenciamento dos reservatórios..

Em fluxo forçado existem vários fatores que contribuem ao processo de transporte em geral, entre eles, difusão molecular, dispersão longitudinal e transversal, convecção livre, convecção forçada, fluxos tensoativados, difusão em remoinhos em presença de fluxo turbulento, etc. No campo dos tratamentos e processos industriais em superfície, alguns conceitos como por exemplo a difusão molecular e a dispersão, têm muitas aplicações. Esses mesmos conceitos são cada vez mais utilizados na indústria *upstream* (a montante) do petróleo e do gás, devido aos desenvolvimentos na área de recuperação assistida.

Difusão.

Existem algumas definições que tentam explicar o modo no qual dois fluidos em contato, em ausência de forças externas, procuram achar o equilíbrio difundindo-se as moléculas entre si. Quando dois fluidos miscíveis estão em contato, inicialmente existe uma frente separando-os.

Logo de um certo tempo começa a se desenvolver uma zona de mistura. Suponha-se que os volumes dos dois fluidos não mudam durante este processo de mistura, o qual é independente de se há, ou não, uma corrente convectiva através do meio. Este fenômeno chama-se **difusão**, e pode ser representado pela segunda lei de difusão de Fick, a qual é tratada no próximo capítulo.

A escala de tempo necessário para completar a ação de mistura pode variar desde milênios para cristais sólidos até segundos, para gases (Kärger *et al*, 1992). Ainda que a difusão nos sólidos, líquidos e gases tenha sido estudada por muito tempo, são tantos os fatores envolvidos em cada nova situação que se faz necessário um conhecimento maior dos complexos processos que têm lugar para achar as respostas adequadas.

Dispersão.

Diz se que dois fluidos em contato num deslocamento miscível estão em equilíbrio quando a fase de um deles está uniformemente distribuída através do segundo. Ou seja, eles experimentam um tipo de mistura, representada pela difusão. Não obstante, se os dois fluidos estão fluindo também, eles experimentarão uma sorte de mistura adicional, ou mistura convectiva, que é causado por um campo de velocidade não uniforme, causado por sua vez pela morfologia do meio poroso, pela condição de fluxo dos fluidos, e as interações físicas e químicas com a superfície sólida do meio. Este processo de distribuir uma fase dentro de outra devido à velocidade, é chamado **dispersão hidrodinâmica**.

Este conceito tem muitas aplicações, especialmente na área de deslocamentos miscíveis em recuperação assistida de petróleo, em estudo de interconectividade de aquíferos, e recentemente em estudos de poluição de águas superficiais ou lençóis freáticos, ocasionada pelos resíduos industriais ou nucleares.

Diferencia entre dispersão e difusão.

Ainda que nos aspectos fenomenológicos ambos efeitos sejam muito similares, eles têm uma diferente origem. A difusão geralmente é associada com o movimento interno das moléculas do fluido, devido à agitação térmica, no entanto a dispersão é o efeito mecânico devido à

interconexão dos canais de fluxo num meio poroso. Portanto a difusão e a dispersão são devidas a causas físicas inteiramente diferentes (Scheidegger, 1974). Resumindo:

- a) Só pode haver dispersão se um fluido estiver movendo-se com uma velocidade variável no espaço.
- b) A escala espaço-tempo à qual se manifesta a dispersão é sempre maior que aquela onde aparece a difusão.

Aspectos físicos da dispersão.

O conceito de dispersão permite uma melhor descrição do transporte de fluidos através de um meio poroso. Algumas tentativas têm-se feitas no sentido de adjudicar algum significado físico à dispersão, mediante considerações teóricas. Por essa razão trata-se de construir modelos matemáticos que reproduzam o meio poroso.

Se esses modelos fossem fidedignos, poderiam ser usados para calcular a dispersão. Mas o meio poroso apresenta geometria e estruturas diversas, como se verá mais adiante, e, no caso de indústria petroleira, os fluidos envolvidos nos deslocamentos são geralmente misturas de hidrocarbonetos, cujos percentuais na composição vão mudando à medida que o deslocamento vai tendo lugar.

Ainda que alguns autores tenham encontrado alguma proporcionalidade entre a dispersão longitudinal e a condutividade hidráulica, outros autores têm tentado verificar estas relações para aplicarem em outros experimentos, sem sucesso, razão pela que esses achados não podem ser generalizados (Cushman, 1990).

A dispersão é um fenômeno muito complexo, e pode estar afetada por condições de borda, pulsações do fluxo, problemas de interconectividade, interações físicas e químicas entre os fluidos, etc. (Nunge e Gill, 1970). Todas essas condições podem ser reunidas em três grupos:

- aquelas que dependem do meio poroso (estrutura, geometria, propriedades)
- aquelas que dependem dos fluidos em contato (tipos de fluxo, tipos de fluido)
- aquelas que dependem de interações entre os fluidos e as superfícies sólidas do meio poroso (capilaridade, tensão superficial, umectância, etc).

Por isso todos os autores reconhecem a impossibilidade de estender os conceitos matemáticos e determinações de laboratório para a escala real de campo, sem erros apreciáveis, devido à grande quantidade de fatores envolvidos e ao desconhecimento das estruturas porosas que existem entre um poço e o seguinte, num reservatório, caso este não fosse muito homogêneo.

No entanto sabe-se que o modelo mais aceitado é aquele que representa uma distribuição ao acaso, no espaço, de pequenos canais interconectados que formam uma rede de caminhos através dos poros ou das fraturas no seio das rochas sedimentares.

Definição de meio poroso.

Consiste de uma matriz sólida e um espaço poroso formado pelos vazios, que podem estar todos interconectados, ou não. Alguns deles podem estar isolados ou serem inacessíveis desde a superfície externa do meio. Com poucas exceções, todos os materiais presentes na Natureza são de caráter poroso, razão pela qual seu estudo tem inúmeras aplicações, tanto nos campos das Engenharias, Construções, Hidráulica, quanto nos da Biologia, Processos, etc.

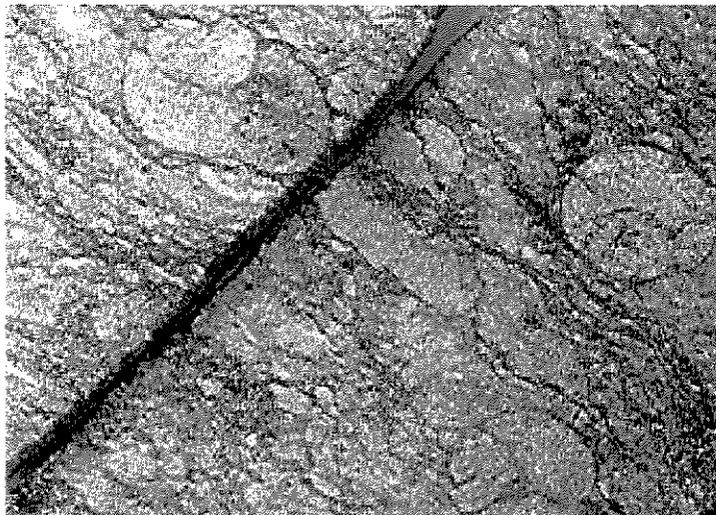


Figura 2.1: Corte de um testemunho, pleno diâmetro, 3 polegadas (7,62 cm), tamanho real.

Do ponto de vista da Engenharia de Petróleo, para se ter um conhecimento mais acabado da forma, geometria, e propriedades do meio poroso, é necessário conhecer os processos

diagenéticos, ou seja, os processos pelos quais os materiais provenientes do desgaste, fraturamento, decomposição, etc. dos materiais originais (rochas ígneas e substâncias orgânicas dos seres vivos que formam a flora e a fauna) começam a deposição em bacias sedimentares, seguido de compactação e processos de alteração (Aqueveque, 1977). Estes processos diagenéticos consistem principalmente em deformações mecânicas dos grãos, devido às forças de compactação, e a processos metasomáticos, que são aqueles que envolvem mudanças na composição química das rochas, mediante: a) solução dos grãos minerais, b) alteração desses grãos e c) precipitação de elementos minerais que servem de recheio aos canais porosos. Todos estes fenômenos são importantes porque tem influência direta sobre o volume livre do reservatório, já que eles controlam a sua porosidade.

Um segundo aspecto interessante refere-se ao processo de formação de fraturas no meio poroso, de vital importância devido às redes de fraturas providenciarem canais de escoamento de fluidos vantajosos com respeito aos canais formados só por interconectividade dos poros primários. Estas fraturas produzem-se pelos esforços aos quais são submetidas as camadas de rochas sedimentares, pelas altíssimas pressões originadas no núcleo da terra, que são transmitidas em todas direções por meio dos elementos que estão em estado semifluido. De acordo com o tipo de sedimento, espessura da camada, etc., estes esforços podem tentar dobrar ou quebrar as capas, produzindo as dobras ou as falhas, como sinais maiores das tensões, e redes de fraturas de menor tamanho, segundo os planos de falhamento ou cisalhamento dos componentes das rochas sedimentares, e os planos de fraqueza dos materiais cimentantes.

Estrutura do meio poroso.

A estrutura de um meio poroso é uma propriedade geométrica que pode ser aplicada tanto ao espaço poroso como ao espaço sólido e à interface. O conhecimento do tipo de estrutura e a forma de se apresentar, ajuda a simplificar a descrição do processo de transporte que pode ter lugar dentro dele.

Estas estruturas podem ser simétricas, seja em forma translacional ou em forma dilacional. O primeiro termo indica que determinados materiais podem ser observados em diferentes pontos e em todos eles exibem propriedades geométricas constantes, ou seja, são invariantes por

translação. Em outras palavras, eles são homogêneos. Os materiais simétricos por dilatação são aqueles que conservam as suas estruturas quando são observados com diferentes magnificações, isto é, ao passar de uma observação a outra, mudando o aumento das lentes do microscópio, por exemplo, segue-se observando o mesmo tipo de estruturas.

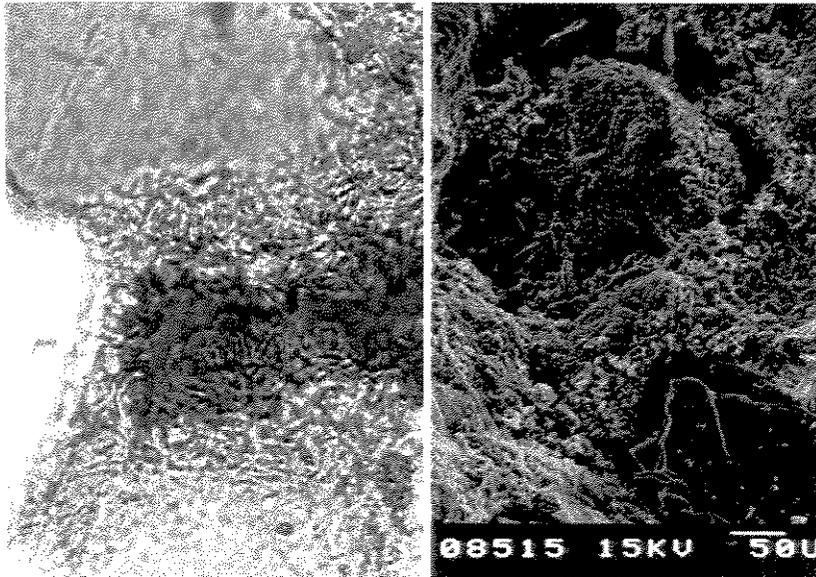


Figura 2.2: Lâmina delgada de arenito com agregados de clorita autigênica, 50 microns, microscópio de varredura (Schlumberger, 1985).

Em geral pode-se fazer a seguinte classificação:

1. Estruturas espacialmente periódicas
2. Estruturas randômicas
3. Estruturas fractais
4. Estruturas compostas

1. Estruturas espacialmente periódicas:

Na Natureza existem muitas estruturas que se repetem com regularidade. Algumas delas têm sido bastante estudadas, como por exemplo, as estruturas cristalinas, cujo uso estende-se em múltiplas aplicações, especialmente na formação de novos materiais.

A importância destas estruturas deve-se ao fato de que elas formam a base de muitas pesquisas, como por exemplo, as técnicas de dinâmica molecular, que se apóiam nas propriedades de células unitárias. Estas células, cujas formas podem mudar quando considerar

conveniente, são conceitos artificiais criados a partir das observações da Natureza, introduzidos por conveniência, já que, na realidade, um requisito teórico é que as quantidades físicas do que se está estudando não dependam da forma ou da particular eleição de uma célula unitária (Adler, 1992).

2. Estruturas aleatórias, ou randômicas:

A maioria dos materiais apresenta um caráter casual, randômico, pelo que se fala de estruturas randômicas, entendendo-se com isso o fato de que a geometria porosa não apresenta lógica nenhuma (para o nosso atual estado de conhecimento). Ainda mais, elas apresentam um estado de desordem, inclusive já classificado por alguns autores (Adler, 1992), como desordens de diversos tipos.

Porém estas estruturas porosas não se apresentam totalmente ao acaso, mas como entidades organizadamente desorganizadas. Por isto é difícil fazer uma classificação das mesmas. Ainda que não correspondam a qualquer simetria, estas estruturas randômicas apresentam uma característica original em que todas elas têm a tendência a criar fractais, aos quais se fará referência mais adiante.

O objetivo principal ao fazer todas estas diferenciações entre um e outro tipo de estruturas é poder realizar modelos e, além disso, encontrar os verdadeiros fatores de escala entre as amostras estudadas no laboratório e as verdadeiras dimensões de um campo real.

3. Estruturas fractais:

O nome fractal provem do latino *fractus*, cujo significado é partido, quebrado, e também significa parte. Ainda que não exista uma definição concreta do que é um fractal, Mandelbrot (1986) propôs uma definição não estritamente matemática, mas que ajuda a compreender o conceito: um fractal é uma forma feita de partes similares a um todo, em algum sentido.

Isto poderia entender-se melhor usando o conceito de conjuntos auto-similares: um corpo, forma ou entidade matemática é auto-similar quando cada uma das suas partes é geometricamente similar ao todo. Os conjuntos autosimilares constroem-se usando o que se define como similitude: uma transformação, a qual é o produto de uma translação, uma rotação de um

dados ângulo, ou uma contração, caracterizada por um raio menor que um. A construção de um conjunto fractal K_1 começa-se aplicando esta transformação a um conjunto K_0 conhecido. Se a quantidade de transformações é m números de similitudes S_i , o conjunto resultante é a união de todos esses novos conjuntos construídos:

$$K_1 = \bigcup_{i=1}^m S_i(K_0) \dots\dots\dots (2.1)$$

Nas figuras que seguem pode ver-se algumas construções clássicas de fractais, como o tapete de Sierpinski e a construção do floco de neve.

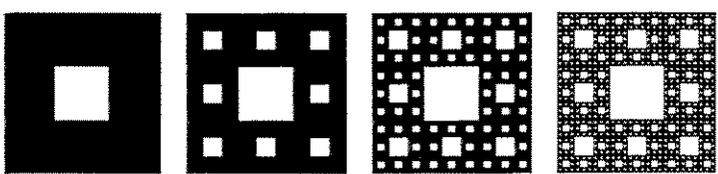


Figura 2.3: Tapete de Sierpinski (Feder, 1989)

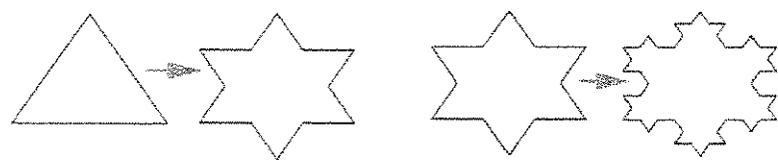


Figura 2.4: Construção do floco de neve (Internet: <http://library.thinkquest.org/26242/full>, 2001)

Tem-se encontrado que, em muitos campos, os fractais podem representar melhor o mundo real que a geometria clássica. Isto explica a sua rápida propagação e aplicação nas ciências, especialmente na Geologia. Neste campo, os caracteres geométricos que se têm encontrado de tipo fractal são, por exemplo, as rupturas de rochas submetidas a tensões de origem térmica ou pressões de sobrecarga, cisalhamento, etc. As fraturas resultantes, grandes contribuintes das redes de percolação, são, na maioria, de natureza fractal.

A partir da introdução do conceito de fractais muitos estudos têm sido realizados para melhor entender a aplicação deles. Quanto na indústria dos hidrocarbonetos concerne, os fractais têm sido úteis para uma compreensão mais aprofundada sobre como funcionam as redes de percolação, a formação de agregados cristalinos, frentes de difusão, superfícies de fraturas de rochas, etc.

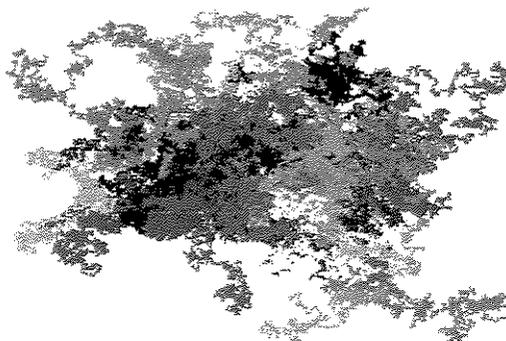


Figura 2.5: Fractal de uma frente de difusão de 16 espécies químicas (Sprott, 1997).

A medida de estes fractais pode realizar-se por métodos visuais, baseados na inspeção direta da geometria do meio, ou também mediante métodos indiretos baseados num processo físico ou químico cujos resultados, ao serem interpretados, permitem obter a dimensão fractal, que é um modo de medir o grau de irregularidade e interrupção do desenho. O resultado numérico pode assim depender da relação entre objeto e observador.

4. Estruturas compostas:

Muitos materiais porosos de origem geológica possuem diferentes estruturas e diferentes escalas. Para representá-las se faz necessário uma adequada combinação de estruturas. Às vezes, a diferença entre elas está entre a superfície sólida e o espaço poroso, geralmente causada pelos processos naturais de formação geológica do meio poroso.

Como conseqüência de tudo isto, um grande número de estruturas combinadas de diferentes maneiras e a diferentes escalas, podem ser encontradas na Natureza, ou também serem desenhadas pelo homem para propósitos específicos (aplicações nas ciências, na indústria, na produção de bens materiais, etc).

Modelos.

Um modelo físico para estudos laboratoriais representa uma simplificação da realidade, que geralmente é muito complexa. O meio poroso tem sido representado, normalmente, como um feixe de tubos capilares ou como um empacotamento de esferas.

Também se tem feito modelos para estudar o fluxo de fluidos, assimilando o fluido a uma fase contínua e tomando a fase sólida como se fosse descontínua, ou seja, como associação de partículas que atuam como obstáculo ao fluido que vai escoando através delas.

Existem vários tipos de modelos que têm sido desenvolvidos ao longo dos anos para analisar os processos de fluxo, dispersão e deslocamento em meios porosos e rochas fraturadas. Segundo Sahimi (1995), estes modelos podem ser classificados em dois grandes grupos: modelos contínuos e modelos discretos.

Os modelos contínuos representam a clássica aproximação de engenharia com a qual se descreve materiais de geometrias complexas e irregulares, caracterizadas por diferentes escalas de comprimento. As leis físicas que governam o fluxo e o transporte são, geralmente, bem conhecidas, e não seria problema escrever as equações diferenciais para quantidade de movimento, energia e massa, se conhecêssemos exatamente as condições de borda (ou de contorno), da interface fluido-sólido.

Ainda assim, se conhecêssemos detalhadamente a morfologia do meio, seria uma tarefa enorme tentar escrever as equações de mudança, pelo qual se faz necessário adotar uma descrição macroscópica a escalas mais amplas que as dimensões individuais dos poros ou fraturas.

As propriedades efetivas de um meio poroso definem-se como as médias das quantidades microscópicas correspondentes. Estas médias tomam-se sobre um volume pequeno, comparado com o volume do sistema, mas suficientemente grande para que a equação de mudança seja válida quando se aplica a esse volume.

Desta maneira trata-se de extrapolar essas propriedades efetivas e predize-las para um campo de estudos de maior tamanho. Para consegui-lo é necessário fazer representações simplificadas do espaço poroso, freqüentemente na forma de um feixe de tubos, os quais ao princípio consideravam-se como sendo paralelos, e agora mais recentemente, como se estivessem orientados ao acaso.

Estes modelos são relativamente simples, fáceis de usar, sempre que os parâmetros relevantes hajam sido calculados experimentalmente e a interconectividade do espaço poroso não desempenhe um papel muito importante. Este seria o tipo de modelo contínuo, amplamente usado pelos engenheiros. Tem algumas limitações, como a dificuldade de encontrar uma média efetiva de alguma propriedade, ou as escalas de aplicação. Também não são muito apropriados para descrever redes de fraturas, interconectividade do espaço poroso, ou comportamento de fases fluídas.

A outra classe é aquela dos modelos discretos, onde as variáveis tomam um número finito de valores, livre das limitações mencionadas, mas com a desvantagem, desde um ponto de vista prático, dos longos esforços computacionais requeridos para um tratamento real de um sistema.

Ainda que a idéia de representar o espaço poroso como um conjunto de redes não é nova, apenas nos anos oitenta começou-se a desenvolver um procedimento rigoroso para mapear qualquer meio desordenado numa rede equivalente.

Conceitos tais como teoria de percolação, fractais, processos de agregação, correlações de amplo espectro, leis de escalonamento de propriedades para passar de um campo macroscópico a outro microscópico, ou vice-versa, têm sido aplicados nestes últimos anos aos processos de deslocamento, fluxo e dispersão em meios porosos ou rochas fraturadas.

Propriedades do Meio Poroso.

Quanto às propriedades do meio poroso, elas têm sido muito estudadas, especialmente na área de reservatórios de hidrocarbonetos, devido aos grandes esforços econômicos ocasionados pela extração de petróleo e de gás. Em outros campos têm-se conduzido muitas pesquisas,

principalmente para extração de água doce, e mais recentemente, estudos conducentes a localizar lugares onde armazenar produtos, seja para utilização futura como no caso de gás natural, ou para armazenar produtos indesejáveis, que jogados sem muito cuidado poderiam poluir os lençóis de água superficiais.

As principais propriedades do meio poroso são, porosidade, permeabilidade, fator de formação ou resistividade, tortuosidade, etc.

Porosidade.

Esta é uma propriedade primária típica das rochas sedimentares, especialmente daquelas formadas por detritos de rochas preexistentes (ígneas), que indica a relação de espaços vazios de uma rocha com respeito ao volume total da mesma, expressada em percentagem.

A porosidade de um empacotamento cúbico de grãos esféricos de tamanhos iguais pode ser calculada e dá um valor de 47,6 %. Para o caso de empacotamento romboédrico o valor calculado é de 25,96 %. Naturalmente estes valores estão muito idealizados, porque nos meios reais, não há uma seleção tão estreita como para que os grãos sejam todos de um mesmo tamanho, pelo que os vazios que ficam entre um grão e os seguintes podem facilmente ser preenchidos com grãos menores, reduzindo os espaços livres, e assim o valor da porosidade. Além disso, os grãos não são perfeitamente esféricos, pelo qual a angulosidade e irregularidade dos grãos, junto com a argila e outros materiais cimentantes que recheiam os espaços vazios, contribuem para diminuir a percentagem de porosidade nas rochas sedimentares.

A porosidade também pode resultar de ações posteriores ao tempo em que os detritos foram depositados, como dissolução de sais minerais por ação de águas pluviais ou percolação desde outras fontes, em cujo caso fala-se de “porosidade secundária”

Permeabilidade.

É uma medida da condutividade da rocha ao fluxo de fluidos. Diz-se que um meio poroso é permeável quando deixa passar fluidos através dele. É uma característica da rocha, se somente

um fluido está escoando através dela. Mas passa a ser uma característica da rocha e dos fluidos envolvidos quando dois ou mais fluidos não miscíveis estão fluindo juntos. Essa condição chama-se permeabilidade relativa, de grande interesse nos cálculos de engenharia de reservatórios. Esta condutividade da formação está dada pela quantidade de poros interconectados que haja na rocha, já que eles vão propiciar a rede de fluxo que permitirá o passo dos fluidos.

Canais e fraturas no meio poroso:

A presença de canais no meio poroso é um fator muito importante a ser considerado, pois a permeabilidade da rocha aumenta enormemente, com o conseguinte aumento de vazão. Estes canais são geralmente produto das dissoluções no meio poroso, provocadas pela percolação das águas superficiais até níveis mais profundos. As águas meteóricas, de composição química diferente da composição das rochas atravessadas, atuam provocando reações de dissolução e, às vezes, atuam fechando os canais abertos de dissoluções anteriores.

Com respeito às fraturas, como se explicou previamente, elas contribuem fortemente para o escoamento de fluidos. Em alguns reservatórios, especialmente carbonáticos, elas são o único caminho de saída dos fluidos armazenados, e têm-se constituído também, num eficaz meio de aumentar a produção de poços quando começa o declínio da mesma. O método aplicado chama-se fraturamento hidráulico, e consiste em criar fraturas ao redor do poço que está sendo tratado, com o objetivo de aumentar o raio efetivo disponível para o escoamento dos fluidos desde o reservatório até a coluna de produção.

Tortuosidade:

Os estudos dos meios porosos conduzidos por Wyllie (Amyx et al, 1960) aconselham introduzir algumas correções ao calcular as vazões que podem escoar por um dado meio.

Quando considerar a equação de Darcy, pode-se verificar que a vazão é diretamente proporcional à área transversal atravessada. Esta deve se ajustar com a apropriada correção da porosidade, porque assim se introduz a verdadeira área, que é a **área efetiva** disponível para o

fluxo. Portanto a verdadeira velocidade deve ser maior que a velocidade macroscópica devido à redução da área transversal.

Uma outra correção deve ser aplicada ao longo do conduto ou recorrido do fluido, agora devido ao verdadeiro comprimento do caminho de fluxo (L_a): a distancia média atravessada pelo fluido é maior que a distancia medida entre dois planos perpendiculares ao fluxo, devido à disposição dos grãos dentro do meio poroso, e aos desvios que o fluxo deve realizar até atingir o ponto de saída. Esta relação de comprimentos elevada ao quadrado, se chama **tortuosidade** do meio poroso.

Resistividade elétrica.

Chamada também de fator de formação, é uma propriedade que depende da geometria dos poros, e dos fluidos neles contidos. Assim, o fator de formação é a relação entre a resistividade R_o da rocha saturada com água, de resistividade R_w , e a resistividade da água, R_w . O fator de formação é um dos conceitos mais importantes utilizado para interpretar os perfis dos poços, determinar a composição de camadas de rochas, e determinar a profundidade dos contatos dos fluidos contidos nos poros dos estratos de interesse.

Fluidos em contato.

Tipos de fluxo.

Os conceitos derivados da fluidomecânica são inteiramente aplicáveis aos meios porosos, com as correções devidas às interações originadas entre os grãos da rocha e os fluidos em contato com eles.

Para entender o comportamento do fluxo de um fluido qualquer sob estudo, pode-se traçar linhas ao longo do campo de fluxo, as quais indicam a velocidade e a direção do mesmo. Este tipo de construção chama-se “padrão de fluxo”, cujas linhas de corrente são aquelas linhas do campo de fluxo, traçadas de modo que o vector velocidade do fluido é sempre tangente a todos e a cada um dos pontos da linha.

Fluxo uniforme é aquele no qual a velocidade não muda de um ponto até outro da linha de corrente, pelo qual essas linhas devem ser retas e paralelas. Se as linhas não são retas significa que a velocidade experimenta uma mudança de direção, e a falta de paralelismo indica uma mudança na magnitude da velocidade ao longo da linha de corrente. Naturalmente, num meio poroso o fluxo não pode ser uniforme, devido à geometria da rede de fluxo.

Se a velocidade não varia com o tempo num dado ponto do campo de fluxo (em grandeza ou na direção) se diz que o fluxo é estacionário (ou permanente). Caso contrário o fluxo é não estacionário, ou não permanente. Novamente há dificuldades para aplicar estes conceitos aos meios porosos. Não obstante, desde um ponto de vista macroscópico, é possível falar de fluxo estacionário porque o somatório de todas as mudanças ao longo do meio poroso, é praticamente zero.

Os tipos de fluxo, atendendo a sua velocidade, podem-se classificar em fluxo laminar ou fluxo turbulento. O tipo de escoamento será dado pelo número de Reynolds, uma combinação adimensional de quatro variáveis (diâmetro do canal de escoamento, densidade e viscosidade do fluido e velocidade do fluxo) que relaciona as forças dinâmicas da massa do fluido com os esforços de deformação ocasionados pelas forças viscosas. Entre os dois valores representativos, até 2000 para fluxo laminar e acima de 4000 para fluxo turbulento, acha-se uma zona de fluxo “crítico”, ou seja, uma zona de transição onde o regime de fluxo é imprevisível.

Atendendo as características do fluido (gás ou líquido) o fluxo pode ser compressível ou incompressível, e atendendo as quantidades de fluido diferentes escoando ao mesmo tempo, pode ser fluxo simples ou fluxo múltiplo.

No caso de fluxo múltiplo, segundo as características dos fluidos em contato o escoamento pode ser miscível ou imiscível e, atendendo ao equilíbrio entre as forças devido a diferenças de densidade, viscosidade e tensão interfacial, pode ser estável ou instável.

As diferenças entre fluxo miscível e imiscível se derivam da maneira em que os fluidos agem entre eles: diz-se que dois fluidos são miscíveis quando podem misturar-se entre eles em todas proporções, formando uma única fase. Num deslocamento miscível não há diferença no

valor das densidades ou viscosidades dos fluidos envolvidos, portanto não se considera a influência da tensão superficial, e o coeficiente de pseudotransporte que melhor descreve a mistura é a dispersão.

No entanto, quando dois fluidos imiscíveis estão escoando simultaneamente, podem-se utilizar conceitos como relação de mobilidades, que explica a maior ou menor facilidade de fluir de um deles com respeito do outro, molhabilidade, etc. No fluxo imiscível, a permeabilidade relativa, ou a pressão capilar, são os coeficientes de pseudotransporte que influenciam o modo de escoamento, entendendo-se por coeficientes de pseudotransporte aqueles que não dependem somente das características do meio poroso, mas também estão relacionados com a interação dos fluidos com esse dado meio poroso. Estas questões serão tratadas no seguinte parágrafo.

Interações entre os fluidos e o meio poroso

Os fluidos contidos ou escoando através de um meio poroso, encontram-se fortemente relacionados com as características do meio poroso, já que em grande parte elas vão determinar o tipo de fluxo que terá lugar no seio da massa rochosa. Desse modo produzem-se interações entre os fluidos e a rocha devido à natureza dos fluidos e à natureza dos componentes das rochas sedimentares.

A capilaridade pode ser entendida como resultado da diferença de pressão através de uma interface curvada entre dos fluidos imiscíveis e indica a maior facilidade de um dos dois fluidos de ascender pelas paredes de um tubo capilar. Ainda que os condutos formados pelos poros não sejam muito parecidos a tubos capilares, o fenômeno tem sido estudado a partir destes condutos, os que lhe deram o nome.

Esta propriedade está fortemente relacionada com a tensão interfacial, que é a diferença de tensões superficiais entre as fases de dois fluidos imiscíveis em contato, as quais surgem devido às forças de atração entre moléculas de uma mesma substância, cujo efeito físico é a formação de um filme separando ambas fases.

Uma condição, chamada umectância ou molhabilidade, indica o grau de afinidade do fluido pelo material do qual está composta a rocha sendo atravessada. De um par de fluidos imiscíveis, aquele que tende a se espalhar mais na superfície da parede dos poros constitui a fase umectante. Esta propriedade é muito importante em Engenharia de Reservatórios, pois ela vai pesar no comportamento do escoamento dos fluidos dentro do meio poroso, já que ela vai influenciar na distribuição dos fluidos. Se a rocha é preferencialmente umectada pela água, terá um comportamento diferente daquela umectada por petróleo, no momento de possibilitar a produção dos fluidos contidos nos poros.

Métodos experimentais para estudar a difusão.

Existem muitas técnicas e métodos diferentes para estudar o fenômeno de difusão em meios porosos. Todos eles podem se agrupar em três categorias, (Kärger et al, 1992) dependendo do tipo de estudo que se deseje realizar:

- a) investigação do processo elementar a nível molecular.
- b) estudo de traçadores, ou autodifusão.
- c) medidas da difusão de transporte.

No caso (a) o estudo dos passos elementares da difusão requer a medição do movimento individual das moléculas, pelo qual é necessário dispor de equipamentos de laboratório e métodos espectroscópicos, ou seja, estudar a interação da radiação eletromagnética com a matéria. As técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) e aquelas de dispersão de nêutrons aplicam-se satisfatoriamente. A ressonância magnética nuclear é um fenômeno que acontece quando os núcleos de certos átomos estão imersos em campos magnéticos estáticos, e são expostos a um segundo campo magnético oscilante.

Nem todos os núcleos podem experimentar este fenômeno, já que nem todos apresentam uma propriedade chamada "*spin*", que poderia ser descrita como um pequeno campo magnético, com um sentido de rotação positivo ou negativo, segundo convenções, os efeitos do qual, somado com aqueles do campo oscilante, produzem o fenômeno de ressonância. Duas ou mais partículas com *spin* de signos opostos podem formar pares que neutralizam as manifestações observáveis do

spin. Em ressonância magnética nuclear as partículas de interesse são aquelas que não estão emparelhadas.

A difusão, caso (b), só pode ser estudada sobre distâncias muito maiores que as dimensões individuais das moléculas difusivas. Estas medidas de autodifusão podem ser realizadas determinando o quadrado do deslocamento médio de um grande número de moléculas num intervalo de tempo conhecido, ou também observando a taxa de intercâmbio de uma certa fração de moléculas isotopicamente marcadas, sob condições de equilíbrio.

Estes métodos servem-se das técnicas de NMR para serem efetuados e são aplicáveis não somente para medições intracristalinas mas também para camadas macroporosas.

Não obstante, como foi mencionado previamente, as técnicas de Ressonância Magnética Nuclear estão limitadas somente para moléculas que contêm certos núcleos, pelo qual não é possível utilizá-las para qualquer tipo de medições.

As técnicas mencionadas devem efetuar-se baixo condições de equilíbrio. Em contraste, as medidas de difusão de transporte (c), devem ser efetuadas baixo condições de não equilíbrio, devido à necessidade de contar com um gradiente de concentração. Estas medidas podem ser feitas em estado estacionário ou estado transiente.

Em estado estacionário, mede-se o fluxo através de uma membrana para um determinado gradiente de concentração. As técnicas a serem aplicadas em estado transiente são mais amplas, já que permitem medidas diretas de taxas significativas como assim também medidas indiretas, tais como resultados produzidos por meio da cromatografia.

Métodos experimentais para estudar a dispersão.

Existem dois mecanismos básicos que impulsionam a dispersão dentro de um meio poroso macroscopicamente homogêneo, mas microscopicamente desordenado. As linhas de fluxo, das quais se tem falado previamente, se separam e se reúnem repetidas vezes, seguindo a geometria dos canais de fluxo. Estas aproximações e afastamentos acentuam-se pela orientação sempre

variável das passagens para o fluxo, e pelos números de coordenação do espaço poroso. Este é o mecanismo cinemático cujo resultado é uma grande variação nos comprimentos das linhas de fluxo, e nas separações no sentido transversal que podem experimentar as mesmas.

O segundo mecanismo é de caráter dinâmico e expressa como depende a velocidade com que é atravessada uma determinada passagem, da resistência ao fluxo ou condutância hidráulica apresentada pela passagem, de sua orientação e do campo local de pressões (Sahimi, 1995). Ambos mecanismos contribuem para produzir dois aspectos geométricos nos processos da dispersão, referidos à direção da velocidade média: o efeito longitudinal devido a diferenças entre os componentes da velocidade segundo a direção do fluxo médio, e o efeito transversal devido às diferenças entre os componentes da velocidade normais à direção do fluxo principal.

Estas duas manifestações chamam-se coeficiente de dispersão longitudinal, D_L , e coeficiente de dispersão transversal, D_T , respectivamente. As medidas destes coeficientes nem são tão diretas como poderia ser a medida da permeabilidade, ou a própria difusividade.

A maioria dos autores consultados coincidem em declarar que existem duas maneiras diferentes de observar o fenômeno da dispersão e medir suas propriedades (Sahimi, 1995; Corrêa *et al*, 1992; Perkins e Johnston, 1962, etc.). As variações da concentração do solvente (ou do fluido sendo deslocado) podem ser observadas como uma função da distância desde a entrada no sistema, a um tempo fixado, ou como uma função de tempo a uma distância fixada desde a entrada no sistema. Naturalmente, também as mudanças de concentração do soluto (ou do fluido deslocante) podem ser observadas do mesmo jeito.

Assume-se que o sistema é unidimensional e que a velocidade do fluido é constante. Fixadas as condições iniciais e de borda, o processo de dispersão pode ser representado pela equação de difusão-convecção. A solução pode ser obtida por meio das transformadas de Laplace (Marle, 1981).

Ainda que os métodos descritos aqui possam ser utilizados para meios porosos consolidados, as medidas experimentais feitas em meios porosos não consolidados são mais fáceis de efetuar. Em poucas palavras: satura-se uma coluna empacotada com um fluido

(solvente), desloca-se o mesmo com outro fluido miscível (soluto), e se mede a composição do fluido no extremo de saída da coluna, em tempos determinados, como função do deslocamento. Os resultados são interpretados segundo o método escolhido e as equações de aplicação correspondentes.

Breve revisão cronológica dos estudos sobre dispersão.

Tendo feita esta revisão de conceitos fundamentais para entender o escoamento em meios porosos, segue uma breve revisão dos principais assuntos em relação aos campos de petróleo, tratados por diferentes autores, e como tem sido a evolução dos mesmos. Ainda que existe muita bibliografia autorizada, e muitos trabalhos que descrevem experimentos ou desenvolvimento e tratamento matemático de equações, esta revisão trata em primeiro lugar de alguns livros de eminentes autores, os mais conhecidos ou de maior relevância, e compreende somente os capítulos que têm a ver com o fenômeno da dispersão. Em segundo lugar se mencionam alguns escritos, ou trabalhos de autores cujas contribuições ao presente estudo tem sido muito importantes. Uma cronologia detalhada foge ao propósito deste trabalho.

Esta revisão tem sido feita com o propósito de encontrar referências que ajudassem a obter os objetivos propostos, e conhecer os estudos e desenvolvimentos realizados até agora no campo do deslocamento miscível de gases. Como resultado adicional foi possível detectar algumas áreas nas quais ainda existem muitos interrogantes a serem respondidos, o que poderia originar novas pesquisas relacionadas com este campo de interesse.

Livros.

Dynamics of Fluids in Porous Media, Bear, Jacob, 1972

Este livro completo é uma enciclopédia referente a fluidos e meios porosos. Lê-lo significa fazer uma verdadeira dissecação, qualquer seja o tema que se está procurando, já que nada escapa ao preciso bisturi do Senhor Bear. No capítulo 10, se descreve o fenômeno de espalhamento de um fluido (que poderia ser um traçador), denominado como dispersão hidrodinâmica. Seguidamente se faz uma revisão das teorias sobre a dispersão e dos modelos estatísticos para chegar aos

parâmetros da dispersão. À continuação é apresentado um tratamento matemático das equações governantes e das condições de contorno, junto com alguns problemas resolvidos. O parágrafo final está dedicado à transferência de calor e de massa, pela importância de estes temas devido a suas múltiplas aplicações no subsolo, seja em estudos geotermiais, seja em injeção de água quente, ou vapor de água em processos de recuperação assistida na indústria do petróleo.

The Physics of Flow through Porous Media, Scheidegger, A.E., 1974.

Este autor apresenta suas escritas fortemente acentuadas na parte estatística. Após a introdução, trata o problema da mecânica estatística, seguindo com as duas grandes aproximações referentes aos modelos de estudo: a primeira, quando se observa a conduta, o comportamento de uma partícula que segue uma caminhada aleatória, intento de reproduzir o movimento Browniano desenvolvido pelo próprio Scheidegger em 1954, e a segunda, quando o meio no qual se desenvolve esta caminhada aleatória possui propriedades aleatórias. No primeiro modelo vê-se alguns tópicos relacionados com a velocidade, as anisotropias, e mais extensamente se examinam os diferentes tipos de fluxo. Seguidamente se tratam os princípios dos modelos de meios aleatórios e se continua com os princípios e analogias termodinâmicas dentro de uma aproximação sistemática.

Após passar por uma teoria elementar do deslocamento, chega-se aos escoamentos miscíveis onde se examinam os efeitos da dispersão e as soluções da respectiva equação. Segue a comparação da teoria com os resultados de experimentos, examinados por Scheidegger em 1959, tanto em dispersão longitudinal quanto em dispersão lateral, ou transversal. Se faz também uma generalização da teoria da dispersão para terminar com suas aplicações práticas. Este livro se encontra referenciado na maioria dos artigos e outros livros de datas posteriores, pela sua abrangência e profundidade.-

Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure, Dullien, F.A.L., 1979

O tema de interesse para este trabalho começa com a dispersão em tubos capilares, mudanças na concentração de entrada, dispersão devida ao fluxo turbulento e às diferenças na geometria dos canais. Continua com o capítulo correspondente a deslocamentos miscíveis onde

se faz uma introdução à dispersão hidrodinâmica. Ao tratamento das correlações para definir e identificar os coeficientes deste importante fenômeno, segue-se um parágrafo no qual se discute os experimentos realizados por Pfannkuch em 1963. Nessa seção se faz constar que a faixa de tamanho das partículas dos experimentos varia entre 0,01 cm a 0,686 cm. Porém não existe uma correlação aparente com o tamanho das partículas, coisa que já havia sido estabelecida por Ebach, em 1957, segundo o próprio Dullien. Esta explicação é necessária pela razão que o tamanho da partícula média do meio poroso, no trabalho objeto desta tese, não tem sido levada em conta, ou considerada, na equação que define o número de Péclet, como se verá no Capítulo 3 do presente trabalho. Dullien faz também outro importante comentário: o fato da tortuosidade não haver sido considerada nas equações finais da velocidade, coisa que também não foi considerada nesta tese.

Outro tema de interesse neste livro é o cálculo da dispersividade, segundo o critério de Scheidegger (1974) e Bear (1972), cujos trabalhos serão brevemente apresentados nas páginas seguintes. Explica também as diferentes teorias da dispersão hidrodinâmica, baseadas em modelos estatísticos e estocásticos. Finalmente, dedica uns parágrafos ao tratamento da instabilidade dos deslocamentos, às digitações que poderiam formar-se, a influencia das heterogeneidades na recuperação ao momento da ruptura, etc.

Multiphase Flow in Porous Media, Marle, Charles.M., 1981.

Partindo de uma teoria estatística, ou caminhada aleatória, se faz um tratamento da função densidade de probabilidade na posição de uma determinada molécula. Após algumas considerações matemáticas, continua com o resultado experimental de um deslocamento miscível, mas infelizmente não indica qual é o tipo de fluido que foi utilizado.

Segue-se com a análise dos parâmetros que influem no deslocamento tratando o caso de fluidos incompressíveis, de igual densidade e viscosidade. Analisa as zonas de um conhecido gráfico, feito com resultados de diferentes experimentos realizados por vários autores, entre eles Brigham (1959) e Pfannkuch (1963), no qual se examina como competem a difusão molecular e a dispersão na mistura longitudinal que se produz ao longo do meio poroso sendo testado. Examina-se o que acontece quando existe diferencias em densidade e diferencias em viscosidade

dos fluidos envolvidos. Trata-se também da presença de água congênita, ou intersticial, e outros fatores que podem afetar a eficiência de deslocamento, como seria a eficiência de varredura, as heterogeneidades do reservatório e fenômenos de instabilidade no fluxo miscível.

Para finalizar tem um excelente tratamento matemático das equações por meio da transformada de Laplace, cujos resultados (solução exata das mesmas) são aplicados pelos pesquisadores que trabalham com dispersão.

Flow Phenomena in Porous Media, Greenkorn, Robert A., 1983.

O livro começa com a descrição de um meio poroso e de suas características, para logo seguir com descrição de um fluxo de fluido simples e as propriedades do meio poroso não ideal, fluxo estacionário e linhas de corrente, fluxo compressível, fluxo transiente, etc. Após uma detalhada visão sobre fluxo de fluidos múltiplos imiscíveis, passa a considerar o fluxo de fluidos multiples miscíveis, através do qual tratam-se as possíveis combinações da dispersão.

Também se lista uma série de mecanismos responsáveis pelo mesclado dos fluidos miscíveis, a maioria dos quais estão incluídos dentro do coeficiente de dispersão. Tanto os deslocamentos em estado estacionário, quanto o fluxo instável, tanto as distorções viscosas quanto a dispersão acompanhada de adsorção, de variadas aplicações na indústria, recebem um adequado e claro tratamento. O autor desenvolve todo o assunto em torno do fluxo de fluidos.

Miscible Displacement, Stalkup Jr. Fred, SPE, 1983

Esta monografia, ainda que não está inteiramente dedicada à dispersão, a qual só é tratada ao começo do Capítulo 3, e logo em certos parágrafos de outros capítulos, analisa vários processos relacionados com deslocamentos miscíveis, e como tal, resulta um bom complemento para qualquer estudo. As referencias bibliográficas são abundantes e sua utilidade como livro de consulta é inegável.

Enhanced Oil Recovery, Lake, Larry, 1989.

Este livro procura aprofundar nos conceitos das propriedades dos meios porosos, dos diferentes tipos de fluxo que podem escoar por um determinado meio, e dos mecanismos que são responsáveis pela recuperação dos fluidos contidos nas rochas do subsolo. Dado que fazer recuperação assistida de petróleo num determinado reservatório, e com determinado método, significa atuar sobre os mecanismos de produção conhecidos com o objetivo de melhorá-los, isto implica conhecer cada um deles, e as interações mútuas entre rocha e fluidos.

Após a introdução segue um tratamento das equações básicas para fluxo de fluidos, uma revisão dos conceitos da petrofísica, petroquímica, propriedades dos fluidos e comportamento de fases, para continuar com eficiência de deslocamento, capítulo onde se trata a dispersão, e a dispersividade. Após considerar a eficiência volumétrica de varredura, passa a explicar os métodos de recuperação assistida baseados no uso de solventes, polímeros, polímeros miscelares ou surfactantes, para terminar com métodos térmicos. Na maioria deles está implícito o uso dos conceitos de dispersão e sua influência nos resultados de qualquer um dos processos apresentados.

Diffusion in zeolites and other microporous solids. Kärger, J. and Ruthven, D. M., 1992.

Como seu nome o antecipa, este é um livro sobre a difusão, especialmente aquela que tem lugar quando o meio poroso é uma zeolita, ou seja, um aluminosilicato (ou borosilicato ou aluminofosfato) microcristalino, poroso, amplamente utilizado na indústrias químicas e de petróleo pelas propriedades adsorventes. Está dividido em quatro partes: a primeira delas trata a teoria da difusão em sólidos microporosos, por meio da estatística, da termodinâmica, e dos mecanismos de difusão. A segunda parte tem a ver com as medidas da difusão em sólidos microporosos. Começa com medidas de processos de difusão elementares, continua com medições da autodifusão, com a aplicação das técnicas de ressonância magnética nuclear para medir a autodifusão, e segue com as medidas por meios macroscópicos, taxas de sorção em sistemas de lotes e finalmente analisa os métodos cromatográficos e de fluxo para medir difusividade intrapartículas. A parte terceira trata da difusão em macro e mesoporos, difusão em zeolitas de pequenos poros, em zeolitas de poros grandes, e finalmente em silicalitas, que são

zeolitas sintéticas muito usadas como catalisadores e como adsorventes. Por último, a parte final trata dos processos controlados pela difusão, como por exemplo, os efeitos causados em catalisadores de zeolita, e outros processos de separação.

O livro é claro, conciso, com abundantes referências a outros trabalhos importantes, de grande utilidade para quem tenha que desenhar ou escolher processos de separação por meio de adsorventes sintéticos.

Porous Media, Geometry and Transport, Adler, Pierre M., 1992.

Este autor faz uma excelente apresentação da geometria dos meios porosos, dando uma visão detalhada dos diferentes tipos de estruturas. Continua com o transporte, a equação de difusividade e as equações para o movimento de fluidos, e segue com a equação de difusão-convecção, além de outros tipos de transporte em meios porosos. Analisam-se os problemas de transporte e a resolução de equações de campo: soluções exatas, aproximadas, e numéricas. A ênfase está colocada na geometria, tanto dos meios porosos, quanto dos percursos do fluxo.-

Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock, Sahimi, Muhammad, 1995.

Este livro tem algumas características dignas de serem ressaltadas: o tratamento do fluxo e transporte em meios porosos não consolidados, a análise do regime de difusão, no gráfico que mostra a relação entre os coeficientes de dispersão e o número de Péclet e a ênfase colocada nos efeitos das heterogeneidades da permeabilidade e da dispersão na eficiência de varredura em deslocamentos miscíveis.

Escrito a pouco tempo, apresenta um consistente repasse dos modelos, das equações de câmbio e das teorias de percolação e fractais. Continua com os processos diagenéticos, e a morfologia dos meios porosos, e rochas fraturadas, dos modelos destes meios para logo tratar o fluxo e transporte em tais meios. O Capítulo 9 tem um detalhado tratamento da dispersão em meios porosos, desde um sistema simples até um sistema megascópico. Após explicar o que acontece com as rochas fraturadas, dedica o Capítulo 11 aos deslocamentos miscíveis, utilizando tanto os modelos contínuos quanto os discretos. No Capítulo 12 são apresentados os fluxos

multifásicos e os deslocamentos imiscíveis, por meio de diferentes modelos, e finalmente se trata do transporte e fluxo, simples e bifásico, em meios porosos não consolidados. Para terminar o autor faz um resumo dos avanços em métodos computacionais e sua utilidade para resolver os problemas complexos que apresentam as teorias discutidas.

Trabalhos técnicos.

Existe uma enorme quantidade de material científico e técnico escrito nos últimos 40 anos, apresentado em congressos e publicado em diferentes comunicações de circulação específica, tais como jornais de mecânica de fluidos, jornais de química, jornais e revistas da indústria petroleira, etc. O que segue é uma breve apresentação dos principais tópicos tratados por alguns autores, cujas publicações correspondem à Sociedade de Engenheiros de Petróleo (SPE) devido à importante contribuição que eles tem significado para a preparação do presente trabalho.

Experiments on Mixing During Miscible Displacement in Porous Media, Brigham, W.E., Reed, P.W. and Dew, J.N., 1961.

Nesta publicação os autores descrevem experimentos relacionados com deslocamentos miscíveis realizados em vários meios porosos. Ainda que os testes foram feitos com líquidos, os comentários e descrições dos equipamentos e dos resultados tem sido de grande utilidade para outros pesquisadores. Ao analisar os resultados se consideraram os efeitos: a) da relação de viscosidades; b) do diâmetro das partículas do empacotamento; c) da velocidade, tanto a baixas quanto a altas vazões, e d) o efeito do tipo de meio poroso. Estes autores foram os primeiros em propor um parâmetro de correção de volume, U , como função do volume poral, para colocar como argumento na função erro, com a qual fazer os cálculos dos coeficientes de dispersão.

Este é um trabalho muito importante, e sempre referenciado em escritas posteriores de outros investigadores.

A Review of Diffusion and Dispersion in Porous Media, Perkins, T.K., Johnston O.C., 1962.

Na época que este artigo foi publicado, constituiu-se num tema de grande interesse, já que nele se apresentava uma revisão de todos os conceitos e aplicações práticas dos processos de difusão e dispersão em rochas porosas. Após introduzir o assunto, eles falam de difusão de fluidos miscíveis, para continuar com a dispersão em meios porosos, tratando em primeiro lugar a dispersão longitudinal em diferentes meios: tubos capilares, rede de tubos capilares e meios empacotados com material granular. Neste ponto eles apresentam uma ligeira modificação à equação de Brigham, a qual tem demonstrado ser aplicável, como se verá no Capítulo Seis desta tese. Após examinar alguns aspectos da dispersão transversal, passam a discutir outras variáveis, como relação entre diâmetro das partículas e diâmetro da coluna de teste, distribuição do tamanho de partículas, formas das partículas e heterogeneidades no empacotamento ou na permeabilidade. Fluidos com diferentes viscosidades, diferentes densidades e fluxo turbulento são analisados de igual modo. Finalmente eles discutem o efeito de uma fase de gás imóvel e como este gás pode entrapar parte do líquido que está escoando, diminuindo assim a vazão. Nas referências bibliográficas eles mencionam a todos os autores que estavam trabalhando nestes assuntos, quando escreviam este artigo. Passados 40 anos a pertinência e atualidade deste trabalho continua sendo válida, para benefício de muitos pesquisadores.

Laboratory Studies of Microscopic Dispersion Phenomena, Blackwell, R.J., 1962

Este trabalho de Blackwell descreve os resultados de testes feitos em deslocamentos miscíveis, nos quais ambos fluidos são líquidos. A finalidade foi obter resultados em modelos de pequena escala, que pudessem ser utilizados para representar sistemas maiores, pelo qual apresenta uma descrição do aparelho e dos fluidos, e o procedimento experimental para medir a mistura longitudinal e a transversal. O objetivo se concentra em estudar os seguintes efeitos: tamanho de partículas, taxa de injeção, viscosidade dos fluidos e comprimento das colunas dos testes. Do mesmo modo, o autor deduz um grupo de fatores de escala para serem usados em simulações. Este trabalho, de inegável utilidade, foi apresentado no mesmo congresso onde Brigham apresentou seu trabalho, já descrito precedentemente.

Mixing Equations in Short Laboratory Cores, Brigham, W. E., 1974.

Neste artigo o autor investiga a mistura que se produz em testemunhos curtos, onde a zona de mistura é grande, comparada com o comprimento do testemunho, ou meio poroso. Ele apresenta dois modelos, a equação de difusão, e a equação de poros sem saída (*dead-end pores*), com a finalidade de encontrar a melhor descrição da zona de mistura. Ele discute as condições de entrada e mostra os correspondentes gráficos feitos em papel de probabilidades. Finalmente apresenta o modelo de Coats e Smith, poros sem saída, e os erros que poderiam produzir-se se a equação não está bem diferenciada, ou seja, quando a equação utilizada tem as condições de borda para a concentração *in situ*, e é aplicada para obter a concentração fluente. Por conseguinte o autor descreve o efeito de alguns erros e um deslocamento de laboratório para exemplificá-los. De igual modo que os escritos anteriormente mencionados, do mesmo autor, este trabalho clarifica qualquer um raciocínio seguido para obter melhores resultados ao conduzir experimentos sobre dispersão.

Measurement of Longitudinal Dispersion Coefficients for Gas Flowing Through Porous Media, Newberg, M.A. and Foh, S.E.: 1988.

Neste artigo, de data mais recente, os autores apresentam os resultados da investigação do uso de gases inertes como base para armazenar gás natural em campos depletados. Os experimentos foram realizados sobre testemunhos de diferentes reservatórios subterrâneos, colocados numa cela tipo Hassler, com metano e nitrogênio, a pressões entre 3450 e 6890 kPa.

Após a introdução, explicando o objetivo dos experimentos, trata-se dos aparelhos de laboratório e os procedimentos realizados, se analisam os dados mediante a utilização da equação de concentração que utiliza a função modificadora de volume, definida por Brigham (1961) e se apresentam os resultados obtidos dos experimentos. Logo segue uma discussão sobre estes resultados e algumas conclusões sujeitas a certas restrições. O trabalho, ainda que tem sido feito a altas pressões, resultou interessante para o objetivo da presente pesquisa.

Miscible Displacement: Recovery Tests with Nitrogen, Glasø, Ølstein, 1990.

Este é um artigo muito interessante, onde se analisa o comportamento do nitrogênio quando utilizado em deslocamentos miscíveis. Os testes experimentais foram conduzidos em tubos delgados, a altas pressões (entre 20.000 e 47.000 kPa), nos quais foram utilizados os fluidos recombinados de tanque de armazenamento e separador, provenientes do campo Ekofisk, e fluidos sintéticos.

O autor utilizou o parâmetro K_L / vL , chamado também número de Péclet inverso (Perkins, T.K., Johnston O.C., 1963) para medir a quantidade de dispersão presente no deslocamento. Também desenvolveu uma correlação para encontrar a pressão de miscibilidade mínima do N_2 com os fluidos do reservatório, a partir de dados da literatura e dos próprios dados obtidos dos experimentos. A ênfase deste trabalho está colocada nas condições necessárias para obter rapidamente a miscibilidade para o N_2 , com o objetivo de melhorar as condições de recuperação.

Computation and Interpretation of Miscible Displacement Performance in Heterogeneous Porous Media, Correa, A.C.; Pande, K.K.; Ramey Jr., H.J. and Brigham, W.E., 1992.

Ao longo de este artigo os autores examinam dados de concentração fluente obtidos de testemunhos heterogêneos, utilizando dados experimentais fornecidos por outros autores, para o qual usam diferentes modelos, por exemplo, aquele de Coats-Smith, de poros sem saída, o modelo da esfera de poros e o modelo de difusão de matriz transversa. Eles partem do modelo de convecção-dispersão e utilizam as transformadas de Laplace para encontrar a solução. A inversão numérica das transformadas se obtém por meio de um algoritmo desenvolvido por Crump. Uma contribuição importante é a maneira como os experimentos examinados são interpretados, com aproximações de tempos curtos e tempos longos, para os novos parâmetros, f e λ , derivados da equação de Coats-Smith (1964), ou seja, fração de volume na corrente fluente, e coeficiente de fluxo interporosidade, respectivamente.

A discussão sobre o comportamento do reservatório está focalizada na interpretação dos experimentos de laboratório feitos em deslocamentos miscíveis, e a possível combinação dos modelos heterogêneos para encontrar soluções em cada caso. As principais conclusões obtidas

dos resultados de projetos de deslocamentos miscíveis enfatizam que os valores dos coeficientes de dispersão obtidos de dados de campo são maiores que aqueles obtidos dos testemunhos em laboratório, e que todos os modelos heterogêneos apresentam resultados similares, pelo qual o exame das características do meio poroso correspondente com o experimento, ou projeto de campo, será determinante para escolher o modelo heterogêneo mais apropriado a ser utilizado.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

Os estudos sobre deslocamento miscível em meio poroso têm sido desenvolvidos a partir dos conceitos e equações de difusão unidimensional não estacionária. Por essa razão será revisado o tratamento matemático da difusão, primeiramente, para continuar com a **dispersão, objeto de este estudo**. Como a dispersão é um fenômeno muito complexo, que depende das características do meio poroso e dos fluidos em contato (deslocante e deslocado), é conveniente começar fazendo um breve tratamento destas condições. As interações rocha-fluido e também aquelas de fluido-fluido não serão consideradas aqui porque o deslocamento onde se produz o fenômeno de dispersão implica que o mesmo é de carácter miscível.

1) Meio poroso

A caracterização do meio poroso abrange os conceitos de porosidade, permeabilidade, fator de formação ou resistividade das rochas, entre outros.

Porosidade

Propriedade definida como a relação de espaços vazios de uma rocha com respeito ao volume total da mesma, expressada em porcentagem.

$$\phi = \frac{\text{Volume de poros}}{\text{Volume total}} \times 100 = \frac{\text{Volume total} - \text{Volume do grão}}{\text{Volume total}} \times 100 \dots\dots\dots (3.1.1)$$

Para o caso de empacotamento cúbico de grãos esféricos de tamanho uniforme, o arranjo menos compacto, a porosidade pode ser calculada e dá um valor de 47,6 %. Para o caso de um empacotamento romboédrico, o mais compacto dos arranjos, o valor calculado é de 25.96 %. Existem muitos métodos para medir a porosidade (primária ou secundária) das rochas dos reservatórios, mediante amostras (testemunhos) obtidas da perfuração dos poços (Amyx *et al*, 1960).

Alguns autores chamam “número de coordenação n” ao número de pontos de contatos adjacentes, para um grão esférico, o qual descreve o tipo de empacotamento, sendo 6 para empacotamento cúbico, 12 para o romboédrico, etc. Portanto este número está relacionado com a porosidade, e pode ser calculado para empacotamento aleatório como segue:

$$n = 22,47 - 39,39\phi \quad \text{para } 0,254 \leq \phi \leq 0,5 \quad \dots\dots\dots (3.1.2)$$

Permeabilidade

Expressa a medida da capacidade da rocha para conduzir fluidos. Um meio poroso é mais ou menos permeável dependendo da quantidade de fluido que deixa passar através dele. Esta habilidade da formação está dada pelos poros interconectados que haja na rocha, os quais vão providenciar as redes de fluxo que permitirão a passagem dos fluidos.

Na sua expressão mais simples, a equação generalizada de Darcy apresentada no Código API 27 contém a permeabilidade, geralmente associada com a viscosidade do fluido, portanto é possível isolar esta incógnita mediante passagem de termos de um membro a outro.

$$v_s = -\frac{k}{\mu} \left(\frac{dP}{ds} - \frac{\rho g}{1.0133} \frac{dz}{ds} \times 10^{-6} \right) \dots\dots\dots (3.1.3)$$

onde:

- v_s = volume que flui através da área unitária do meio poroso na unidade do tempo, ao longo do caminho de fluxo s , cm/s.
- s = distancia na direção do fluxo, sempre positiva, cm
- z = coordenada vertical, positiva na direção do fundo da terra, cm

- ρ = densidade do fluido g/cm^3
- g = aceleração da gravidade, $980,665 \text{ cm/s}^2$
- dP/ds = gradiente de pressão ao longo de s , no ponto onde v_s é medido, atm/cm
- μ = viscosidade do fluido, em centipoises, cp
- k = permeabilidade do meio, em darcys,
- $1,0133 \times 10^6$ = $\text{dy}/(\text{cm}^2)(\text{atm})$

Se aprofundarmos o conceito, a permeabilidade é uma propriedade tensorial, função da pressão e da posição, principalmente. Geralmente a dependência da pressão é desprezível, mas as variações com a posição podem ser importantes, atingindo ordens até 10^3 em certas formações.

A permeabilidade do meio é fortemente influenciada pelo tamanho dos poros, não sendo tão importante a distribuição de tamanho de grãos. Esta dependência da permeabilidade do tamanho de poros é melhor demonstrada quando se utiliza a equação de Carman-Kozeny, a qual permite correlacionar os diversos fatores que afetam o valor de esta importante propriedade.

Canais e fraturas no meio poroso

Um importante fator a ser considerado é a presença de canais no meio poroso devido ao aumento significativo da permeabilidade que experimenta a rocha, aumentando assim a vazão que pode escoar. A equação de Poiseuille para condutividade de fluidos em tubos capilares é a seguinte:

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8\mu L} = A \frac{r^2 \Delta P}{8\mu L} \dots\dots\dots (3.1.4)$$

e a equação de Darcy para fluxo num meio poroso é:

$$Q = Ak \frac{\Delta P}{\mu L} \dots\dots\dots (3.1.5)$$

onde Q = vazão

A = área transversal

L = comprimento

r = raio dos poros

Igualando ambas equações resulta:

$$k = \frac{r^2}{8} = \frac{r^2}{8(9,869)(10^{-9})} = 12,50 \times 10^6 r^2 \quad \dots\dots\dots (3.1.6)$$

onde r está em centímetros e k está em darcys

Da mesma forma, a queda de pressão produzida por uma fratura de pequena espessura, por unidade de largura, vem expressada, segundo Buckingham, deste modo:

$$\Delta P = \frac{12\mu vL}{h^2} \quad \dots\dots\dots (3.1.7)$$

onde h = espessura da ranhura.

v = velocidade

Por analogia com a lei de Darcy tem-se:

$$\Delta P = \frac{\mu vL}{k} \quad \dots\dots\dots (3.1.8)$$

a qual, igualada com a equação anterior dá:

$$k = \frac{h^2}{12} = \frac{h^2}{12(9,869)(10^{-9})} = 84,4 \times 10^5 h^2 \quad \dots\dots\dots (3.1.9)$$

onde h está em centímetros e k está em darcys, como no caso dos canais.

Tortuosidade:

Para obter os verdadeiros valores das vazões que poderiam escoar por um determinado meio poroso, Wyllie (Amyx *et al*, 1960) aconselha introduzir algumas correções.

Ao considerar a equação de Darcy, pode-se observar que a vazão é diretamente proporcional à área transversal atravessada, a qual deve ser corrigida pela porosidade, para obter a verdadeira área, que é a **área efetiva** disponível para o fluxo. Deduz se, então, que a

velocidade real é maior que a velocidade macroscópica devido à redução da área transversal, como será discutido mais adiante.

A outra correção que deve ser aplicada ao longo do espaço longitudinal recorrido pelo fluido, é utilizar o **verdadeiro comprimento** do caminho de fluxo (L_a): a distancia média atravessada pelo fluido é maior que a distancia medida entre dois planos perpendiculares ao fluxo, devido à disposição dos grãos dentro do meio poroso, os quais apresentam obstáculos que devem ser vencidos.

Esta relação de comprimentos expressa-se como tortuosidade do meio poroso e é aproximadamente igual a:

$$\left(\frac{L_a}{L}\right)^2 = \tau \dots\dots\dots (3.1.10)$$

onde L_a = comprimento real do recorrido

L = comprimento entre começo e fim do recorrido, segundo uma linha reta.

τ = tortuosidade

Pode-se expressar o tempo de viagem de uma partícula dentro de um capilar, por exemplo, e também expressar o mesmo tempo de viagem dentro de um volume elementar, então teria-se que escrever,

$$\left(\frac{L}{v}\right)_{\text{capilar}} = \left(\frac{L}{v}\right)_{\text{vol.elem}} \dots\dots\dots (3.1.11)$$

No termo da direita da Equação 3.1.11, o v representa a velocidade intersticial do fluido, que é definida, segundo Dupuit Forchheimer, como $v = (u / \phi)$, onde u é a velocidade superficial, e ϕ é a porosidade.

Segundo Bear (1972), estas definições de velocidade são da maior importância quando se trabalha com meios porosos. A velocidade superficial, ou velocidade de Darcy u é a taxa de fluxo volumétrico dividida pela área transversal normal ao fluxo, enquanto que a velocidade intersticial, ou velocidade frontal, é a verdadeira velocidade de um elemento de fluido, a medida que atravessa a dimensão macroscópica do meio.

Utilizando a Equação 3.1.4, pode-se obter a velocidade média num capilar, para um fluido simples:

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8\mu L} = A \frac{r^2 \Delta P}{8\mu L} \therefore \frac{Q}{A} = \bar{v} = \frac{r^2 \Delta P}{8\mu L_{cap}} \dots\dots\dots (3.1.12)$$

Usando as definições anteriores e combinando as Equações 3.1.10, 3.1.11 e 3.1.5, pode-se escrever a seguinte expressão:

$$\left(\frac{L}{\bar{v}}\right)_{capilar} = \left(\frac{L}{u}\right)_{vol.elem} \quad \text{portanto} \quad \bar{v} = \frac{L_{cap}}{L_{vol.elem}} \frac{u}{\phi} = \frac{L_{cap}}{L_{vol.elem}} \frac{k\Delta\Delta}{\phi\mu L_{vol.elem}} \dots\dots\dots (3.1.13)$$

Igualando as Equações 3.1.12 e 3.1.13, obtêm-se o seguinte:

$$\frac{r^2 \Delta P}{8\mu L_{cap}} = \frac{L_{cap}}{L_{vol.elem}} \frac{k\Delta\Delta}{\phi\mu L_{vol.elem}} \dots\dots\dots (3.1.14)$$

que serve para obter um valor simples, unidimensional do valor de k:

$$k = \frac{r^2 \phi}{8\tau} \dots\dots\dots (3.1.15)$$

onde
$$\tau = \left(\frac{L_{cap}}{L_{vol.elem}}\right)^2 \dots\dots\dots (3.1.16)$$

igual que a Equação 3.1.10, somente que aqui parece que os termos não têm correspondência. Isso deve-se ao modo de considerar os atores envolvidos na relação: na primeira Equação 3.1.10, a relação é entre o comprimento real do caminho que faz o fluxo dentro do meio poroso, e o comprimento de uma linha reta, tendida entre o princípio e fim do bloco ou seção do meio poroso em consideração. Na Equação 3.1.16, a relação de comprimentos é entre o comprimento do capilar e o comprimento de um volume elementar de referencia, muito menor. Em ambos casos o valor de τ é maior que um, usualmente na faixa de 2 até 5, para meios porosos comuns, seguindo o critério de Carman. A melhor aproximação parece ser uma relação de 25/12 (Lake, 1989).

Outros autores expressam a relação de modo inverso, ou seja, $\tau < 1$, em cujo caso deve-se escrever o τ no numerador da Equação 3.1.15.

Como o valor do raio do volume elementar mencionado previamente é difícil de visualizar pode-se utilizar o conceito de raio hidráulico R_h , definido como a relação entre a área transversal aberta ao fluxo dividida pelo perímetro molhado, ou melhor ainda como:

$$R_h = \frac{\text{Volume aberto ao fluxo}}{\text{Area da superfície molhada}} = \frac{\pi r^2 L}{2\pi r L} = \frac{r}{2} = \frac{\phi}{a_v(1-\phi)} \quad \dots\dots\dots (3.1.17)$$

onde a última expressão da direita indica o raio hidráulico em função da porosidade, com a_v = superfície interna específica do meio (área superficial com respeito do volume).

Para um empacotamento uniforme de esferas, a_v pode ser escrita:

$$a_v = 6 / D_p, \quad \dots\dots\dots (3.1.18)$$

sendo D_p o diâmetro da partícula ou da esfera. Combinando as Equações 3.1.15, 3.1.17 e 3.1.18, pode expressar-se a permeabilidade em função do tamanho de poros, ou tamanho de partículas, D_p , e do tipo de empacotamento dado pela porosidade. Utilizando o melhor valor de τ (25/12) a expressão final é a seguinte:

$$k = \frac{1}{72\tau} \frac{\phi^3 D_p^2}{(1-\phi)^2} = \frac{1}{150} \frac{\phi^3 D_p^2}{(1-\phi)^2} \quad \dots\dots\dots (3.1.19)$$

Fator de formação.

Os valores de tortuosidade são difíceis de medir, razão pela qual se utilizam outras propriedades do meio poroso as quais servem para relacionar estas quantidades. Uma dessas propriedades, a resistividade elétrica de uma rocha, depende da geometria dos poros, e dos fluidos

neles contidos. Assim, o **fator de formação** é a relação entre a resistividade R_o da rocha saturada com água, de resistividade R_w , e a resistividade da água, R_w .

O fator de formação é um dos conceitos más importantes, e pode ser expresso como segue:

$$F = \frac{R_o}{R_w} = \left(\frac{L_a}{L} \right)^2 \frac{1}{\phi} = \frac{\tau}{\phi} \dots\dots\dots (3.1.20)$$

Esta propriedade permite correlacionar camadas estratigráficas, e delimitar os contatos gás-petróleo e petróleo-água, quando se efetuam os registros elétricos, ou perfis de poços. Como se verá mais adiante, esta propriedade guarda uma estreita relação com os coeficientes de dispersão.

Entre as muitas aproximações experimentais e empíricas feitas por diferentes autores, aquela chamada **relação de Humble** parece ser uma das mais utilizadas para conhecer o valor do fator de formação quando não se tem medições da resistividade das rochas de interesse. Esta relação é:

$$F = 0,62 \phi^{-2,15} \dots\dots\dots (3.1.21)$$

Desse modo, conhecendo a porosidade, se pode calcular o fator de formação e assim obter a tortuosidade.

2) Tipos de fluxo

Este parágrafo trata do desenvolvimento das equações básicas para sistemas de fluxos monofásicos através de formações porosas produtoras. Para chegar às equações de fluxo monofásico três leis físicas da hidrodinâmica devem ser consideradas: 1) lei de conservação da matéria; 2) equação de estado termodinâmico do fluido sob estudo e da sua condição de fluxo, e 3) lei das forças às quais os elementos individuais do fluido estão submetidas (balanço de energia). A combinação destas três leis define a estrutura do sistema de fluxo do fluido.

Equação de continuidade.

A lei da conservação de matéria estabelece que: “o fluxo líquido de massa por unidade de tempo, através de qualquer volume elementar infinitesimal, é igual ao volume livre do elemento multiplicado pela taxa de mudança da densidade do fluido, dentro do volume infinitesimal”. Esta equação, para meios porosos, pode se expressar como:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z) = -\phi \frac{\partial \rho}{\partial t} \dots\dots\dots (3.2.1)$$

onde $v_x, v_y,$ e v_z = componentes da velocidade do fluido num sistema de coordenadas

Cartesianas (x, y, z)

ρ = densidade do fluido

ϕ = porosidade do meio constante

t = tempo

v = vector de velocidade do fluido

A Equação 3.2.1 pode resumir-se ainda mais:

$$\nabla \cdot (\rho v) = -\phi \frac{\partial \rho}{\partial t} \dots\dots\dots (3.2.2)$$

e assim expressada, é chamada equação de continuidade em coordenadas retangulares.

Até este momento somente se considera um fluido qualquer. Para desenvolver ainda mais esta equação deve especificar-se a natureza do fluido envolvido e o caracter termodinâmico do fluxo. Além disso, a natureza do fluxo e as forças atuantes sobre o fluido devem ser especificadas antes de completar o sistema fluxo-fluido.

Para um líquido incompressível, a equação do estado é:

$$\rho = \rho(t) = \text{constante} \dots\dots\dots (3.2.3)$$

As forças atuando sobre o fluido são de três tipos: 1) os gradientes de pressão dos componentes $\delta p/\delta x$, $\delta p/\delta y$, $\delta p/\delta z$; 2) as forças externas ao fluido, como a gravidade nas componentes F_x , F_y , F_z , que atuam sobre cada elemento de volume do fluido, e 3) as forças que se opõem ao movimento do fluido, devido à resistência interna ou fricção experimentada pelo fluido. As equações que seguem chamam-se **equações hidrodinâmicas de movimento**, ou equações de Navier Stokes:

$$\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = \mu \nabla^2 v_x + \frac{1}{3} \mu \frac{\partial \theta}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} + F_x$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = \mu \nabla^2 v_y + \frac{1}{3} \mu \frac{\partial \theta}{\partial y} - \frac{\partial p}{\partial y} + F_y$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = \mu \nabla^2 v_z + \frac{1}{3} \mu \frac{\partial \theta}{\partial z} - \frac{\partial p}{\partial z} + F_z \quad \dots\dots\dots (3.2.4)$$

onde
$$\theta = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}$$

μ = viscosidade do fluido

F_x, F_y, F_z = forças externas

As três equações de fluxo precedentes são suficientes, em princípio, para predizer os detalhes de movimento de um fluido viscoso dentro de um recipiente, qualquer seja a sua forma. O fluxo de um fluido viscoso dentro de um **meio poroso** é um caso especial, onde as equações de Navier Stokes não são aplicáveis. Ao invés disso, aplica-se a lei de Darcy, que é o equivalente empírico das equações antes mencionadas. A lei de Darcy estabelece que a velocidade de um fluido fluindo através de um meio poroso é diretamente proporcional ao gradiente de pressão que atua sobre o fluido, e pode ser escrita como:

$$v_x = \frac{-k_x}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \quad v_y = \frac{-k_y}{\mu} \frac{\partial p}{\partial y} \quad v_z = \frac{-k_z}{\mu} \frac{\partial p}{\partial z} \quad \dots\dots\dots (3.2.5)$$

onde μ é a viscosidade do fluido e k_x , k_y , e k_z são as permeabilidades nas três direções dos três componentes da velocidade. Os efeitos gravitacionais consideram-se desprezíveis.

Equação para fluxo incompressível.

Supondo que não haja forças externas, a equação de fluxo para um fluido viscoso incompressível, acha-se substituindo a Equação 3.2.5 dentro da Equação 3.2.2, e aplicando a Equação 3.2.3. Como o fluido é incompressível, não há mudança de densidade com o tempo, portanto o lado direito da Equação 3.2.2 é zero. A nova equação fica como segue:

$$\rho \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-k_x}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{-k_y}{\mu} \frac{\partial p}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{-k_z}{\mu} \frac{\partial p}{\partial z} \right) \right] = 0 \quad \dots\dots\dots (3.2.6)$$

Fazendo $k_x = k_y = k_z$, e dividindo todo por o termo $-\rho k_x/\mu$, obtém-se a conhecida expressão representativa para **fluxo de fluido incompressível** através de um meio poroso, a qual é chamada equação de Laplace:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = 0 \quad \dots\dots\dots (3.2.7)$$

Equação para fluxo compressível.

A equação que caracteriza o fluxo de fluidos compressíveis viscosos através dos meios porosos, pode desenvolver-se substituindo a equação de Darcy expressada em termos de densidade, dentro da equação de continuidade. A relação entre densidade e pressão, para fluidos homogêneos, líquidos pouco compressíveis, e todo tipo de fluxo viscoso, está dada por:

$$\rho = \rho_0 e^{c(p-p_0)} \quad \dots\dots\dots (3.2.8)$$

- onde ρ = densidade à pressão p
- ρ_0 = densidade à pressão p_0
- c = compressibilidade do fluido, admitida constante

Em termos de logaritmos, a equação pode se expressar como:

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + cp - cp_0 \quad \dots\dots\dots (3.2.9)$$

Esta expressão pode ser diferenciada com respeito de x, y, e z, ficando como segue:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x} = c \frac{\partial p}{\partial x} \quad \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial y} = c \frac{\partial p}{\partial y} \quad \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} = c \frac{\partial p}{\partial z} \quad \dots\dots\dots (3.2.10)$$

As Equações 3.2.10, também podem ser expressas assim:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{1}{\rho c} \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{1}{\rho c} \frac{\partial \rho}{\partial y} \quad \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{\rho c} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad \dots\dots\dots (3.2.11)$$

Estes valores, que representam os gradientes de densidade, podem ser substituídos nos valores de gradientes de pressão das Equações 3.2.5 para obter:

$$v_x = \frac{-k_x}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{-k}{\mu c \rho} \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad v_y = \frac{-k_y}{\mu} \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{-k}{\mu c \rho} \frac{\partial \rho}{\partial y} \quad v_z = \frac{-k_z}{\mu} \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{-k}{\mu c \rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad \dots\dots (3.2.12)$$

Após substituir todas estas relações na equação de continuidade, com a suposição que a permeabilidade é a mesma em todas direções, e mediante maiores simplificações, chega-se à seguinte expressão:

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = \frac{\phi \mu c}{k} \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (3.2.13)$$

a que é denominada equação de difusividade em coordenadas Cartesianas.

Finalmente, a equação que caracteriza o fluxo de fluidos compressíveis através dos meios porosos pode obter-se combinando a lei dos gases, a lei de Darcy e a equação de continuidade. Segundo a lei dos gases, a densidade pode ser expressa como:

$$\rho = Mp / ZRT \quad \dots\dots\dots (3.2.14)$$

onde M = peso molecular do gás

p = pressão

Z = fator de compressibilidade do gás

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

Diferenciando a Equação 3.2.14 com respeito ao tempo fica:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{M}{zRT} \frac{\partial p}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (3.2.15)$$

Então, combinando a lei de Darcy expressada em termos de pressão, segundo a Equação 3.2.5, com as Equações 3.2.15 e 3.2.2, supondo que k é a mesma em todas direções, se obtém:

$$\frac{k}{u} \frac{M}{zRT} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(p \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(p \frac{\partial p}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(p \frac{\partial p}{\partial z} \right) \right] = \frac{\phi M}{zRT} \frac{\partial p}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (3.2.16)$$

e, como $2p\partial p / \partial x = \partial p^2 / \partial x$ $2p\partial p / \partial y = \partial p^2 / \partial y$ $2p\partial p / \partial z = \partial p^2 / \partial z$ $\dots\dots\dots (3.2.17)$

pode escrever-se também:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial p^2}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial p^2}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial p^2}{\partial z} \right) = \frac{2\phi \mu}{k} \frac{\partial p}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (3.2.18)$$

ou, de outro modo:

$$\left(\frac{\partial^2 p^2}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 p^2}{\partial y^2} \right) + x \left(\frac{\partial^2 p^2}{\partial z^2} \right) = \frac{2\phi \mu}{k} \frac{\partial p}{\partial t}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p^2}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 p^2}{\partial y^2} \right) + x \left(\frac{\partial^2 p^2}{\partial z^2} \right) = \frac{\phi \mu}{kp} \frac{\partial p^2}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (3.2.19)$$

As Equações 3.2.19 são utilizadas para fluxo de gás em estado não estacionário.

3) Formulação matemática da difusão:

Como existem muitos trabalhos de diferentes autores sobre o tratamento matemático do fenómeno físico da difusão, é difícil conciliar as diferentes aproximações ao tema feitas por cada um deles, especialmente se levar em conta as diferentes teorias desenvolvidas ao redor da modelagem dos meios físicos onde tais interações tem lugar. Os parágrafos que seguem estão parcialmente baseados na excelente apresentação da difusão feita pelos autores Kärger e Ruthven, 1992.

Em meados do século passado, Adolf Fick percebeu que as observações dos experimentos realizados por Thomas Graham a respeito da interdifusão de dois gases, poderiam ser melhor explicadas se encontrar que a difusão obedecia às mesmas leis que permitiram a Fourier escrever a lei de condução de calor.

Baseado nesta idéia ele formulou o que chamamos primeira e Segunda lei de Fick, as quais constituem o ponto de partida para qualquer estudo sobre a difusão:

Primeira lei de Fick:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad \text{ou} \quad J = -D \text{ grad } c \quad \dots\dots\dots (3.3.1)$$

onde J = fluxo difusivo,

D = difusividade ,

$\frac{\partial c}{\partial z}$ = gradiente da concentração.

Para um duto de lados paralelos com difusividade constante, escreve-se a seguinte relação:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \text{ div } (\text{grad } c) \quad \dots\dots\dots (3.3.2)$$

denominada Segunda lei de Fick.

Se a difusividade depende da concentração, escreve-se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial z} \right] \quad \text{ou} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}[D(c)\text{grad } c] \quad \dots\dots\dots (3.3.3)$$

Para um sistema binário isotérmico, o fluxo difusivo pode ser escrito em termos do gradiente da fração molar, ou, para gases, em termos da pressão parcial:

$$J = -D_m \frac{\partial c}{\partial z} = -cD_m \frac{\partial y_A}{\partial z} = -\frac{D_m}{RT} \frac{\partial p_A}{\partial z} \quad \dots\dots\dots (3.3.4)$$

Os mesmos mecanismos micro dinâmicos que produzem a transferência de massa, ou difusão de transporte (resultado do gradiente de concentração), produzem também outro fenómeno chamado movimento molecular Browniano, ou autodifusão, que deve o seu nome ao botânico Robert Brown, que observando ao microscópio uma suspensão de grãos de pólen, notou que as partículas individuais moviam-se em forma rápida e aparentemente randômica, o qual hoje sabemos que é a interação entre as pequenas partículas e as moléculas do fluido circundante.

Suponha-se que se têm umas partículas difusivas localizadas num dado elemento do espaço. Com o fim de aplicar-lhes as leis de Fick, elas devem estar distintamente diferenciadas de outras partículas, ou seja, devemos considerá-las como marcadas. A distribuição da concentração dessas partículas marcadas poderá ser descrita pela Equação 3.3.2 (ou seja, a sua mobilidade ou difusividade), e a concentração total de partículas ficará constante por toda a região sendo considerada.

Uma solução geral da Equação 3.3.2 pode ser, por exemplo:

$$c = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-z^2/4Dt} \quad \dots\dots\dots (3.3.5)$$

onde A é uma constante arbitrária.

A quantidade total de substância difusiva M, para um duto de lados paralelos de seção transversal unitária, e comprimento infinito no sentido do eixo z, é:

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} cdz \quad \dots\dots\dots (3.3.6)$$

Fazendo $z^2/4Dt = \zeta^2$, e substituindo na Equação 3.3.6, teria-se:

$$M = 2A\sqrt{D} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta = 2A\sqrt{\pi D} \quad \dots\dots\dots (3.3.7)$$

Se partir com esta quantidade de soluto ao começo do plano, em $z = 0$, a distribuição de soluto para tempos posteriores estará dada por:

$$\frac{c}{M} = \frac{e^{-z^2/4Dt}}{\sqrt{4\pi Dt}} \quad \dots\dots\dots (3.3.8)$$

Tomando uma fonte pontual num espaço tridimensional, ficaria:

$$\frac{c}{M} = \frac{e^{-r^2/4Dt}}{(4\pi Dt)^{3/2}} \quad \dots\dots\dots (3.3.9)$$

Estas duas equações dão a probabilidade de encontrar, na posição r , a partícula ou molécula que estava localizada na origem, ao tempo zero. Por integração das Equações 3.3.8 e 3.3.9, obtém-se:

$$\langle z^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 \frac{e^{-z^2/4Dt}}{\sqrt{4\pi Dt}} dz = 2Dt \quad \dots\dots\dots (3.3.10)$$

$$\langle r^2(t) \rangle = \int r^2 \frac{e^{-r^2/4Dt}}{(4\pi Dt)^{3/2}} dz = 6Dt$$

Estas equações, conhecidas como relações de Einstein, correlacionam diretamente a difusividade (de acordo com a primeira lei de Fick) com a dependência do tempo, do deslocamento quadrado médio, que é a quantidade do movimento Browniano mais fácil de ser observada.

As Equações 3.3.8 e 3.3.9 fornecem a probabilidade de achar na posição r , a partícula que estava na origem num tempo zero. Esta é uma função que corresponde a uma distribuição Gaussiana, e a quantidade r é chamada Propagador.

As Equações 3.3.10 servem para explicar as diferenças existentes entre transferência de massa (difusão) e movimento Browniano (ou autodifusão). A difusividade está representada pelo gradiente de concentração de um dado conjunto de moléculas, e tem como resultado a transferência de massa, entretanto a autodifusividade pode prezar-se seguindo as trajetórias de um grande número de partículas difusivas individuais, e determinando seu deslocamento quadrado médio. Pode-se então definir a autodifusão baseada na Equação 3.3.1 ou na 3.3.10, como:

$$J^* = -D \left(\frac{\partial c^*}{\partial z} \right)_{c=\text{constante}} \dots\dots\dots (3.3.11)$$

onde J^* = fluxo difusivo

dc^*/dz = gradiente de concentração para autodifusão

ou também

$$\langle r^2(t) \rangle = 6 D t \dots\dots\dots (3.3.12)$$

Os coeficientes de autodifusão não são necessariamente os mesmos que aqueles da difusão, ainda que ambos processos tenham lugar pelo mesmo mecanismo.

Interdifusão:

A Equação 3.3.1 não está realmente completa porque está descrevendo o fluxo difusivo relativo à concentração de um dos fluidos. Para dois componentes A e B, a interdifusão pode-se escrever assim:

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad \text{e} \quad J_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial z} \dots\dots\dots (3.3.13)$$

Se os volumes parciais de A e B são diferentes ($V_A \neq V_B$), o fluxo volumétrico total será:

$$J = V_A D_A \frac{\partial c_A}{\partial z} + V_B D_B \frac{\partial c_B}{\partial z} \quad \dots\dots\dots (3.3.14)$$

O plano onde não há uma transferência líquida de volume está dado por $J = 0$. Se não houver mudança de volume na mistura, então:

$$V_A c_A + V_B c_B = \text{constante} \quad \dots\dots\dots (3.3.15)$$

$$V_A \frac{\partial c_A}{\partial z} + V_B \frac{\partial c_B}{\partial z} = 0 \quad \dots\dots\dots (3.3.16)$$

o qual implica que $D_A = D_B \quad \dots\dots\dots (3.3.17)$

Neste caso o processo de interdifusão está descrito por meio de uma difusividade, sempre que os fluxos e, por conseguinte a difusividade, estejam definidos com relação a um plano sem fluxo volumétrico líquido. A difusão num meio sólido pode ser considerada como uma difusão binária onde a difusividade de um dos componentes (o sólido) é zero. O marco de referência, neste caso, seria as coordenadas fixas do sólido, e o coeficiente de interdifusão é simplesmente a difusividade da espécie móbil.

Partindo desta simplificação, feita para um sistema isotrópico, onde a difusividade em qualquer direção é a mesma, pode-se fazer a extensão para duas ou três dimensões. Para qualquer um meio poroso, a aleatoriedade da estrutura porosa permite assemelhá-la com uma estrutura isotrópica. No caso de difusão intracristalina, a simetria do cristal é quem comanda a geometria porosa, por isso é esperado um comportamento anisotrópico, exceto para os cristais cúbicos, que produzem isotropia geométrica.

Para um sistema não isotrópico, a Equação 3.3.1 deve escrever-se:

$$\begin{aligned}
-J_x &= D_{xx} \frac{\partial c}{\partial x} + D_{xy} \frac{\partial c}{\partial y} + D_{xz} \frac{\partial c}{\partial z} \\
-J_y &= D_{yx} \frac{\partial c}{\partial x} + D_{yy} \frac{\partial c}{\partial y} + D_{yz} \frac{\partial c}{\partial z} \quad \dots\dots\dots (3.3.18) \\
-J_z &= D_{zx} \frac{\partial c}{\partial x} + D_{zy} \frac{\partial c}{\partial y} + D_{zz} \frac{\partial c}{\partial z}
\end{aligned}$$

onde os coeficientes D_{ij} ($i,j = x,y,z$) denotam a contribuição para o fluxo na direção i desde um gradiente de concentração na direção j

Este conjunto $\begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{bmatrix}$ é denominado tensor de difusão

e se a difusividade é constante, a Equação 3.3.2 para um sistema anisotrópico pode escrever-se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{xx} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_{yy} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_{zz} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + (D_{yz} + D_{zy}) \frac{\partial^2 c}{\partial y \partial z} + (D_{zx} + D_{xz}) \frac{\partial^2 c}{\partial z \partial x} + (D_{xy} + D_{yx}) \frac{\partial^2 c}{\partial x \partial y} = 0$$

..... (3.3.19)

Para um conjunto de coordenadas retangulares ξ, η, ζ , sempre é possível encontrar uma transformação que reduza a Equação 3.3.19 à forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + D_2 \frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2} + D_3 \frac{\partial^2 c}{\partial \zeta^2} \quad \dots\dots\dots (3.3.20)$$

Mediante adequadas substituições das coordenadas pode-se transformar um problema de difusão em meio não isotrópico num problema de difusão em meio isotrópico, que é mais fácil de resolver, por exemplo:

$$\xi_1 = \xi \sqrt{D/D_1} ; \quad \eta_1 = \eta \sqrt{D/D_2} ; \quad \zeta_1 = \zeta \sqrt{D/D_3}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial \eta_1^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial \zeta_1^2} \right) \dots\dots\dots (3.3.21)$$

onde D pode ser um valor escolhido arbitrariamente.

4) Difusão em gases.

Partindo da teoria cinética elementar, a difusão molecular numa fase gasosa é melhor estudada sob condições de temperatura e pressão constantes, já que desse modo a densidade molecular é uniforme.

Modelo do Caminho Livre Médio.

A derivação mais simples que permita obter a autodifusividade para um gás ideal, utiliza a expressão para o caminho livre médio (λ) entre colisões moleculares junto com uma aproximação muito simples para a velocidade molecular média. Se observar um sistema de moléculas identicamente marcadas, e não marcadas, e considerando só a difusão na direção z , as moléculas marcadas que chegam ao plano z , em média, haverão chegado desde o plano $z - \lambda$, onde a concentração de moléculas marcadas é $c - \lambda \delta c / \delta z$, ou, desde o plano $z + \lambda$, a direção oposta, onde a concentração de moléculas marcadas é $c + \lambda \delta c / \delta z$. Como primeira aproximação pode-se considerar que, a qualquer tempo, um sexto das moléculas estão movimentando-se em cada uma das seis direções principais. O fluxo das moléculas marcadas na direção crescente de z está dado por:

$$J = \frac{\bar{v}}{6} \left\{ \left(c - \frac{\partial c}{\partial z} \lambda \right) - \left(c + \frac{\partial c}{\partial z} \lambda \right) \right\} = -\frac{\bar{v} \lambda}{3} \frac{\partial c}{\partial z} \dots\dots\dots (3.4.1)$$

onde \bar{v} é a velocidade molecular média. Comparando com a primeira equação de Fick 3.3.1, se obtém o coeficiente de autodifusividade D:

$$D = \frac{1}{3} \tilde{v} \lambda \quad \dots\dots\dots (3.4.2)$$

As expressões que surgem da teoria cinética para a velocidade molecular média e o recorrido livre médio são:

$$\tilde{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad \text{e} \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 c} \quad \dots\dots\dots (3.4.3)$$

as quais, introduzidas na Equação 3.4.2, dão para a difusividade:

$$D = \frac{2}{3\pi} \frac{1}{\sigma^2 c} \left(\frac{kT}{m\pi} \right)^{1/2} = \frac{2}{3\pi\sigma^2} \left(\frac{kT}{p} \right) \left(\frac{kT}{m\pi} \right)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (3.4.4)$$

onde σ = diâmetro molecular

m = massa molecular.

k = constante de Boltzmann

T = temperatura

Este modelo é bom para estimar a autodifusividade, porém não deve ser usado para calcular a difusão numa mistura binária de gases, porque implica uma conclusão errada, que o coeficiente de difusão mutua varia com a composição, quando na realidade o coeficiente de difusão binária é independente da proporção dos dois componentes na mistura de referencia.

Modelo de Stefan-Maxwell.

Estes dois autores independentemente, em 1872 e 1867 respectivamente, elaboraram uma teoria da difusão em termos de transferência de *momentum*. Isto será melhor entendido mediante um tratamento simplificado.

Se tiver uma mistura isotérmica e isobárica de gases A e B, a existência de um gradiente de concentração implica um gradiente da pressão parcial e, portanto uma força neta sobre um elemento do gás A. Dado que o gás como um todo não está movimentando-se, não existem

tensões de corte viscosas, e o gradiente da pressão parcial tem que ser equilibrado pela transferência de momento (M_{AB} por unidade de volume) desde o gás A até o gás B:

$$\frac{dp_A}{dz} = kT \frac{dc_A}{dz} = -M_{AB} \dots\dots\dots (3.4.5)$$

A transferência de momento tem lugar somente pelas colisões entre as moléculas de ambas espécies. A frequência de tais colisões (por unidade de volume), está dada por:

$$\frac{1}{\tau} = c_A c_B \pi \sigma_{AB}^2 \bar{v}_r \dots\dots\dots (3.4.6)$$

onde τ é intervalo de tempo entre os saltos das moléculas, σ_{AB} é o diâmetro médio da molécula [$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B)$] e \bar{v}_r é a velocidade molecular relativa, a qual está relacionada com a média das velocidades moleculares de acordo com a seguinte expressão:

$$\bar{v}_r = \left(\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2 \right)^{1/2} = \left[\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \dots\dots\dots (3.4.7)$$

Se escrever as velocidades médias líquidas dos dois componentes na direção z como u_A , e u_B , e considerando que não há fluxo líquido :

$$u_A c_A + u_B c_B = 0 \dots\dots\dots (3.4.8)$$

A velocidade líquida média (na direção z), do centro de massa de duas moléculas que colidem, está dada por:

$$\bar{u} = (u_A m_A + u_B m_B) / (m_A + m_B) \dots\dots\dots (3.4.9)$$

Pode demonstrar-se que a velocidade média de uma molécula após uma colisão é igual a \bar{u} . Por conseguinte a perda média de momento do componente A numa colisão é dada por:

$$m_A(u_A - \bar{u}) = m^*(u_A - u_B) \dots\dots\dots (3.4.10)$$

onde

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

A taxa de transferência de momento fica então:

$$M_{AB} = m^*(u_A - u_B)c_A c_B \pi \sigma_{AB}^2 \bar{v}_r \dots\dots\dots (3.4.11)$$

Os fluxos dos dois componentes (J_A e J_B) para uma contradifusão equimolar estão dados por:

$$J_A = u_A c_A = -u_B c_B = -J_B \dots\dots\dots (3.4.12)$$

Combinando as Equações 3.4.11, 3.4.12 e 3.4.5, temos a seguinte expressão:

$$-\frac{dc_A}{dz} = J_A \left[\frac{c}{kT} \pi \sigma_{AB}^2 \bar{v}_r m^* \right] \dots\dots\dots (3.4.13)$$

onde $c = c_A + c_B$. Já poderia escrever-se a primeira lei de Fick em termos da difusividade:

$$D_{AB} = \frac{kT}{\pi \sigma_{AB}^2 c \bar{v}_r m^*} = \frac{1}{2\sqrt{2} \sigma_{AB}^2} \left(\frac{kT}{p} \right) \left(\frac{kT}{\pi m^*} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (3.4.14)$$

ou também:

$$D_{AB} = \frac{3}{8\sqrt{2} \sigma_{AB}^2} \left(\frac{kT}{p} \right) \left(\frac{kT}{\pi m^*} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (3.4.15)$$

a qual é idêntica à expressão de Chapman-Enskog, para o modelo de esferas duras (Reid *et al*, 1977).

Finalmente, com as seguintes substituições: $y_A = c_A/c$ e $y_B = c_B/c$, e combinando as Equações 3.4.5, 3.4.11, 3.4.12 e 3.4.14, tem-se a forma geral da equação de Stefan-Maxwell para sistemas binários:

$$-\frac{dp_A}{dz} = \frac{py_A y_B (u_A - u_B)}{D'_{AB}} \dots\dots\dots (3.4.16)$$

onde o termo D'_{AB} representa as difusividades de Stefan-Maxwell para constituintes binários.

Modelo de caminho aleatório.

A difusão numa fase gasosa pode ser considerada como uma caminhada aleatória onde o tamanho dos passos está dado por o caminho livre médio, com intervalo de tempo entre passos (τ) dado pela teoria cinética:

$$D = \frac{1}{6} \frac{\lambda^2}{\tau}, \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 c}, \quad \frac{1}{\tau} = 4\sigma^2 c \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (3.4.17)$$

Combinando estas expressões tem-se:

$$D = \frac{1}{3\pi} \frac{1}{\sigma^2} \left(\frac{kT}{p} \right) \left(\frac{kT}{m\pi} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (3.4.18)$$

a qual é correta, mas fornece um valor mais baixo que aquele da Equação 3.4.4, devido ao fato de que o modelo de caminhada aleatória não contempla a inércia da velocidade molecular após uma colisão, o que conduz a um tamanho efetivo de passo maior que aquele considerado no modelo de caminho livre médio, pelo qual a difusividade é maior que o valor predito pelo modelo de caminhada aleatória simples.

Difusão numa mistura multicomponente de gases:

A difusividade numa mistura gasosa binária é independente da composição, o qual não é certo para uma mistura multicomponente. Usando as fórmulas de Stefan-Maxwell junto com considerações de transferência de momentum, se examinará a Equação 3.4.16: o lado direito representa a taxa à qual o momento é transferido desde as espécies A até as espécies B, mediante colisões moleculares. Para um sistema multicomponente se necessitam termos similares para ter em conta a transferência de momentum desde uma espécie até todas as outras espécies.

$$\frac{-dp_i}{dz} = \sum_{j \neq i} \frac{py_i y_j (u_i - u_j)}{D'_{ij}} \dots\dots\dots (3.4.19)$$

No denominador do termo da direita aparecem os D'_{ij} , que são as difusividades de Stefan Maxwell para constituintes binários, e representam os termos de transferência de momentos, de idêntico modo que o faz o coeficiente de difusividade binária da Equação 3.4.15. Como o fluxo molar das espécies i está dado por:

$$N_i = cy_i u_i \dots\dots\dots (3.4.20)$$

então a Equação 3.4.19 pode escrever-se de outro modo como:

$$\frac{-cdy_i}{dz} = \sum_{j \neq i} \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D'_{ij}} = \frac{(1 - y_i)N_i - y_i(N - N_i)}{D_i} \dots\dots\dots (3.4.21)$$

onde $N = N_i + N_j$, é o fluxo molar líquido.

5) Dispersão em meios porosos.

Até o momento tem-se falado sobre a difusão entre distintos fluidos, mas agora deve se incorporar o meio no qual estas interações difusivas têm lugar. Além disso, se ambos fluidos estão fluindo, as velocidades também devem ser incorporadas ao estudo. No caso de meios porosos, especialmente aqueles encontrados na natureza, a complexidade é de tal grau que, a

menos que se faça algum tipo de simplificação, não é possível escrever adequadamente as equações que descrevem o fluxo através deles.

Como dito previamente, se os fluidos em estudo estão movimentando-se, além da mistura produzida por difusão existe uma mistura adicional, ou mistura convectiva, que é ocasionada pelo campo de velocidades não uniforme devido às condições de fluxo dos fluidos, às interações físicas e químicas com a superfície sólida do meio, e às diferentes formas que apresentam os meios porosos. Este fenômeno chama-se dispersão hidrodinâmica, e acontece toda vez que os fluidos em contato são miscíveis.

Equação de difusão-convecção.

O caso de interesse para o presente estudo é o fluxo isotérmico de fluidos numa única fase, ou seja, não importa qual é a composição dos fluidos envolvidos, eles se apresentam numa fase simples, à qual pode ser aplicada a equação de difusão-convecção, que escrita de um modo geral indica a conservação do componente deslocante com a concentração da massa C:

$$\phi \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} - \phi K_l \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad \dots\dots\dots (3.5.1)$$

Esta equação descreve os processos de dispersão em meios isotrópicos, homogêneos, onde as suposições definem também os fluidos e as rochas como sendo incompressíveis. Em outras palavras, o meio poroso é uniforme e o deslocamento é linear e estável. Qualquer estudo sobre processos de dispersão começa com esta aproximação, para logo pesquisar as condições sob as quais a dispersão não pode ser representada por uma equação tão idealizada.

Tomando como referência o trabalho de Corrêa *et al* (1990), usaram-se as equações do modelo de convecção – dispersão (com as mudanças apropriadas), para descrever a conservação do componente deslocante por meio da concentração da massa C:

$$d \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (3.5.2)$$

onde d = coeficiente de dispersão longitudinal, L^2/t .

C = concentração in situ, vol/vol

x = distância longitudinal, L

v = velocidade, L/t

t = tempo, t

Esta equação é para fluxo incompressível. Se a queda de pressão através do testemunho do experimento é suficientemente pequena, esta equação pode ser utilizada para descrever o fluxo de fluidos compressíveis, por exemplo, o gás natural.

Esta expressão pode ser adimensionalizada, ficando como segue:

$$\frac{\partial^2 C_D}{\partial x_D^2} - \frac{\partial C_D}{\partial x_D} = \frac{\partial C_D}{\partial t_D} \quad \dots\dots\dots (3.5.3)$$

onde

$$x_D = (v/d)x$$

$$t_D = (v^2/d)t$$

sendo d = coeficiente de dispersão longitudinal, L^2/t

A concentração é: $C_D(x_D, t_D) = [C(x, t) - C_i] / (C_l - C_i) \quad \dots\dots\dots (3.5.4)$

Condições de borda $C_D(x_D, 0) = 0$

$$C_D(\infty, t_D) = 0$$

$$C_D(0, t_D) = 1 + (\partial C_D / \partial x_D)_{x_D=0} \quad \dots\dots\dots (3.5.5)$$

A concentração fluente C_{FD} é: $C_{FD}(x_D, t_D) = C_D(x_D, t_D) - \frac{\partial C_D(x_D, t_D)}{\partial x_D} \quad \dots\dots\dots (3.5.6)$

a qual, expressada no espaço de Laplace é:

$$\overline{C}_{FD}(x_D, s) = \frac{e^{[1 - \sqrt{1 + 4sg(s)}](x_D/2)}}{s} \quad \dots\dots\dots (3.5.7)$$

A solução analítica da inversão da equação, desde o espaço de Laplace, é a seguinte:

$$C_{pD}(x_D, t_D) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x_D - t_D}{2\sqrt{t_D}} \right) + e^{x_D} \operatorname{erfc} \left(\frac{x_D + t_D}{2\sqrt{t_D}} \right) \right] \dots\dots\dots (3.5.8)$$

Ainda é possível rescrever esta expressão em termos de outro grupo adimensional, onde se veja mais clara a dependência da solução do coeficiente de dispersão.

$$C_{pD}(\xi, \tau) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{\xi - \tau}{2\sqrt{\tau / N_{Pe}}} \right) + e^{N_{Pe}\xi} \operatorname{erfc} \left(\frac{\xi + \tau}{2\sqrt{\tau / N_{Pe}}} \right) \right] \dots\dots\dots (3.5.9)$$

onde $\xi = x/L$; $\tau = v.t/L$ $N_{Pe} = v.L/d$

sendo d = coeficiente de dispersão longitudinal, L^2/t .

N_{Pe} = Número de Péclet

Número de Péclet

O número de Péclet, como medida da relação entre difusão e convecção, define a concorrência entre estas duas forças (Sahimi, 1995), e pode ser expresso como:

$$N_{Pe} = t_{rd}/t_c \dots\dots\dots (3.5.10)$$

com $t_{rd} = L^2/D_m$ = escala de tempo da difusão

e $t_c = L/v_m$ = escala de tempo da convecção

onde D_m = coeficiente de difusão molecular do soluto no solvente

v_m = velocidade de fluxo média

Uso do método probabilístico.

Muito trabalho experimental sobre deslocamento miscível em meio poroso tem-se feito e interpretado baseado numa equação idêntica na forma à equação de difusão unidimensional não estacionária:

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = E \frac{\partial^2 C_m}{\partial x_1^2} \dots\dots\dots (3.5.11)$$

onde o coeficiente de difusão molecular tem sido substituído por um coeficiente de difusão longitudinal ou coeficiente de dispersão E, com x_1 sendo a coordenada espacial na direção do fluxo principal.

Este E geralmente é desconhecido, o que faz necessário realizar medidas experimentais para determinar o seu valor. A maioria dos experimentos consiste em medir a concentração do efluente como uma função do tempo. Os dados obtidos são colocados num papel com escalas aritmético-probabilísticas, e o coeficiente de dispersão se determina a partir do coeficiente angular da curva sobre o eixo probabilístico, com a seguinte relação:

$$E = \frac{1}{t} \left[\frac{L'}{3.625} \right]^2 \dots\dots\dots (3.5.12)$$

onde L' é o comprimento de mistura, ou distancia axial sobre a qual a concentração média do fluido deslocante muda de 10% até 90% do seu valor na entrada. Também poderia selecionar-se outra faixa (entre 20% e 80 %), em cujo caso o valor da constante no denominador da expressão acima deve mudar de acordo com os valores encontrados nas tabelas de probabilidades para esses limites de aplicação. Assim escrita, a Equação 3.5.12 prediz o valor do coeficiente de dispersão para qualquer tempo, num valor determinado de comprimento "x" do meio poroso. Feitas as mudanças apropriadas pode usar-se a mesma equação para medir a variação de composição ao longo do meio poroso, a um tempo fixado, método que será apresentado no Capítulo 6, e que foi utilizado neste trabalho.

Uma das maiores deficiências destes métodos é que os resultados experimentais raras vezes seguem a linha reta predita pela Equação 3.5.12, quando são grafados sobre papel aritmético de

probabilidades. Uma possibilidade poderia ser que esses erros correspondam aos erros de medidas experimentais e não a um desvio da equação aplicada, conjectura que deve ser cuidadosamente conferida antes de obter o resultado final.

Influência do Número de Péclet sobre o coeficiente de dispersão

Devido a que a dispersão é um fenômeno muito complexo, uma boa aproximação para entender o comportamento dos coeficientes é estudar a mudança do coeficiente angular durante um deslocamento. Muitos autores (Bear, 1972; Perkins & Johnston, 1963, Sahimi, 1995, etc.) têm apresentado curvas onde pode ver-se a relação entre as forças convectivas e as dispersivas, o qual divide ao espectro de representação do fenômeno em regiões bem definidas.

Seguindo a apresentação de Sahimi (1995), se examinará a Figura 3.5.1, cuja abcisa é o número de Péclet e a ordenada é a relação D_L/D_M , ou seja, a proporção entre o coeficiente de dispersão longitudinal e a difusividade molecular.

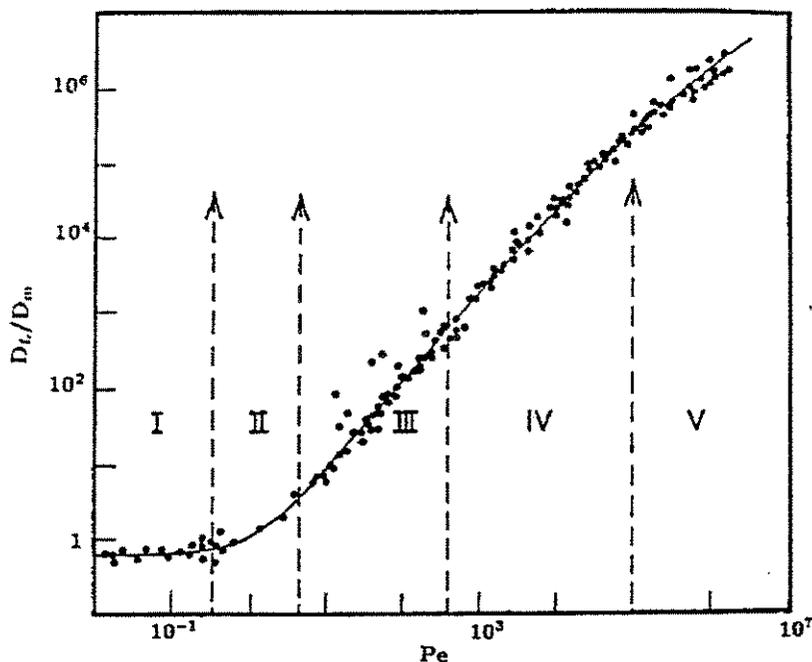


Figura 3.5.1.: Dependência do coeficiente de dispersão longitudinal, do Número de Péclet (Sahimi, 1995, página 224)

Este gráfico corresponde a dados experimentais obtidos em meios não consolidados, de areia empacotada, e representa, mais ou menos, o comportamento da maioria dos experimentos.

Pode-se perceber que existem cinco regiões bem caracterizadas que são:

I) O número de Péclet $< 0,3$. Aqui a convecção é tão lenta que a difusão controla o regime. A dispersão é isotrópica (Brigham *et al*, 1961), e portanto:

$$\frac{D_L}{D_m} = \frac{D_T}{D_m} = \frac{1}{F\phi} \dots\dots\dots (3.5.13)$$

onde D_L = Coeficiente de dispersão longitudinal

D_T = Coeficiente de dispersão transversal

D_m = Coeficiente de difusão molecular

F = Fator de formação

ϕ = porosidade do meio

Essa quantidade $1/(F\phi)$, que varia entre 0,15 e 0,7, depende do meio poroso, e ainda que há sido amplamente mencionada na literatura, não é comum ler uma explicação da relação dos termos na Equação 3.5.13. Porém Sahimi (1994) argumenta o seguinte: Partindo das equações de Einstein, que relacionam a condutividade elétrica σ_f de um fluido com a difusividade molecular D_m , tem-se:

$$\sigma_f = ne^2 D_m / (kT) \dots\dots\dots (3.5.14)$$

na qual n = densidade dos portadores de cargas

e = cargas

k = constante de Boltzmann

T = temperatura do sistema

Com as adequadas substituições a mesma equação pode usar-se para meios porosos:

$$\sigma = n\phi e^2 D / (kT) \dots\dots\dots (3.5.15)$$



onde σ = condutividade elétrica do meio
 $n\phi$ = densidade dos portadores de cargas no meio
 D = difusividade efetiva do meio

Como o fator de formação F é por definição $F = \sigma_f / \sigma$, dividindo a Equação 3.5.15 pela 3.5.14, obtém-se:

$$D / D_m = \sigma / (\phi \sigma_f) = 1 / (F\phi) \dots\dots\dots (3.5.16)$$

Esta expressão é equivalente à Equação 3.5.13, porque no limite, quando P_e tende a zero, tem-se que $D_L = D_T = D$

II) Nesta região $0,3 < P_e < 5$. Aqui o regime é de transição, no qual começa a aparecer a dispersão, mas ainda a difusão é muito forte.

III) Aqui o número de Péclet oscila entre 5 e 300. Denomina-se regime da lei de potência e, ainda que a convecção domina a dispersão, o efeito da difusão não pode desprezar-se, pelo qual deveria escrever-se as seguintes expressões:

$$\frac{D_L}{D_m} = \frac{1}{F\phi} + \alpha_L P_e^{\beta_L} \dots\dots\dots (3.5.17)$$

$$\frac{D_T}{D_m} = \frac{1}{F\phi} + \alpha_T P_e^{\beta_T}$$

Os valores médios destes coeficientes, que poderiam-se chamar de ajuste, β_L e β_T , obtidos de dados experimentais, são aproximadamente $\beta_L \cong 1,2$ e $\beta_T \cong 0,9$, mas na prática eles são tomados como de valor unitário. Os coeficientes α_L e α_T são as dispersividades, longitudinal e transversal respectivamente, dependem da heterogeneidade do espaço poroso e os valores típicos são $\alpha_L \cong 0,5$ e $\alpha_T \cong 0,01 - 0,05$. Nesta zona a difusão transfere materiais desde as zonas mais lentas, perto das paredes sólidas, até as linhas de corrente, mais rápidas.

IV) O regime dominante aqui é para uma faixa de P_e entre 300 e 10^5 , e se denomina dispersão mecânica, ou convecção pura. O termo $1/(F\phi)$ pode ser ignorado devido a ser muito pequeno, e as expressões 3.5.17 tornam-se:

$$\frac{D_L}{D_m} \cong P_e \quad \text{e} \quad \frac{D_T}{D_m} \cong P_e \quad \dots\dots\dots (3.5.18)$$

V) Finalmente se chega ao regime de dispersão turbulenta, onde o número de Péclet $> 10^5$. Porém esta zona não é interessante para fluxo de fluidos em meios porosos.

Existe ainda uma região, que não está contemplada na Figura 3.5.1. Refere-se ao soluto que fica retido dentro das zonas de pontos mortos, sem saída, ou dentro dos grãos sólidos, desde onde pode escapar somente por meio da difusão molecular. Perto do umbral de percolação de alguns meios porosos existem muitos poros terminais, onde as equações a serem aplicadas vão ser:

$$\frac{D_L}{D_m} \cong P_e^2 \quad \text{e} \quad \frac{D_T}{D_m} \cong P_e^2 \quad \dots\dots\dots (3.5.19)$$

Para terminar este Capítulo deve-se esclarecer um conceito referido ao número de Péclet. Para meios porosos não consolidados o número de Péclet se define como $P_e = d_g v / D_m$, onde d_g é tomado como o diâmetro médio do grão, v é a velocidade e D_m é o coeficiente de difusão molecular, como se disse previamente. Outro pesquisador (Lake, 1989) apresenta uma equação para fluxo unidimensional onde o coeficiente de dispersão longitudinal está dado por:

$$\frac{K_L}{D_o} = C_1 + C_2 \left(\frac{|v| D_p}{D_o} \right)^\beta \quad \dots\dots\dots (3.5.20)$$

onde: K_L = coeficiente de dispersão longitudinal

D_o = coeficiente binário de difusão molecular

D_p = diâmetro médio das partículas

$C_1, C_2,$ e β , propriedades do meio permeável e do regime de fluxo.

Para fluxos muito lentos o segundo termo desta equação pode ser desprezado, mas para deslocamentos rápidos pode chegar a ser significativo. Para outros autores (Corrêa *et al*, 1990), o número de Péclet na fração fluente não é afetado pelo valor do diâmetro das partículas. Neste trabalho o coeficiente de dispersão, como se verá nos Capítulos 6 e 7, não foi calculado com o Número de Péclet ajustado com o diâmetro médio dos grãos de areia dos meios porosos.

Capítulo 4

Análise Experimental da Dispersão

Experimento.

Com o objetivo de poder verificar as teorias e afirmações mencionadas nos capítulos precedentes, e obter medidas dos coeficientes de dispersão de um determinado gás, dentro de um meio poroso com determinadas características, projetou-se um experimento a ser realizado nos laboratórios da Unicamp.

Da mesma forma que em ausência de gravidade é possível isolar o fenômeno de capilaridade e tensão superficial para um melhor estudo do comportamento dos fluidos e a interação com a rocha, pensou-se que ao fazer experimentos de deslocamento a pressões muito baixas, poderia-se ter uma melhor aproximação do fenômeno de dispersão. **A meta principal foi construir um meio poroso não consolidado e utilizá-lo para fazer escoamentos de um gás natural deslocado com um gás inerte, neste caso, nitrogênio.**

Devido a problemas de provisão dos gases necessários para os testes, pela dificuldade de conseguir uma composição constante, e às pressões necessárias para os deslocamentos previstos, foi necessário trasladar o âmbito dos experimentos desde os laboratórios da UNICAMP até um outro lugar.

Tais experimentos foram efetuados numa planta de acondicionamento de gás natural, no norte da Patagônia Argentina, onde havia abundante gás, com uma composição quase constante, a altas pressões, pelo qual era possível abaixar essas pressões até os níveis necessários para efetuar os testes.

Estes testes foram desenvolvidos em duas fases, uma delas a muito baixa pressão, a qual foi denominada Primeira Fase, e outra, feita com pressões maiores, chamada Segunda Fase. O objetivo foi estudar o comportamento do deslocamento devido as pressões, e ver a possibilidade de achar um fator de escalamento.

O trabalho experimental, desenvolvido em Laboratório, consistiu na seguinte tarefa:

- a) Projetar os testes: preparar os meios porosos e toda a aparelhagem necessária para preencher estes meios com gás natural, deslocar logo por injeção de nitrogênio, fazer um circuito para a bomba de vácuo e conectar estes meios físicos com o cromatógrafo para medir a composição do fluido a ser deslocado.
- b) Fazer os ensaios, e obter as cromatografias nos tempos necessários, segundo o comportamento de cada um dos experimentos.
- c) Interpretar os dados obtidos nas medições com auxílio das equações correspondentes.
- d) Apresentar os resultados.

Neste capítulo somente serão tratadas as duas primeiras atividades. Os resultados da Primeira Fase e a interpretação deles, serão objeto do Capítulo 6, e os resultados da Segunda Fase e sua respectiva interpretação serão apresentados no Capítulo 7.

Primeira Fase

1) Projeto dos testes

Descrição dos meios porosos não consolidados, gases e aparelhagem.

A construção dos meios porosos foi feita em dois testemunhos artificiais, um deles confeccionado com uma mangueira de plástico, e outro com um tubo delgado (*slim tube*), ou seja, um tubo cujo diâmetro é muito pequeno (0,635 cm neste caso) comparado com o comprimento do mesmo. As dimensões dos testemunhos e os dados do material de recheio aparecem nas tabelas que seguem.

Mangueira:

Uma mangueira de 200,7 cm de comprimento livre, com 1,7 cm de diâmetro, feita de plástico PVC (polivinil cloreto) de alta resistência, foi preenchida com areia natural quartzosa previamente peneirada para ter a certeza que o tamanho de grãos fixasse dentro da faixa escolhida. Utilizaram-se malhas padronizadas segundo o sistema ASTM para caracterização de peneiras (por exemplo, o máximo diâmetro das partículas que podem atravessar uma peneira de malha 60 é de 0,250 mm, e de malha 100 é de 0,149 mm). O acondicionamento das extremidades dos meios porosos está descrito nos parágrafos seguintes.

A inspeção visual feita por meio do microscópio revelou grãos não muito arredondados, com algumas quebras, e superfície rugosa.

Tabela 4.1: Dados dos meios porosos: Mangueira

Meio poroso	Mangueira de plástico	Mangueira de plástico
Granulometria	Fina	Grossa
Pressão	118,59 kPa	118,59 kPa e 111,69 kPa
Comprimento	2007 mm + conex. (x 2) 2121,1 mm = 212,11 cm	2007 mm + conex. (x 2) 2121,1 mm = 212,11 cm
Diâmetro interior	d = 1,7 cm	d = 1,7 cm
Volume total incluindo conexões internas	$212,11 \times 2,27 = 481,489 \text{ cm}^3$	$212,11 \times 2,27 = 481,489 \text{ cm}^3$
Tipo de recheio	Areia natural, quartzo,	Areia natural, quartzo,
Densidade do material de recheio	$2,65 \text{ g/cm}^3$	$2,65 \text{ g/cm}^3$
Medida limite dos grãos	Entre malha 200 (0,074 mm) e malha 250 (0,062 mm)	Entre malha 50 (0,297 mm) e malha 70 (0,210 mm)
Medida média dos grãos	0,068 mm	0,2535 mm
Forma dos grãos	Arredondados irregulares	Arredondados irregulares
Peso do recheio	Pesado: 794,09 g	Pesado: 766,20 g

Tubo delgado:

O segundo testemunho artificial foi feito num tubo delgado (*slim tube*, de acordo com a terminologia petroleira) de 0,25 polegadas (0,635 cm) de diâmetro exterior, preenchido com esferas de vidro, ou seja, areia sintética de grãos perfeitamente esféricos, de granulometria selecionada.

As características deste testemunho não consolidado aparecem na tabela que segue. Como a dimensão de comprimento era muito grande comparada com o diâmetro deste tubo, foi possível dobrá-lo para colocá-lo dentro do reduzido espaço do laboratório.

Tabela 4.2: Dados dos meios porosos: Tubo delgado

Meio poroso	Tubo delgado de aço inoxidável de ¼" (0,635 cm DE)	Tubo delgado de aço inoxidável de ¼" (0,635 cm DE)
Granulometria	Fina	Grossa
Pressão	125,48 kPa	125,48 kPa e 115,14 kPa
Comprimento	406,99 cm	406,99 cm
Diâmetro interior	0,387 cm	0,387 cm
Volume total incluindo conexões internas	47,873 cm ³	47,873 cm ³
Tipo de recheio	Areia sintética de sílice.	Areia sintética de sílice.
Densidade do material de recheio	2,65 g/cm ³	2,65 g/cm ³
Medida limite dos grãos	Entre malha 100 (0,149 mm) e malha 200 (0,074 mm)	Entre malha 70 (0,210 mm) e malha 100 (0,149 mm)
Medida média dos grãos	0,1115 = 0,11 mm.	0,1795 = 0,18 mm
Forma dos grãos	Perfeitamente esféricos	Perfeitamente esféricos
Peso do recheio	Pesado: 78,70 g	Pesado: 77,50 g

Gases utilizados:

O gás utilizado para preencher os meios porosos foi gás natural, cuja composição e propriedades, para cada caso, estão descritas nas tabelas que seguem. O gás de deslocamento foi nitrogênio de alta pureza, do mesmo tipo que se utiliza como gás portador em cromatografias.

Tabela 4. 3: Composição molar e propriedades dos gases utilizados

Componentes	Mangueira	Tubo delgado	Peso Molecular	Pressão Crítica	Temperatura Crítica
Gás natural	% Molar (1)	% Molar (2)	(3)	psia (4)	° R (5)
Nitrogênio	0,0216	0,0216	28,013	493	227,3
Dióx. de carbono	0,0008	0,0008	44,01	1071	547,87
Metano	0,8973	0,8929	16,043	667,8	343,32
Etano	0,0540	0,0494	30,07	707,8	550,1
Propano	0,0192	0,0206	44,097	616,3	666,01
Isobutano	0,0032	0,0039	58,124	529,1	734,96
n butano	0,0055	0,0075	58,124	550,7	766,62
Isopentano	0,0005	0,0015	72,151	490,4	829,03
n pentano	0,0003	0,0014	72,151	488,6	845,6
Hexanos +	0,0001	0,0004	86,178	436,9	913,6

Tabela 4.4: Propriedades pseudocríticas e Peso Molecular dos gases utilizados

Componentes	Mangueira			Tubo delgado		
	sPc (1 x 4) (6) psia	sTc (1 x 5) (7) ° R	% Massa (1 x 3) (8)	sPc (2 x 4) (9) psia	sTc (2 x 5) (10) ° R	% Massa (2 x 3) (11)
Nitrogênio	10,6488	4,9096	0,605	10,6488	4,9096	0,605
Dióx. Carbono	0,8568	0,4383	0,0035	0,8568	0,4383	0,0035
Metano	599,2169	368,0610	14,3953	596,2786	306,5504	14,3247
Etano	38,2212	29,7054	1,6237	34,9653	27,1749	1,4854
Propano	11,8329	12,7873	0,8466	12,6957	13,7198	0,9083
Isobutano	1,6931	2,3518	0,1860	2,0634	2,8663	0,2267
n butano	3,0288	4,2164	0,3197	4,1302	5,7496	0,4359
Isopentano	0,2452	0,4145	0,0360	0,7356	1,2435	0,1082
n pentano	0,1465	0,2536	0,0216	0,6840	1,1838	0,1010
Hexanos +	0,0437	0,0913	0,0086	0,1747	0,3654	0,0344
Peso da mistura			18,046			18,233
Val. Seudocríticos	665,9339	363,2292		663,2331	364,2016	
Densidade relativa			0,6231			0,6295

As amostras de gás natural foram obtidas da corrente de saída da planta, cuja temperatura média era de 24,2 °C e a pressão 54,28 kgf/cm², equivalentes a 297,36 °K e 5323,05 kPa.

O comportamento do gás, devido às condições de operação do experimento (baixa pressão e temperatura ambiente) foi calculado usando a regra de Kay das pseudo temperaturas e pseudo pressões críticas para uma mistura de gases, para encontrar as propriedades reduzidas a fim de calcular o fator Z de desvio do comportamento ideal (GPSA, 1987).

As características do gás de deslocamento estão descritas a continuação:

Tabela 4.5: Propriedades críticas e peso do gás de deslocamento.

	Densidade Relativa	Viscosidade	Peso Molecular	Pressão Crítica	Temperatura Crítica
Componente		@ P e T standards, Pa.s		psia	° R
Nitrogênio	0,97	0,0000175	28,013	493	227,3

Devido aos experimentos serem realizados a baixa pressão, quase não houve mudança nos valores da viscosidade dos gases, e também nas densidades. Os valores da mudança foram considerados desprezíveis.

Aparelhagem:

Os meios porosos construídos tinham que estar conectados com as respectivas entradas de gás natural e de nitrogênio, e também estar conectados na saída com a bomba de vácuo, com a entrada ao cromatógrafo e com a saída ao medidor de fluxo. As conexões dos meios porosos com a entrada dos gases e a saída dos mesmos foram feitas preenchendo ambas extremidades livres com várias dobras de papel filtro extrafino, terminando com uma malha extrafina de bronze, aquela utilizada para filtros de combustíveis, com o objetivo de que o gás de saída não pudesse transportar poeira ou grãos de areia até o conduto do cromatógrafo, pelo subsequente entupimento e danos que isto poderia ocasionar. As extremidades de cada meio poroso foram asseguradas com arandelas de pressão.

Para abrir e fechar as passagens dos gases foram utilizadas válvulas esféricas, com assento de teflon. Também neste primeiro experimento foi usado um regulador de pressão com válvulas de agulha, com o qual foi possível ajustar o valor da pressão dentro do meio poroso correspondente até o valor desejado. Tomou-se grande cuidado em assegurar a estanqueidade de cada uma das conexões, verificando por meio de uma esponja umedecida com detergente para poder visualizar qualquer perda de gás.

A bomba de vácuo foi utilizada para fazer o vácuo nos meios porosos após cada um dos experimentos. O vácuo alcançado foi sempre de 69 mm Hg, equivalente a 9,1992 kPa. Também se colocou uma saída até o medidor de fluxo, conectado mediante uma mangueira transparente. A disposição das válvulas, das reguladoras, a bomba de vácuo, e as conexões, como também suas dimensões, podem ser vistas no plano de descrição dos aparelhos utilizados, no Apêndice A.

Cromatógrafo.

O cromatógrafo utilizado é um aparelho da Hewlett Packard, Serie II N° HP 5890, com o integrador correspondente, também da Hewlett Packard, HP Série II, 3396. Na entrada dos gases de utilização no cromatógrafo (gás de referência e gás portador) existem filtros que impedem a entrada de umidade no aparelho.

O forno esteve preparado com três colunas em série, com a disposição que aparece na Figura correspondente do Apêndice 4, a qual foi feita seguindo a seqüência das 3 válvulas que comandam o passo do fluxo em direção a um lado e a outro. A primeira delas era uma coluna de silicone, de 6 pés de comprimento (1,828 m), denominação 35# DC-200, Paw 80/100, 5.2 g, a qual efetua a separação dos componentes C_3 , C_4 , C_5 e C_{6+} . O fluido entra nesta coluna ao ser acionada a primeira válvula.

Após, segue uma coluna Porapak Q, 80/100, também de 6 pés (1,828 m), para separar CO_2 e C_2 . O fluxo é derivado até a coluna mediante a válvula dois.

Finalmente uma coluna, peneira molecular, denominação 10,900 g., 10 pés (3,048 m), 13x 45/60, a qual está preparada para extrair o N_2 e o C_1 (e Oxigênio, se houver. Não foi assim neste caso). Seu funcionamento é comandado pela válvula três.

O detector funciona a 100 °C. O forno é aquecido até 70 ° C, e se trabalha a temperatura constante, ou seja, não existem rampas de temperatura. O injetor também é aquecido até 70 ° C, e a temperatura auxiliar é fixada em 70 ° C. Esta temperatura indica o calor fornecido aos compartimentos das válvulas e às linhas de transferência. O gás de transporte utilizado foi hélio.

O integrador está programado para trabalhar simultaneamente com o equipamento, seguindo um determinado método, o qual é previamente carregado, ao iniciar a corrida. Neste caso usou-se o método preparado para gás natural, com o objetivo de detectar todos e cada um dos componentes. O início das corridas pode ser efetuado seja desde o cromatógrafo, quanto do integrador. Assim que começa o teste, o integrador começa a elaborar um gráfico do sinal de saída do detector. As cromatografias completam-se em torno de 29 minutos. Ao final da corrida o integrador entrega um reporte completo dos componentes, áreas e tempos envolvidos.

Para um melhor desempenho do aparelho, e para padronizar os testes, seguiu-se a recomendação da norma ASTM D-1945/91 (American Society for Testing and Materials: “Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography”, D 1945 – 1991) para obter cromatografias de gás natural.

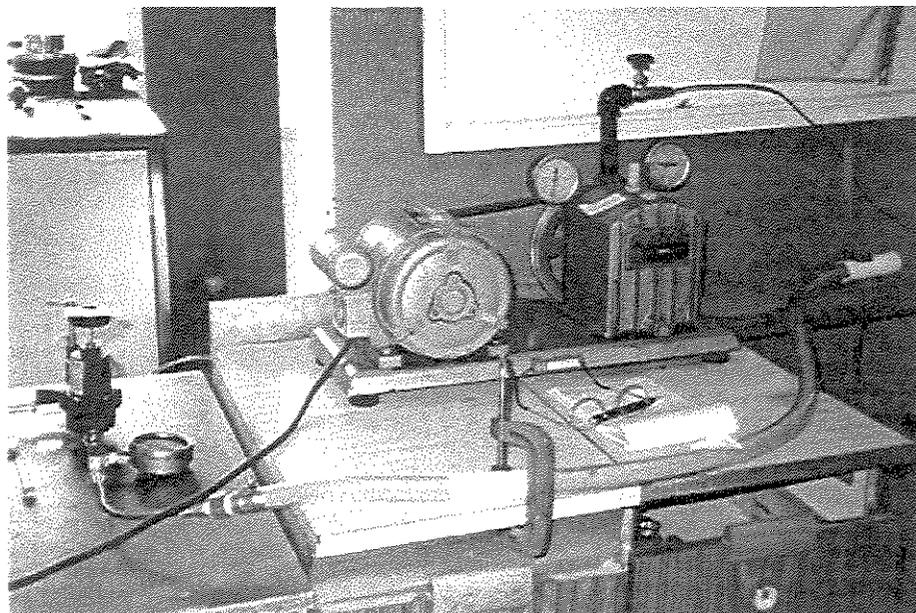


Figura 4.1: Disposição dos elementos de Laboratório

2) Como se efetuaram os experimentos.

Fixar condições.

Primeiramente fixaram-se condições de trabalho, com o objetivo de padronizar as tarefas, para poder observar qualquer desvio das condições operacionais estipuladas, e poder comparar os resultados. Por conseguinte tomaram-se as seguintes medidas:

- a) Fixar a composição do gás natural: A primeira coisa foi tentar conseguir uma composição constante, o qual não é possível porque sempre há uma pequena variação entre uma amostra e a seguinte. Nos primeiros momentos se trabalhou com amostradores de gás de pequena capacidade, então se fixou a composição como uma média entre as composições registradas cada vez que se tinha que preencher os amostradores. Depois se conseguiu um amostrador grande, de um volume pelo menos 20 vezes maior, o qual, ao ser preenchido, permitiu fazer toda a série de experimentos com somente uma carga de gás.
- b) Fixar os tempos: O tempo das cromatografias era de 29 minutos. Devido à necessidade de ter a seqüência desde 0, 5, 10 até 30 ou mais minutos, tinha-se que fazer um experimento, marcar o tempo zero, no qual começava a introduzir-se nitrogênio dentro do meio poroso, deixá-lo fluir, e injetar uma amostra no cromatógrafo aos 5, ou 10 ou 12 minutos. Desse modo se conseguiu ter a seqüência, que tivesse sido muito melhor se houvesse existido a possibilidade de injetar no mesmo cromatógrafo, desde o mesmo meio poroso, cada cinco minutos, por exemplo. Os resultados de cada "corrida" podem ser tomados também como média, já que ao repetir os testes, os valores achados não diferiam muito entre uma corrida e a outra, para um mesmo tempo.
- c) Fixar as rotinas de trabalho: com o objetivo de assegurar que cada operação nos testes iria ser feita da mesma maneira, para obter uniformidade na interpretação a ser efetuada posteriormente. Os passos foram:
 - Fechar todas as válvulas de maneira a isolar o meio poroso para que não ficasse em contato com o exterior, (válvulas de entrada ao meio poroso, de saída ao cromatógrafo e ao medidor de fluxo, e a válvula de conexão à bomba de vácuo).

- Proceder com a rotina específica, descrita no Apêndice A.
- Analisar as cromatografias, verificar os percentuais de cada componente, examinar a forma dos picos e reportar qualquer incidente que possa comprometer a exatidão dos resultados.
- Colocar os dados obtidos nas planilhas de cálculo, para logo fazer gráficos do comportamento de cada corrida.

Principais dificuldades encontradas:

Uma tarefa imediata e contínua foi detectar e anotar as dificuldades encontradas, com o objetivo de procurar imediata solução, ou bem, caso não fosse possível, reportar o problema para tê-lo em conta ao momento de interpretar os testes. Os problemas que se suscitaram foram, entre outros:

- a) Ajuste dos reguladores dos manômetros: Para maior segurança colocou-se à entrada do meio poroso, um medidor de pressão de até 1 kgf/cm², e entre este medidor e a saída do nitrogênio, uma válvula reguladora, que foi conectada à entrada de gás, e à entrada do nitrogênio. Com essa válvula fixou-se a pressão em 20,68 kPa (3 psi) e logo em 17,24 kPa (2,5 psi), o qual permite trabalhar com segurança. A pressão dos amostradores, quando se preenchem a saída da planta, é aproximadamente de 54 kgf/cm², equivalentes a 5295 kPa. Porém, à saída dos mesmos se conseguiu controlar o fluxo mediante válvulas do tipo agulhas, que são muito precisas e permitem regular cuidadosamente a vazão sendo extraída.
- b) Medição do fluxo: não havia disponibilidade de aparelhos. Cada vez a medida era efetuada com um medidor diferente. Para solucionar o problema se construiu um aparelho de medição. Ao começo apresentaram-se problemas devido ao ângulo do pico onde ingressa a amostra de gás, já que, infelizmente, não foi possível exercitar controle ao momento de sua construção. O problema foi resolvido mudando a orientação do aparelho quando assegurado na mão para fazer a medição.
- c) Perdas nas válvulas dos amostradores: o qual não permitia usar o mesmo gás para fazer umas três cromatografias. Para solucioná-lo, se usou o gás para uma ou duas corridas e a segunda

ou terceira corrida tiveram gás de outra amostra. Como a composição muda em percentuais muito pequenos, o resultado final foi, aproximadamente, como tomar uma média das composições, então o valor final ficou entre limites toleráveis.

d) O tempo das cromatografias: Com o objetivo de obter alguns pontos intermediários, se fez o seguinte: 1) fazer uma primeira corrida com o tempo zero contado a partir da introdução do nitrogênio no sistema. Assim se teve pontos cada 30 minutos. 2) fazer uma segunda corrida deslocada 10 minutos a partir do tempo zero. Assim se teve pontos aos 10, 40, 70 minutos. 3) finalmente fazer uma última corrida aos 20 minutos após começar o tempo zero, para ter pontos aos 20 e 50 minutos, etc. Em alguns casos, houve a necessidade de obter pontos mais próximos no tempo, no caso das cromatografias dos tubos delgados, por exemplo, aos 2, 3, 4 minutos. Por esta razão o processo de cada teste resultou muito demorado.

e) O preenchimento dos meios porosos: Ao começo dos experimentos, durante o ajuste do circuito, com as sucessivas extrações para fazer o vácuo, se produz uma reacomodação na disposição dos grãos pelo que foi necessário adicionar mais areia para completar os vácuos que iam produzindo-se. Também foram visualizadas canalizações, devido ao mesmo fenômeno. A mangueira foi retirada, foi completada do melhor modo possível (com as técnicas de preenchimento de colunas para cromatografia), e foi colocada de novo para começar a série de experimentos. Ainda assim pôde detectar-se, nos primeiros cinco centímetros, uma tendência a se separar dos grãos, entretanto no resto da mangueira pôde observar-se que continuava a adesão dos grãos. Foram efetuadas revisões periódicas com ajuda de uma lupa de aumento, com o objetivo de constatar possíveis aparições de canais ou fissuras no meio poroso.

Segunda Fase

1) Projeto dos testes

Descrição dos meios porosos não consolidados, gases, e mudanças na aparelhagem.

Com o objetivo de achar um fator de escalamento entre as primeiras medidas feitas à tão baixa pressão, reportadas nos experimentos da Primeira Fase, tentou-se fazer outras experiências a pressões maiores. As pressões escolhidas foram 515,03 kPa ; 377,14 kPa e 239,25 kPa. Projetou-se, portanto outra série de experimentos para os quais foi preciso fazer algumas modificações no circuito de conexões, válvulas, etc. A mangueira de plástico foi substituída por um tubo de metal. As tabelas que seguem descrevem os meios porosos, e as propriedades dos gases utilizados,

Tabela 4.6: Dados dos meios porosos da segunda fase

Meio poroso	Tubo de Metal	Tubo delgado de aço inoxidável de ¼" (0,635 cm DE)
Granulometria	Fina	Fina
Pressão	515,03 kPa e 377,14 kPa	515,03 kPa e 377,14 kPa
Comprimento	209,489 cm	406,99 cm
Diâmetro interior	1,6 cm	0,387 cm
Volume total incluindo conexões internas	209,489 cm ³	47,873 cm ³
Tipo de recheio	Areia natural, quartzo	Areia sintética de sílice.
Densidade do material de recheio	2,65 g/cm ³	2,65 g/cm ³
Medida limite dos grãos	Entre malha 200 (0.074 mm) e malha 250 (0.062 mm)	Entre malha 100 (0,149 mm) e malha 200 (0,074 mm)
Medida média dos grãos	0,068 = 0.07 mm	0,1115 = 0, 11 mm.
Forma dos grãos	Arredondados irregulares	Perfeitamente esféricos
Peso do recheio	676,6 g.	Pesado: 78,70 g

Tabela 4.7: Composição molar e propriedades críticas do gás utilizado na segunda fase

Componentes	Segunda Fase	Peso Molecular	Pressão Crítica	Temperatura Crítica	sPc psia	sTc ° R
Gás natural	% Molar (1)	(2)	psia (3)	° R (4)	(1 x 3) (5)	(1 X 4) (6)
Nitrogênio	0,0213	28,013	493	227,3	10,5009	4,8414
Dióx. de carbono	0,0009	44,01	1071	547,87	0,9639	0,4931
Metano	0,8953	16,043	667,8	343,32	597,8813	307,3744
Etano	0,0485	30,07	707,8	550,1	34,3283	26,6798
Propano	0,0208	44,097	616,3	666,01	12,8190	13,8530
Isobutano	0,004	58,124	529,1	734,96	2,1164	2,9398
n butano	0,0068	58,124	550,7	766,62	3,7477	5,2130
isopentano	0,0014	72,151	490,4	829,03	0,6865	1,1606
n pentano	0,0010	72,151	488,6	845,6	0,4286	0,8456
hexanos +	0	86,178	436,9	913,6		
Densidade relativa	0,63		Valores pseudocríticos >		663,4726	363,4007

Tabela 4. 8: Composição Molar e Peso molecular do gás utilizado.

Componentes	Frac. Molar	Peso Molecular	P da mistura
	(1)	(2)	% massa (1 x 2) = (3)
Nitrogênio	0,0213	28,013	0,596
Dióx. de carbono	0,0009	44,01	0,0039
Metano	0,8953	16,043	14,3632
Etano	0,0485	30,07	1,4583
Propano	0,0208	44,097	0,9172
Isobutano	0,004	58,124	0,2325
n butano	0,0068	58,124	0,3952
isopentano	0,0014	72,151	0,1010
n pentano	0,0010	72,151	0,0721
hexanos +	0	86,178	0
Peso da mistura			18,1394
Densidade relat.			0,6263

As seguintes tarefas foram efetuadas:

- a) Confeccionou-se **um tubo de metal** com um volume equivalente à mangueira de plástico, para realizar estes testes. A razão desta mudança foi que, ao utilizar a mangueira, que já estava preparada do experimento anterior, ao aplicar uma pressão mais alta, a mangueira deformou-se, deixando parte do material solto no interior. A expansão do material plástico originou um volume maior, não completado pela areia pelo qual não foi possível utilizar a mangueira.
- b) O circuito formado pela entrada do gás, entrada do nitrogênio, conexão da mangueira à bomba de vácuo, saída final do gás (com uma reguladora e um manômetro), foi mudado com respeito às provas anteriores. A Figura 2 permite ver a disposição dos elementos à entrada do tubo de metal, o cromatógrafo e a disposição de saída.

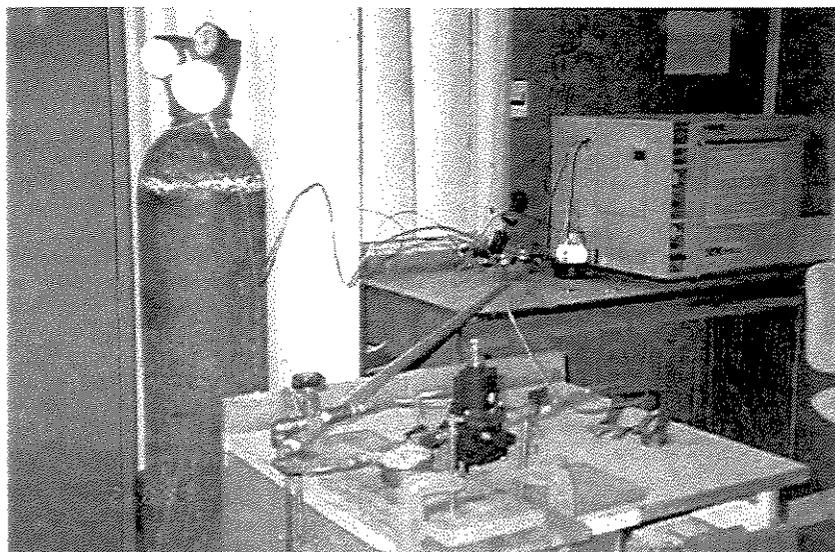


Figura 4.2: Disposição do tubo de metal no Laboratório.

- c) A válvula reguladora e a válvula de contrapressão, tanto aquela colocada na entrada do circuito quanto à colocada na saída, tinham um orifício de purgação, necessário para assegurar o bom funcionamento delas, para manter a queda de pressão dentro do meio poroso num valor fixado previamente.

- d) A disposição das válvulas e dos manômetros pode verse nas Figuras correspondentes que aparecem no Apêndice B.
- e) A rotina específica para fazer o vácuo nos testes da Segunda Fase foi ligeiramente modificada com respeito a rotina da Primeira Fase, especialmente a respeito do tempo de circulação dos gases. A rotina aparece no Apêndice B.

2) Como se efetuaram os experimentos.

Fixar condições.

- a) Fixar a composição do gás natural: Depois de conseguir um amostrador grande, não existia mais razão para fixar a composição do gás, já que, ao ser preenchido pôde-se fazer toda a série de experimentos com somente uma carga de gás, ou seja, com a composição da linha.
- b) Fixar os tempos: O tempo das cromatografias, para essa configuração do aparelho, é de 29 minutos. Devido à necessidade de ter a seqüência desde 0, 5, 10 até 30 ou mais minutos, se procedeu da mesma maneira que nos testes da Primeira Fase, a respeito de marcar um tempo zero e repetir os testes a determinados tempos fixados de acordo com a tendência que aparecia nas primeiras cromatografias
- c) Fixar as rotinas de trabalho:
- Os passos foram:
- Fechar todas as válvulas de maneira a isolar o meio poroso para que não esteja em contato com o exterior, igual que o procedimento da Primeira Fase.
 - Proceder com a rotina específica, descrita no Apêndice B.
 - Analisar as cromatografias, verificar os percentuais de cada componente, examinar a forma dos picos e reportar qualquer incidente que possa comprometer a exatidão dos resultados, passo que resultou sumamente crítico, pelas razões descritas no parágrafo seguinte.
 - Colocar os dados obtidos nas planilhas de cálculo, para logo grafar o comportamento de cada corrida.

Principais dificuldades operacionais encontradas:

- a) Grandes dificuldades para ajustar o regulador de saída. Muitas oscilações no fluxo de saída. Foi possível estabilizar a queda de pressão (nos testes de 515 e 377 kPa) mas não foi possível medir o fluxo, devido às variações na purgação da válvula reguladora, antes do segundo manômetro. Os testes a serem realizados a 20 psi (137,89 kPa), não foram efetuados devido à dificuldade de ajustar a queda da pressão na saída. As oscilações do manômetro de saída não permitiram fixar a pressão para estes valores tão baixos, já que a queda de pressão dentro do meio poroso devia ser mantida constante, segundo o projeto destes experimentos.

- b) A medição da composição ocasionou grandes problemas devido a um novo ajuste do aparelho, fato do qual não se teve conhecimento de imediato. Umas semanas após terminar a primeira série de cromatografias, o cromatógrafo foi submetido a um controle rotineiro, mudança do detector e de algumas conexões. Quando se ajusta o cromatógrafo, segundo a ordem das válvulas, saem primeiro os hidrocarbonetos pesados (C₃, C₄, etc.). Quando se programa a rotina do cromatógrafo, a um tempo determinado se troca a sensibilidade, já que os picos do metano e do nitrogênio saem fora da escala, em caso contrário. O programa faz automaticamente a integração, levando em conta esta mudança de sensibilidade, e assim é possível obter o reporte final já corrigido. Somente que o laboratorista que veio de fora, não foi advertido que se estavam fazendo os experimentos de dispersão pelo qual, ao ajustar e fixar novamente o aparelho, não foi contemplada uma escala grande para o nitrogênio, porque o gás da planta nunca supera três ou quatro por cento na composição total. Por essa razão, as cromatografias para o tubo de metal não puderam ser feitas de maneira correta. Elas reportavam um porcentual de nitrogênio, que aumentava e diminuía com o passar do tempo, dando pontos corretos somente nos primeiros porcentuais de composição, e logo pontos confusos. Após uma cuidadosa revisão de todos os pontos a serem calibrados, e de cada um dos ajustes e valores, foi possível encontrar a fonte do problema e, conseqüentemente, corrigi-la. Ainda assim, se perdeu muito tempo tentando de colocar a calibração no mesmo ponto que estava quando foram iniciados os experimentos da Primeira Fase.

- c) A purgação da válvula reguladora e da válvula de contrapressão ocasionou grandes dificuldades para medir o gás circulante, devido à incerteza da quantidade de gás que

escoava, ou fluía pelo orifício de purgação. Por essa razão não pôde ser medida a vazão nestes experimentos, com a conseguinte falta desses dados.

- d) Algumas vezes houve problemas com a provisão de hélio, o qual interrompeu os testes.
- e) Havia muitos pontos a serem **calibrados**: comportamento da linha (meio poroso, conexões, bomba de vácuo), e comportamento do cromatógrafo, já que muitas vezes ele estava sendo utilizado para outras cromatografias onde o método tinha que ser trocado, por exemplo, quando deviam ser feitas cromatografias do propano, e do butano, produtos produzidos pela planta que deviam ser rotineiramente controlados. As vezes precisou-se de muito tempo para ajustar de novo todos os parâmetros que intervem no método que se devia utilizar.

Capítulo 5

Cromatografia Gasosa

Introdução.

A cromatografia em fase gasosa é uma técnica utilizada para separar gases ou substâncias volatilizáveis (líquidas ou sólidas), que pode ser usada em Cromatografia Analítica, para identificar e quantificar os diferentes componentes de uma mistura, ou também em Cromatografia Preparativa, por meio da qual amostras puras de um ou mais componentes são preparadas e recolhidas.

Desde o início do seu desenvolvimento esta técnica vem-se aplicando com sucesso devido a várias vantagens, entre elas:

Alto poder de resolução: amostras complexas como hidrocarbonetos isômeros, muito difíceis de serem separadas mediante outras técnicas, podem ser separados com relativa facilidade se a fase líquida de retenção é devidamente selecionada.

Velocidade: o tempo necessário para realizar uma análise complexa é de uns poucos minutos.

Sensibilidade: Dependendo do tipo de substância analisada e do detector empregado, consegue-se detectar cerca de 10^{-12} gramas. Este é um dos fatores críticos que limitam a utilização de outras técnicas em alguns casos.

Versatilidade: Esta técnica pode ser utilizada para analisar uma grande variedade de componentes.

Mas a cromatografia gasosa apresenta também alguns inconvenientes: As substâncias a serem analisadas têm que ser voláteis e termicamente estáveis. Ainda que a análise possa ser efetuada em minutos, o tempo de preparação das amostras, em alguns casos, é muito longo devido à necessidade de evitar interferências durante a análise e contaminação da coluna cromatográfica onde se efetua a separação.

Fundamentos:

O princípio comum a todas as técnicas cromatográficas é o seguinte: Uma **fase móvel** (fluido), a uma determinada **temperatura**, circula através de uma **fase estacionária** (sólida ou líquida): quando uma mistura de substâncias é **introduzida** no sistema se produz uma série de etapas de equilíbrio de distribuição entre as duas fases, de grandeza diferente para cada um dos componentes da mistura, pelo qual cada um deles será deslocado com velocidade diferente ao longo do sistema. Os produtos **separados** serão reconhecidos por um **detector**, e sua saída ocorrerá em tempos diferentes, o qual será processado por um **registorador**, ou por um microcomputador, obtendo-se um **cromatograma**.

Fase estacionária.

As substâncias a serem separadas têm que ser solúveis na fase móvel e, segundo seja a sua interação com a fase estacionária, o processo pode ser classificado como segue:

- 1) Adsorção: A fase estacionária é um sólido adsorvente, com granulometria regular, finamente dividido, por exemplo, sílica, alumina, carvão, carvão grafítinizado, ou materiais sintéticos. A separação baseia-se na adsorção física e química dos componentes presentes na amostra, e nas suas volatilidades, já que estas últimas determinam o processo.
- 2) Intercâmbio iônico: A fase estacionária é um sólido reticulado com íons nos seus nós, os quais trocam-se com os componentes da mistura com maior ou menor facilidade, dependendo da natureza química dos componentes presentes. .
- 3) Filtração sobre geles porosos: A fase estacionária é um sólido reticulado com um tamanho de interstícios característico que permite, ou não, a entrada nele das moléculas de uma dada substância segundo o seu tamanho.

- 4) Reperto: A fase estacionária é um líquido pouco volátil que recobre um suporte sólido. Deve ser termicamente estável, quimicamente inerte, e solubilizar as substâncias presentes na amostra de maneira seletiva

Fase móvel.

Quando a **fase móvel é um líquido**, a técnica recebe um nome relacionado com a forma na qual dispõe-se a fase estacionária (coluna, capa fina, papel, etc.). Existem três formas de desenvolver o processo: eluição, análise frontal e deslocamento.

Quando a **fase móvel é um gás**, somente utilizam-se colunas e o processo é realizado mediante eluição, ou seja, uma corrente gasosa passa continuamente pela coluna, e arrasta a amostra vaporizada, a qual é levada ao detector, onde gera um sinal que é registrado no cromatograma (Collins *et al*, 1990).

Suporte.

O procedimento mais comum é utilizar um líquido como fase estacionária, espalhado de maneira uniforme sobre um **suporte sólido**, o qual deve possuir uma área superficial grande, formada por grãos redondos, com poros uniformes, e a necessária rigidez mecânica. Deveria ser inerte para não interagir com as moléculas da amostra. Este tipo de interação é principalmente de caráter elétrico, pelo que também se pode fazer um recobrimento do suporte com materiais não polares, especialmente com algum filme de plástico.

Os suportes mais comuns são aqueles derivados das terras diatomáceas, previamente calcinadas a fim de conseguir a rigidez mecânica necessária. Adicionam-se produtos quando se efetua a calcinação para melhorar as propriedades. Para analisar compostos corrosivos usa-se o teflon, já que é bastante inerte, mas a fase líquida tem dificuldade para se aderir neste suporte.

Temperatura.

Cromatografia gasosa isotérmica: é a técnica pela qual a análise é feita com a coluna a temperatura constante.

Cromatografia gasosa com temperatura programada: Durante o teste, a temperatura vai sendo incrementada a fim de diminuir a retenção de substâncias de maior ponto de ebulição. Isto

permite melhorar a separação e diminuir o tempo de análise, sendo apropriada para amostras com grandes diferenças nos pontos de ebulição de seus componentes. Também melhora a simetria dos picos registrados no cromatograma. Acima da máxima temperatura de trabalho, determinada pela volatilidade da fase estacionária, ocorre uma perda da fase líquida (chamada sangria), a qual afeta os resultados da análise já que também estes compostos estão sendo detectados.

Equipamento básico de cromatografia gasosa

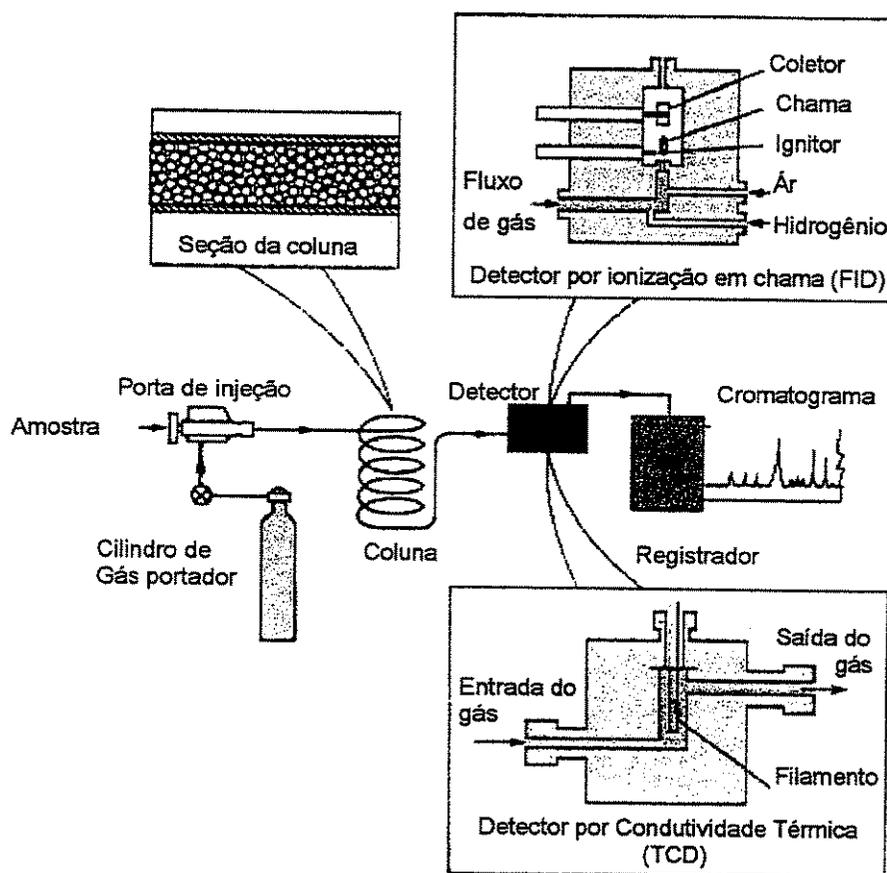


Figura 5.1: Esquema de um cromatógrafo gasoso

A maior ou menor exatidão nos resultados de uma análise cromatográfica vai depender da técnica empregada e do equipamento utilizado. A correta eleição das partes constitutivas, como tipo de coluna, tipo de detector, tipo de gás de arraste, vai depender da mistura que deve ser separada. Mas isso somente não é suficiente. Também a aplicação da técnica escolhida, a manipulação das amostras, e a interpretação dos resultados obtidos no integrador contribuem para achar o verdadeiro valor que se está procurando.

As técnicas cromatográficas não foram o objetivo deste estudo. Mas foi necessário conhecê-las, ao menos na parte relacionada com gases naturais, com a finalidade de aplicá-las para obter o melhor resultado ao medir a concentração de N_2 e do gás natural nos testes realizados para fazer as determinações dos coeficientes de dispersão.

Na Figura 5.1 é mostrado um equipamento básico de cromatografia gasosa. Suas partes constitutivas são as seguintes:

- 1) Tubo ou fonte do gás de arraste
- 2) Controlador de vazão e regulador de pressão
- 3) Porta de injeção da amostra
- 4) Coluna cromatográfica
- 5) Detector
- 6) Registrador (integrador o microcomputador)
- 7) Termostatos para regular aquecimento: a) injeção, b) coluna e forno, c) detector.

1) Gás de arraste:

Um cilindro contendo gás sob alta pressão serve como fonte do gás de arraste, e leva as substâncias presentes na amostra até a coluna e para fora de ela quando acabar a interação com a fase estacionária. Deve reunir várias condições para ser utilizado, por exemplo: ser compatível com o detector usado; deve ser barato e disponível; não deve interagir com o recheio da coluna; deve apresentar alta pureza, etc. Para eliminar traços de água e hidrocarbonetos presentes no gás do arraste que poderiam afetar a resposta dos detectores, usam-se peneiras moleculares ou filtros com sílica gel entre o cilindro e o instrumento.

As duas características do gás de arraste que influem no processo dentro da coluna são: a viscosidade e os valores dos coeficientes de difusão na fase móvel que se originam. O hidrogênio é o gás menos viscoso, mas deve ser usado com cuidado devido a suas condições explosivas. Seguem-lhe o nitrogênio, hélio e argônio. O nitrogênio é o mais usado, por ser inerte, barato, seguro para manipular, etc. O hélio é muito adequado para qualquer aplicação, mas o custo é o dobro do nitrogênio, e não é tão abundante.

2) Controlador de vazão e regulador de pressão:

Além das variáveis operacionais tais como pressão de entrada, pressão na saída do detector, temperatura etc, que devem ser controladas para que possam reproduzir os tempos de retenção, é necessário que a vazão do gás de arraste seja constante durante a análise, já que também pode afetar a análise quantitativa devido a mudança na área dos picos.

Com este objetivo usam-se controladores de pressão os quais efetuam uma constrição manual do fluxo de gás para manter constante a pressão na entrada do cromatógrafo. São bastante eficientes, mas quando a análise é feita com programação de temperatura, ou quando se deseja coletar os efluentes para fazer análise preparativa, a vazão é alterada, ainda que a pressão seja mantida constante. Nestes casos há necessidade de controladores de fluxo.

3) Porta de injeção da amostra:

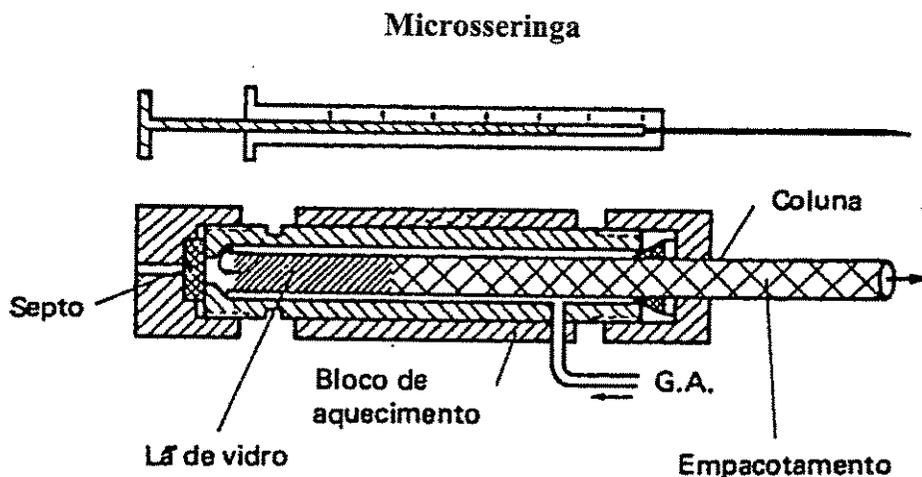


Figura 5.2. Porta de injeção e microsseringa para amostras líquidas.

A porta de injeção consiste numa válvula ou num septo de silicone ou teflon onde é introduzida a agulha de uma seringa que contém uma pequena quantidade da amostra. Aqui acontece a vaporização instantânea porque a temperatura é maior que o ponto de ebulição da amostra. No caso de amostras de gás, elas podem ser introduzidas tanto por meio das microsseringas quanto por meio do próprio laço construído dentro do cromatógrafo, o qual permite que o gás seja injetado com muita maior precisão que no caso das seringas.

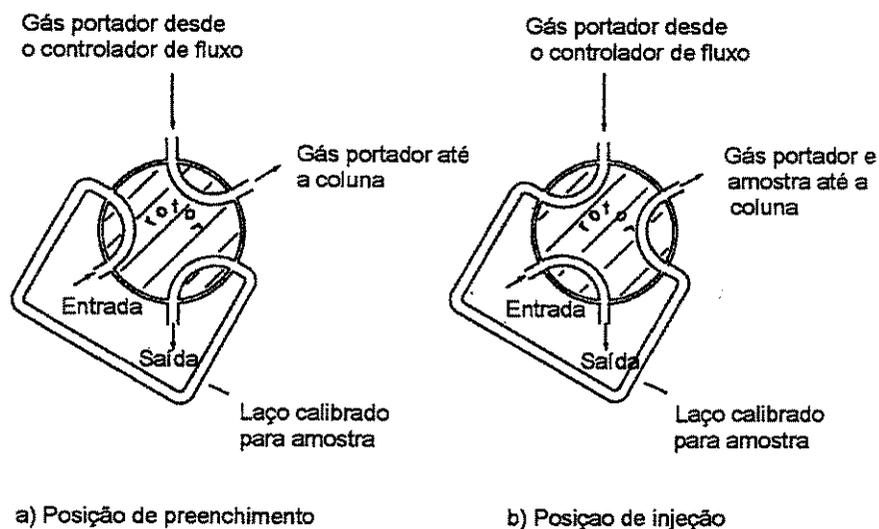


Figura 5.3: Laço para introduzir amostras gasosas

A quantidade de amostra é bem pequena (desde 0,001 ou 0,01 micro litros até 5 ou 50 micro litros), dependendo do tamanho da coluna utilizada e do detector. A eficiência de uma coluna é influenciada pelo volume de amostra injetada, sendo que uma diminuição no volume provoca um aumento na eficiência da coluna, enquanto a obter uma simetria nos picos. O volume da amostra também influencia os tempos de retenção, cuja definição se verá mais adiante.

4) Coluna cromatográfica:

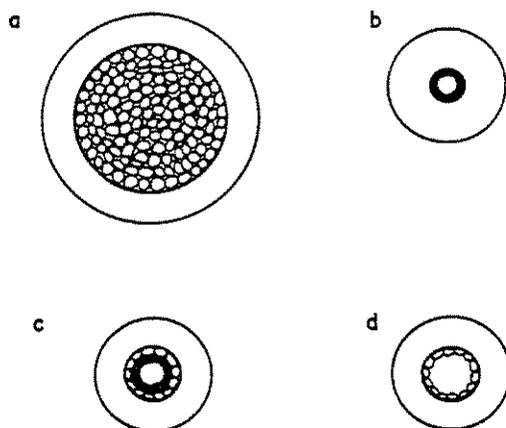


Figura 5.4: Vista das seções de distintos tipos de colunas (Collins *et al*, 1990)

Uma coluna é um tubo comprido que contém a fase estacionária. Ela é o coração do cromatógrafo, já que ali ocorre a partição ou separação dos componentes. Existem diferentes tipos, dependendo do material de construção, que pode ser vidro, sílica fundida, teflon, aço inoxidável, cobre, alumínio, etc. e do suporte (colunas recheadas).

Também podem ser capilares. As dimensões das colunas dependem do equipamento e do tipo de análise a ser efetuada. Geralmente têm forma de espirais com o fim de ocupar um espaço menor.

Na Figura 5.4 pode ver-se seções esquematizadas de distintos tipos de colunas, muito aumentadas comparadas com as verdadeiras dimensões das mesmas: a) coluna recheada analítica; b) coluna capilar com parede recoberta; c) coluna capilar com suporte recoberto; d) coluna capilar com camada porosa.

As colunas recheadas possuem um diâmetro de 1 até 4 mm e comprimentos de 1 até 3 m, e as capilares têm diâmetros internos de 0,15 até 9,75 mm, e comprimentos de 10 até 100 m. As colunas recheadas se preparam adicionando a fase líquida ao suporte. Para encher a coluna se utiliza uma bomba de vácuo para efetuar a depressão que permitirá o ingresso do material de recheio dentro dela.

Depois de enchidas as colunas devem ser condicionadas para limpar o restante de solventes e impurezas, aquecendo-as lentamente por acima da temperatura máxima em que serão utilizadas. Este processo pode variar de horas até dias. Para preparar as colunas capilares existem técnicas mais complexas, que fogem ao objetivo deste estudo.

5) Detector

Denomina-se detector a todo instrumento útil para revelar as substâncias eluídas à saída da coluna cromatográfica. Estão construídos com transdutores, artificios capazes de converter uma propriedade física não mensurável diretamente, em sinais elétricos elaboráveis que possam ser registrados (amplificados e medidos) e assim oferecer informação sobre a natureza e grandeza da propriedade física que está incidindo no transdutor.

Os detectores podem ser simples ou complexos, e devem apresentar certas características para obter melhores resultados. Algumas delas são:

- 1) Sensibilidade: Se define como a relação entre o sinal obtido e a grandeza da propriedade física que se deseja controlar.
- 2) Linearidade: O transdutor será linear se a sensibilidade é constante para qualquer valor da propriedade física. Na realidade a resposta pode ter um desvio de 5%.
- 3) Seletividade: Os detectores podem ser universais, quando respondem a todas as substâncias ao medir a variação da composição do gás que sai da coluna; seletivos, quando respondem a uma classe de substâncias, ou específicos, quando respondem a uns poucos elementos, independente das substâncias que os contêm.
- 4) Ruído: Devido aos sinais de tipo elétrico não serem estáveis existe uma flutuação ao redor de um valor médio, que apresenta variações com o tempo. Estas deflexões, chamadas ruído, se não controladas podem influenciar seriamente no valor da sensibilidade do detector.
- 5) Quantidade mínima detectável: É a quantidade de amostra que gera uma resposta duas vezes maior que o nível de ruído. Existem detectores que podem medir substâncias na faixa de 10^{-8} g e outros ainda mais sensíveis, podem detectar até pico gramas (10^{-12} g).

Outras características que os transdutores devem possuir são: ser insensíveis às alterações de vazão e de temperatura, e também devem ser resistentes às condições de trabalho.

Os detectores podem ser integrais os quais respondem à massa total da substância eluída. O gás de arraste gera uma linha base; cada substância, ao ser eluída gera uma subida da linha de base, cuja altura é proporcional a sua concentração. Podem ser diferenciais ou instantâneos, que geram sinais proporcionais à concentração ou ao fluxo de massa, formando picos. Estes detectores são, geralmente, os mais usados.

Segundo as substâncias a serem analisadas, existem diferentes detectores, por exemplo, detector por captura de elétrons, detector por ionização em chama, detector por condutividade térmica, detector termoiônico, de emissão atômica, de condutividade elétrica, detector fotométrico de chama, detector seletivo de massa, detector para nitrogênio e fósforo, detector por fotoionização, etc. Existem variados tipos de detectores, muito seletivos, cujos usos principais são a detecção de pesticidas, compostos de fósforo, compostos de enxofre, e outros, e são usados para análises ambientais e biomédicas, etc.

Alguns tipos de detectores mais utilizados em cromatografia gasosa.

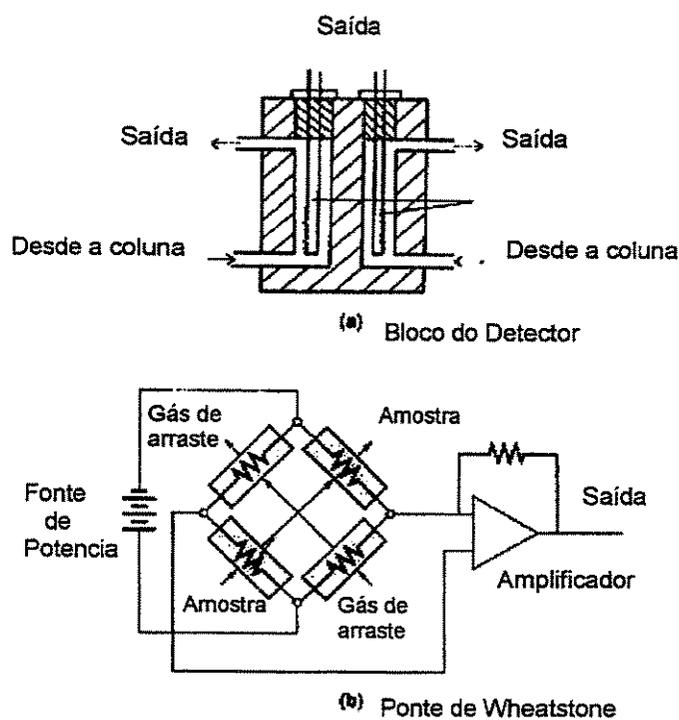


Figura 5.5: Detector por condutividade térmica

Na Figura 5.5 pode ver-se um esquema de um **detector por condutividade térmica**, um dos mais utilizados no campo dos hidrocarbonetos. Este tipo de detector é de resposta universal, sensível à concentração, cujo funcionamento baseia-se na perda de calor de um corpo quente (um filamento), a qual depende das respectivas condutividades térmicas dos gases que circundam este corpo, ou seja, está relacionado diretamente com a composição dos ditos gases.

Estes detectores são simples, robustos, de preço acessível e relativamente fáceis de operar. Podem ser usados para análise geral de líquidos orgânicos como também para análise de gás. Não são apropriados para aplicações muito sofisticadas, como por exemplo, análise de traços.

O gás de arraste para este detector deve ter uma condutividade elétrica elevada. Por isto o hidrogênio e o hélio são os melhores gases devido a sua massa molecular pequena. Uma característica deste detector é que não destrói a amostra que elói da coluna, pelo qual é útil para ser usado em cromatografia preparativa.

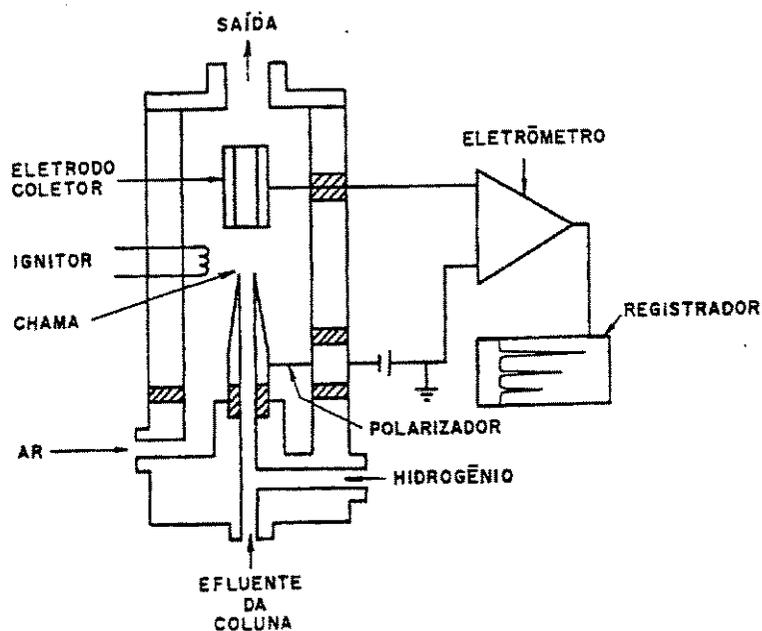


Figura 5.6: Detector por ionização em chama (Collins *et al*, 1990)

Na Figura 5.6 pode ver-se um esquema de um **detector por ionização em chama**. O gás de arraste chega ao detector onde a combustão de ar e hidrogênio produz uma chama que queima e ioniza algumas das moléculas das impurezas presentes na corrente gasosa. Quando as moléculas da amostra chegam ao detector, trazidas pelo gás de arraste, elas são queimadas na chama, formando-se íons, que são coletados por um eletrodo. A corrente gerada é convertida em voltagem, amplificada e captada pelo registrador. Sua seletividade com respeito a água e ar o faz apropriado para medir traços de poluentes no ar e na água. Este tipo de detector e aquele de condutividade térmica são os mais utilizados na cromatografia para análise de gás natural.

6) Registrador (integrador ou microcomputador)

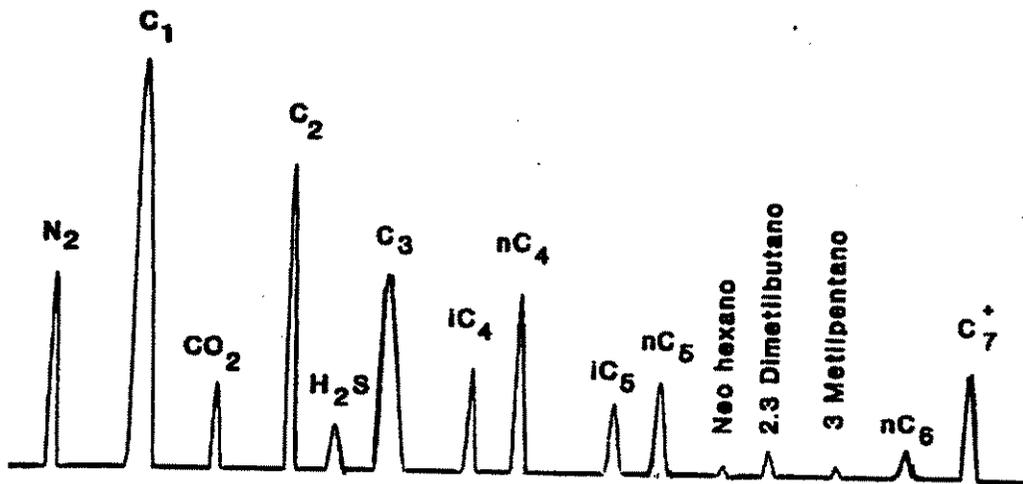


Figura 5.7: Cromatograma

Os registradores usados em cromatografia gasosa são de tipo potenciométrico, com tempos de resposta de menos de um segundo. Após eluir da coluna, a amostra passa pelo detector, o qual gera um sinal que é registrado graficamente. Os integradores processam estes sinais apresentando os cromatogramas e registrando os tempos de retenção e as áreas de cada pico, o qual quantifica a fração do composto presente na amostra. Atualmente os microcomputadores são acoplados ao detector e, devidamente programados, podem fornecer outros dados calculados a partir do cromatograma, por exemplo, o poder calorífico das substâncias presentes na amostra, o qual é do maior interesse na indústria do gás.

7) Termostatos

Uma parte importante do processo cromatográfico é o controle das temperaturas na porta de injeção, no forno onde se coloca a coluna, e no detector.

Uma boa análise será o resultado de um correto funcionamento e ajuste de todas as partes constitutivas do equipamento como também de boas técnicas operacionais.

Análise do cromatograma.

Os resultados das cromatografias são apresentados nos cromatogramas, ou seja, um gráfico com o eixo X da abscissa apresentando o tempo de retenção, em minutos, e o eixo Y, a

altura ou grandeza do sinal, em milivoltios. A área corrigida permitirá calcular a concentração de cada componente na amostra.

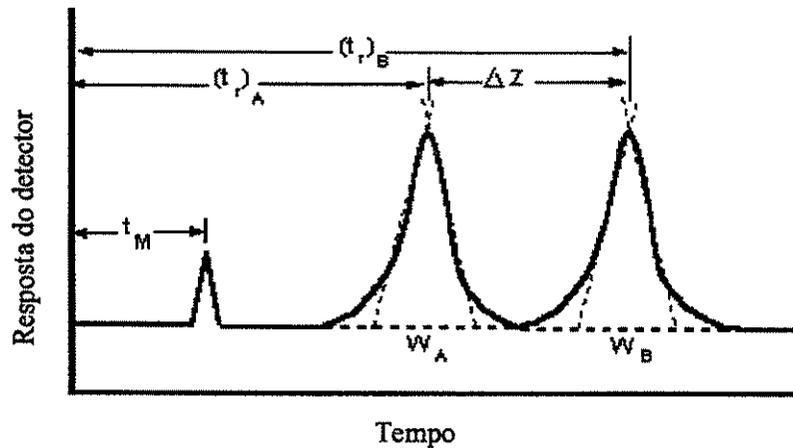


Figura 5.8: Tempos de retenção

Tempo de retenção T_r :

É o tempo empregado pela substância sendo separada em atravessar toda a coluna e sair ao detector. Às vezes se introduz na amostra um gás inerte o qual serve como padrão interno. A diferença entre o tempo de retenção de qualquer pico e o tempo de retenção deste padrão interno se denomina tempo de retenção ajustado T'_r . Qualquer destes valores, T_r ou T'_r , podem usar-se para identificar os picos.

Resolução:

Depende da diferença de tempos de retenção entre os compostos A e B, e da largura dos picos, e indica o grau de separação dos picos. Quanto mais estreita é a base dos picos, maior é a resolução do cromatograma, ou seja, a precisão na separação. Observando a Figura 5.8, pode-se escrever a resolução cromatográfica de dois componentes por meio da seguinte equação:

$$R_s = \frac{2\Delta Z}{W_A + W_B} = \frac{2[(t_r)_A - (t_r)_B]}{W_A + W_B} \dots\dots\dots(5.1)$$

Eficiência da coluna:

A eficiência da coluna é afetada pelo comprimento, diâmetro interno, tipo de recheio, temperatura, técnica de injeção, vazão de fase móvel, volume da amostra, tipo de substâncias, etc. (Os termos acima descritos servem também para comparar distintos tipos de colunas). Ela é medida em termos de número de **pratos teóricos**, ou seja, de etapas de equilíbrio da substância entre a fase móvel e a fase estacionária. Quanto maior o número de pratos teóricos maior será a eficiência, a qual se verá refletida no cromatograma, onde os picos serão mais estreitos. A seguinte equação permite calcular o número de pratos teóricos:

$$n = 16 (T_r/W_b)^2 \dots\dots\dots(5.2)$$

onde n = número de pratos teóricos

T_r = tempo de retenção

W_b = largura do pico na linha base, tomando-se a distância compreendida entre as duas tangentes, a ambos lados do pico.

A altura equivalente a um prato teórico (h) é determinada pela equação:

$$h = L/n \dots\dots\dots(5.3)$$

onde L é o comprimento da coluna cromatográfica.

Com os conceitos acima explicados, é possível selecionar as colunas requeridas para uma determinada aplicação.

Capítulo 6

Interpretação dos experimentos da primeira fase.

Toda vez que os experimentos foram realizados, ou seja, medidos os fluxos e a mudança de composição, o segundo passo foi interpretar essas medições com aplicação de fórmulas obtidas em experimentos parecidos.

Entre as muitas possibilidades, escolheram-se aquelas equações que melhor descrevem estas experiências, procurando utilizar expressões simples.

Determinação das propriedades físicas dos meios não consolidados.

Fórmulas para a porosidade.

Esta importante propriedade foi calculada a partir dos valores medidos do volume do meio poroso e volume da areia nele contido, usando a seguinte expressão:

$$\varphi = \frac{(V \text{ total} - V \text{ grãos})}{V \text{ total}} 100 \quad \dots\dots\dots (6.1)$$

De acordo com Amyx et al (1960), a porosidade de um empacotamento de grãos de igual granulometria pode variar entre valores desde 25,96 % até 47,6 %, segundo seja o arranjo dos grãos, cúbico ou romboédrico. O recheio dos meios porosos confeccionados para os testes tinha areias de diferente granulometria, dentro de uma faixa de dimensões conhecidas, pelo que não se espera que os valores da porosidade sejam exatamente esses, pela redução experimentada quando se depositam grãos menores entre as aberturas que ficam entre grãos grandes. A forma dos grãos também influencia as medidas, devido à disposição espacial dos mesmos dentro do meio não

consolidado. No caso das areias naturais, utilizadas para encher a mangueira, os grãos eram alongados, com superfícies irregulares, o que não ajudaria a uma disposição uniforme dentro da mangueira, não permitindo assim uma rede de fluxo com canais regulares.

Cálculo das permeabilidades

Com as seguintes equações pode-se calcular a permeabilidade tanto para meios porosos consolidados quanto para aqueles não consolidados.

Permeabilidade de Stokes:
$$K_s = \frac{2r^2}{9\phi_p} \dots\dots\dots (6.2)$$

Sendo $\phi_p = 1 - \phi =$ fração de espaço ocupada pelos grãos

Equação de Kozeny-Carman:
$$\frac{K_s}{K} = \frac{10\phi_p}{(1-\phi_p)^3} \dots\dots\dots (6.3)$$

Equação de Hinch:
$$\frac{K_s}{K} = 1 + \frac{3}{\sqrt{2}}\phi_p^{1/2} + \frac{135}{64}\phi_p \log \phi_p + 16.456\phi_p \dots\dots\dots (6-4)$$

Equação de Sangani & Acrivos para empacotamento cúbico:

$$\frac{K_s}{K} = 1 - 1.7601\phi_p^{1/3} + \phi_p - 1.5593\phi_p^2 + 3.9799\phi_p^{8/3} - 3.0734\phi_p^{10/3} + \dots \dots\dots (6-5)$$

Equação de Sangani & Acrivos para empacotamento hexagonal:

$$\frac{K_s}{K} = -\frac{1}{2}\ln \phi_p - 0.745 + \phi_p - \frac{1}{4}\phi_p^2 + O(\phi_p^4) \dots\dots\dots (6-6)$$

Neste caso os cálculos foram feitos seguindo a metodologia sugerida pelo autor Schechter, (1992). Também foram feitos cálculos com as fórmulas deduzidas por Kozeny-Carman, segundo a Equação 6-3. Mas, ao se obter os resultados, achou-se que as velocidades medidas coincidiam

melhor com os valores calculados obtidos usando os valores de permeabilidade, segundo as fórmulas de Schechter.

Quando as esferas estão empacotadas segundo um arranjo cúbico, se o diâmetro da areia é D e o diâmetro da abertura maior é d , podemos relacionar estas duas dimensões como segue:

$$D = \frac{d}{\sqrt{2}-1} = 2,41 d \quad \dots\dots\dots (6.7)$$

Segundo a equação de Blake-Kozeny, a permeabilidade de uma camada de esferas empacotadas, baseada na porosidade, é:

$$k = \left(\frac{D^2}{150} \right) \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} = \quad \dots\dots\dots (6.8)$$

Para esferas empacotadas segundo arranjo cúbico:

a porosidade é: $\phi_{\text{cúbico}} = 0,476$

a permeabilidade é: $k = (2,62 \times 10^{-3})D^2 \quad \dots\dots\dots (6.9)$

Para um arranjo hexagonal:

a porosidade é: $\phi_{\text{hexagonal}} = 0,26$

a permeabilidade é: $k = (2,14 \times 10^{-4})D^2 \quad \dots\dots\dots (6.10)$

onde D é o diâmetro da partícula de areia.

Cálculo das vazões para gás, escoamento linear.

Existe um grande número de equações que podem ser aplicadas para calcular a vazão de um determinado fluido que está escoando num determinado tempo através de um determinado conduto. A equação aplicada para fazer os cálculos das vazões de gás é de uso comum para gases a baixas pressões, e acha-se listada pelo autor Slider (1983). Esta expressão, que foi utilizada para comparar os resultados com as vazões medidas, é a seguinte:

$$q_g = \frac{0,112 A k_{avg} (p_1^2 - p_2^2)}{t_f z \mu L} \dots\dots\dots (6.11)$$

onde:

q_g = vazão de gás, Mscfd (Mil pés cúbicos normais por dia)

A = área, ft² (pés quadrados)

k_{avg} = permeabilidade média (darcys)

p = pressão, psia (libras/polegada quadrada, absolutas)

μ = viscosidade, cp (centipoises)

z = fator de compressibilidade

t_f = temperatura da formação (ou meio poroso) em °R

L = comprimento, ft, (pés)

Esta foi a equação utilizada, submetida a correção somente com respeito da área efetiva, ou seja, o valor da área multiplicado pela porosidade. A correção correspondente a tortuosidade não foi feita devido aos testemunhos serem de comprimento muito maior que a dimensão da seção transversal. Os resultados, que aparecem na equação original, expressos em unidades inglesas, podem ser expressos em qualquer outro sistema de unidades, feitas as devidas conversões.

Determinação das velocidades a partir das vazões medidas

Utilizou-se a média das vazões medidas para determinar a velocidade média dentro do meio poroso. As suposições foram: escoamento linear, porosidade e permeabilidade uniforme, ausência de canalizações, diferencia de pressão entre a entrada e a saída mantida constante por meio das válvulas reguladoras, etc.

Métodos empregados

1) Uso das probabilidades para cálculo da dispersão.

Nos primeiros trabalhos realizados para tentar medir os coeficientes de dispersão, Bringham (1961) fez algumas substituições na solução da equação de difusão-convecção, que de um modo geral indica a conservação do componente deslocante com a concentração da massa C. Esta

equação, muito idealizada, descreve os processos de dispersão em meios porosos uniformes (isotrópicos e homogêneos), onde as suposições definem também fluidos e rochas incompressíveis (deslocamento linear e estável). Esta equação, que relaciona a concentração com a função erro complementar, é a seguinte:

$$C = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x_1}{2\sqrt{Kt}} \right) \right] \dots\dots\dots (6.1.1)$$

onde C = concentração (cm³/cm³)

x₁ = distância desde o ponto médio do frente de fluxo (cm)

K = coeficiente de dispersão (cm²/s)

t = tempo (s)

sendo uma solução da Equação 3.5.1, que se repete aqui:

$$\phi \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} - \phi K_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$$

que define o perfil de concentração no meio poroso num dado tempo, ao invés dos dados experimentais, que amostram a concentração num dado ponto, ou seja, distância. Por isso ele fez as seguintes substituições, que produziram um parâmetro U da função erro:

$$x_1 = L \left(\frac{V_p - V}{V_p} \right) \quad (a) \quad t = T \left(\frac{V}{V_p} \right) \quad (b) \quad \text{ou} \quad t = \frac{x}{u} \quad (c) \quad \dots\dots\dots (6.1.2)$$

onde L = comprimento do meio poroso (cm)

V_p = volume poroso do meio (cm³)

V = volume de fluido recuperado ao tempo da medição (cm³)

T = tempo necessário para produzir um volume poroso de fluido (s)

u = velocidade, L/t (cm/s)

Com estas mudanças, o argumento da função erro vai ser:

$$\frac{x_1}{2\sqrt{Kt}} = \frac{L(V_p - V)}{2\sqrt{TKV_p V}} = \frac{L}{2\sqrt{KTV_p}}(U) \dots\dots\dots (6.1.3)$$

onde a função U é a seguinte: $U = \frac{V_p - V}{V} \dots\dots\dots (6.1.4)$

Alguns anos mais tarde, os autores Perkins e Johnston (1963) fizeram uma pequena modificação, ficando a função U, à qual eles chamaram Lambda, do seguinte modo:

$$\lambda = \frac{(V/V_p) - 1}{\sqrt{V/V_p}} \dots\dots\dots (6.1.5)$$

Eles fizeram um gráfico dos valores de Lambda, para diferentes tempos, versus o percentual do fluido deslocante, em papel de probabilidade aritmética. O coeficiente de dispersão pode então ser calculado mediante a seguinte equação:

$$K_l = UL \left(\frac{\lambda_{90} - \lambda_{10}}{3,625} \right)^2 \dots\dots\dots (6.1.6)$$

onde K_l = coeficiente de dispersão longitudinal

U = velocidade intersticial média

L = comprimento do meio poroso

λ_{90} e λ_{10} = valores de função lambda nesses percentuais da concentração do efluente.

3,625 = valor obtido das tabelas da função erro, para os limites estabelecidos (10 e 90).

Os valores da função lambda acham-se na interseção das linhas de 10 e 90 % da concentração, com a melhor linha reta de ajuste traçada pelos pontos de interesse. Os resultados obtidos utilizando este método são apresentados ao final deste Capítulo.

2) Uso da função erro para cálculo da dispersão.

Distribuição normal dos dados

Um exemplo de distribuição de probabilidade contínua são as distribuições normais, chamadas também Gaussianas, cuja função de densidade está dada pela equação seguinte:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2 / 2\sigma^2} \quad \text{para } -\infty < x < \infty \quad \dots\dots\dots (6.2.1)$$

onde μ e σ são a média e o desvio típico, respetivamente. A função de distribuição correspondente está dada por:

$$F(x) = P(X \leq x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-(v-\mu)^2 / 2\sigma^2} dv \quad \dots\dots\dots (6.2.2)$$

Se normalizar X, e a variável normalizada correspondente chama-se Z, com Z igual a:

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad \dots\dots\dots (6.2.3)$$

então a média, ou valor esperado de Z, é = 0 e a variância é = 1. Neste caso a função de densidade para Z pode ser obtida a partir da Equação 6.2.1, substituindo $\mu = 0$ e $\sigma = 1$, ficando:

$$f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2} \quad \dots\dots\dots (6.2.4)$$

Esta equação é conhecida como a função ou a distribuição de densidade normal tipificada. A função de distribuição correspondente é a seguinte:

$$F(z) = P(Z \leq z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-u^2/2} du = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z e^{-u^2/2} du \quad \dots\dots\dots (6.2.5)$$

A função representada pela Equação 6.2.5 está relacionada com a função erro na seguinte maneira:

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du \quad \text{portanto} \quad F(z) = \frac{1}{2} \left[1 + erf\left(\frac{z}{\sqrt{2}}\right) \right] \dots\dots\dots (6.2.6)$$

Utilizando a função erro é possível obter uma simplificação para obtenção dos dados do volume corretivo para calcular os coeficientes de dispersão.

Voltando ao modelo de convecção – dispersão, utilizado por Corrêa et al (1990), aplicável a deslocamentos miscíveis, se acha que pode ser descrito pela Equação 3.5.2, que se repetirá aqui, por conveniência:

$$d \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \dots\dots\dots (6.2.7)$$

onde d = coeficiente de dispersão longitudinal, L^2/t .

C = concentração in situ, vol/vol

x = distância longitudinal, L

v = velocidade, L/t

t = tempo, t

Esta expressão pode ser adimensionalizada, expressada por meio das transformadas de Laplace, e invertida ao espaço real, seguindo o raciocínio apresentado nas Equações 3.5.4 até a 3.5.7. A solução analítica da inversão da equação, segundo Equação 3.5.8, é a seguinte:

$$C_{JD}(x_D, t_D) = \frac{1}{2} \left[erfc\left(\frac{x_D - t_D}{2\sqrt{t_D}}\right) + e^{x_D} erfc\left(\frac{x_D + t_D}{2\sqrt{t_D}}\right) \right] \dots\dots\dots (6.2.8)$$

onde $x_D = (v/d)x$

$$t_D = (v^2 / d)t$$

sendo d = coeficiente de dispersão longitudinal, L^2/t

Esta expressão pode ser escrita em termos de outro grupo adimensional, para ver mais claramente como a solução depende do coeficiente de dispersão.

$$C_{pd}(\xi, \tau) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{\xi - \tau}{2\sqrt{\tau / N_{Pe}}} \right) + e^{N_{Pe}\xi} \operatorname{erfc} \left(\frac{\xi + \tau}{2\sqrt{\tau / N_{Pe}}} \right) \right] \dots\dots\dots (6.2.9)$$

onde $\xi = x/L$ (a) $\tau = v.t/L$ (b) $N_{Pe} = v.L/d$ (c) $\dots\dots\dots (6.2.10)$

sendo d = coeficiente de dispersão longitudinal, L^2/t .

N_{Pe} = número de Péclet

Bringham (1963) mostrou que os dados da concentração do efluente, em probabilidade, versus uma função modificadora de volume, λ (lambda), em coordenadas normais, daria uma linha reta para o modelo de convecção – dispersão, o que permite aplicar a função erro para fazer os cálculos. A relação entre probabilidade e a função erro complementar, descrita previamente, resume-se assim:

$$P(\sqrt{2}x) = (1/2)\operatorname{erfc}(-x) \dots\dots\dots (6.2.11)$$

A função modificadora de volume, em termos do novo grupo adimensional já mencionado na Equação 6.2.9, fica:

$$U = (\tau - 1) / \sqrt{\tau} \dots\dots\dots (6.2.12)$$

O argumento da função erro complementar da Equação 6.2.9 é avaliado a saída do testemunho, onde o valor de $\xi = 1$. Se o segundo termo do lado direito da Equação 6.2.9 é considerado desprezível com respeito ao primeiro termo, e feitas as mudanças neste último, a equação fica:

$$C_{D}(1, \tau) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{1-\tau}{2\sqrt{\tau/N_{Pe}}} \right) \right] = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(-x) \quad \dots\dots\dots (6.2.13)$$

$$C_{D}(1, \tau) = \frac{1}{2} [1 + \operatorname{erf}(x)] = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\tau-1}{2\sqrt{\tau/N_{Pe}}} \right) \right] \quad \dots\dots\dots (6.2.14)$$

Arranjando a Equação 6.2.14 pode-se obter a seguinte expressão:

$$\operatorname{erf}^{-1} [2C_{D}(1, \tau) - 1] = \frac{\sqrt{N_{Pe}}}{2} \left(\frac{\tau-1}{\sqrt{\tau}} \right) = \frac{\sqrt{N_{Pe}}}{2} (U) \quad \dots\dots\dots (6.2.15)$$

Então, a tangente de uma linha reta traçada no gráfico de $\operatorname{erf}^{-1} [2C_{D}(1, \tau) - 1]$ versus U, pode ser usada para determinar o coeficiente de dispersão adimensional:

$$m = \frac{\sqrt{N_{Pe}}}{2} \quad \dots\dots\dots (6.2.16)$$

e feitas as substituições correspondentes:

$$d = \frac{v.L}{(2m)^2} \quad \dots\dots\dots (6.2.17)$$

Esta equação, objeto de nosso estudo, permite também calcular a dispersividade, que é simplesmente a relação do coeficiente de dispersão com respeito a velocidade.

3) Utilização dos dados experimentais.

Utilizaram-se as medidas físicas de cada um dos meios porosos, tais como comprimento, diâmetro interno, comprimento e diâmetro das conexões, diâmetro médio dos grãos, etc., e os dados obtidos das medições experimentais. Assim foi possível encontrar o valor dos parâmetros desconhecidos, a serem usados nas equações correspondentes para obter o valor do coeficiente de dispersão, objeto destes experimentos. Os dados aparecem nas tabelas correspondentes.

Tabela 6.1.1: Resultado do teste, Mangueira, grão fino, pressão 118,59 kPa

<p align="center">Coefficientes de dispersão calculados pela função de probabilidade. Mangueira, grão fino, pressão 118,59 kPa.</p>						
Tempo segundos	Comp N2	V injetado	V/VP (a)	(V/VP)-1 (b = a - 1)	raiz V/VP (c = a ^{0,5})	lambda (d= b/c)
702	2,3350	124,9560	0,7268	-0,2732	0,8525	-0,3205
762	3,1400	135,6360	0,7889	-0,2111	0,8882	-0,2377
888	27,5130	158,0640	0,9193	-0,0807	0,9588	-0,0841
1002	68,3240	178,3560	1,0374	0,0374	1,0185	0,0367
1300	95,6610	231,4000	1,3459	0,3459	1,1601	0,2981

N2	lambda
2,335	-0,3205
3,14	-0,2377
27,513	-0,0841
68,324	0,0367
95,661	0,2981

<u>Dados obtidos da tangente</u>	
90,0000	0,2000
10,0000	-0,1759
Del Lambda	0,3759

<u>Outros dados:</u>	
Area cm ²	2,270
Porosidade, ϕ	0,378
Area * ϕ	0,857
Comprimento, cm	200,600
velocidade cm/s	0,214
Volume poroso, cm ³	171,934
Vol. injetado, ml/s	0,179

A = vel x L	B = Del Lam	C = B/3,625	D = C ²	d = A*D
42,8481	0,3759	0,1037	0,0108	0,4607

<p>d = coeficiente de dispersão = 0,4607 cm²/s α = dispersividade = d / vel = 2,1528 cm</p>

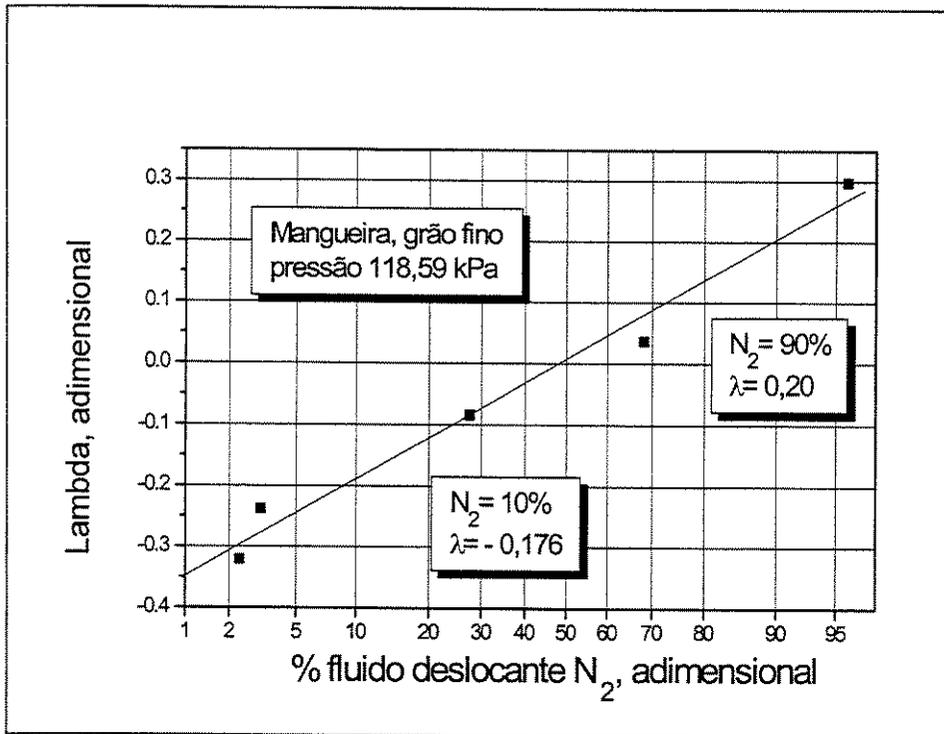


Figura 6.1: Coeficientes de dispersão calculados pela função de probabilidade. (Mangueira, grão fino, pressão 118,59 kPa)

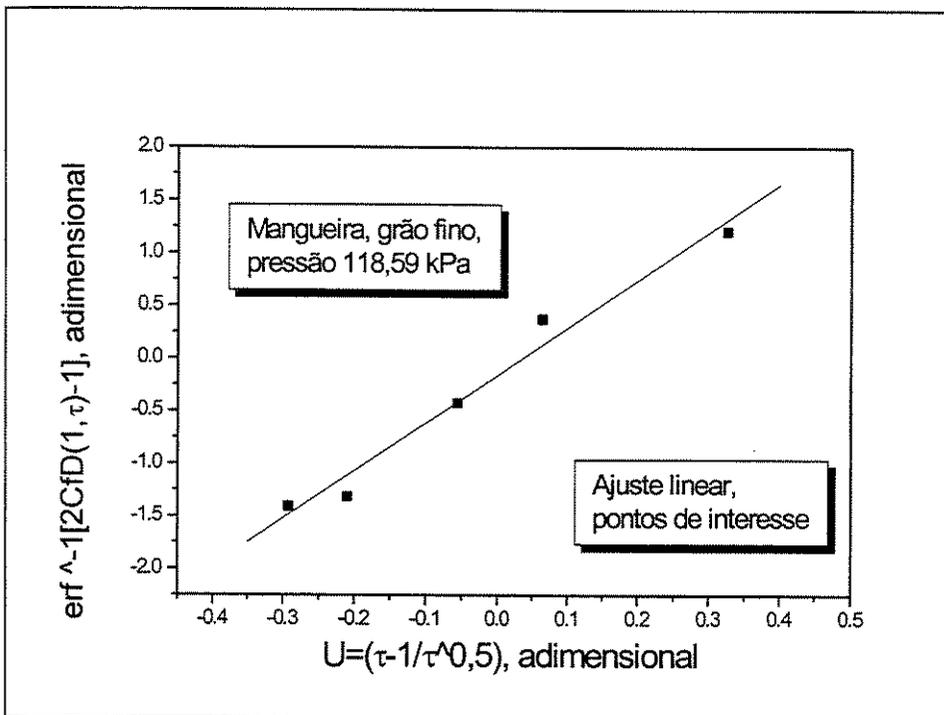


Figura 6.2: Coeficientes de dispersão calculados pela função erro inversa da concentração. (Mangueira, grão fino, pressão 118,59 kPa)

Tabela 6.3.1: Mangueira grão fino, pressão 118,59 kPa

Dados medidos e calculados dos experimentos

Medidos

Teste: Mangueira, grão fino	
Pressão: 118,59 kPa	
Área [cm ²]	2,269
Comprimento (cm)	200,600
Temperatura [° K]	295,150
P1 (entrada) kPa	118,590
P2 (saída) kPa	101,353
Vazão Q [ml/s]	0,179

Calculados

P média kPa	109,971
K permeabilidade [mm ²]	4,255
Porosidade	0,378
Z (fator compressibilidade)	0,997
Viscosidade gás [Pa.s]	0,000011
Vel cm/s, média	0,214

Concentrações medidas

	Tempo	Comp N2
	segundos	
	102	2,236
	402	2,354
	702	2,335
	762	3,140
	888	27,513
	1002	68,324
	1300	95,661

Coefficientes calculados

Número de Péclét = $u \cdot L / d = Npe$

Coefficiente de dispersão = $d = u \cdot L / Npe$

Dispersividade = $\alpha = d / \text{velocidade}$

	$d = \text{cm}^2/\text{s}$	$\alpha = \text{cm}$	Npe
Função Lambda	0,461	2,153	92,95
Função Erro inversa	0,518	2,422	82,66

Tabela 6.3.2: Mangueira grão grosso, pressão 118,59 kPa

Dados medidos e calculados dos experimentos			
Medidos			
Teste: Mangueira, grão grosso			
Pressão: 118,59 kPa			
Área [cm ²]	2,269		
Comprimento (cm)	200,600		
Temperatura [° K]	295,150		
P1 (entrada) kPa	118,590		
P2 (saída) kPa	101,353		
Vazão Q [ml/s]	1,903		
Calculados			
P média kPa	109,971		
K permeabilidade [mm ²]	75,700		
Porosidade	0,400		
Z (fator compressibilidade)	0,997		
Viscosidade gás [Pa.s]	0,000011		
Vel cm/s, média	2,099		
Concentrações medidas			
	Tempo	Comp N2	
	segundos		
	60	2,214	
	75	16,432	
	90	22,722	
	105	35,629	
	120	49,647	
	150	89,468	
	180	94,854	
Tabela 6.3.3: Mangueira grão grosso, pressão 111,69 kPa			
Coefficientes calculados			
Número de Péclet = $u \cdot L / d = Npe$			
Coeficiente de dispersão = $d = u \cdot L / Npe$			
Dispersividade = $\alpha = d / \text{velocidade}$			
	d = cm²/s	α = cm	Npe
Função Lambda	18,964	9,036	22,20
Função Erro inversa	19,670	9,373	21,40

Tabela 6.3.3: Mangueira grão grosso, pressão 111,69 kPa

Dados medidos e calculados dos experimentos

Medidos

Teste: Mangueira, grão grosso	
Pressão: 111,69 kPa	
Área [cm ²]	2,269
Comprimento (cm)	200,600
Temperatura [° K]	295,150
P1 (entrada) kPa	111,695
P2 (saída) kPa	101,353
Vazão Q [ml/s]	0,842

Calculados

P média kPa	106,524
K permeabilidade [mm ²]	75,700
Porosidade	0,400
Z (fator compressibilidade)	0,997
Viscosidade gás [Pa.s]	0,000011
Vel cm/s, média	0,9402

Concentrações medidas

Tempo segundos	Comp N2
145	2,314
205	9,673
215	59,151
235	83,664
255	90,420
265	94,362
325	97,096

Coefficientes calculados

Número de Péclet = $u \cdot L / d = Npe$

Coefficiente de dispersão = $d = u \cdot L / Npe$

Dispersividade = $\alpha = d / \text{velocidade}$

	d = cm ² /s	α = cm	Npe
Função Lambda	0,892	0,949	211,44
Função Erro inversa	0,999	1,062	188,78

Tabela 6.3.4: Tubo delgado, grão fino, pressão 125,48 kPa

Dados medidos e calculados dos experimentos

Medidos

Teste: Tubo delgado, grão fino	
Pressão: 125.48 kPa	
Área [cm ²]	0,118
Comprimento (cm)	407,000
Temperatura [° K]	295,150
P1 (entrada) kPa	125,485
P2 (saída) kPa	101,353
Vazão Q [ml/s]	0,070

Calculados

P média kPa	113,412
K permeabilidade [mm ²]	11,464
Porosidade	0,380
Z (fator compressibilidade)	0,997
Viscosidade gás [Pa.s]	0,000011
Vel cm/s, média	1,553

Concentrações medidas

Tempo segundos	Comp N2
0	2,902
74	3,58
134	11,624
254	13,773
314	15,886
374	53,185
434	55,246
494	88,164
734	90,742
1034	95,875

Coefficientes calculados

Número de Péclét = $u \cdot L / d = N_{pe}$

Coefficiente de dispersão = $d = u \cdot L / N_{pe}$

Dispersividade = $\alpha = d / \text{velocidade}$

	$d = \text{cm}^2/\text{s}$	$\alpha = \text{cm}$	N_{pe}
Função Lambda	120,268	77,457	5,25
Função Erro inversa	116,826	75,241	5,41

Tabela 6.3.5: Tubo delgado, grão grosso, pressão 125,48 kPa

Dados medidos e calculados dos experimentos

Medidos

Teste: Tubo delgado, grão grosso	
Pressão: 125.48 kPa	
Área [cm ²]	0,118
Comprimento (cm)	407,000
Temperatura [° K]	295,150
P1 (entrada) kPa	125,485
P2 (saída) kPa	101,353
Vazão Q [ml/s]	0,147

Calculados

P média kPa	113,412
K permeabilidade [mm ²]	34,095
Porosidade	0,389
Z (fator compressibilidade)	0,997
Viscosidade gás [Pa.s]	0,000011
Vel cm/s, média	3,222

Concentrações medidas

Tempo segundos	Comp N2
0	2,901
35	3,84
50	5,336
80	17,57
110	47,246
140	53,504
170	74,369
200	83,78
260	93,221
320	95,575

Coefficientes calculados

Número de Péclet = $u \cdot L / d = N_{pe}$

Coefficiente de dispersão = $d = u \cdot L / N_{pe}$

Dispersividade = $\alpha = d / \text{velocidade}$

	$d = \text{cm}^2/\text{s}$	$\alpha = \text{cm}$	N_{pe}
Função Lambda	185,322	57,523	7,08
Função Erro inversa	187,255	58,123	7,00

Tabela 6.3.6: Tubo Delgado, grão grosso, pressão 115,14 kPa

Dados medidos e calculados dos experimentos

Medidos

Teste: Tubo delgado, grão grosso	
Pressão: 115.14 kPa	
Área [cm ²]	0,118
Comprimento (cm)	407,000
Temperatura [° K]	295,150
P1 (entrada) kPa	115,142
P2 (saída) kPa	101,353
Vazão Q [ml/s]	0,071

Calculados

P média kPa	108,248
K permeabilidade [mm ²]	34,095
Porosidade	0,389
Z (fator compressibilidade)	0,997
Viscosidade gás [Pa.s]	0,000011
Vel cm/s, média	1,592

Concentrações medidas

	Tempo	Comp N2
	segundos	
	60	4,301
	180	6,518
	240	15,524
	300	25,557
	420	66,038
	540	89,309

Coeficientes calculados

Número de Péclet = $u \cdot L / d = Npe$

Coeficiente de dispersão = $d = u \cdot L / Npe$

Dispersividade = $\alpha = d / \text{velocidade}$

	d = cm²/s	$\alpha = \text{cm}$	Npe
Função Lambda	49,470	31,070	13,04
Função Erro inversa	52,300	32,847	12,39

Capítulo 7

Interpretação dos experimentos da segunda fase.

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos dos testes efetuados com o Tubo delgado para as pressões de 515,03 kPa e 377,14 kPa, respectivamente, correspondentes à Segunda Fase. Os testes feitos com o Tubo de Metal, cujos dados relevantes aparecem no Apêndice B, não puderam ser interpretados, devido aos valores erráticos das medições, ocasionados pelos problemas de ajuste do cromatógrafo, dificuldade informada no Capítulo 4.

As condições do experimento efetuado com a pressão de entrada de 515,03 kPa não permitiram obter muitos dados representativos, portanto a curva foi reconstruída com funções de Spline cúbicos, com auxílio de um programa computacional Maple IV. Os dados foram utilizados a título ilustrativo, pelas implicações que o exame destes resultados aportou a este trabalho.

Os mesmos métodos descritos no Capítulo 6, que se aplicaram aos experimentos da Primeira Fase, foram utilizados aqui, com o objetivo de obter os coeficientes necessários, portanto o trabalho será apresentado seguindo a mesma ordem:

- 1) Resultados obtidos com a função Lambda
- 2) Resultados obtidos com a função Erro inversa
- 3) Apresentação dos dados medidos e calculados.
- 4) Desenvolvimento de uma expressão matemática.
- 5) Introdução de um parâmetro de correção do tempo de saída na expressão matemática.

Devido a não existir na literatura uma equação específica para se aplicar aos experimentos feitos com gases, tentou-se desenvolver uma expressão matemática que pudesse descrever a situação de mudança do coeficiente de dispersão ao longo do testemunho quando a queda de pressão não tem um comportamento linear, ou seja, no caso de escoamento de gases. Devido aos gases serem compressíveis, a velocidade é variável, e conseqüentemente os valores dos coeficientes de dispersão que poderiam ser calculados vão experimentar uma variabilidade derivada dos efeitos da mudança de velocidade ao longo do meio poroso. O que se tentou fazer é encontrar uma maneira de obter uma velocidade média e por conseguinte obter um coeficiente de dispersão médio, representativo do que acontece dentro do meio poroso. O tratamento simplificado aparece na Parte 4) deste Capítulo, e os passos detalhados de obtenção da equação aparecem no Apêndice C. Também na Parte 4) são apresentados os resultados de aplicar a equação desenvolvida, comparados com os dados medidos.

Finalmente, ao examinar as formas das curvas de concentração versus tempo pôde-se perceber que existia um comportamento que poderia traduzir-se num atraso nos tempos de saída do fluido deslocante. Estas formas estão claramente diferenciadas das outras curvas obtidas nos experimentos da Primeira Fase, e dão indícios de um comportamento diferente. Os argumentos que sustentam estas afirmações estão explicitados na Parte 5) e, com o objetivo de tentar dar uma resposta, desenvolveu-se um pouco mais a equação apresentada precedentemente, assim como os passos necessários para obter uma expressão que considerasse este atraso.

Tabela 7.1.1: Resultado do teste, Tubo delgado, grão fino, pressão 515,03 kPa.

<p align="center">Coefficientes de dispersão calculados pela função de probabilidade. Tubo delgado, grão fino, pressão 515,03 kPa.</p>						
Tempo segundos	Comp N2	V injetado	V/VP (a)	(V/VP)-1 (b = a - 1)	raiz V/VP (c = a ^{0,5})	lambda (d = b/c)
26	9,9580	7,5426	0,4150	-0,5850	0,6442	-0,9080
126	25,7893	36,5526	2,0113	1,0113	1,4182	0,7131
146	32,5010	42,3546	2,3306	1,3306	1,5266	0,8716
176	45,7653	51,0576	2,8094	1,8094	1,6761	1,0795
206	62,1243	59,7606	3,2883	2,2883	1,8134	1,2619
236	80,5464	68,4636	3,7672	2,7672	1,9409	1,4257
251	90,2087	72,8151	4,0066	3,0066	2,0017	1,5021
266	99,0000	77,1666	4,2461	3,2461	2,0606	1,5753

N2	lambda
9,9580	-0,9080
25,7893	0,7131
32,5010	0,8716
45,7653	1,0795
62,1243	1,2619
80,5464	1,4257
90,2087	1,5021
99,0000	1,5753

Outros dados:	
Área cm ²	0,1180
Porosidade, ϕ	0,3797
Área * ϕ	0,0446
Comprimento, cm	407,0000
velocidade cm/s	6,4750
Volume poroso, cm ³	18,1736
Vol. injetado, ml/s	0,2901

Dados obtidos da tangente	
90,0000	1,9188
10,0000	0,1655
Del Lambda	1,7533

A = vel x L	B = Del Lam	C = B/3,625	D = C ²	d = A*D
2635,325	1,7533	0,4837	0,2339	616,4965

d = coeficiente de dispersão = 616,4965 cm ² /s
α = dispersividade = d / vel = 95,212 cm

Tabela 7.1.2: Resultado do teste, Tubo delgado, grão fino, pressão 377,14 kPa

Coefficientes de dispersão calculados pela função de probabilidade.						
Tubo delgado, grão fino, pressão 377,14 kPa.						
Tempo segundos	Comp N2	V injetado	V/VP (a)	(V/VP)-1 (b = a - 1)	raiz V/Vp (c = a^{0,5})	lambda (d= b/c)
10	1,7220	4,0180	0,2211	-0,7789	0,4702	-1,6565
70	6,2520	28,1260	1,5476	0,5476	1,2440	0,4402
130	12,3640	52,2340	2,8742	1,8742	1,6953	1,1055
190	30,2440	76,3420	4,2007	3,2007	2,0496	1,5617
250	97,1600	100,4500	5,5272	4,5272	2,3510	1,9257

N2	lambda
1,7220	-1,6565
6,2520	0,4402
12,3640	1,1055
30,2440	1,5617
97,1600	1,9257

Outros dados:	
Área cm ²	0,1180
Porosidade, ϕ	0,3797
Área * ϕ	0,0446
Comprimento, cm	407,0000
velocidade cm/s	8,969
Volume poroso, cm ³	18,1736
Vol. injetado, ml/s	0,4018

Dados obtidos da tangente	
90,0000	1,9402
10,0000	0,7324
Del Lambda	1,2078

Ajuste manual

A = vel x L	B = Del Lam	C = B/3,625	D = C²	d = A*D
3650,3830	1,2078	0,3332	0,1110	405,1925

d = coeficiente de dispersão = 405,1925 cm²/s
α = dispersividade = d / vel = 45,1758 cm

Tabela 7.2.1: Resultado do teste, Tubo delgado, grão fino, pressão 515,03 kPa.

Coefficientes de dispersão calculados pela função erro inversa da concentração. Tubo delgado, grão fino, pressão 515,03 kPa.						
Tempo segundos	CfD N2	CI+	Tau=u*t/L	(Tau - 1) (τ-1)	Raiz de Tau (τ ^{0,5})	U (τ-1)/τ ^{0,5}
26	0,0996	0,9004	0,4134	-0,5866	0,6430	-0,9123
126	0,2579	0,7421	2,0034	1,0034	1,4154	0,7089
146	0,3250	0,6750	2,3214	1,3214	1,5236	0,8673
176	0,4577	0,5423	2,7984	1,7984	1,6728	1,0751
206	0,6212	0,3788	3,2754	2,2754	1,8098	1,2573
236	0,8055	0,1945	3,7524	2,7524	1,9371	1,4209
251	0,9021	0,0979	3,9909	2,9909	1,9977	1,4972
266	0,9900	0,0100	4,2294	3,2294	2,0566	1,5703

CfD = concentração efluente adimensional
Y = fer inversa de (2CfD-1)

(2*CfD-1)	X = U	Y
-0,8008	-0,9123	-0,9078
-0,4842	0,7089	-0,4595
-0,3500	0,8673	-0,3209
-0,0847	1,0751	-0,0752
0,2425	1,2573	0,2183
0,6109	1,4209	0,6090
0,8042	1,4972	0,9147
0,9800	1,5703	1,6450

Outros dados:	
u = Velocidade (cm/seg)	6,4750
L = Comprimento (cm)	407,0000
u / L = (cm/seg) / cm	0,0159
u* L = (cm/seg) * cm	2635,325
m = pendente, pontos de interesse	
d = coeficiente de dispersão	
α = dispersividade = d / u	
Npe = número de Péclet	

<p>y/x = m m = >>></p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td>1,8577</td><td>1,0389</td></tr> <tr><td>0,3406</td><td>-0,5528</td></tr> <tr><td>1,5171</td><td>1,5917</td></tr> <tr><td>1,049</td><td></td></tr> </table>	1,8577	1,0389	0,3406	-0,5528	1,5171	1,5917	1,049		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td> $4m^2 = Npe$ Npe = → 4,4016 </td> <td> $Npe = u*L/d$ $d = (u*L)/Npe$, em cm²/s </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"> <u>Ajuste manual</u> </td> <td> $d = 598,719$ cm²/s $α = 92,466$ cm </td> </tr> </table>	$4m^2 = Npe$ Npe = → 4,4016	$Npe = u*L/d$ $d = (u*L)/Npe$, em cm ² /s	<u>Ajuste manual</u>	$d = 598,719$ cm ² /s $α = 92,466$ cm
1,8577	1,0389												
0,3406	-0,5528												
1,5171	1,5917												
1,049													
$4m^2 = Npe$ Npe = → 4,4016	$Npe = u*L/d$ $d = (u*L)/Npe$, em cm ² /s												
<u>Ajuste manual</u>	$d = 598,719$ cm ² /s $α = 92,466$ cm												

Tabela 7.2.2: Resultado do teste, Tubo delgado, grão fino, pressão 377,14 kPa

Coeficientes de dispersão calculados pela função erro inversa da concentração. Tubo delgado, grão fino, pressão 377,14 kPa.						
Tempo segundos	CfD N2	CI+	Tau=u*t/L	(Tau - 1) (τ-1)	Raiz de Tau (τ ^{0,5})	U (τ-1)/τ ^{0,5}
		1,0000				
10	0,0172	0,9828	0,2200	-0,7800	0,4690	-1,6630
70	0,0625	0,9375	1,5400	0,5400	1,2410	0,4351
130	0,1236	0,8764	2,8600	1,8600	1,6912	1,0998
190	0,3024	0,6976	4,1800	3,1800	2,0445	1,5554
250	0,9716	0,0284	5,5000	4,5000	2,3452	1,9188

CfD = concentração efluente adimensional
Y = fer inversa de (2CfD-1)

(2*CfD-1)	X = U	Y
-0,9656	-1,6630	-1,4958
-0,875	0,4351	-1,0848
-0,7528	1,0998	-0,8182
-0,3952	1,5554	-0,3659
0,9432	1,9188	1,3469

y/x = m 1,4653 con 4 pontos
 m = >>> 1,4653

4m²=Npe

Npe= → 8,5884

Npe= u*L/d
 d= (u*L)/Npe, em cm²/s

d = 425,036 cm²/s
 α= 47,389 χcm

Outros dados:

u = Velocidade (cm/s) 8,969

L = Comprimento (cm) 407,000

u / L = (cm/s) / cm 0,022

u* L = (cm/s) * cm 3650,383

m = tangente, pontos de interesse
 d = coeficiente de dispersão
 α = dispersividade = d / u
 Npe = número de Péclet

Tabela 7.3.1: Tempos dos experimentos da Segunda Fase.

Tubo delgado, grão fino, pressão 515,03 kPa						
Tramo	Diâmetro cm	Comprim. cm	Área cm ²	Vazão cm ³ /s	Q/A = v cm/s	t = L/v segundos
1	0,7	22	0,3848	0,2396	0,6226	35,3364
2	0,45	6	0,1590	0,2396	1,5065	3,9827
3	0,35	25	0,0962	0,2396	2,4903	10,0388
4	0,35	21	0,0962	0,3675	3,8197	5,4978
5	0,45	6	0,1590	0,3675	2,3107	2,5966
6	0,7	26	0,3848	0,3675	0,9549	27,2272
7	0,25	150	0,0491	1,2180	24,8065	6,0468
avaliado a v média = 6,475 cm/s				Total conexões		90,7263
				Tubo delgado		62,8570
				Total		153,5833

Tubo delgado, grão fino, pressão 377,14 kPa						
Tramo	Diâmetro cm	Comprim. cm	Área cm ²	Vazão cm ³ /s	Q/A = v cm/s	t = L/v segundos
1	0,7	22	0,3848	0,2694	0,7001	31,4239
2	0,45	6	0,1590	0,2694	1,6939	3,5422
3	0,35	25	0,0962	0,2694	2,8001	8,9283
4	0,35	21	0,0962	0,7882	8,1924	2,5634
5	0,45	6	0,1590	0,7882	4,9559	1,2107
6	0,7	26	0,3848	0,7882	2,0481	12,6947
7	0,25	150	0,0491	1,0030	32,1914	4,6596
avaliado a v média = 8,969 cm/s				Total conexões		65,0228
				Tubo delgado		45,3780
				Total		110,4008

Tabela 7.3.2: Dados do Tubo delgado, 515,03 kPa

Dados medidos e calculados dos experimentos			
Medidos	Teste: Tubo delgado, grão fino		
	Pressão: 515.03 kPa		
	Área [cm ²]	0,118	
	Comprimento (cm)	407,000	
	Temperatura [° K]	295,150	
	PI (entrada) kPa	515,038	
	P2 (saída) kPa	335,775	
Calculados	P média kPa	425,407	
	K permeabilidade [mm ²]	11,476	
	Porosidade	0,380	
	Z (fator compressibilidade)	0,988	
	Viscosidade gás [Pa.s]	0,000011	
	Vazão Q [ml/s], média	0,290	
	Vel cm/s, média	6,475	
Concentrações medidas	Tempo	Comp N2	
	segundos		
	26,000	9,958	
	126,000	25,789	
	146,000	32,501	
	176,000	45,765	
	206,000	62,124	
	236,000	80,546	
	251,000	90,209	
266,000	99,000		
Dados interpolados com Splines cúbicos (programa Maple V)			
Coefficientes calculados			
Número de Péclet = $u \cdot L / d = Npe$			
Coeficiente de dispersão = $d = u \cdot L / Npe$			
Dispersividade = $\alpha = d / \text{velocidade}$			
	d = cm²/s	$\alpha = \text{cm}$	Npe
Função Lambda	616,497	95,212	4,27
Função Erro inversa	598,719	92,466	4,40

Tabela 7.3.3: Dados do Tubo delgado, 377,14 kPa

Dados medidos e calculados dos experimentos

Medidos	Teste: Tubo delgado, grão fino	
	Pressão: 377.14 kPa	
	Área [cm ²]	0,118
	Comprimento (cm)	407,000
	Temperatura [° K]	295,150
	P1 (entrada) kPa	377,143
	P2 (saída) kPa	128,932

Calculados	P média kPa	253,038
	K permeabilidade [mm ²]	11,476
	Porosidade	0,380
	Z (fator compressibilidade)	0,992
	Viscosidade gás [Pa.s]	0,000011
	Vazão Q [ml/s] média	0,402
	Vel cm/s, média	8,969

Concentrações medidas

	Tempo	Comp N2
	segundos	
	10	1,722
	70	6,252
	130	12,364
	190	30,244
	250	97,160

Coefficientes calculados

Número de Péclet = $u \cdot L / d = N_{pe}$

Coefficiente de dispersão = $d = u \cdot L / N_{pe}$

Dispersividade = $\alpha = d / \text{velocidade}$

	d = cm²/s	$\alpha = \text{cm}$	N_{pe}
Função Lambda	405,193	45,176	9,01
Função Erro inversa	425,036	47,389	8,59

4) Desenvolvimento de uma expressão matemática.

A seguir será apresentado o desenvolvimento da equação concebida para levar em conta as variações de velocidade dentro do meio poroso, quando se aplica um diferencial de pressão constante entre a face de entrada e a face de saída de um dado testemunho, ou meio poroso.

A expressão da concentração (segunda lei de Fick), pode ser expressa em termos da equação de continuidade, do modo seguinte:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\rho v \left(C - \alpha \frac{\partial C}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho C) = 0 \quad \dots\dots\dots (7.4.1)$$

onde $\rho = \frac{M}{RT} p$ (a) $v = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x}$ (b) $\dots\dots\dots (7.4.2)$

Quando se tem estado estacionário:

$$\frac{\partial}{\partial x} [\rho v] = 0 \quad \longrightarrow \quad \rho v = cte \quad \dots\dots\dots (7.4.3)$$

A Equação 7.4.3 pode ser escrita com os termos da Equação 7.4.2, a e b, segundo:

$$\frac{M}{RT} p \left(-\frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \right) = cte \quad \dots\dots\dots (7.4.4)$$

Reordenando na Equação 7.4.4 os termos correspondentes à pressão e integrando-se, tem-se:

$$p^2 = -\frac{2RT}{M} \frac{\mu}{k} C_1 x + C_2 \quad \dots\dots\dots (7.4.5)$$

Para as seguintes condições de fronteira

$$x = 0 \longrightarrow \quad p = p_0 \quad \text{portanto} \quad p_0^2 = C_2 \quad \text{(a)}$$

$$x = L \longrightarrow \quad p = p_L \quad \text{portanto} \quad p_L^2 = -\frac{2RT}{M} \frac{\mu}{k} C_1 L + p_0^2 \quad \text{(b)}$$

O tratamento matemático consiste em substituir termos dentro da Equação 7.4.1, com o objetivo de levar em conta as pressões. Após algumas mudanças obtém-se:

$$\frac{\partial C}{L \partial x_D} - \frac{\alpha}{L^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x_D^2} + \frac{L \phi \mu L p_0}{k} \frac{kA}{\mu L p q} \sqrt{1 - \frac{2 \bar{p} \Delta p}{p_0^2} x_D} \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \dots\dots\dots (7.4.6)$$

Colocando-se α/L como $1/N_{Pe}$, e substituindo o termo dentro da raiz fica:

$$-\frac{1}{N_{Pe}} \frac{\partial^2 C}{\partial x_D^2} + \frac{\partial C}{\partial x_D} + \frac{P_0}{P} \sqrt{1 - \left[1 - \frac{P_L^2}{P_0^2}\right] x_D} \frac{\partial C}{\partial \left(\frac{\bar{q} t}{\phi LA}\right)} = 0 \quad \dots\dots\dots (7.4.7)$$

A expressão entre parênteses no denominador do último termo serve para adimensionalizar o tempo.

Lembrando-se que $x_D = x/L$; $t_D = \frac{\bar{q} t}{AL\phi}$; $N_{Pe} = L/\alpha$; $P_0 = P_i$,

e explicitando a função que acompanha o terceiro termo da Equação 7.4.7, tem-se:

$$f(x_D) = \underbrace{\frac{P_0}{P}}_{* \text{ constante } (k_1)} \sqrt{1 - \left[1 - \frac{P_L^2}{P_0^2}\right] x_D} = \frac{P_0}{P} \sqrt{1 - \left[x_D - \underbrace{\left(\frac{P_L}{P_0}\right)^2}_{* \text{ constante } (k_2)} x_D \right]} \quad \dots\dots\dots (7.4.8)$$

Para cada teste, estas relações *, são valores constantes, então pode-se escrever:

$$f(x_D) = k_1 \sqrt{1 - x_D + k_2 x_D} \quad \dots\dots\dots (7.4.9)$$

Multiplicando-se todos os termos pelo número de Péclet, e também por (-1) resulta:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x_D^2} - N_{Pe} \frac{\partial C}{\partial x_D} - N_{Pe} k_1 \sqrt{1 - x_D + k_2 x_D} \frac{\partial C}{\partial t_D} = 0$$

..... (7.4.10)

Esta é uma expressão geral cuja solução analítica não é, até o presente, conhecida; foge aos propósitos deste trabalho investir num estudo teórico sobre o assunto. Optou-se por resolvê-la por meio de cálculos numéricos, utilizando o Método de Diferenças Finitas. Para isto estabeleceram-se as condições iniciais e de contorno, compatíveis com os experimentos, e definiram-se os critérios de estabilidade do programa computacional implementado.

A equação foi reescrita assim:

$$a \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - N \frac{\partial C}{\partial x} \qquad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{a} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{N}{a} \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (7.4.11)$$

onde $a(x_D) = N_{pe} k_1 \sqrt{1 - x_D + k_2 x_D}$

Aplicando-se Diferenças Finitas, num esquema explícito com discretização do tipo atrasado (*upwind*) no termo da derivada de primeira ordem $\partial C / \partial x_D$, obtém-se:

$$\frac{C_k^{n+1} - C_k^n}{\Delta t} = \frac{1}{a_k} \frac{(C_{k+1}^n - 2C_k^n + C_{k-1}^n)}{\Delta x^2} - \frac{N}{a_k} \frac{(C_k^n - C_{k-1}^n)}{\Delta x} \dots\dots\dots (7.4.12)$$

Explicitando:

$$C_k^{n+1} = C_k^n + \frac{1}{a_k} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (C_{k+1}^n - 2C_k^n + C_{k-1}^n) - \frac{N}{a_k} \frac{\Delta t}{\Delta x} (C_k^n - C_{k-1}^n) \dots\dots\dots (7.4.13)$$

Usando o programa computacional implementado calcula-se o progresso da frente de concentração ao longo do eixo x_D . Este comportamento pode ser visto na Figura 7.1, para diferentes tempos. Como as medidas foram efetuadas no ponto $x/L = x_D = 1$, os valores das concentrações que aparecem nas tabelas de comparação de dados medidos e calculados, correspondem aos valores obtidos nesse ponto. O programa de cálculo, feito em Matlab, aparece no Apêndice C, após a explicação detalhada da obtenção da equação aqui apresentada.

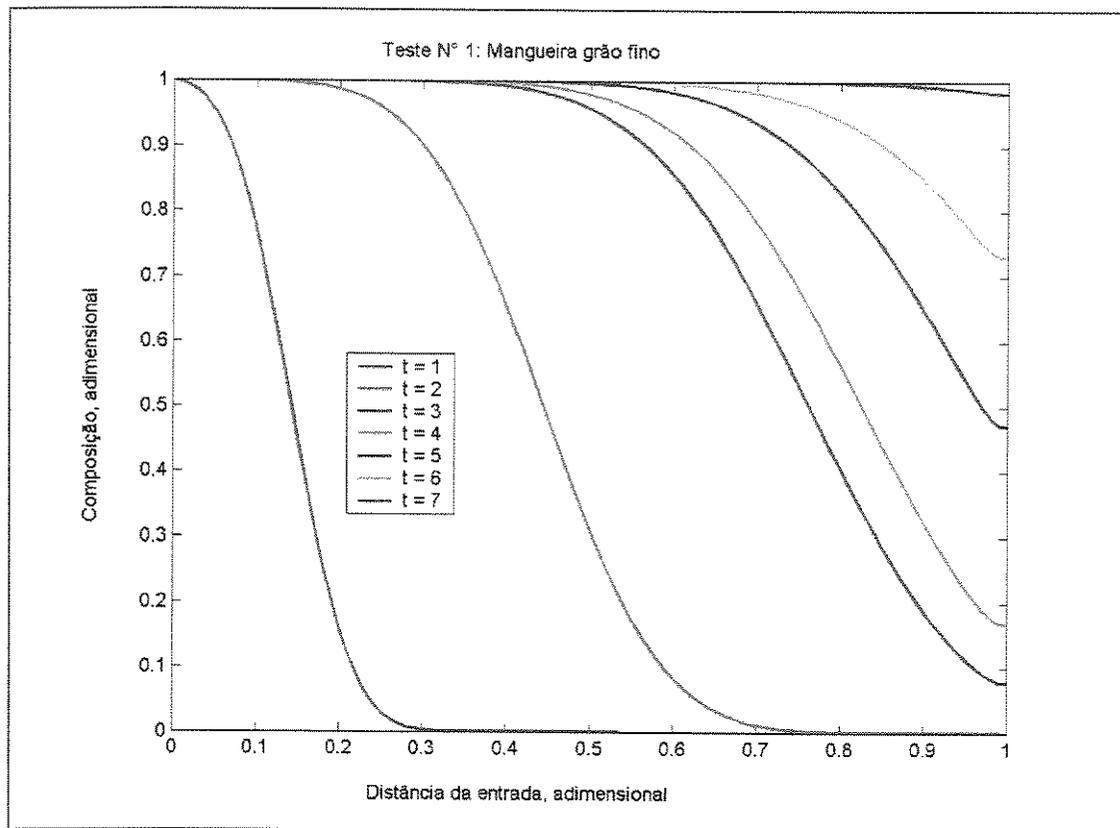


Figura 7.1: Avanço da frente de concentração ao longo do eixo x_D , para diferentes tempos.

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos ao aplicar a equação aqui desenvolvida aos testes da Segunda Fase, e também aqueles obtidos ao aplicar a Equação 6.2.8, utilizada como referência.

Esta última equação, solução da equação diferencial da difusão-convecção, é uma resposta linear utilizada nos experimentos feitos com fluidos incompressíveis. Ao ser utilizada nestes testes pode-se observar nas figuras que aparecem nas páginas seguintes, que tanto a função quanto as concentrações obtidas dão resultados muito afastados da curva dos dados medidos. Ainda que ela cumpra a condição de passar pelo ponto (0,0), não é representativa do fenômeno, justamente porque o comportamento do teste responde a uma equação que não é linear.

Para o teste de 515,03 kPa, a Equação 7.4.10 desenvolvida se aproxima muito mais aos dados reais. Porém a resposta não passa perto do ponto de referência (0,0), mas acompanha a

forma da curva dos dados medidos, ao menos na parte dos pontos que correspondem aos valores centrais.

No caso do teste de 377,14 kPa os resultados obtidos com a Equação 7.4.10 não diferem muito dos calculados com a Equação 6.2.8. Portanto esta conduta, assim como o atraso nos tempos de saída, manifestado num afastamento dos pontos de referencia (0,0) nos gráficos, conduziram a examinar mais minuciosamente o que estava acontecendo.

Os resultados desta parte da pesquisa vem informados no ponto 5) deste Capítulo.

Tabela 7.4.1. Dados medidos e calculados, testes da Segunda Fase.

Tubo delgado, grão fino, pressão 515,03 kPa							
Tempo segundos	U= X $(\tau-1)/\tau^{0,5}$	Y = fer inversa de (2CfD-1)			Composição do N2, molar		
		medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8	medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8
26	-0,9123	-0,9078	-2,7511	-0,9564	0,0996	0,0000	0,0880
126	0,7089	-0,4595	-0,372	0,7443	0,2579	0,2994	0,8535
146	0,8673	-0,3209	-0,1863	0,9104	0,3250	0,3961	0,9010
176	1,0751	-0,0752	0,0463	1,1284	0,4577	0,5261	0,9445
206	1,2573	0,2183	0,2407	1,3196	0,6212	0,6332	0,9690
236	1,4209	0,6090	0,4086	1,4912	0,8055	0,7183	0,9825
251	1,4972	0,9147	0,485	1,5713	0,9021	0,7536	0,9870
266	1,5703	1,6450	0,5571	1,6480	0,9900	0,7846	0,9900

Tubo delgado, grão fino, pressão 377,14 kPa							
Tempo segundos	U= X $(\tau-1)/\tau^{0,5}$	Y = fer inversa de (2CfD-1)			Composição do N2, molar		
		medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8	medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8
		serie 1	serie 2	serie 3	serie 1	serie 2	serie 3
10	-1,6630	-1,4958	-2,259	-1,943	0,0172	0,0030	0,0007
20	-0,8442		-0,9921	-1,2388		0,0405	0,0803
30	-0,4185		-0,3329	-0,6117		0,1935	0,3189
40	-0,1279		0,1168	-0,185		0,3968	0,5656
50	0,0953		0,4617	0,1419		0,5795	0,7431
60	0,2785		0,7439	0,411		0,7195	0,8536
70	0,4351	-1,0848	0,9846	0,64	0,0625	0,8173	0,9181
130	1,0998	-0,8182			0,1236		
190	1,5554	-0,3659			0,3024		
250	1,9188	1,3469			0,9716		

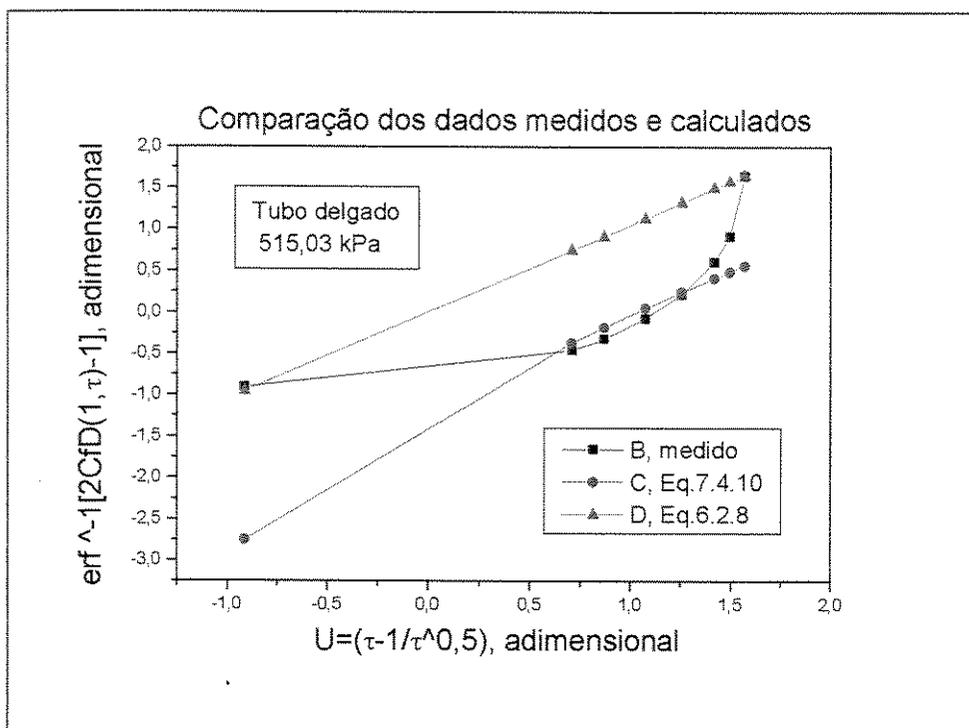


Figura 7.2 : Dados medidos e calculados, Tubo delgado, 515,03 kPa

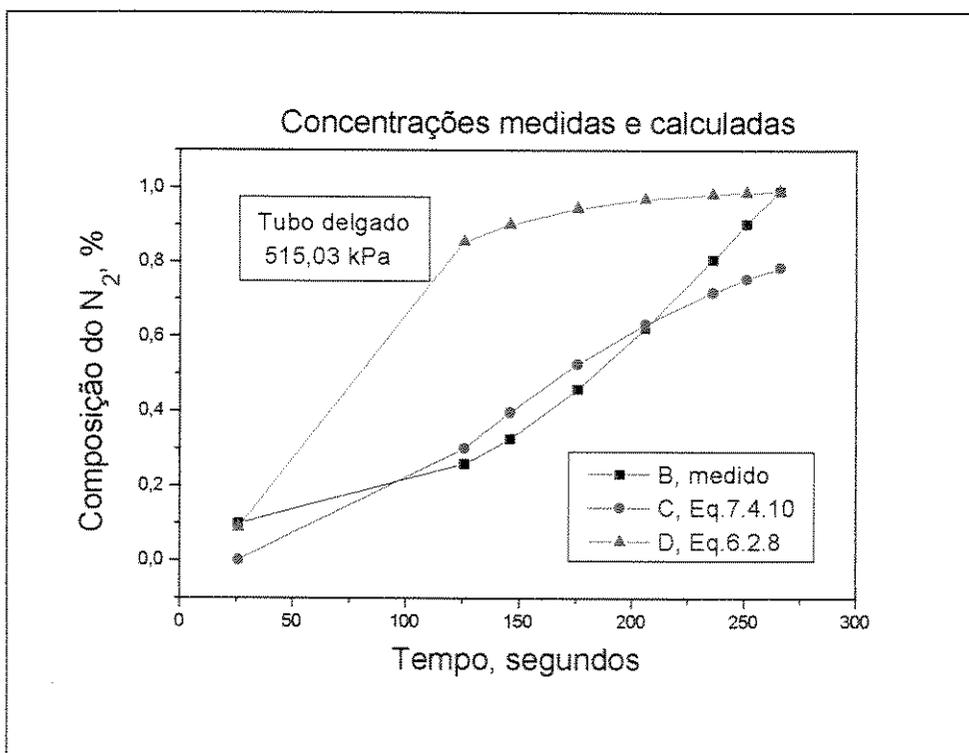


Figura 7.3: Comparação dos valores obtidos, Tubo delgado, 515,03 kPa

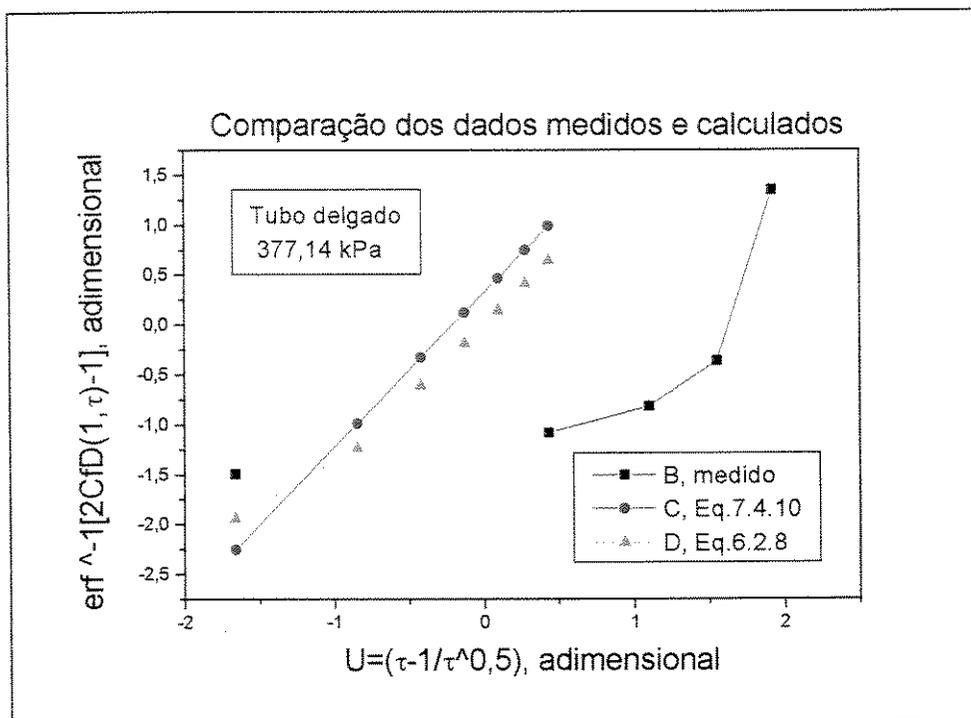


Figura 7.4 : Dados medidos e calculados, Tubo delgado, 377,14 kPa

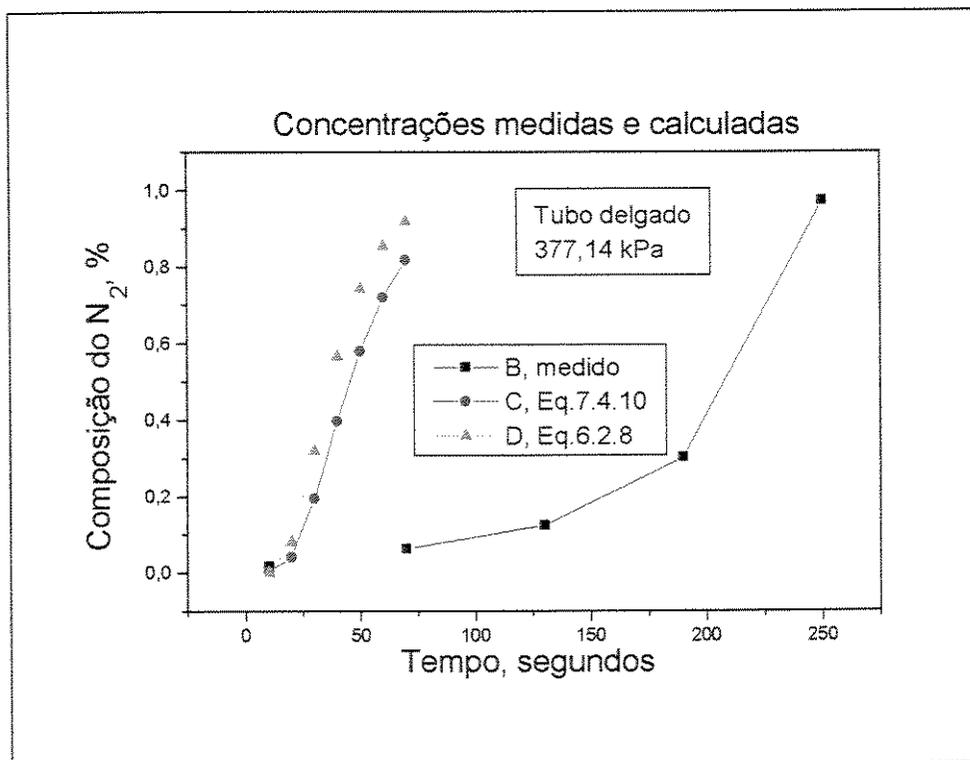


Figura 7.5: Comparação dos valores obtidos, Tubo delgado, 377,14 kPa.

5) Introdução de um parâmetro de correção do tempo de saída na expressão matemática.

Do exame das curvas de concentração versus tempo dos testes surgiu claramente que existia um atraso nos tempos de saída do nitrogênio.

Aprofundando um pouco sobre este particular, e lembrando que existiu um padrão de comportamento para todos os testes realizados na Segunda Fase, chegou-se a conclusão que parte do nitrogênio injetado ficava retido na superfície dos grãos do meio poroso. Os argumentos que reforçam esta afirmação são os seguintes:

- a) comportamento durante a injeção: nos primeiros segundos da injeção do nitrogênio o manômetro registrava uma situação de resistência ao fluxo, manifestada numa subida da pressão, até estabilizar novamente no valor fixado para cada teste.
- b) comportamento durante o vácuo: Quando se fazia o vácuo, nas ocasiões onde o meio poroso estava cheio de nitrogênio, no início da operação experimentava-se uma resistência à saída, traduzida numa demora em descer a agulha que marcava o vácuo.
- c) tempos de saída do programa computacional: os tempos de saída medidos diferem dos tempos calculados com o programa computacional, ou, em outras palavras, uma determinada concentração aparece em tempos menores que aqueles medidos.
- d) exame da curva concentração versus tempo: pode-se ver claramente que a saída das concentrações medidas está deslocada com respeito aos tempos calculados, especialmente corroborado por meio de um balanço de materiais.
- e) características dos grãos de sílica: os grãos de areia de sílica, sejam eles naturais ou sintéticos, apresentam a característica de possuir microporos na superfície, aptos para servir de suporte ao fenômeno de adsorção devido à maior superfície específica que eles apresentam. Neste caso, o recheio dos meios porosos não consolidados, que foram utilizados para realizar os testes, tanto para a Primeira Fase quanto para a Segunda, estava constituído por grãos de areia quartzosa, sendo a única diferença entre eles que um tipo de recheio era areia natural no entanto o outro era areia sintética.

Esta afinidade do nitrogênio pelas superfícies porosas dos materiais quartzosos é aproveitada pela indústria para medir o grau de porosidade de determinadas superfícies feitas

com sílica (vidros ou materiais vidrados), além de outras aplicações do mesmo tipo. Na indústria química e petroquímica, até o presente tem-se realizado múltiplos estudos relacionados com as propriedades adsorventes de distintos tipos de materiais para serem aplicados como recheio em torres de tratamento de gases, torres de extração de condensáveis, empacotamentos de recipientes de intercâmbio de substâncias, para depuradores de fumaças e tratamento dos resíduos gasosos da combustão, etc.

Porem na atividade de reservatórios não se tem desenvolvido estes conceitos referidos aos materiais quartzosos dentro das rochas dos reservatórios. Eles poderiam ser de uma **certa importância**, já que mediante estes estudos poder-se-ia quantificar a porcentagem do nitrogênio retido na superfície dos microporos, o que serviria para calcular a quantidade exata necessária para injetar num determinado projeto de recuperação suplementar, por exemplo. Poderia também calcular-se o tempo de aparição do fluido deslocante na saída, e outros parâmetros relacionados com o escoamento de gases dentro do reservatório.

Cabe, portanto, falar aqui sobre as implicações deste fenômeno de adsorção, entendendo-se com isso o mecanismo pelo qual parte de um fluido (gás neste caso), ao passar sobre a superfície de um determinado material, fica retido nos microporos que existem nessa superfície. Esses microporos, produzidos artificialmente no caso de adsorventes projetados para a indústria química e petroquímica, têm como finalidade aumentar a superfície de espalhamento das moléculas para determinadas operações de extração ou de troca de materiais.

A afinidade do nitrogênio pela superfície porosa de um grão de areia de sílica que exiba uma boa porosidade vai fazer com que uma parte das moléculas do nitrogênio fique retido nas cavidades proporcionadas por esses microporos, que além disso são poros sem saída (*dead end pores*). No início, o avanço do fluxo vai sofrer um atraso devido a esta acomodação e extração das moléculas, com a conseqüente perda de massa. No final, o fluxo na saída vai experimentar uma redução do volume total devido à esta perda no interior do meio poroso.

Com o objetivo de encontrar uma solução ao problema dos atrasos reportados na saída das concentrações de nitrogênio, tentou-se continuar o desenvolvimento da equação apresentada na Parte 4) deste Capítulo, agora considerando a possibilidade de que o fenômeno de adsorção tenha

acontecido sobre os grãos do recheio do Tubo delgado. Partindo-se da equação da concentração utilizada nas páginas anteriores e introduzindo-se o termo correspondente à concentração do gás adsorvido no sólido, tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\rho v \left(C - \alpha \frac{\partial C}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho C + \phi \rho C_s) = 0 \quad \dots\dots\dots (7.5.1)$$

onde C = concentração do gás deslocante

C_s = concentração do gás adsorvido no sólido

e também $\rho = \frac{M}{RT} p$ (a) $v = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x}$ (b) $\dots\dots\dots (7.5.2)$

Fazendo-se as adequadas substituições e utilizando-se os diferentes termos da equação anterior:

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{M}{RT} p \frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \left(C - \alpha \frac{\partial C}{\partial x} \right) \right] + \phi \frac{M}{RT} p \frac{\partial (C + C_s)}{\partial t} = 0 \quad \dots\dots\dots (7.5.3)$$

Da Equação C.10 obtém-se:

$$p \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{-(p_0^2 - p_L^2)}{2L} = \text{cte}$$

Cancelando-se termos iguais e reordenando-se:

$$p \frac{\partial p}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(C - \alpha \frac{\partial C}{\partial x} \right) \right] = \frac{\phi \mu}{k} p \frac{\partial}{\partial t} (C + C_s) \quad \dots\dots\dots (7.5.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(C - \alpha \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\phi \mu}{k} \frac{\partial}{\partial t} (C + C_s) \frac{1}{\partial p / \partial x} \quad \dots\dots\dots (7.5.5)$$

Do desenvolvimento anterior:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\partial p / \partial x} &= -\frac{\sqrt{p_0^2 - 2\bar{p}\Delta p(x/L)}}{\bar{p}\Delta p} L \\ &= -\frac{\sqrt{p_0^2 - (p_0^2 - p_L^2)x_D}}{1/2(p_0^2 - p_L^2)} L \\ &= -\frac{2p_0\sqrt{1 - [(p_L/p_0)^2]x_D}}{p_0^2[1 - (p_L/p_0)^2]} L \quad \dots\dots\dots (7.5.6) \end{aligned}$$

e também $k_2 = (p_L/p_0)^2$, ou melhor ainda: $1 - (p_L/p_0)^2 = k_3$

uma vez que:

$$\frac{1}{\partial p / \partial x} = \frac{-2\sqrt{1 - k_3x_D}}{p_0k_3} L \quad \dots\dots\dots (7.5.7)$$

Substituindo-se em 7.5.5 fica:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha \frac{\partial C}{\partial x} - C \right) = \frac{\phi\mu}{k} \frac{2\sqrt{1 - k_3x_D}}{p_0k_3} L \frac{\partial}{\partial t} (C + C_s) \quad \dots\dots\dots (7.5.8)$$

$$= \frac{2\mu L}{kA} \frac{\phi A p_0 \sqrt{1 - k_3x_D}}{(p_0^2 - p_L^2)} \frac{\partial}{\partial t} (C + C_s) \quad \dots\dots\dots (7.5.9)$$

Tendo-se presente que: $q_{sc}P_{sc} = \frac{kA}{2\mu L} (p_0^2 - p_L^2) = \bar{qP}$

e colocando-se a expressão em termos dos valores médios, fica:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha \frac{\partial C}{\partial x} - C \right) = \frac{\phi \bar{p}_o A}{\bar{qP}} \sqrt{1 - k_3x_D} \frac{\partial}{\partial t} (C + C_s) \quad \dots\dots\dots (7.5.10)$$

$$\frac{\partial}{L\partial(x/L)} \left[\frac{\alpha}{L} \frac{\partial C}{\partial(x/L)} - C \right] = \frac{P_0}{P} \sqrt{1-k_3x_D} \frac{\partial(C+C_s)}{L\partial\left(\frac{\bar{q}t}{A\phi L}\right)} \dots\dots\dots (7.5.11)$$

O termo entre parêntese no denominador do membro da direita serve para adimensionalizar o tempo:

$$t_D = \frac{\bar{q}t}{AL\phi}$$

Lembrando que : $\alpha/L = 1/N_{pe}$,

$$x_D = x/L$$

$$P_0 = P_i$$

Pode-se escrever:

$$\frac{\partial}{\partial x_D} \left(\frac{1}{N_{pe}} \frac{\partial C}{\partial x_D} - C \right) = k_1 \sqrt{1-k_3x_D} \frac{\partial(C+C_s)}{\partial t_D} \dots\dots\dots (7.5.12)$$

Agora deve-se expressar a concentração do gás adsorvido em termos susceptíveis de serem derivados. Pode-se utilizar a equação de Langmuir para expressar a concentração adsorvida em termos da concentração (Adamson, 1990), do modo seguinte:

$$C_s = \frac{aC}{1+bC} \dots\dots\dots (7.5.13)$$

$$\frac{\partial(C+C_s)}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{dC_s}{dC} \frac{\partial C}{\partial t} = \left(1 + \frac{dC_s}{dC} \right) \frac{\partial C}{\partial t} \dots\dots\dots (7.5.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_s}{dC} &= \frac{a}{1+bC} - \frac{aCb}{(1+bC)^2} = \frac{a}{1+bC} \left[1 - \frac{bC}{1+bC} \right] \\ &= \frac{a}{1+bC} \left[\frac{1+bC-bC}{1+bC} \right] = \frac{a}{(1+bC)^2} \dots\dots\dots (7.5.15) \end{aligned}$$

e portanto:

$$\frac{\partial(C + C_s)}{\partial t} = \left[1 + \frac{a}{(1 + bC)^2} \right] \frac{\partial C}{\partial t} \dots\dots\dots (7.5.16)$$

Substituindo-se tudo na Equação 7.5.12 fica a seguinte expressão geral:

$$\frac{\partial}{\partial x_D} \left(\frac{1}{N_{Pe}} \frac{\partial C}{\partial x_D} - C \right) = k_1 \sqrt{1 - k_3 x_D} \left(1 + \frac{a}{(1 + bC)^2} \right) \frac{\partial C}{\partial t_D} \dots\dots\dots (7.5.17)$$

Nesta equação os dois grupos de termos que acompanham a derivada do lado direito estão relacionados com a pressão, sendo úteis para descrever o comportamento derivado das diferenças de pressão. O primeiro deles descreve, em termos da pressão média, a incidência da pressão dentro do meio poroso quando o comportamento não é linear (escoamento de fluidos compressíveis), e o segundo descreve a quantidade de matéria (nitrogênio neste caso) que ficaria adsorvida sobre os grãos do recheio do meio poroso.

Ambos os grupos de parâmetros possuem um efeito corretivo sobre o tempo a ser determinado pela equação de referência, e a função é ajustar o tempo verdadeiro de saída do fluido deslocante, o qual, no caso dos testes da Segunda Fase, tem experimentado um atraso, devido justamente ao fenômeno de adsorção, fato reportado das observações feitas durante os testes.

Neste caso, a quantidade adsorvida de nitrogênio vai depender da maior ou menor afinidade das moléculas deste gás pelo tipo de material poroso sendo atravessado, ou seja, pela natureza e composição química do material de recheio do meio poroso. Nestes experimentos o material foi areia sintética de sílica, o qual ajudou a este fenômeno de adsorção, ainda que não possa ser adequadamente quantificado, como será explicado no Capítulo 8.

A utilização desta equação e os valores obtidos para os testes da Segunda Fase aparecem no seguinte capítulo, onde se trata a discussão dos resultados.

Capítulo 8

Interpretação dos experimentos e discussão dos resultados.

No presente Capítulo são examinados os resultados dos testes, obtidos mediante a aplicação de uma das equações usuais na literatura (Equação 6.2.8) e a utilização da Equação 7.4.10, a qual foi desenvolvida no Capítulo 7. Finalmente serão apresentados os resultados calculados com a aplicação da Equação 7.5.17, desenvolvida também neste trabalho, a partir da Equação 7.4.10.

O procedimento realizado para chegar aos resultados apresentados no Capítulo 6 e no Capítulo 7 foi: obter, mediante cromatografias, os valores das concentrações de nitrogênio para cada um dos experimentos realizados com a Mangueira e com o Tubo delgado, para as pressões fixadas. Os dados obtidos foram utilizados para resolver as equações correspondentes à função Erro inversa e à função Lambda do uso das probabilidades. Com as tangentes obtidas das curvas representativas desses dados, calcularam-se o número de Péclet e os valores dos coeficientes de dispersão, informados nos capítulos correspondentes. A decisão de trabalhar deste modo teve como razão principal poder conferir os valores encontrados ao aplicar estas equações, especialmente porque não se tem resultado prévio neste campo, ao menos a tão baixas pressões. Assim foi possível constatar se os resultados obtidos com uma das equações coincidiam, dentro de uma certa faixa, com os valores obtidos pela outra equação. Idealmente os resultados deveriam ser os mesmos, mas na prática tem-se observado que isso só acontece se os dados dos testes se comportam segundo os modelos das curvas.

Estes valores assim conseguidos foram introduzidos na Equação 6.2.8 para verificar os resultados. Os dados também foram introduzidos no programa computacional implementado para resolver a Equação 7.4.10. Esta equação foi desenvolvida para ser aplicada aos testes efetuados com gases a pressões maiores que as utilizadas nos experimentos da Primeira Fase. A expressão

matemática utilizada leva em conta a relação entre a pressão da entrada e a pressão média no testemunho, e a relação entre a pressão de saída do meio poroso e a pressão de entrada no mesmo.

Portanto, com o objetivo de testar a possível utilização dela para qualquer ensaio feito com gás, foram calculadas as concentrações medidas nos experimentos, tanto para a Primeira quanto para a Segunda Fase. Nos testes da Primeira Fase foram utilizadas as relações entre a pressão da face de entrada e a condição normal de referência, pois os fluxos foram medidos à pressão atmosférica ou standard, e também porque a diferença entre as pressões de entrada e as pressões médias para cada teste pode-se considerar desprezível.

Os valores da concentração medidos foram comparados com aqueles obtidos com as duas equações mencionadas no primeiro parágrafo. Os valores, que aparecem tabelados, foram logo grafados para examinar o comportamento. Nas figuras que seguem pode-se observar que as duas equações fornecem resultados muito próximos dos valores medidos, sendo que a equação desenvolvida neste trabalho apresenta valores mais altos das concentrações para os mesmos tempos. Com estes novos valores das concentrações voltou-se a calcular o coeficiente de dispersão. Os resultados foram bastante próximos daqueles medidos.

A diferença entre os tempos medidos nas cromatografias e os que aparecem nas tabelas e figuras referenciadas deve-se ao tempo de passagem do fluxo ao longo de todas as conexões, antes e depois do testemunho. Esses valores foram calculados, e os dados aparecem nas tabelas contidas no Apêndice, Parte A, correspondente à Primeira Fase.

O mais importante é poder comparar a tendência do coeficiente angular obtido na parte representativa das curvas, nos três casos, quais sejam:

- a curva dos dados da concentração medidos;
- a curva dos dados da concentração calculados com a Equação 6.2.8;
- e a obtida ao aplicar a Equação 7.4.10.

Pode-se notar que as curvas calculadas com o uso da Equação 7.4.10 apresentam a mesma tendência que os dados experimentais, o qual proporciona um indício de estar na direção correta.

1) **Discussão dos resultados dos experimentos da Primeira Fase**

Primeiramente deve-se estabelecer que as concentrações registradas pelas cromatografias são precisas, porque os procedimentos indicados foram estritamente seguidos, segundo o descrito no Capítulo 4, e as rotinas que aparecem no Apêndice. Os dados obtidos representam um valor médio.

Dentro desta discussão são apresentados alguns resultados interessantes, extraídos das cromatografias realizadas na Primeira Fase, segundo é mostrado nas Figuras 8.1 até 8.4. Pode-se ver claramente a influência da pressão no comportamento dos testes, para um mesmo meio poroso. Com maior pressão, para um mesmo material de recheio, a velocidade de escoamento é maior, portanto a saída do fluido que se está medindo tem lugar antes do que nos testes para pressões menores. Também pode notar-se o comportamento da granulometria do recheio no tempo de escoamento. O tamanho dos grãos não incide sobre o valor da porosidade, mas tem uma forte influência no valor da permeabilidade, como pode ser observado nas equações de cálculo desta propriedade. O mesmo meio poroso, com material da mesma natureza, exibe um comportamento diferente quando muda o tamanho médio dos grãos de areia com que é preenchido. O tempo de saída é maior, neste caso, para granulometrias menores, quando se aplica uma mesma pressão ao experimento.

A seguir, nas Figuras 8.5 e a 8.6, pode-se ver o comportamento no tempo dos diferentes testes feitos na Primeira Fase. Aqui surge também uma explicação: a diferença de valores entre os testes feitos com a Mangueira, com recheio de grão fino, e os testes feitos com o Tubo delgado, também para grão fino, deve-se, segundo o observado, principalmente à natureza do recheio, que foi de esferas de vidro, perfeitamente arredondadas no caso do Tubo delgado. As velocidades medidas foram muito maiores que aquelas medidas na Mangueira, o que poderia dever-se a algum efeito de escorregamento ou "*slippage*", e também a um peneirado com pouca variação dos valores dentro da faixa, contrariamente ao acontecido com a Mangueira, que

apresentava grãos alongados, alguns quebrados, os quais tiveram com certeza outra disposição espacial, providenciando outro tipo de caminho ao fluxo de gases.

No entanto, ao examinar o comportamento dos testes com a vazão (Figuras 8.7 e 8.8) pode-se ver que a saída do fluxo, em ambos os casos, ocorreu na mesma faixa dos tempos adimensionais, evidenciando um comportamento parecido.

No caso da Mangueira, as tangentes às curvas para o grão grosso, são diferentes para pequenas mudanças nos valores da pressão. No entanto, as curvas conservam um coeficiente angular parecido no caso dos testes com o Tubo delgado. Mais uma vez este comportamento é atribuído ao tipo de recheio do meio poroso, como já citado.

Nas tabelas apresentadas nas próximas páginas estão registrados os valores obtidos da aplicação das Equações 7.4.10 e 6.2.8, sendo esta última a equação utilizada como referência. Os dados aparecem grafados para uma melhor compreensão da comparação dos resultados medidos e calculados. A utilização da Equação 7.4.10 foi testada com estes experimentos, e mostrou ser bastante representativa, ainda que seu desenvolvimento não tenha sido feito para gases escoando próximo à pressão atmosférica. Nas Figuras 8.9 e 8.11 pode-se ver que a solução da equação passa próximo da origem, entanto nas outras figuras pode-se ver que o coeficiente angular segue a tangente da solução de referencia, ainda que um pouco afastada para cima.

Finalmente pode-se ver a comparação das concentrações calculadas com as duas equações mencionadas com aquela obtida das medições. Em correspondência com o resultado da aproximação mostrada nas figuras precedentes, confirmou-se que a Equação 7.4.10 pode ser útil para calcular as concentrações, uma vez que os valores obtidos coincidem para esses testes. Nos outros casos, esta equação dá valores acima dos calculados com a Equação 6.2.8, mas conservando a inclinação da tangente, o qual indica que algum tipo de ajuste deve ser feito para reproduzir exatamente o que acontece no meio poroso. A comparação dos valores dos coeficientes de dispersão calculados e medidos aparece no final deste Capítulo.

Outros Resultados das Cromatografias obtidas na Primeira Fase: Mangueira.

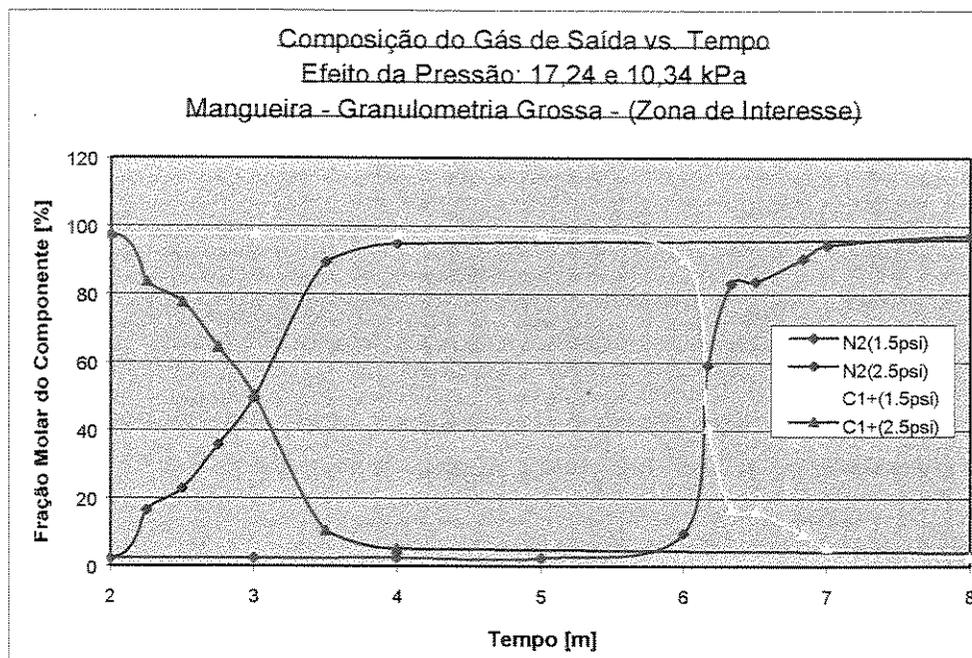


Figura 8.1: Efeito da pressão, para 17,24 kPa e 10,34 kPa.

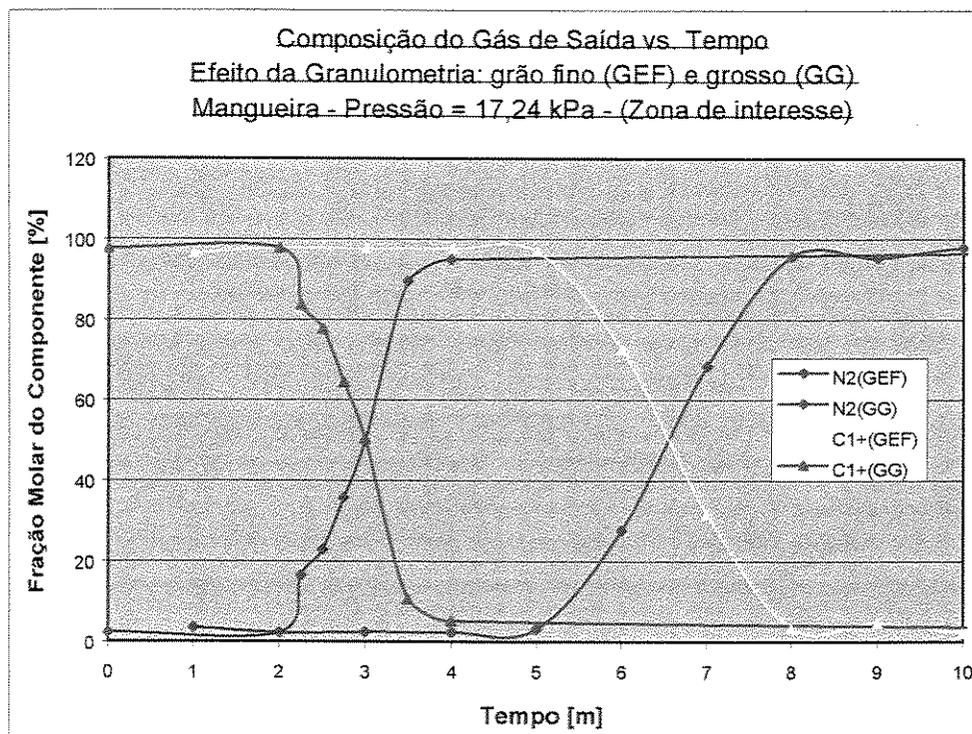


Figura 8.2: Efeito da granulometria, para GEF (grão fino) e GG (grão grosso).

Outros Resultados das Cromatografias obtidas na Primeira Fase: Tubos delgados.

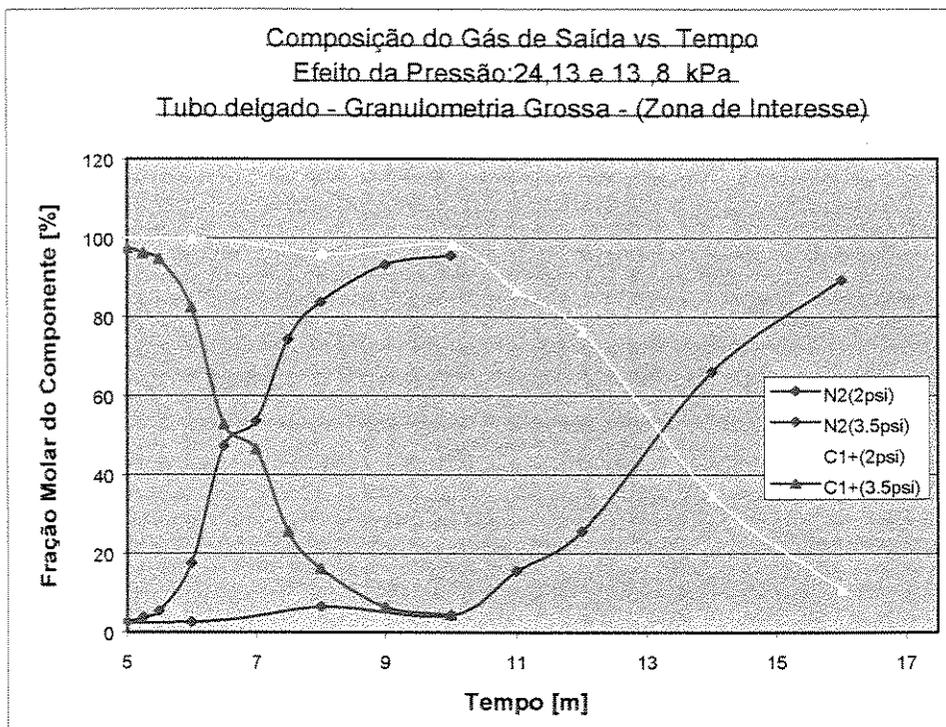


Figura 8.3: Efeito da pressão, para 24.13 kPa e 13,78 kPa.

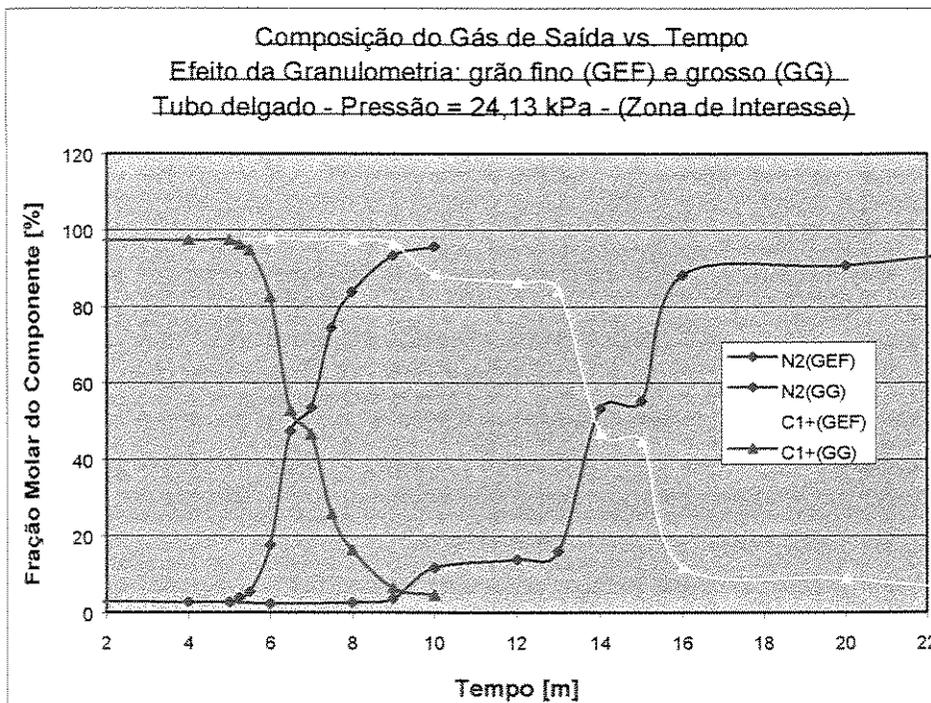


Figura 8.4: Efeito da granulometria, para GEF (grão fino) e GG (grão grosso).

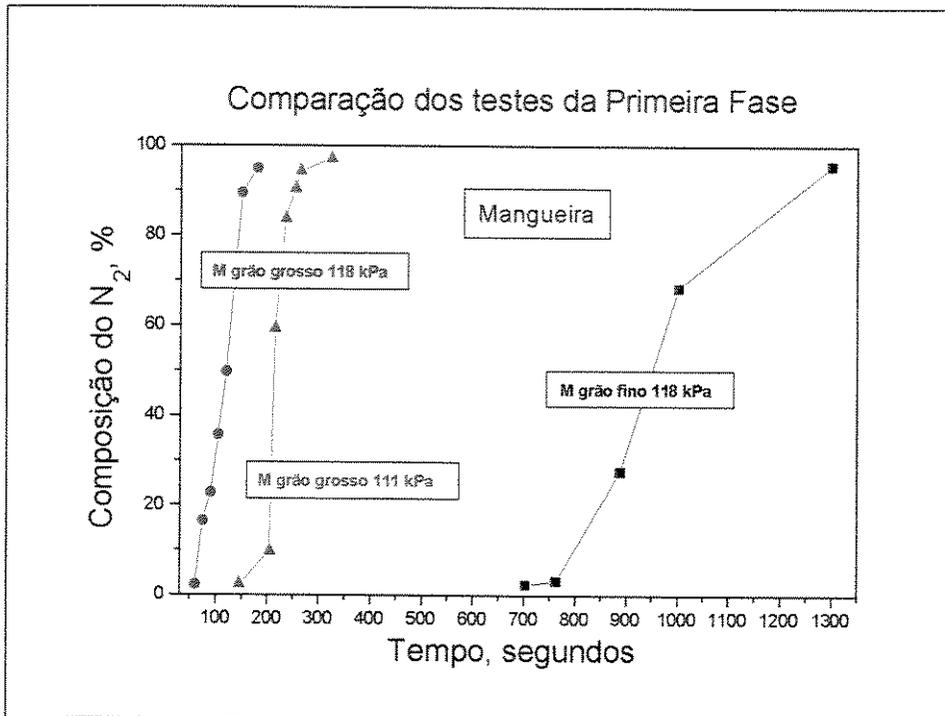


Figura 8.5: Comportamento com o tempo, Mangueira.

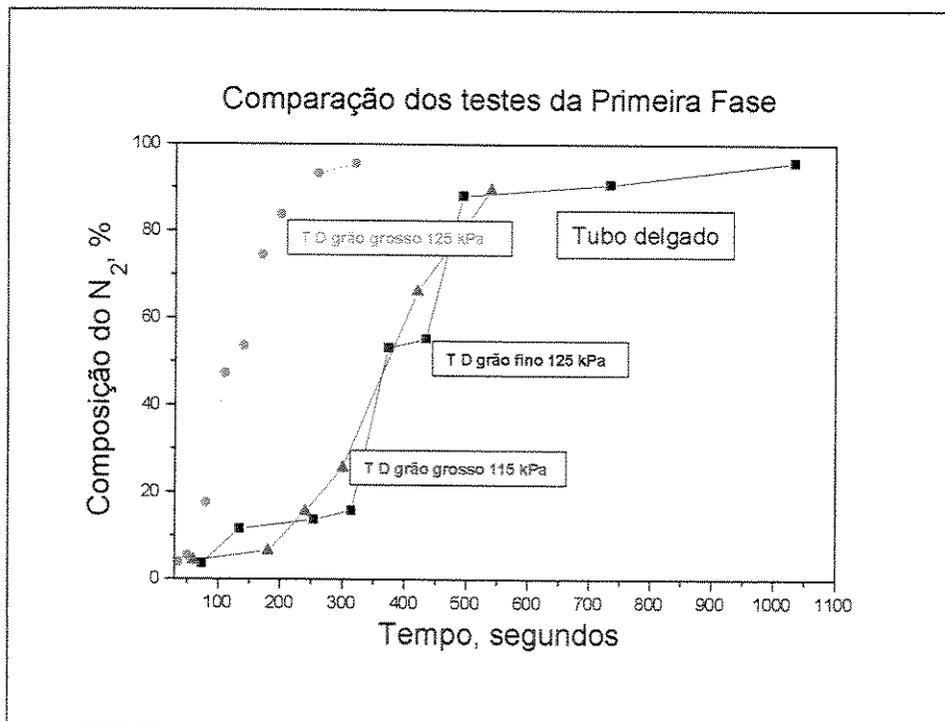


Figura 8.6: Comportamento com o tempo, Tubo delgado.

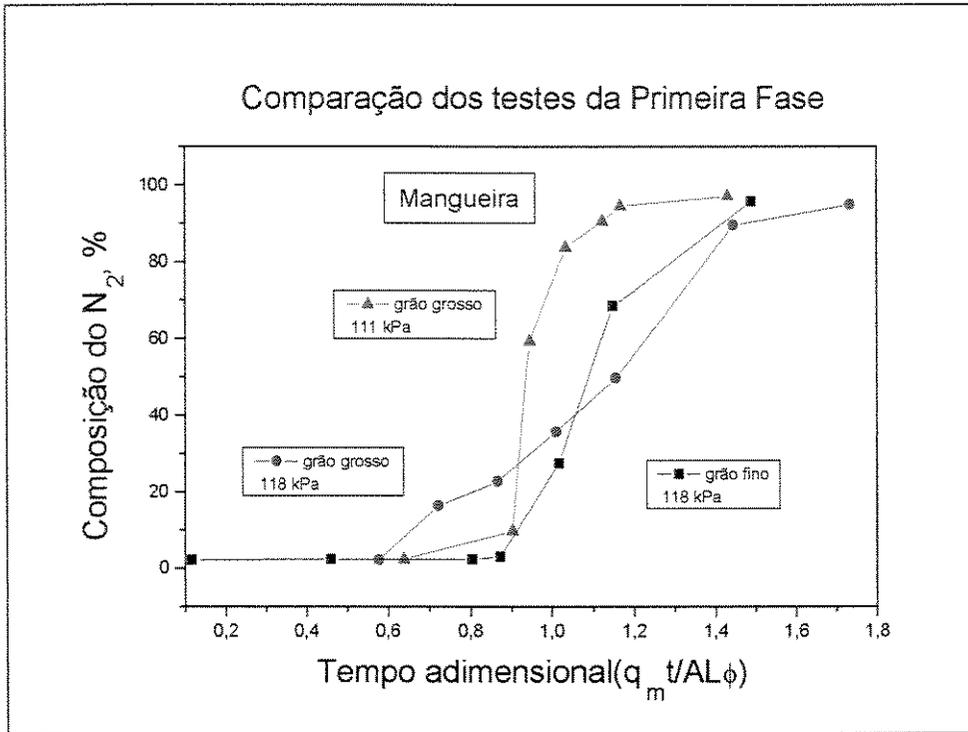


Figura 8.7: Comportamento com a vazão, Mangueira.

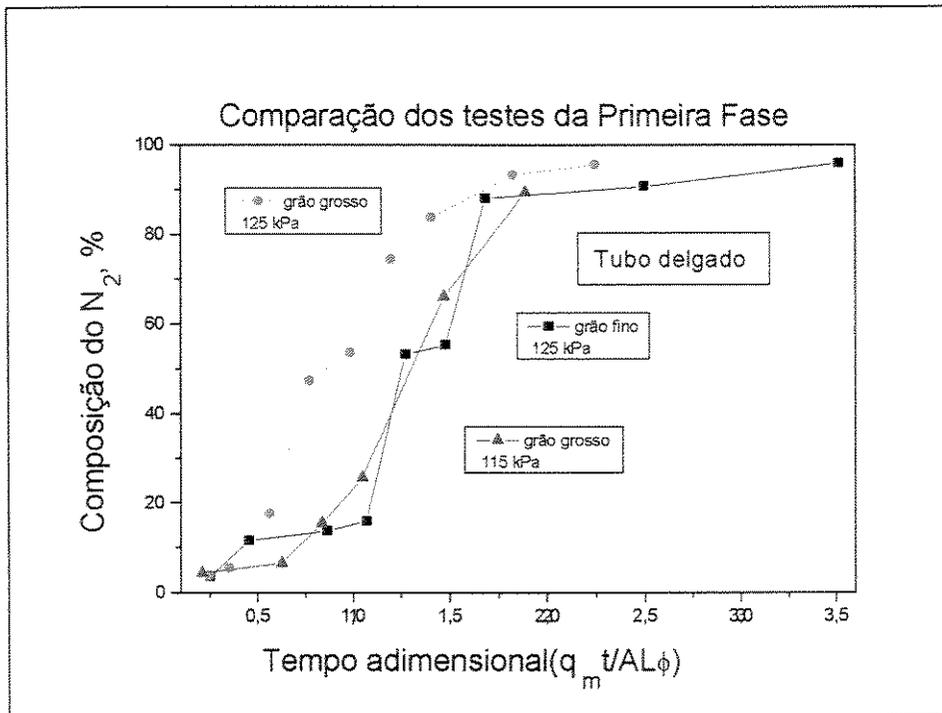


Figura 8.8: Comportamento com a vazão, Tubo delgado.

Tabela 8.1.3.1: Resultados comparados dos experimentos da Primeira Fase, Mangueira.

Mangueira, grão fino, pressão 118,59 kPa

Tempo segundos	U= X $(\tau-1)/\tau^{0,5}$	Y = fer inversa de (2CfD-1)			Composição do N2, molar		
		medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8	medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8
702	-0,2921	-1,4064	-1,1163	-1,3271	0,0234	0,0572	0,0303
762	-0,2094	-1,3156	-0,7823	-0,9513	0,0314	0,1343	0,0893
888	-0,0560	-0,4224	-0,1695	-0,2540	0,2751	0,4053	0,3597
1002	0,0648	0,3772	0,3070	0,2952	0,6832	0,6679	0,6612
1300	0,3266	1,2097	1,3394	1,4852	0,9566	0,9709	0,9822

Mangueira, grão grosso, pressão 118,59 kPa

Tempo segundos	U= X $(\tau-1)/\tau^{0,5}$	Y = fer inversa de (2CfD-1)			Composição do N2, molar		
		medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8	medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8
60	-0,4662	-1,4222	-0,8231	-1,0833	0,0221	0,1222	0,0630
75	-0,2395	-0,6908	-0,3087	-0,5588	0,1643	0,3312	0,2145
90	-0,0566	-0,5289	0,1062	-0,1358	0,2272	0,5597	0,4235
105	0,0976	-0,2605	0,4556	0,2209	0,3563	0,7403	0,6225
120	0,2316	-0,0063	0,7592	0,5308	0,4965	0,8585	0,7735
150	0,4582	0,8852	1,2713	1,0547	0,8947	0,9639	0,9320
180	0,6474	1,1533	1,6816	1,4922	0,9485	0,9918	0,9825

Mangueira, grão grosso, pressão 111,69 kPa

Tempo segundos	U= X $(\tau-1)/\tau^{0,5}$	Y = fer inversa de (2CfD-1)			Composição do N2, molar		
		medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8	medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8
145	-0,3889	-1,4091	-2,259	-2,6695	0,0231	0,0007	0,0000
205	-0,0402	-0,9194	-0,1793	-0,2741	0,0967	0,3999	0,3490
215	0,0075	0,1636	0,0805	0,0531	0,5915	0,5453	0,5300
235	0,0964	0,6935	0,5838	0,6644	0,8366	0,7955	0,8260
255	0,1783	0,9234	1,0404	1,2269	0,9042	0,9294	0,9585
265	0,2170	1,1213	1,2445	1,4925	0,9436	0,9608	0,9825
325	0,4238	1,3399	2,3708	2,9130	0,9710	0,9996	1,0000

Tabela 8.1.3.2: Resultados comparados dos experimentos da Primeira Fase, Tubo delgado.

Tubo Delgado, grão fino, pressão 125,48 kPa

Tempo segundos	U = X	Y = fer inversa de (2CfD-1)			Composição do N2, molar		
	$(\tau-1)/\tau^{0,5}$	medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8	medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8
74	-1,3505	-1,2740	-1,2445	-1,5628	0,0358	0,0392	0,0136
134	-0,6834	-0,8442	-0,4025	-0,7950	0,1162	0,2846	0,1305
254	-0,0313	-0,7711	0,4434	-0,0440	0,1377	0,7347	0,4752
314	0,1810	-0,7065	0,7241	0,2000	0,1589	0,8471	0,6114
374	0,3575	0,0565	0,9599	0,4030	0,5319	0,9127	0,7157
434	0,5098	0,0932	1,1651	0,5780	0,5525	0,9503	0,7932
494	0,6446	0,8367	1,3480	0,7330	0,8816	0,9717	0,8501
734	1,0760	0,9369	1,9508	1,2282	0,9074	0,9971	0,9588
1034	1,4829	1,2278	2,5032	1,6954	0,9588	0,9998	0,9918

Tubo Delgado, grão grosso, pressão 125,48 kPa

Tempo segundos	U = X	Y = fer inversa de (2CfD-1)			Composição do N2, molar		
	$(\tau-1)/\tau^{0,5}$	medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8	medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8
35	-1,3735	-1,2513	-1,5577	-1,8173	0,0384	0,0138	0,0051
50	-0,9604	-1,1407	-0,9785	-1,2707	0,0534	0,0832	0,0360
80	-0,4608	-0,6589	-0,2706	-0,6098	0,1757	0,3510	0,1940
110	-0,1385	-0,0489	0,1905	-0,1833	0,4725	0,6062	0,3980
140	0,1028	0,0622	0,5372	0,1360	0,5350	0,7763	0,5765
170	0,2980	0,4630	0,8189	0,3943	0,7437	0,8766	0,7115
200	0,4635	0,6968	1,0585	0,6132	0,8378	0,9328	0,8070
260	0,7376	1,0553	1,4581	0,9758	0,9322	0,9804	0,9165
320	0,9633	1,2045	1,7891	1,2745	0,9558	0,9943	0,9640

Tubo Delgado, grão grosso, pressão 115,14 kPa

Tempo segundos	U = X	Y = fer inversa de (2CfD-1)			Composição do N2, molar		
	$(\tau-1)/\tau^{0,5}$	medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8	medido	Eq.7.4.10	Eq.6.2.8
60	-1,5797	-1,2144	-2,6297	-2,7799	0,0430	0,0001	0,0000
180	-0,3527	-1,0695	-0,3619	-0,6204	0,0652	0,3044	0,1905
240	-0,0632	-0,7171	0,1594	-0,1109	0,1552	0,5892	0,4375
300	0,1601	-0,4647	0,5610	0,2821	0,2556	0,7862	0,6550
420	0,5016	0,2924	1,1735	0,8830	0,6604	0,9515	0,8940
540	0,7653	0,8791	1,6450	1,3472	0,8931	0,9900	0,9715

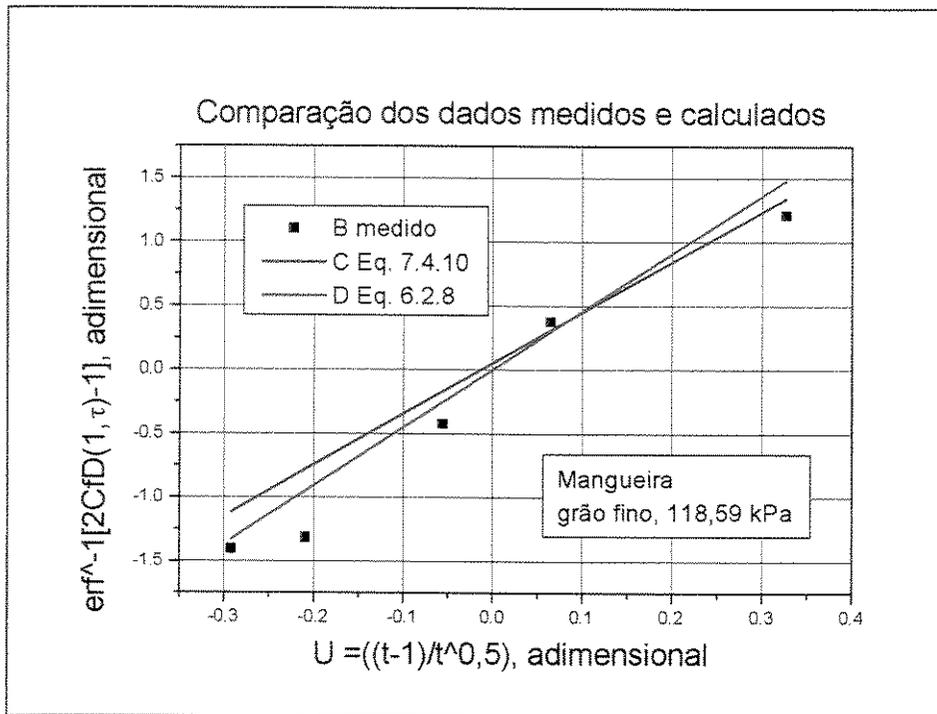


Figura 8.9: Comparação dos dados, Mangueira, grão fino, 118,59 kPa.

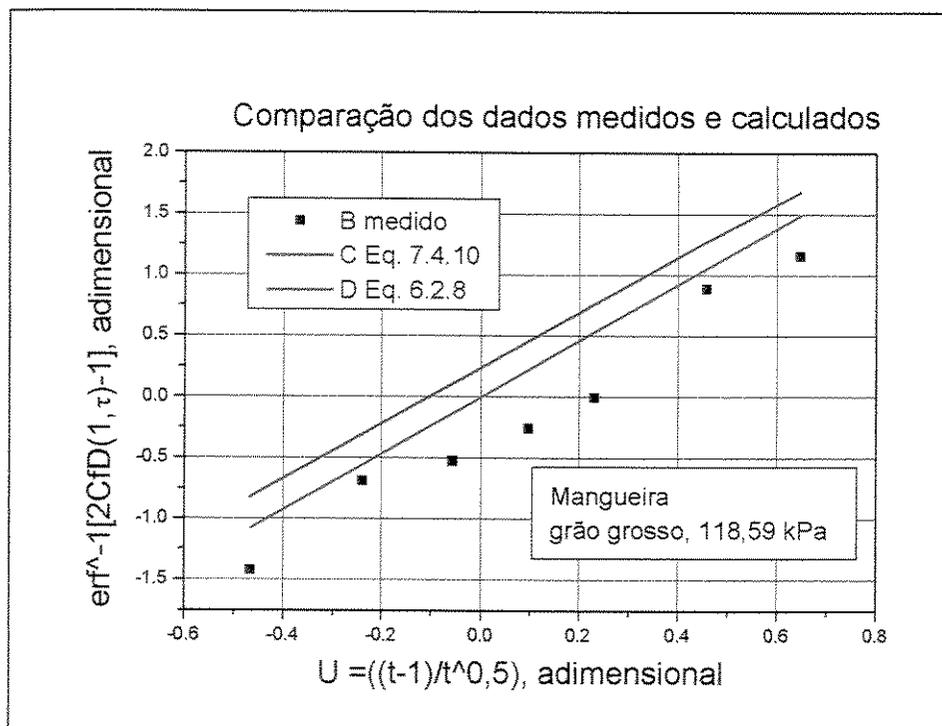


Figura 8.10: Comparação dos dados, Mangueira, grão grosso, 118,59 kPa.

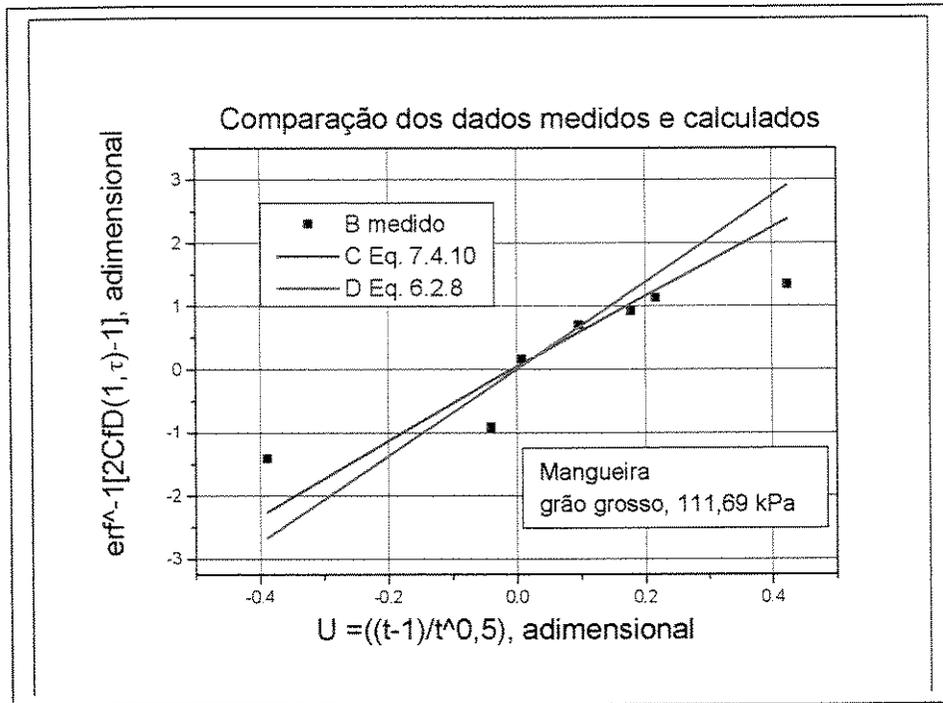


Figura 8.11: Comparação dos dados, Mangueira, grão grosso, 111,69 kPa

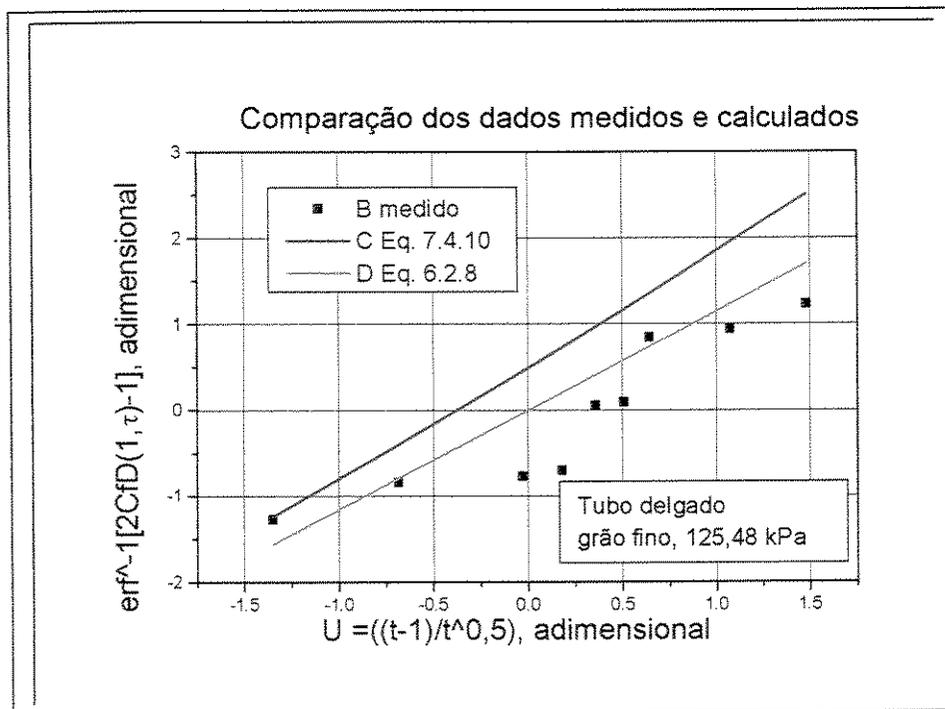


Figura 8.12: Comparação dos dados, Tubo delgado, grão fino, 125,48 kPa

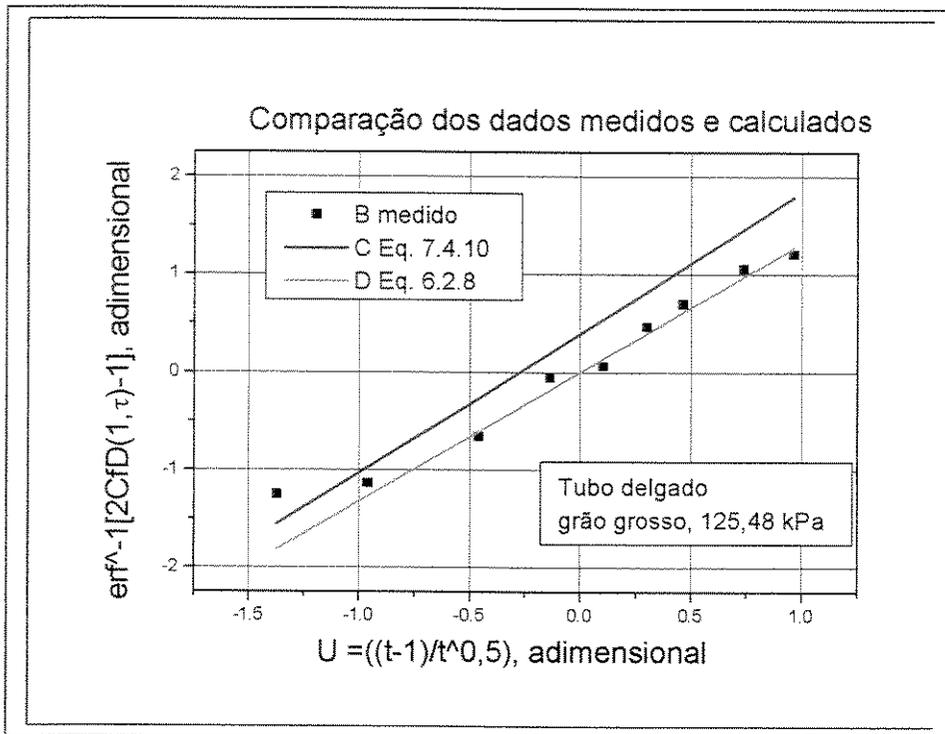


Figura 8.13: Comparação dos dados, Tubo delgado, grão grosso, 125,48 kPa

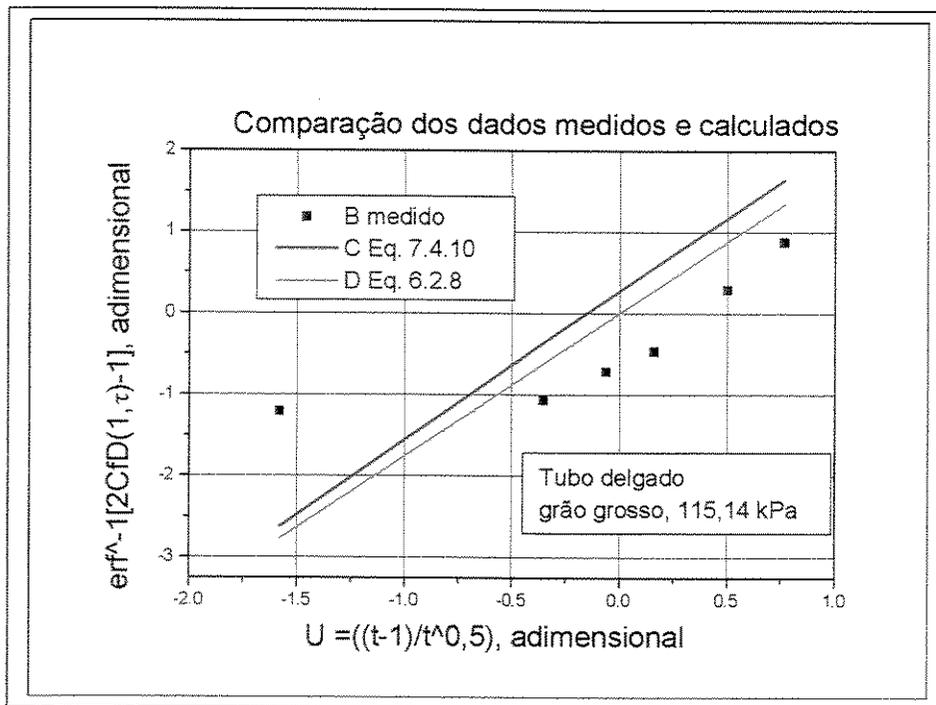


Figura 8.14: Comparação dos dados, Tubo delgado, grão grosso, 115,14 kPa

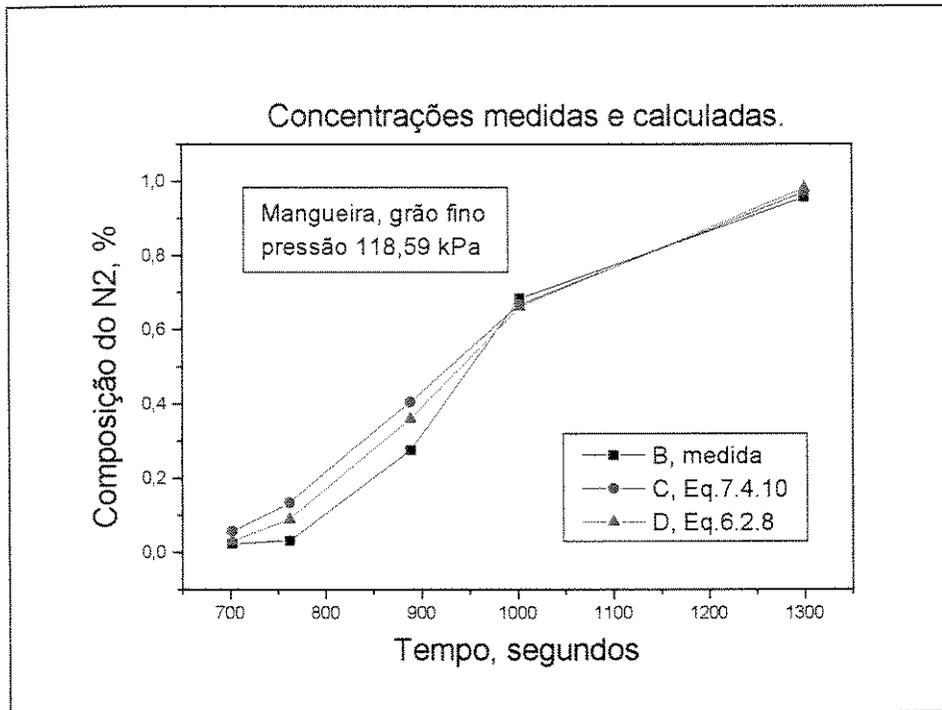


Figura 8.15: Concentrações , Mangueira, grão fino, 118, 59 kPa.

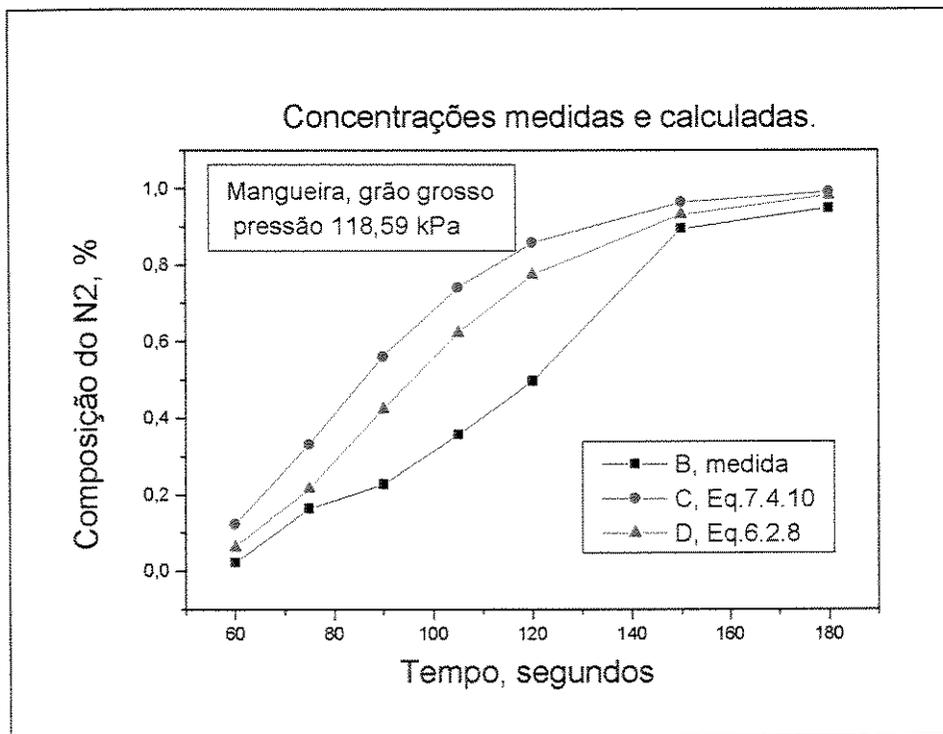


Figura 8.16: Concentrações, Mangueira, grão grosso, 118, 59 kPa.

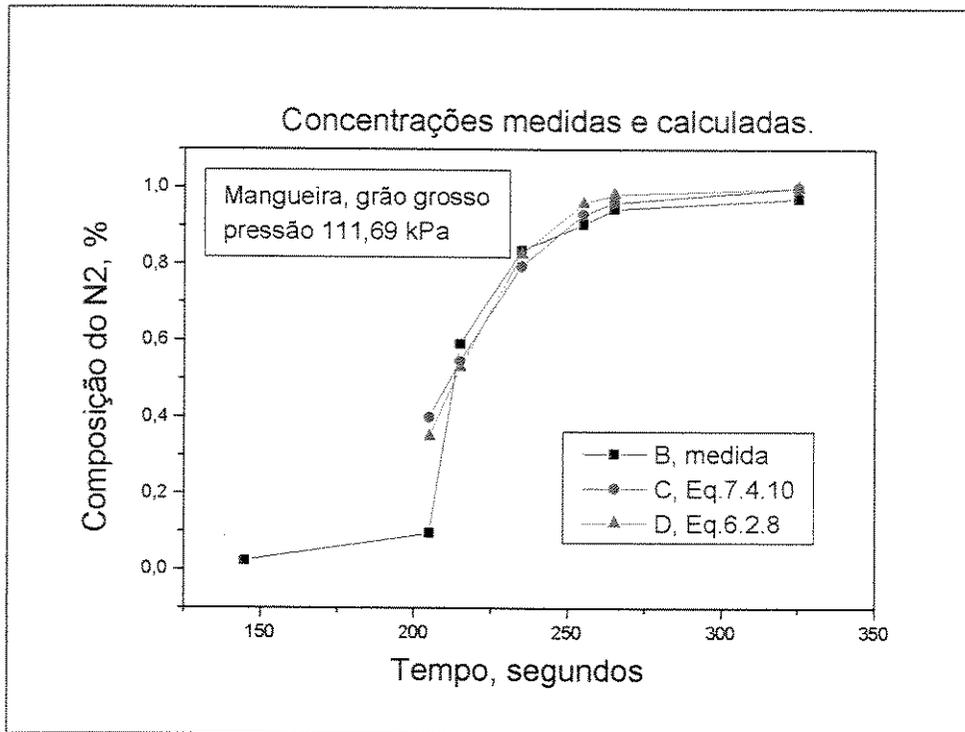


Figura 8.17: Concentrações, Mangueira, grão grosso, 111, 69 kPa.

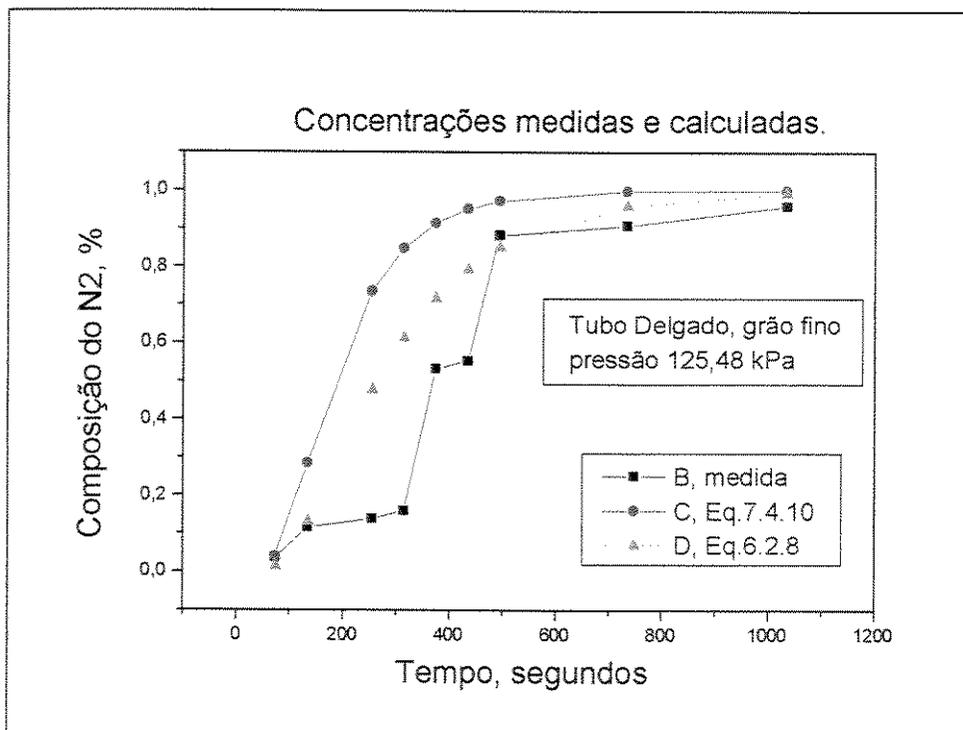


Figura 8.18: Concentrações, Tubo delgado, grão fino, 125, 48 kPa.

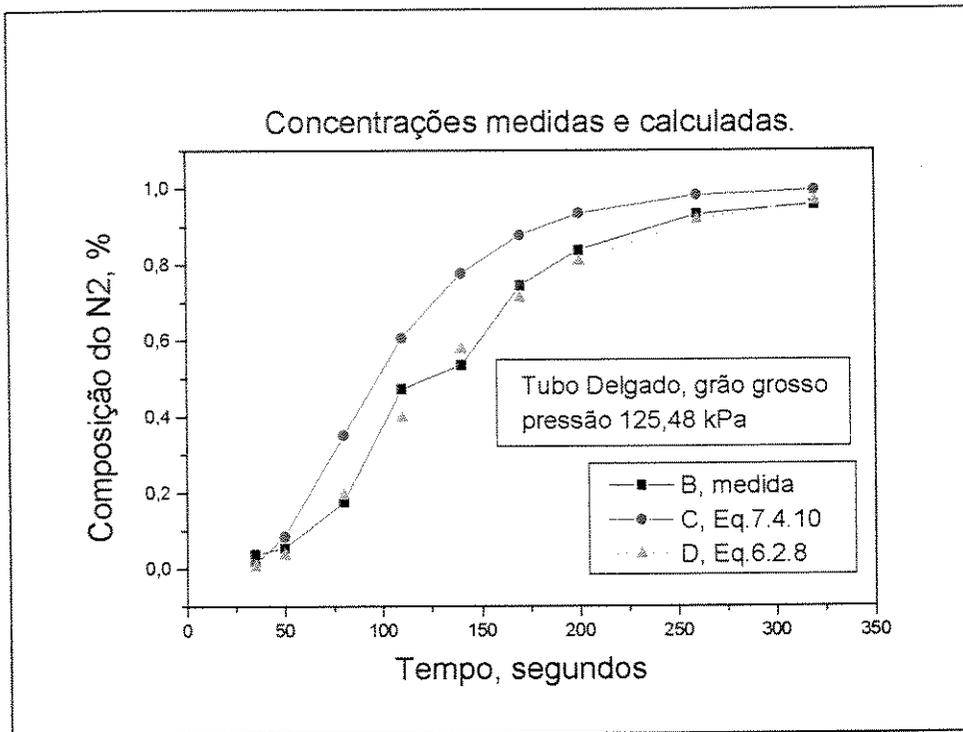


Figura 8.19: Concentrações, Tubo delgado, grão grosso, 125, 48 kPa

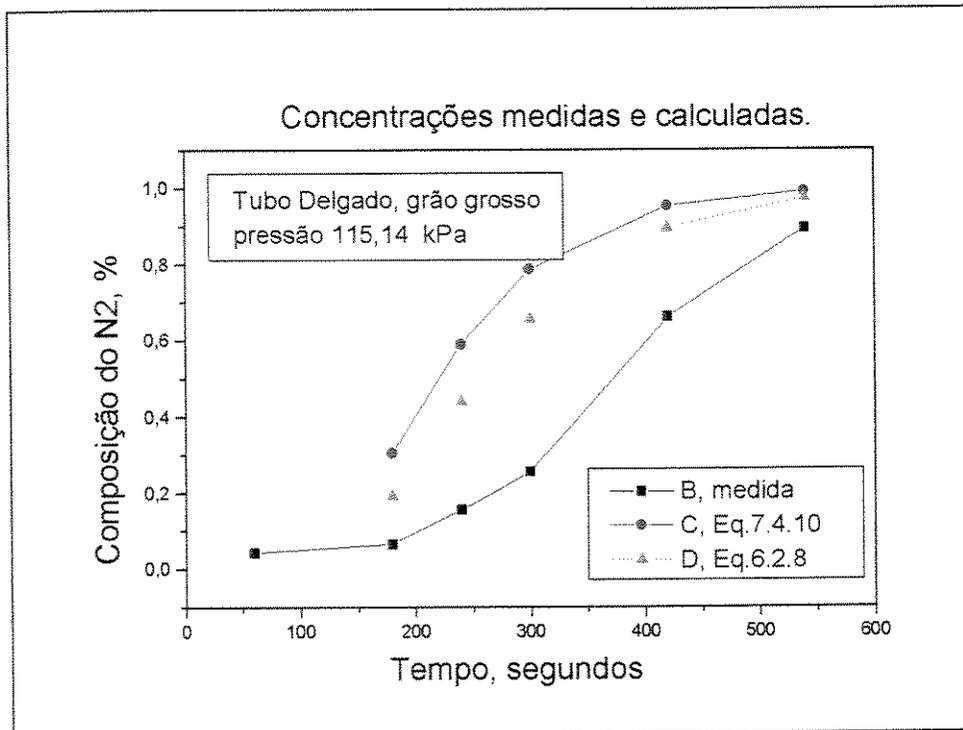


Figura 8.20: Concentrações, Tubo delgado, grão grosso, 115, 14 kPa

Os resultados da Primeira Fase podem ser considerados satisfatórios, dentro das variações próprias de qualquer dado obtido de forma experimental. A tendência do coeficiente angular das concentrações, grafadas contra o tempo, mostra um comportamento dentro do esperado, seguindo a forma de equação de difusão-convecção. Os números de Péclet obtidos estão na faixa de 5 até 300, o qual indica que se está na região onde a dispersão é dominada pela convecção (Sahimi, 1995). As velocidades obtidas, ainda que não se tenha referências de trabalhos à tão baixas pressões, foram comparadas com dados obtidos do escoamento de gases em torres empacotadas para tratamento, constatando-se que estão na faixa adequada.

2) Resultados dos experimentos da Segunda Fase.

As dificuldades experimentadas para poder efetuar os testes, como foi informado no Capítulo 4, impediram a medição do fluxo, pelo que este dado teve de ser calculado. Além disso, valem aqui as explicações feitas ao início do Capítulo 7, com respeito dos testes a 515,03 kPa, quanto a sua utilização a título ilustrativo.

Do exame do comportamento destes testes surgiram evidências que um fenômeno não considerado previamente estava tendo lugar dentro do meio poroso. A confirmação deste fenômeno **pode resultar interessante para os estudos de reservatórios dentro da indústria de exploração de petróleo e atividades de recuperação terciárias.**

Tal como foi demonstrado no Capítulo 7, a Equação desenvolvida mostrou ser útil como uma solução da equação de difusão-convecção quando aplicada a escoamentos de fluidos compressíveis. Porém, existia um deslocamento em ambos eixos (tempo e concentração) dos dados medidos, o qual era acompanhado pela Equação 7.4.10, já referenciada. Para resolver esse problema, deveria-se aprofundar nas possíveis causas de tal comportamento.

A conclusão à que se chegou foi que parte do nitrogênio injetado não alcançava a saída porque ficava retido na superfície dos grãos do meio poroso, segundo o informado na parte 5) do Capítulo 7, onde se tem apresentado os argumentos que conduziram a esta afirmação. O que tinha acontecido era o fenômeno de adsorção, pelo qual algumas das moléculas de um fluido escoando através de um meio poroso, podem ficar adsorvidas na superfície dos grãos de areia ou

materiais rochosos dos quais está composto esse meio. A baixas pressões a quantidade de matéria adsorvida é proporcional à pressão, e a taxa de adsorção é proporcional à superfície exposta e à pressão do gás.

Para que este fenômeno aconteça é necessário que haja uma afinidade entre o gás escoando pelo meio poroso, e o material do qual está composto esse meio. Certas características da superfície dos grãos que compõem o meio poroso (irregularidades, microporos, etc) também devem encontrar-se presentes para que a adsorção possa ter lugar.

Se a adsorção teve lugar no seio do meio poroso, então uma parte do nitrogênio ficou retido dentro do testemunho, fato comprovado por meio de um balanço de matéria (final do Apêndice C). A manifestação externa do fenômeno foi a dificuldade ao iniciar os testes, e ao fazer o vácuo, após cada teste, corroborado pelo exame das curvas obtidas com os dados medidos.

No início das curvas obtidas das cromatografias pode-se ver que o coeficiente angular se mantém quase constante, com valores muito baixos, chega até um ponto onde começa a mudar a intervalos constantes e finalmente experimenta uma rápida subida, reproduzindo o perfil de uma semi parábola. A perda de massa experimentada no fluxo ocasiona um aumento na velocidade de escoamento, para um mesmo diferencial de pressão, o que explicaria essa rápida ascensão nos valores dos tempos de saída.

Nas páginas que seguem são apresentados os dados obtidos ao aplicar-se a equação desenvolvida com as modificações introduzidas para levar em conta o fenômeno de adsorção, ou seja, a Equação 7.5.17. O novo termo adicionado à direita é um grupo de parâmetros que poderia chamar-se, em conjunto, fator corretivo de adsorção. Como não existiam os dados necessários para utilizar este termo na Equação de referência, usou-se um método de tentativa e erro com o objetivo de determinar o valor deste fator corretivo que pudesse aproximar as curvas dos testes perto dos valores da origem (0,0) nos gráficos de referência. Os valores obtidos mostraram que a aproximação foi boa para tentar reproduzir os dados de cada um dos testes.

Um dos problemas encontrados foi a utilização da Equação 6.2.8 para reproduzir estes experimentos. Como se disse no final do Capítulo 7, os resultados que ela pode dar não são

adequados porque não se correspondem à forma da equação, que não é linear. Mas, justamente, a impossibilidade de usá-la para reproduzir este tipo de teste, conduziu à obtenção da outra expressão matemática, a Equação 7.4.10, com a adição do termo ou fator corretivo de adsorção, feita na parte 5) do mesmo Capítulo.

Também é necessário dizer que os valores obtidos com a equação 7.5.17 devem ser tomados como aproximados, uma vez que eles respondem a uma certa faixa de dados, cujo comportamento segue a forma de uma certa curva, portanto os valores obtidos com a equação, para ser representativos, devem seguir mais ou menos a mesma tendência da curva original.

Os resultados finais calculados com o ajuste dos tempos, mostraram ser corretos porque reproduziram de um modo bastante acertado os valores dos dados dos experimentos. Este procedimento, ainda que imperfeito, mostrou estar encaminhado na direção correta.

A seguir são apresentados tabelas e gráficos com os dados medidos e calculados, os quais concordam dentro de uma certa faixa. Ainda que não possa dizer-se que esses valores são verdadeiros, eles providenciam uma boa aproximação ao fenômeno real e, portanto, podem ser utilizados como referência.

3) Resultados finais dos experimentos.

Na tabela 8.3 apresentam-se os resultados obtidos das medições e dos cálculos. Como pode observar-se os valores coincidem bem, dentro do esperado. A Equação 6.2.8 reproduz os valores calculados com os dados medidos. A equação desenvolvida apresenta valores um pouco diferentes, mas dentro de uma faixa de afastamento razoável, e os resultados finais podem ser considerados satisfatórios.

As diversas considerações sobre estes resultados não serão repetidas aqui, por terem sido apresentadas ao longo deste trabalho, sendo somente apresentadas, ao final deste capítulo, as dificuldades encontradas para realizar os testes, objeto deste trabalho.

Tabela 8.2.1: Obtenção dos coeficientes de dispersão, Tubo delgado, 515,03 kPa.

**Coeficientes de dispersão calculados pela função erro inversa da concentração.
e as Equações 7.4.10 e 7.5.17
Tubo delgado, grão fino, pressão 515,03 kPa.**

CfD = concentração efluente adimensional

Y = fer inversa de $(2CfD-1)$

$$U = f(\text{Tau}) = (\tau-1)/\tau^{0,5}$$

		Passo 1 os dados de partida		Passo 2 ajustar os tempos		
Tempo segundos	CfD N2	X = U	Y	Tempo segundos	X = U	Y
medido	medido			ajustados		
26	0,0996	-0,9123	-0,9078	9,1	-2,2486	-0,907
126	0,2579	0,7089	-0,4595	44,1	-0,3568	-0,459
146	0,3250	0,8673	-0,3209	51,1	-0,2080	-0,320
176	0,4577	1,0751	-0,0752	61,6	-0,0208	-0,075
206	0,6212	1,2573	0,2183	72,1	0,1367	0,218
236	0,8055	1,4209	0,6090	82,6	0,2734	0,609
251	0,9021	1,4972	0,9147	87,85	0,3358	0,914
266	0,9900	1,5703	1,6450	93,1	0,3948	1,645

		Passo 3 calcular concentração		Passo 4 recalcular concentração		
Tempo segundos	CfD N2	X = U	Y	CfD N2	X = U	Y
ajustado	calculado			calculado		
9,1	0,0014	-2,2486	-2,1135	0,0030	-2,2486	-1,94
44,1	0,5539	-0,3568	0,0958	0,4933	-0,3568	-0,011
51,1	0,6530	-0,2080	0,2782	0,6037	-0,2080	0,185
61,6	0,7601	-0,0208	0,4997	0,7261	-0,0208	0,42
72,1	0,8413	0,1367	0,707	0,8201	0,1367	0,647
82,6	0,8913	0,2734	0,8722	0,8781	0,2734	0,824
87,85	0,9134	0,3358	0,9631	0,9036	0,3358	0,920
93,1	0,9284	0,3948	1,0352	0,9208	0,3948	0,997

Passo 5

recalcular m

m = >>>

1,1042

$$4m^2 = Npe$$

Npe =



4,8770

$$Npe = u \cdot L / d$$

$$d = (u \cdot L) / Npe, \text{ em cm}^2/\text{s}$$

$$d = 540,358 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\alpha = 83,453 \text{ cm}$$

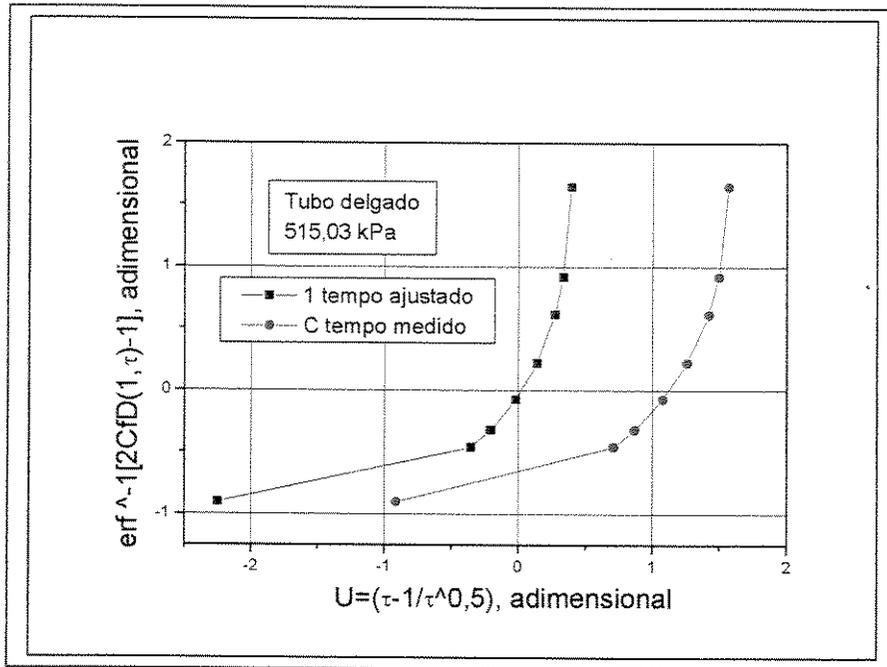


Figura 8.21: Deslocamento da curva devido ao ajuste dos tempos, 515,03 kPa

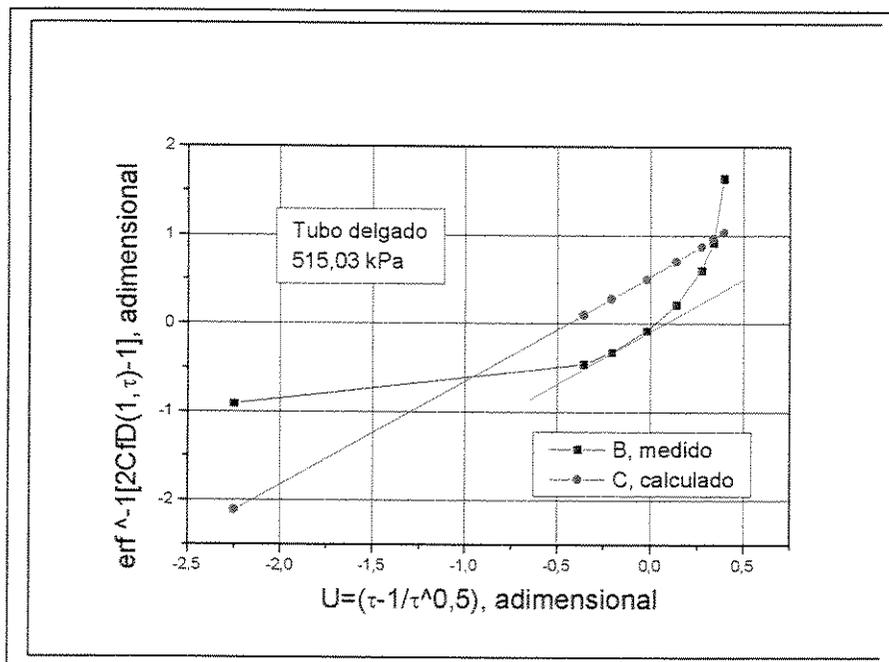


Figura 8.22: Reprodução dos dados com as Equações 7.4.10 e 7.5.17 para 515,03 kPa

Tabela 8.2.2: Obtenção dos coeficientes de dispersão, Tubo delgado, 377,14 kPa.

Coeficientes de dispersão calculados pela função erro inversa da concentração. e as Equações 7.4.10 e 7.5.17 Tubo delgado, grão fino, pressão 377,14 kPa.						
CfD = concentração efluente adimensional Y = fer inversa de (2CfD-1)						
$U = f(\text{Tau}) = (\tau - 1) / \tau^{0,5}$						
Passo 1 os dados de partida				Passo 2 ajustar os tempos		
Tempo segundos	CfD N2	X = U	Y	Tempo segundos	X = U	Y
medido	medido			ajustados		
10	0,0172	-1,6630	-1,4958	2,28	-4,2410	-1,4958
70	0,0625	0,4351	-1,0848	15,96	-1,0951	-1,0848
130	0,1236	1,0998	-0,8182	29,64	-0,4309	-0,8182
190	0,3024	1,5554	-0,3659	43,32	-0,0481	-0,3659
250	0,9716	1,9188	1,3469	57	0,2268	1,3469

Passo 3 calcular concentração			
Tempo segundos	CfD N2	X = U	Y
ajustado	calculado		
2,28	0	-4,2410	
15,96	0,0149	-1,0951	-1,5364
29,64	0,2429	-0,4309	-0,5238
43,32	0,5581	-0,0481	0,1033
57	0,7721	0,2268	0,5273

Passo 4 recalcular m m = >>>	1,565	$N_{pe} = u \cdot L / d$ $d = (u \cdot L) / N_{pe}$, em cm ² /s
$4m^2 = N_{pe}$	N _{pe} = →	$d = 372,606$ cm ² /s $\alpha = 41,543$ cm
	9,7969	

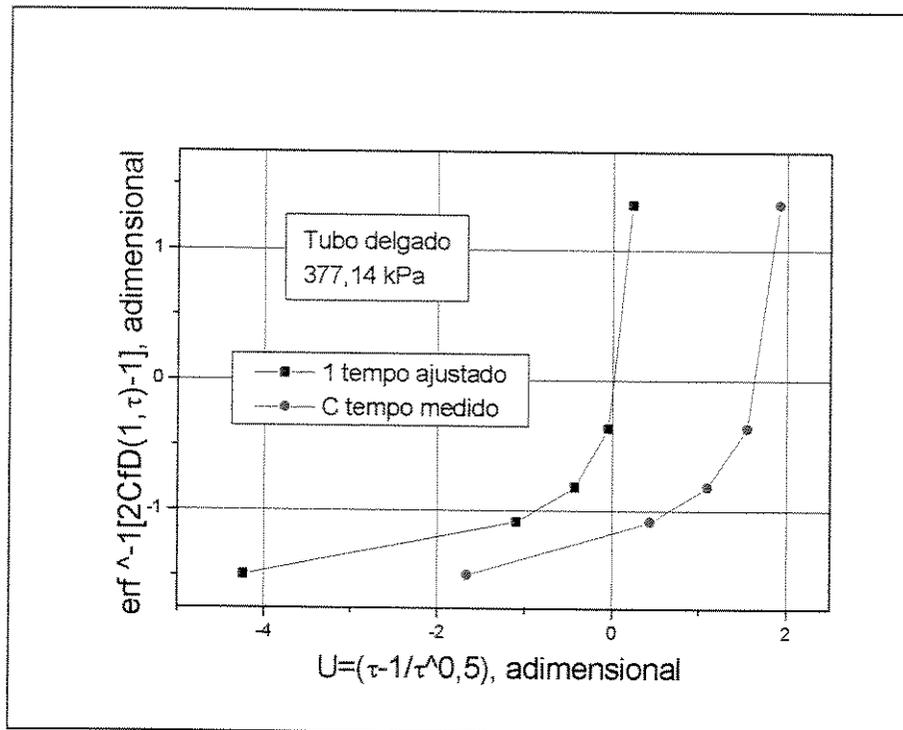


Figura 8.23: Deslocamento da curva devido ao ajuste dos tempos, 377,14 kPa

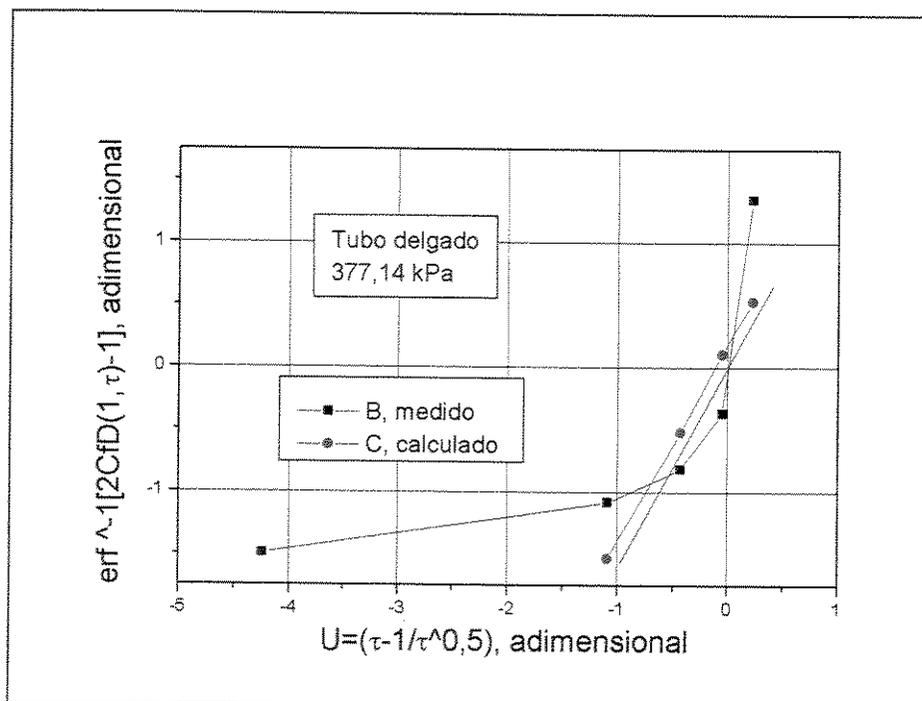


Figura 8.24: Reprodução dos dados com as Equações 7.4.10 e 7.5.17 para 377,14 kPa

Tabela 8.3: Valores dos coeficientes de dispersão, resultados finais.

Comparação dos coeficientes de dispersão medidos e calculados.

Primeira Fase			d (cm ² /s)	α (cm)	Npe
Mangueira	grão fino 118,59 kPa	Eq. 7.4.10	0,686	3,18	62,95
		Eq.6.2.8	0,518	2,42	82,66
Mangueira	grão grosso, 118,59 kPa	Eq. 7.4.10	20,72	9,87	20,32
		Eq.6.2.8	19,67	9,37	21,4
Mangueira	grão grosso, 111,69 kPa	Eq. 7.4.10	1,45	1,54	130,02
		Eq.6.2.8	0,999	1,062	188,78
Tubo delgado	grão fino 125,48 kPa	Eq. 7.4.10	90,154	58,05	7,01
		Eq.6.2.8	119,48	76,93	5,29
Tubo delgado	grão grosso, 125,48 kPa	Eq. 7.4.10	159,88	49,62	8,2
		Eq.6.2.8	187,25	58,12	7
Tubo delgado	grão grosso, 115,14 kPa	Eq. 7.4.10	48,69	30,584	13,3
		Eq.6.2.8	52,29	32,848	12,39

Segunda Fase			d (cm ² /s)	α (cm)	Npe
Tubo delgado	grão fino 515,03 kPa	Lamda	616,49	95,21	4,27
		Erro inversa	598,72	92,46	4,4
		Eq. 7.5.17	540,36	83,45	4,87
Tubo delgado	grão fino 377,14 kPa	Lamda	405,19	45,18	9
		Erro inversa	425,04	47,39	8,59
		Eq. 7.5.17	372,6	41,54	9,8

Dificuldades encontradas.

As dificuldades encontradas foram variadas em grandeza e natureza. Parte delas estão referenciadas no Capítulo 4, especialmente quando referidas a dificuldades técnicas. Uma delas foi a circunstancia de utilizar um cromatógrafo que não estava exclusivamente dedicado a estes experimentos. Com o mesmo aparelho eram realizadas outras medições, que requeriam ajustes periódicos de válvulas, o qual ocasionou um incidente de mudanças numa dos rotinas, segundo o reportado no Capítulo 4, o qual impediu obter medidas representativas em parte dos testes da Segunda Fase. Infelizmente, quando o problema foi solucionado, não se tinham mais as condições para efetuar estes testes novamente. Houve grande dificuldade para medir o tempo de passagem do fluxo ao longo de todas as conexões, antes e depois do testemunho. Esses valores foram calculados, ainda que imperfeitamente, e os dados aparecem em tabelas contidas no Apêndice, Parte A, correspondente à Primeira Fase, e no Capítulo 7.

Outra grande dificuldade foi a adaptação da equação de difusão-convecção para que pudesse representar corretamente o comportamento do escoamento de gases compressíveis em meios porosos. Finalmente, após um tempo, conseguiu-se encontrar um grupo de parâmetros, que se poderia denominar correção por pressão, os quais, ao serem introduzidos na equação de difusão-convecção levaram até a expressão da Equação 7.4.10 desenvolvida com a finalidade de servir como fator de escala entre diversos testes. Estes parâmetros provaram ser representativos. Esta afirmação surge após testar a mencionada equação com os dados dos experimentos da Segunda Fase, e também com os dados dos testes da Primeira Fase.

Finalmente a dificuldade maior se apresentou ao examinar as cromatografias da Segunda Fase. Existia um tempo de atraso nas saídas das concentrações cujo motivo não foi possível detectar de imediato. Após aprofundar-se no que estava acontecendo, ou seja, no fenômeno de adsorção, conseguiu-se modelar a equação desenvolvida com o objetivo de produzir uma expressão que levasse em conta a adsorção. O resultado é a Equação 7.5.17, à qual, de igual modo que o expressado com relação à Equação 7.4.10, é uma expressão geral cuja solução analítica não é, até o presente, conhecida. Ainda que ela tenha sido desenvolvida visando proporcionar alguma ajuda nos cálculos deste fenômeno, foge ao objetivo primário deste trabalho investir num estudo teórico para encontrar a solução analítica.

Capítulo 9

Conclusões.

Apos ter trabalhado na medição dos coeficientes de dispersão, pode-se extrair algumas conclusões sobre a pesquisa realizada.

Como qualquer trabalho realizado de maneira experimental, a pesquisa desenvolvida contou com algumas idéias obtidas do exame de documentos técnicos escrito sobre o tema, mas, devido a não possuir relatórios de experiências parecidas na área de gases a baixa pressão, teve-se que projetar os testes de uma certa maneira, e durante o desenvolvimento do trabalho fazer as adequadas correções, a medida que as dificuldades iam-se apresentando.

Procurou-se executar os testes com rigorosidade, a fim de minimizar a ocorrência de erros que poderiam surgir das colocações dos meios porosos, conexões, etc, e das técnicas escolhidas para efetuar os experimentos.

Experimentos da Primeira Fase

Os resultados apresentados no Capítulo precedente, infelizmente não podem ser comparados com resultados obtidos por outros pesquisadores, em testes com gás natural a baixa pressão. Uma intensa pesquisa bibliográfica antes de se iniciar o trabalho, e contatos mantidos com outros pesquisadores, não revelaram a existência de testes feitos com gás natural a pressões próximas da pressão atmosférica. Por essa razão este trabalho parece ser um dos primeiros estudos realizados no campo de escoamento de gases a baixas pressões.

Foi possível comprovar, de modo gráfico, o comportamento do fluxo quando influenciado pelo tamanho de grãos, ou pelo aumento de pressão. Além disso, a natureza dos grãos, e o grau de acabamento da superfície, pode ser importante num determinado escoamento, já que poderia produzir-se o fenômeno de *slippage*, ou escorregamento superficial, aumentando a velocidade.

Fazendo um resumo dos aspectos mais importantes do experimento e de sua interpretação temos que:

- O coeficiente angular das concentrações grafadas contra o tempo, segue a forma de equação de difusão-convecção.
- Os números de Péclet obtidos estão na faixa de 5 até 300.
- Isso indica que se está na região onde a dispersão é dominada pela convecção.
- As velocidades medidas foram comparadas com dados obtidos de escoamento de gases em torres empacotadas para tratamento, constatando-se que estariam na faixa adequada.
- A coincidência, dentro de valores esperados, dos resultados medidos com aqueles obtidos ao aplicar a Equação 7.4.10 indicam que os resultados são aceitáveis.

Resultado dos Testes da Segunda Fase

Segundo o que se tem informado sobre estes testes, eles foram projetados para tentar conseguir uma espécie de fator de escala entre experimentos parecidos, feitos a diferentes condições de pressão e de temperatura, com o objetivo de transpor esses resultados, em futuras pesquisas ou aplicações, a condições de campo, no topo das estruturas geológicas.

Porem, os resultados conseguidos não foram exatamente aqueles procurados, já que devia-se ter ao menos dois jogos de resultados de dois meios porosos diferentes. Como somente um deles foi conseguido, o objetivo perseguido parecia não ter sido alcançado.

Não obstante o exame dos experimentos trouxe à luz um fato que mostrou ser importante, porquanto não parece existir na literatura informes sobre o fenômeno de adsorção de nitrogênio no seio da massa rochosa dentro dos reservatórios. Se o fenômeno de adsorção acontece, então

deve ser considerado e quantificado ao momento de se projetar uma injeção de nitrogênio para qualquer propósito.

Por meio da elaboração das Equações 7.4.10 e 7.5.17, apresentadas previamente, conseguiu-se atingir os objetivos propostos. Ainda que a primeira delas não tenha sido testada com novos experimentos, demonstrou ser efetiva. A segunda não pôde ser calculada termo a termo por carecer de maiores dados, mas foi utilizada por meio do método de tentativa e erro com o qual se conseguiram os valores necessários para fazer o ajuste dos tempos.

Conclusões.

A importância atual de realizar estudos deste tipo deve-se principalmente às restrições impostas às companhias produtoras de hidrocarbonetos, relacionadas com o uso e disposição de gases produzidos tanto para proteção do meio ambiente, quanto para satisfazer demandas energéticas futuras. Um bom gerenciamento de reservatórios implica o melhor uso presente ou futuro dos fluidos contidos no subsolo, especialmente dos gases, pelas exigências que implica seu manuseio e pelo valor cada vez mais alto desta fração dos hidrocarbonetos. A reinjeção de gases, como um modo de manter a pressão no subsolo, para evitar queimas desnecessárias, para recuperar fluidos mais pesados por meio da injeção de gases leves em processos de recuperação assistida, ou para armazenar gases em reservatórios despressurizados, é uma técnica cada vez mais comum dentro da indústria do petróleo e do gás natural

Todos os esforços tendentes a conhecer melhor o comportamento e a interação das rochas com os fluidos escoando entre elas, são válidos e úteis, toda vez que trazem luz sobre grandes e pequenos fenômenos que ocorrem nos interstícios das camadas sedimentares.

Este trabalho **tinha como objetivo principal medir os coeficientes de dispersão** quando o nitrogênio é injetado num meio poroso contendo gás natural, e encontrar algum fator de escala para ser aplicado em sucessivos testes. Os resultados apresentados e as equações desenvolvidas cumprem com esses objetivos. Para resumir esta pesquisa, segundo todos os comportamentos que

foram observados e os valores de todos os dados que foram medidos, pode-se dizer que os valores dos coeficientes de dispersão são influenciado pelos seguintes fatores:

- Influência da pressão: a maior pressão, maior é o valor do coeficiente de dispersão, para um mesmo tipo de recheio do meio poroso.
- Influência da granulometria: para uma mesma pressão, os valores dos coeficientes são menores quando o recheio do meio poroso exibe uma granulometria menor.
- Influência do tipo de grão: grãos mais arredondados, de superfície mais lisa, ajudam ao efeito de escorregamento do gás dentro do meio poroso, aumentando a velocidade.
- Influência da adsorção: o fenômeno de adsorção provoca um atraso na saída do fluxo de um dado gás escoando através de um determinado meio poroso. Também provoca uma diminuição na massa total do gás fluente, devido à retenção experimentada na superfície dos poros.

Tal como foi dito no resumo, no início deste trabalho, os resultados destes testes são importantes porque permitem relacionar certas propriedades do meio poroso com os valores da dispersão que poderia obter-se num deslocamento de gases. Estas propriedades são, entre outras, o tamanho dos grãos do meio poroso que, segundo se tem visto nas figuras do Capítulo 8, influenciam diretamente na velocidade do escoamento, e o tipo de material do meio poroso, que pode provocar o efeito de deslizamento ou escorregamento das moléculas gasosas (*slippage*), aumentando assim a velocidade do fluido.

Além das propriedades mencionadas no parágrafo precedente, deve-se mencionar as irregularidades da superfície dos grãos, e sua maior ou menor afinidade química pelos gases escoando entre eles, duas características importantes no momento de identificar e quantificar o fenômeno de adsorção.

De acordo com todo o aqui demonstrado, o **objetivo foi plenamente alcançado**. O desafio foi comparável com a importância da pesquisa, e os testes realizados serviram para reafirmar o comportamento dos gases, que muitas vezes não é plenamente entendido.

Capítulo 10

Sugestões

Dos erros e acertos obteve-se uma grande quantidade de informação que seria útil aplicar em futuros testes, com objetivos parecidos.

Uma das sugestões poderia ser tentar a realização de experimentos com testemunhos muito mais compridos, com o objeto de poder minimizar, no total, as dimensões dos tubos de conexão, tanto à saída como à entrada. Além disso, ainda que o tempo fosse maior, ter-se-ia a possibilidade de estudar melhor o comportamento dos fluidos durante sua passagem dentro do meio poroso.

Outra sugestão poderia ser a confecção de vários meios porosos com recheios de diferente natureza, dentro dos tipos de rochas sedimentares mais comuns, e deslocar nitrogênio, com o objetivo de comprovar e quantificar o fenômeno de adsorção.

Idealmente, poderia utilizar-se também meios porosos consolidados, em cujo caso o tipo de experimento deveria ser diferente, pela própria natureza da compactação da rocha a ser testada. Nos ensaios deste tipo não podem construir-se testemunhos muito compridos, e as pressões a serem aplicadas devem atingir um certo valor para poder atravessar a rocha consolidada. Por conseguinte as condições de segurança para o manuseio dos aparelhos devem ser extremadas a fim de evitar riscos operacionais.

Uma das questões importantes que poderia ser abordada em futuras pesquisas é o tratamento matemático das equações de difusão-convecção, para incluir termos que possam ser aplicáveis a escoamentos de tipo compressível. Até o presente, o que surgiu das pesquisas

bibliográficas que acompanharam a realização deste trabalho, utiliza-se principalmente a equação de difusão convecção, com as substituições feitas por Bringham (1961) e a modificação feita por Perkins e Johnston (1963), que foi também utilizada nesta pesquisa. Mas essa equação foi deduzida para condições de escoamento muito idealizadas, e somente pode ser aplicada ao fluxo de gases a baixas pressões, como foi demonstrado ao longo deste trabalho. Apenas uma mudança na pressão e nas condições de fluxo, devido ao particular comportamento dos gases, a equação mencionada não pode ser aplicada com exatidão.

Deveria efetuar-se um estudo mais aprofundado sobre a adsorção que pode acontecer no seio dos reservatórios quando se injeta nitrogênio em projetos de produção suplementar. Para isso seria necessário projetar testes que pudessem conferir e quantificar o fenômeno. Os passos feitos ao longo deste trabalho podem servir como guia para elaborar outras pesquisas.

Finalmente, com as novas tecnologias de sensores, melhores resultados nas medições poderiam ser obtidos com a colocação, nos lugares certos, de sensores de medição mais sensíveis, para obter dados em tempo real, sem os erros associados às medições manuais.

Para encerrar este trabalho, pode-se dizer que a experiência adquirida foi ótima.

Bibliografía Consultada

Adamson, Arthur W.: *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1990.

Adler, Pierre M. *Porous Media, Geometry and Transport*, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering – Reed Publishing (USA) Inc. 1992.

Ahmed, T., Menzie, D. and Crichlow, H.: Preliminary Experimental Results of High Pressure Nitrogen Injection for EOR Systems, SPE Paper 10273, 1983.

Ahmed, Tarek: *Reservoir Engineering Handbook*, Gulf Publishing Company, 2000.

Amyx, James W., Bass Jr. Daniel M., Whiting, Robert L.: *Petroleum Reservoir Engineering*. McGraw Hill Book Company – 1960.

American Society for Testing and Materials: Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography, D 1945 – 1991.

American Society for Testing and Materials: Standard Test Method for Analysis of Liquefied Petroleum (LP) Gases and Propene Concentrates by Gas Chromatography, D 2163 – 1991.

American Society for Testing and Materials: Standard Practice for Analysis of Reformed Gas by Gas Chromatography, D 1946 – Reapproved 1994.

Aqueveque R. de Delgado, Eliana: Geodinámica Externa, Edición Interna do Colegio Universitario de Maracaibo, Venezuela, 1977.

- Aqueveque R. de Delgado, Eliana: Planning a Gas Injection: How to Decide?, Internal Reservoir Engineering Seminar Paper, at DEP/FEM/UNICAMP, 1997.
- Aqueveque R. de Delgado, Eliana: *Ingeniería de Gas Natural: Aplicaciones*. Material de cursos para empresas, de edição restringida, U.N.C.1995.
- Aris, Rutherford: *Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluid Mechanics*, Dovers Publications, Inc. New York, 1989.
- Bear, J., *Dynamics of Fluids in Porous Media*, American Elsevier Publishing Company, Inc. 1972.
- Bennett, C.O. and Myers, J.E.: *Momentum, Heat and Mass Transfer*, Third Edition, Mc Graw Hill 1982.
- Bird, Byron R., Stewart, Warren E. and Lightfoot, Edwin N.: *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons, 1960.
- Blackwell, R.J.: Laboratory Studies of Microscopic Dispersion Phenomena, SPE Paper N* 1483 – R, 1962.
- Boersma, D.M., and Haggort, J.: Displacement Characteristics of Nitrogen vs. Methane Flooding in Volatile-Oil Reservoirs, SPE Paper N* 20187, 1994.
- Brigham, W.E.: Mixing Equations in Short Laboratory Cores, SPE Paper N* 4256, 1974.
- Brigham, W.E., Reed, P.W. and Dew, J.N.: Experiments on Mixing During Miscible Displacement in Porous Media, AIME 222, 1961.
- Carslaw, H.S. and Jaeger, J.C. *Conduction of heat in Solids*, Oxford University Press, Second Edition 1959, Reprinted 1984.

Christoffersen, Kjell R.: *High pressure experiments with application to naturally fractured chalk reservoirs*. Trondheim, Noruega: Institutt for Petroleumsteknologi og Andvendt Geofisikk, Universitetet i Trondheim, 1992. 214 p. Tese (Doutorado).

Ciola, Remolo: *Introdução a cromatografia em fase gasosa*, Editora Edgar Blücher Ltda - São Paulo – 1973.

Collins, Carol H., Braga, Gilberto L. , e Bonato, Pierina S.: *Introdução a Métodos Cromatográficos*. Editora da Unicamp - Campinas – 1990.

Collins, R. E.: *Flow of Fluids Through Porous Materials*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961.

Correa, A.C.; Pande, K.K.; Ramey Jr., H.J. and Brigham, W.E. Computation and Interpretation of Miscible Displacement Performance in Heterogeneous Porous Media, SPE Paper N* 16704

Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Science Publications, 1989.

Cruz Hernández, J. and Pérez Rosales, C.: Imbibition as a Dispersion Process, SPE Paper N° 23748, 1992.

Cushman, J.H., Editor, *Dynamics of Fluids in Hierarchical Porous Media*, Academic Press, 1990.

Dabrio, M.V. *Cromatografia de Gases I*, Editorial Alhambra S.A.- España – 1971.

Dindoruk, B. Orr, Jr F.M. and Johns, R.T.: Theory of Multicontact Miscible Displacement with Nitrogen , Paper SPE N* 30771, 1995.

Donaldson, E.C., Chilingarian G.V, and Yen T.F., *Enhanced Oil Recovery II*, Elsevier, 1989.

Dullien, F.A.L. *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*, Academic Press Inc. 1979.

Feder, Jens: *Fractals*. Plenum Press, New York, 1989.

Fussell, D. D., Shelton, J.L. and Griffith, J. D.: Effect of "Rich" Gas Composition on Multiple-Contact Miscible Displacement – A Cell-to-Cell Flash Model Study, SPE Paper N* 5051, 1974.

Gas Processors Suppliers Association: *Engineering Data Book*, II Volumes, Tenth Edition, Gas Processors Association, 1987.

Glaso, Olstein: Miscible Displacement: Recovery Tests with Nitrogen, SPE Paper N* 17378, 1990.

Greenkorn, Robert A.: *Flow Phenomena in Porous Media*, Marcel Dekker Inc. 1983.

Grob, R.L.: *Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons - U.S.A. – 1985.

Hagoort, Jacques, *Fundamentals of Gas Reservoir Engineering*, Elsevier Science Publishers B.V. 1988.

Handy, L.L.: An Evaluation of Diffusion Effects in Miscible Displacement, SPE Paper N° 2030, 1959.

Hanssen, J.E.: Nitrogen as a Low-Cost Replacement for Natural Gas Reinjection Offshore Paper SPE N* 17709, 1988.

Hassinger, Robert C. and von Rosenberg, Dale U.: A Mathematical and Experimental Examination of Transverse Dispersion Coefficients, SPE Paper N* 1846, 1968.

Hearn, Charles L., and Whitson, Curtis H.: Evaluating Miscible and Immiscible Gas Injection

- in the Safah Field, Oman, SPE Paper N* 29115, 1995.
- Hewlett Packard: *5890 Series II Gas Chromatograph User's Manual*, 1991.
- Hudgins, David A. Llave, Feliciano M. and Chung, Frank T. H.: Nitrogen Miscible Displacement of Light Crude Oil: A Laboratory Study, SPE Paper N* 17372, 1990.
- Incropera, Frank P. And De Witt, David P. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc. 1990.
- Kärger, Jörg and Ruthven, Douglas M. *Diffusion in zeolites and other microporous solids*. John Wiley & Sons, Inc. 1992.
- Keulemans, A.I.M.: *Gas Chromatography*, Reinhold Publishing Corporation - U.S.A. – 1966.
- Klins, Mark A., *Carbon Dioxide Flooding*, IHRDC, Boston, 1984.
- Lake, Larry, *Enhanced Oil Recovery*, Prentice Hall Inc. 1989.
- Lake, Larry W. and Hirasaki, George J.: Taylor's Dispersion in Stratified Porous Media, SPE Paper N* 8436, 1981.
- Le Gallo, Y., Le Romancer, J.F., Bourbiaux, B. and Fernandes, G. : Mass Transfer in Fractured Reservoirs during Gas Injection: Experimental and Numerical Modeling, SPE Paper N* 38924, 1997.
- Li, K.M.G.: Random Choice Method for treating the Convection-Diffusion Equation, SPE Paper N* 12237, 1983.
- Littlewood, A.B.: *Gas Chromatography*, Academic Press - U.S.A. – 1970
- Mansoori, J., Haag, G. L., and Bergman, D.F.: An Experimental and Modeling Study

of the Miscibility Relationship and Displacement Behavior for a Rich-Gas/Crude-Oil System, SPE Paper N* 20521, 1990.

Marle, Charles.M.: *Multiphase Flow in Porous Media*, Editions Technip, 1981.

Martínez, Marcías :*Cromatografía de fase gaseosa*, Universidad del Zulia - Maracaibo – Venezuela – 1993.

Maxwell, J. B., *Data Book on Hydrocarbons*, Robert E. Krieger Publishing Company. Reprint of Ninth Edition, 1968.

Morel, D. D., Bourbiaux, B. and Latil, M.: Diffusion Effects in Gas-Flooded Light Oil Fractured Reservoirs, SPE Paper N* 20516, 1990.

Newberg, M.A. and Foh, S.E.: Measurement of Longitudinal Dispersion Coefficients for Gas Flowing Through Porous Media, SPE Paper N* 17731, 1988.

Nield, P.A. and Bejan, A. *Convection in Porous Media*. Springer Verlag 1992.

Nunge, Richard J. Editor: *Flow Through Porous Media*, American Chemical Society Publications, Washington D.C. 1970.

Nunge, Richard J, and Gill, William N: Mechanisms Affecting Dispersion and Miscible Displacement, Edited in: *Flow Through Porous Media*, American Chemical Society Publications, , Richard J. Nunge Editor, Washington D.C. 1970.

Perkins, T.K., Johnston O.C.: A Review of Diffusion and Dispersion in Porous Media, SPE Paper N* 480, 1962.

Pires, A.P., Corrêa, A.C.F., Mohamed, R.S. and Sousa Jr., R.: Optimization of Lean Gas Injection in Gas-Condensate Reservoirs, SPE Paper N* 31004, 1995.

- Raudkivi, A.J. and Callander R.A. *Analysis of Groundwater flow*, Edward Arnold, 1976.
- Reid, Robert C., Prausnitz, John M., and Sherwood, Thomas K.: *The properties of Gases and Liquids*, Third Edition, McGraw Hill Company, 1977.
- Renner, T.A., Metcalfe, R.S., Yellig Jr., W.F. and Spencer, M.F.: Displacement of a Rich Gas Condensate by Nitrogen: Laboratory Corefloods and Numerical Simulations, SPE Paper N° 16714, 1989.
- Riley, Mike F. and Firoozabadi, Abbas Compositional Variation in Hydrocarbon Reservoirs with Natural Convection and Difussion, AIChE Journal, Vol.44, N* 2, February, 1988.
- Saidi, Ali M., *Reservoir Engineering of Fractured Reservoirs*, Paris, Total Edition Presse, 1987
- Sahimi, Muhammad: *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock*, VCH Publishers, 1995.
- Sandrea, Rafael and Nielsen Ralph: *Dynamics of Petroleum Reservoirs under Gas Injection*. Gulf Publishing Company, 1974.
- Sanger, P.J. and Hagoort, J.: Recovery of Gas-Condensate by Nitrogen Injection compared with Methane Injection, SPE Paper N* 30795 , 1995.
- Schechter, Robert S: *Oil Well Stimulation*, Prentice Hall, 1992.
- Scheidegger, A.E.: *The Physics of Flow through Porous Media*, University of Toronto Press, 1974. Second Edition. 1959.
- Schlumberger: *Avaliação de Formações no Brasil*, WEC Brasil 1985, Schlumberger.
- Segeler, George C., Editor: *Gas Engineers Handbook*, First Edition, Industrial Press, 1965.

- Shelton, J.L. and Yarborough, L.: Multiple Phase Behavior in Porous Media During CO₂ or Rich-Gas Flooding, SPE Paper N* 5827, 1977.
- Siregar, S., Hagoort, J. and Ronde, H.: Nitrogen Injection vs. Gas cycling in Rich Retrograde Condensate-Gas Reservoirs, SPE Paper 22360, 1992.
- Slider, H.C. "Slip": *Worldwide Practical Petroleum Reservoir Engineering Methods*. PennWell Publishing Company, 1983.
- SPE Reprint Series N* 15: *Phase behavior*, SPE Special Committees, 1981.
- SPE Reprint Series N* 8: *Miscible Processes*, SPE Special Committees.
- Stalkup Jr. Fred I.: *Miscible Displacement*, Monograph Volume 8, Henry L Doherty Series, SPE, 1983.
- Standing, M.B.: *Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbon Systems*, SPE Aime, Ninth printing 1981.
- Tang, D.E.: New Analytical and Numerical Solutions for the Radial Convection-Dispersion Problem, SPE Paper N* 16001, 1987.
- Thomas: *Numerical Partial Differential Equations*, Volume I, Springer Verlag 1995.
- Willett, John: *Gas Chromatography*, John Wiley & Sons - London - 1991.
- Wyllie Jr. C.R.: *Advanced Engineering Mathematics*, second Edition, Mc Graw Hill, 1960.
- Youngquist, Gordon R.: Diffusion and Flow of Gases in Porous Solids. Edited in *Flow Through Porous Media* Richard J. Nunge Editor, American Chemical Society Publications, Washington, D.C. 1970.

Bibliografía Referenciada

Adamson, Arthur W.: *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1990.

Adler, Pierre M.: *Porous Media, Geometry and Transport*, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering – Reed Publishing (USA) Inc. 1992.

Amyx, James W., Bass Jr. Daniel M., Whiting, Robert L.: *Petroleum Reservoir Engineering*, McGraw Hill Book Company – 1960.

American Society for Testing and Materials: Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography, D 1945 – 1991.

Aqueveque R. de Delgado, Eliana: Geodinámica Externa, Publicación Interna del Colegio Universitario de Maracaibo, Venezuela, 1977.

Bear, J., *Dynamics of Fluids in Porous Media*, American Elsevier Publishing Company, Inc. 1972.

Blackwell, R.J.: Laboratory Studies of Microscopic Dispersion Phenomena, SPE Paper N* 1483 – R, 1962.

Brigham, W.E.: Mixing Equations in Short Laboratory Cores, SPE Paper N* 4256, 1974.

Brigham, W.E., Reed, P.W. and Dew, J.N.: Experiments on Mixing During Miscible Displacement in Porous Media, AIME 222, 1961.

- Ciola, Remolo: *Introdução à cromatografia em fase gasosa*, Editora Edgar Blücher Ltda. São Paulo – 1973.
- Collins, Carol H., Braga, Gilberto L. , e Bonato, Pierina S.: *Introdução a Métodos Cromatográfico*. Editora da Unicamp - Campinas – 1990.
- Collins, R. E.: *Flow of Fluids Trough Porous Materials*, Reinhold Publishing Corporation New York, 1961.
- Correa, A.C. ; Pande, K.K.; Ramey Jr., H.J. and Brigham, W.E. Computation and Interpretation of Miscible Displacement Performance in Heterogeneous Porous Media, SPE Paper N* 16704.
- Cushman, J.H., Editor, *Dynamics of Fluids in Hierarchical Porous Media*, Academic Press, 1990.
- Dullien, F.A.L. *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*, Academic Press Inc. 1979.
- Gas Processors Suppliers Association: *Engineering Data Book*, II Volumes, Tenth Edition, Gas Processors Association, 1987.
- Glaso, Olstein: Miscible Displacement: Recovery Tests with Nitrogen, SPE Paper N* 17378, 1990.
- Greenkorn, Robert A., *Flow Phenomena in Porous Media*, Marcel Dekker Inc. 1983.
- Hewlett Packard: *5890 Series II Gas Chromatograph User's Manual*, 1991.
- Kärger, Jörg and Ruthven, Douglas M. *Diffusion in zeolites and other microporous solids*. John Wiley & Sons, Inc. 1992.
- Lake, Larry, *Enhanced Oil Recovery*, Prentice Hall Inc. 1989.

- Marle, Charles.M.: *Multiphase Flow in Porous Media*, Editions Technip, 1981.
- Newberg, M.A. and Foh, S.E.: Measurement of Longitudinal Dispersion Coefficients for Gas Flowing Through Porous Media, SPE Paper N* 17731, 1988.-
- Nunge, Richard J, and Gill, William N: Mechanisms Affecting Dispersion and Miscible Displacement, Edited in: *Flow Through Porous Media*, American Chemical Society Publications, , Richard J. Nunge Editor, Washington D.C. 1970.
- Perkins, T.K., Johnston O.C.: A Review of Diffusion and Dispersion in Porous Media, SPE Paper N* 480, 1962.
- Reid, Robert C., Prausnitz, John M., and Sherwood, Thomas K.: *The properties of Gases and Liquids*, Third Edition, McGraw Hill Company, 1977.
- Sahimi, Muhammad: *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock*, VCH Publishers, 1995.
- Schechter, Robert S: *Oil Well Stimulation*, Prentice Hall, 1992.
- Scheidegger, A.E. *The Physics of Flow through Porous Media*, University of Toronto Press, 1974. Second Edition, 1959.
- Schlumberger: *Avaliação de Formações no Brasil*, WEC Brasil 1985, Schlumberger.
- Slider, H.C. "Slip": - *Worldwide Practical Petroleum Reservoir Engineering Methods*. PennWell Publishing Company, 1983.
- Stalkup Jr. Fred I., *Miscible Displacement*, Monograph Volume 8, Henry L Doherty Series, SPE, 1983.
- Thomas: *Numerical Partial Differential Equations*, Volume I, Springer Verlag 1995.

Apêndices

O presente capítulo, dividido em Apêndices A, B e C, está dedicado às tabelas dos dados dos quais foram extraídos os parâmetros relevantes para efetuar os cálculos. Descreve-se a rotina específica utilizada nos testes da Primeira Fase, e aquela utilizada na Segunda Fase.

Apresentam-se também os planos que descrevem a disposição dos elementos utilizados para fazer os testes e outras informações relevantes, como o cálculo das propriedades dos meios porosos, para as duas fases dos experimentos.

No Apêndice C apresenta-se uma equação que foi desenvolvida para tentar achar outras expressões de avaliação dos dados de concentração quando se trabalha com fluidos compressíveis. Ao final aparece o programa computacional utilizado para a solução da equação desenvolvida.

Apêndice A

Rotina específica para efetuar os testes da primeira fase.

Estando todas as válvulas fechadas, proceder com a rotina descrita abaixo:

- 1) Acionar a bomba de vácuo
- 2) Abrir lentamente a válvula reguladora acima da bomba de vácuo, com a finalidade de fazer a sucção do meio poroso, de forma suave.
- 3) Deixar funcionar por uns dez minutos, até que chegue ao máximo (ao redor de 69 mm de mercúrio = 9,2 kPa).
- 4) Terminar de fazer vácuo: a) fechar a válvula e b) desconectar a bomba.
- 5) Abrir o amostrador de gás, lentamente, e começar o preenchimento do meio poroso, até registrar uma pressão por acima da pressão atmosférica. Isto leva uns 20 a 30 minutos. Este preenchido se faz mediante sucessivas aberturas e fechamentos das duas válvulas que vão, uma após o amostrador e outra antes do meio poroso, após da reguladora e antes do manômetro de 101,353 kPa.
- 6) Fazer o vácuo por segunda vez, repetindo os passos 1 até 4.
- 7) Abrir o amostrador de gás, como no passo 5, até estabilizar em 6,9 kPa (1 libra/pol.quadrada).
- 8) Fazer o vácuo por terceira vez, repetindo os passos 1 até 4.
- 9) Fazer o preenchimento por terceira vez, como em 5, encher até 17,24 kPa (2,5 libras), e logo, deixando abertos o amostrador e as válvulas, fazer fluir gás pelo extremo de saída, pelo desvio para medir, ou borbulhando à saída do laço de entrada ao cromatógrafo, dentro de um vaso Erhlenmeyer, cheio de água.
- 10) Realizar este procedimento por uns dez minutos ao menos, para se assegurar que todo o testemunho está sendo varrido pelo gás.
- 11) Medir o fluxo de gás para essa pressão. Efetuar ao menos três medidas.

- 12) Contar o tempo zero: fechar as válvulas que vêm do gás, e abrir as que vêm do nitrogênio, da maneira mais simultânea possível, para que haja uma continuidade no fluxo.
- 13) Fazer a primeira injeção ao tempo zero.
- 14) Medir o fluxo ao tempo zero.
- 15) Medir o fluxo aos quinze minutos.
- 16) Fazer a segunda injeção aos ... minutos.
- 17) Medir o fluxo à segunda injeção.
- 18) Medir o fluxo aos minutos.
- 19) Fazer a terceira injeção aos ... minutos.
- 20) Continuar com os passos 14 e 15 logo após cada injeção, até que o percentual de nitrogênio seja constante.
- 21) Analisar as cromatografias, checar os percentuais de cada componente, examinar a forma dos picos e reportar qualquer incidente que possa comprometer a exatidão dos resultados.
- 22) Colocar os dados obtidos nas planilhas de cálculo, para logo grafar o comportamento de cada corrida.

Apêndice A1.

Tabela A.1.1: Teste da Mangueira, grão fino, pressão 118,58 kPa

Composição medida, Mangueira, grão fino, pressão 118,58 kPa										
tempo segundos	CO2	N2	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6+
0	0,013	3,534	89,444	4,969	1,561	0,199	0,281	0	0	0
300	0	2,236	89,766	5,621	1,806	0,232	0,329	0	0	0,009
600	0,009	2,354	90,1	5,112	1,873	0,228	0,324	0	0	0
900	0	2,335	89,935	5,136	1,911	0,268	0,415	0	0	0,001
960	0,011	3,14	89,038	5,103	1,986	0,286	0,427	0	0	0,009
1080	0	27,513	65,423	4,334	1,935	0,3	0,466	0,024	0	0,005
1200	0	68,324	26,276	3,053	1,616	0,273	0,45	0,009	0	0
1500	0,968	95,661	1,709	0,23	0,797	0,254	0,378	0	0	0,003
1800	0	95,23	2,464	0,366	1,082	0,317	0,525	0,016	0	0

Tabela A.1.2: Teste da Mangueira, grão grosso, pressão 118,58 kPa

Composição medida, Mangueira, grão grosso, pressão 118,58 kPa										
tempo segundos	CO2	N2	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6+
0	0,059	2,306	89,83	5,058	1,874	0,315	0,502	0,038	0	0,016
120	0,046	2,214	89,868	5,05	1,96	0,316	0,499	0,035	0	0,011
135	0,045	16,432	76,576	4,308	1,804	0,311	0,491	0,03	0	0,002
150	0,05	22,722	70,508	4,092	1,787	0,312	0,493	0,36	0	0
165	0,044	35,629	58,665	3,411	1,493	0,279	0,451	0,029	0	0
180	0,045	49,647	44,916	2,981	1,576	0,303	0,493	0,039	0	0
210	0,022	89,468	8,537	0,831	0,602	0,183	0,326	0,026	0	0,004
240	0,028	94,854	3,465	0,297	0,516	0,293	0,508	0,04	0	0
1800	0,021	99,46	0,519	0	0	0	0	0	0	0

Tabela A.1.3: Teste da Mangueira, grão grosso, pressão 111,69 kPa

Composição medida, Mangueira, grão grosso, pressão 111,69 kPa										
tempo segundos	CO2	N2	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6+
0	0,033	2,338	89,882	5,085	1,954	0,274	0,429	0	0	0,006
180	0,022	2,347	89,948	5,082	1,951	0,257	0,393	0	0	0
240	0,022	2,433	89,832	5,101	1,967	0,258	0,387	0	0	0
300	0,032	2,314	89,776	5,086	1,964	0,319	0,508	0	0	0
360	0,027	9,673	82,579	5,003	1,978	0,292	0,438	0,011	0	0
370	0,029	59,151	35,49	2,892	1,73	0,285	0,411	0,006	0	0,007
380	0,032	83,098	13,117	1,556	1,385	0,308	0,479	0,009	0	0,017
390	0,034	83,664	12,565	1,501	1,47	0,306	0,454	0,005	0	0
410	0,041	90,42	6,674	0,909	1,049	0,329	0,55	0,029	0	0
420	0,031	94,362	3,404	0,522	0,828	0,314	0,518	0,022	0	0
480	0,039	97,096	1,43	0,194	0,367	0,28	0,528	0,053	0	0,014
1800	0,023	99,322	0,642	0,013	0	0	0	0	0	0

Tabela A.1.4: Teste do Tubo delgado, grão fino, pressão 125,48 kPa.

Composição medida, Tubo delgado, grão fino, pressão 125,48 kPa										
Tempo segundos	CO2	N2	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6+
0	0.011	2.902	88.783	5.635	1.949	0.263	0.442	0.015	0	0
300	0.011	2.606	88.549	5.773	2.148	0.312	0.531	0.05	0.009	0.01
360	0.05	2.265	89.176	5.36	2.178	0.34	0.57	0.05	0.012	0
480	0.048	2.577	88.959	5.338	2.177	0.318	0.521	0.049	0.009	0.004
540	0.044	3.58	88.448	5.049	1.982	0.33	0.552	0	0	0.014
600	0.048	11.624	80.52	4.923	2.025	0.302	0.496	0.049	0.009	0.005
720	0.054	13.773	78.546	4.811	1.987	0.295	0.481	0.044	0.008	0
780	0.045	15.886	76.947	4.509	1.783	0.297	0.488	0.044	0	0
840	0.054	53.185	42.957	2.513	0.921	0.137	0.224	0.009	0	0
900	0.106	55.246	40.7	2.599	0.957	0.128	0.24	0.024	0	0
960	0.031	88.164	11.018	0.521	0.181	0.031	0.055	0	0	0
1200	0.408	90.742	7.131	1.548	0.108	0.022	0.04	0	0	0
1500	0.036	95.875	3.827	0.173	0.055	0.013	0.021	0	0	0
1800	0	96.794	2.972	0.163	0.051	0.008	0.012	0	0	0

Tabela A.1.5: Teste do Tubo delgado, grão grosso, pressão 125,48 kPa

Composição medida, Tubo delgado, grão grosso, pressão 125,48 kPa										
Tempo segundos	CO2	N2	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6+
0	0,067	2,901	89,274	5,214	1,734	0,264	0,46	0,04	0,02	0,027
240	0,065	2,704	89,431	5,185	1,797	0,264	0,468	0,072	0,014	0
300	0,054	2,642	89,484	5,195	1,806	0,263	0,466	0,071	0,017	0,003
315	0,06	3,84	88,556	5,115	1,777	0,152	0,434	0,061	0	0,005
330	0,048	5,336	87,027	5,063	1,769	0,259	0,454	0,018	0,013	0,012
360	0,053	17,57	75,7	4,411	1,549	0,229	0,41	0,063	0,003	0,012
390	0,045	47,246	48,687	2,711	0,94	0,075	0,247	0,042	0,007	0
420	0,042	53,504	42,84	2,382	0,824	0,126	0,225	0,039	0	0,017
450	0,018	74,369	23,747	1,272	0,371	0,074	0,123	0,004	0	0,023
480	0,025	83,78	14,949	0,81	0,275	0,051	0,088	0,009	0	0,013
540	0,397	93,221	6,039	0,291	0	0	0,04	0,004	0	0,007
600	0	95,575	4,143	0,189	0,072	0,013	0,007	0	0	0,002

Tabela A.1.6: Teste do Tubo delgado, grão grosso, pressão 115,14 kPa

Composição medida, Tubo delgado, grão grosso, pressão 115,14 kPa										
Tempo segundos	CO2	N2	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6+
0	0	2.965	89.394	5.092	1.781	0.261	0.444	0.05	0.004	0.009
6	0.052	2.638	89.651	5.158	1.767	0.261	0.444	0	0	0.028
8	0.048	4.296	85.929	5.073	1.703	0.263	0.448	0.062	0.006	0.009
10	0.055	6.518	88.055	5.087	1.756	0.259	0.439	0.053	0	0
11	0.053	15.524	78.02	4.411	1.474	0.202	0.306	0.01	0	0
12	0.057	25.557	68.45	4.011	1.408	0.111	0.345	0.052	0	0.009
14	0.051	66.038	31.567	1.656	0.509	0.065	0.11	0	0	0.005
16	0.041	89.309	9.957	0.473	0.152	0.024	0.033	0	0	0.012

Apêndice A2.

Tabela A.2: Cálculo das propriedades dos experimentos da Primeira Fase.

Cálculo das propriedades dos experimentos																												
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Dados testemunhos</th> <th>Área cm2</th> <th>Comprim. cm</th> <th>Volume cm3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Mangueira</td> <td>2.27</td> <td>212.11</td> <td>481.490</td> </tr> <tr> <td>Tubo delgado</td> <td>0.11763</td> <td>406.9997</td> <td>47.875</td> </tr> </tbody> </table>						Dados testemunhos	Área cm2	Comprim. cm	Volume cm3	Mangueira	2.27	212.11	481.490	Tubo delgado	0.11763	406.9997	47.875											
Dados testemunhos	Área cm2	Comprim. cm	Volume cm3																									
Mangueira	2.27	212.11	481.490																									
Tubo delgado	0.11763	406.9997	47.875																									
Outros dados	Areia tipo	Peso gramas	Diâmetro D grãos, mm	Vol=Peso/ρ cm3	densidad ρ gr/cm3																							
Mangueira	natural fina	794.09	0.068	299.657	2.65																							
	nat grossa	766.2	0.2535	289.132	2.65																							
Tubo delgado	sintét fina	78.7	0.11	29.698	2.65																							
	sintét grossa	77.5	0.18	29.245	2.65																							
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Porosidade</th> <th>Areia</th> <th>V total (a)</th> <th>V grãos (b)</th> <th>φ (a-b)/(a)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">Mangueira</td> <td>natural fina</td> <td>481.4897</td> <td>299.6566</td> <td>0.3776</td> </tr> <tr> <td>nat grossa</td> <td>481.4897</td> <td>289.1321</td> <td>0.3995</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Tubo delgado</td> <td>sintét fina</td> <td>47.8754</td> <td>29.6981</td> <td>0.3797</td> </tr> <tr> <td>sintét grossa</td> <td>47.8754</td> <td>29.2453</td> <td>0.3891</td> </tr> </tbody> </table>						Porosidade	Areia	V total (a)	V grãos (b)	φ (a-b)/(a)	Mangueira	natural fina	481.4897	299.6566	0.3776	nat grossa	481.4897	289.1321	0.3995	Tubo delgado	sintét fina	47.8754	29.6981	0.3797	sintét grossa	47.8754	29.2453	0.3891
Porosidade	Areia	V total (a)	V grãos (b)	φ (a-b)/(a)																								
Mangueira	natural fina	481.4897	299.6566	0.3776																								
	nat grossa	481.4897	289.1321	0.3995																								
Tubo delgado	sintét fina	47.8754	29.6981	0.3797																								
	sintét grossa	47.8754	29.2453	0.3891																								
Permeabilidade em mm2 = $K=D^2(\Phi)^3/150(1-\Phi)^2$ Equação 6.8																												
Permeabil.	Areia tipo	D ² (a)	φ ³ (b)	(1-φ) ² (c)	K (mm2) (a*b)/(150*c)	K [μm2]																						
Mangueira	natural fina	0.0046	0.0538	0.3874	4.2554E-06	4.2554																						
	nat grossa	0.0642	0.0637	0.3606	7.5699E-05	75.6999																						
Tubo delgado	sintét fina	0.0121	0.0547	0.3847	1.1464E-05	11.4636																						
	sintét grossa	0.0324	0.0589	0.3732	3.4095E-05	34.095																						
Vel. Média	Areia tipo	Pressão kPa	Vazão cm3/s (a) Medida	Área x φ cm2 (b) (b)	u = veloc cm/s (a) / (b)																							
Elemento																												
Mangueira	natural fina	118.5898	0.1788	0.8572	0.2136																							
	nat grossa	118.5898	1.9029	0.9069	2.0985																							
	nat grossa	111.6951	0.8422	0.9069	0.9402																							
Tubo delgado	sintét fina	125.4846	0.0695	0.0447	1.5527																							
	sintét grossa	125.4846	0.1475	0.0458	3.2217																							
	sintét grossa	115.1424	0.0714	0.0458	1.5922																							
Z (fator compressibilidade) para o N2																												
De tabelas do GPSA (Gas Processors Suppliers Association, 1987)																												
Viscosidade N2 [Pa.s]																												
Obtidas da figura 16.18 do GPSA (1987)																												

Apêndice A3.

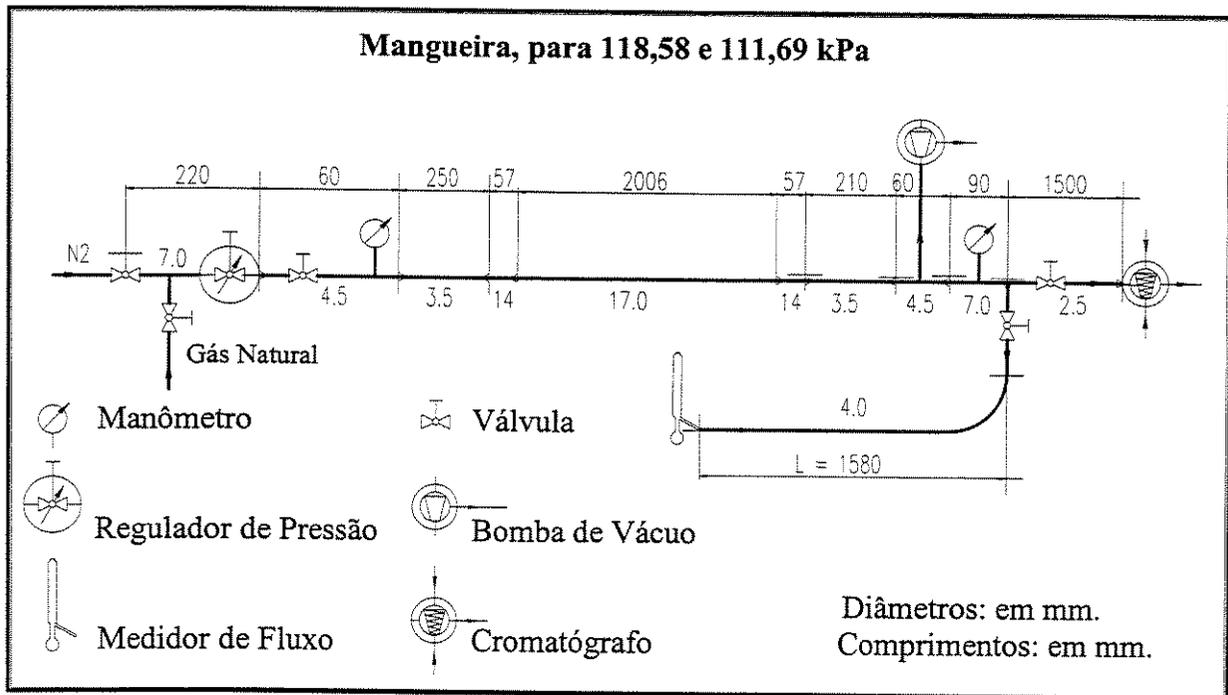


Figura A.1: Circuito dos experimentos com a Mangueira

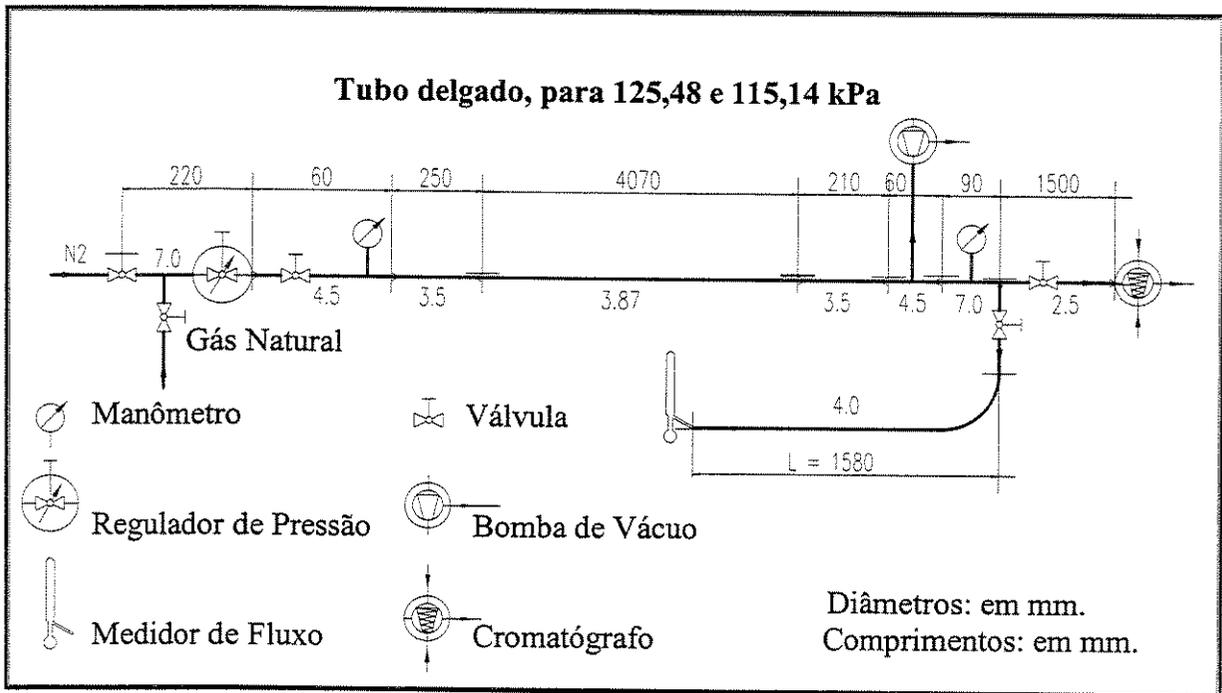


Figura A.2: Circuito dos experimentos com o Tubo delgado.

Apêndice A4

Tabela A.4.1: Tempos descontados das medições, testes Primeira Fase

Elemento do teste	Granulometria	Pressão (kPa)	Tempos (segundos)
Mangueira	Grão fino	118,59	198
Mangueira	Grão grosso	118,59	60
Mangueira	Grão grosso	111,69	155
Tubo delgado	Grão fino	125,48	466
Tubo delgado	Grão grosso	125,28	280
Tubo delgado	Grão grosso	115,14	420

Os tempos descontados das medições que aparecem nas respectivas cromatografias correspondem ao tempo de passagem dos fluidos, antes e depois de cada meio poroso, pelas conexões, pelos filtros de entrada e saída, válvulas, laço de entrada à coluna dentro do cromatógrafo, e pequenas perdas nas purgações das válvulas reguladoras.

Apêndice B

Esta parte contém a rotina utilizada para fazer os experimentos da Segunda Fase, e tabelas dos dados, dos quais foram extraídos os parâmetros relevantes para efetuar os cálculos.

Apresentam-se também os planos que descrevem a disposição dos elementos utilizados para fazer os testes e tabelas dos tempos totais calculados para o Tubo delgado.

Rotina específica para fazer os testes da Segunda Fase:

1. Fechar todas as válvulas
2. Conectar a bomba de vácuo
3. Abrir lentamente a válvula reguladora por acima da bomba.
4. Fazer vácuo por uns 10 minutos (aproximadamente até 69 mm de coluna de mercúrio = 9,2 kPa).
5. Fechar a válvula e desconectar.
6. Encher com gás até uma pressão determinada 68,95 kPa (10 libras / polegada quadrada)
7. Deixar escoar.
8. Fazer vácuo novamente
9. Encher com o gás novamente.
10. Deixar escoar com um diferencial de pressão (ΔP) fixo.
11. Estabilizar
12. Determinar o ponto zero, quando se abre o nitrogênio e fecha-se o gás. Isto deve ser feito simultaneamente.

Nota: Quando o gás esteve fluindo, houve sempre um diferencial de pressão (ΔP de 13,79 kPa = 2 psi) dentro do meio poroso, para o teste de 515,03 kPa e para o teste de 377,14 kPa.

Apêndice B1

Tabela B.1.1: Resultados das cromatografias, Tubo de metal, pressão 515,03 kPa.

Composição medida, Tubo de metal, grão fino, pressão 515,0369 kPa										
Tempo segundos	CO2	N2	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6+
0	0,000	0,073	92,591	5,011	1,777	0,212	0,303	0,032	0,000	0,000
600	0,000	7,439	76,540	6,418	5,520	1117,000	2,223	0,441	0,302	0,000
900	0,000	37,868	47,630	0,524	1,033	2,742	7,582	1,676	0,944	0,000
1800	0,000	41,215	54,365	0,000	0,000	0,000	0,000	2,514	1,907	0,000
2400	0,000	46,224	53,776	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2700	0,000	41,846	58,154	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3600	0,000	43,509	56,491	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela B.1.2: Resultados das cromatografias, Tubo de metal, pressão 377,14 kPa.

Composição medida, Tubo de metal, grão fino, pressão 377,14 kPa										
Tempo segundos	CO2	N2	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6+
0,00	0,000	0,073	91,791	5,028	1,963	0,354	0,685	0,107	0,000	0,000
300,00	0,000	0,073	91,796	5,069	1,973	0,348	0,668	0,073	0,000	0,000
600,00	0,000	37,393	35,769	3,402	6,209	4,058	8,298	2,637	2,235	0,000
900,00	0,000	39,679	54,229	0,000	0,000	0,391	2,056	2,222	1,423	0,000
1200,00	0,000	40,412	54,937	0,000	0,000	0,000	0,404	2,443	1,803	0,000
3000,00	0,000	44,947	55,053	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4800,00	0,000	41,945	58,055	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Nas tabelas de acima aparecem as cromatografias tal e como foram obtidas. O fato de apresentar um grande erro a partir do terceiro ponto deveu-se a um mau ajuste do aparelho, não muito simples de detectar. Após ter feitas muitas cromatografias, sempre com valores erráticos, a partir do 40%, foi possível localizar o problema, que consistiu num ajuste errado das válvulas. Deste problema se tem falado no Capítulo 4, na parte correspondente a dificuldades operativas. Os dados destas tabelas, ainda que não sejam totalmente representativos, têm servido para traçar os primeiros pontos das curvas, as quais foram continuadas mediante extrapolação, tentando de seguir o comportamento das curvas do Tubo delgado para estas mesmas pressões, já que com este meio poroso foi possível fazer as medições corretas.

Os pontos obtidos para o Tubo delgado foram muito poucos, por restrições de tempo e disponibilidade do cromatógrafo. Como infelizmente o problema foi resolvido ao final do período de empréstimo do equipamento, não houve o tempo necessário para repetir os testes, ficando somente aqueles dados que poderiam ser trabalhados, por exemplo, aqueles obtidos no Tubo delgado.

Tabela B.1.3: Resultados das cromatografias, Tubo delgado, pressão 515,03 kPa.

Composição medida, Tubo delgado, grão fino, pressão 515,03 kPa										
Tempo segundos	CO2	N2	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6+
0	0.033	0.068	91.637	5.047	1.718	0.358	0.712	0.225	0.184	0.019
180	0	9.958	83.081	4.371	1.512	0.297	0.644	0.136		
300	0	32.501	62.840	3.259	0.936	0.463				
420	0	100.000	0.000							

Tabela B.1.4: Resultados das cromatografias, Tubo delgado, pressão 377,14 kPa.

Composição medida, Tubo delgado, grão fino, pressão 377,14 kPa										
Tempo segundos	CO2	N2	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6+
120	0.041	1.722	89.998	4.944	1.746	0.357	0.721	0.24	0.206	0.024
180	0	6.252	86.021	4.637	1.639	0.320	0.68	0.238	0.214	0
240	0	12.364	80.837	4.340	1.521	0.293	0.646	0		
300	0	30.244	64.696	3.453	1.076	0	0.531			
360	0	97.16	0.000	2.84						

Apêndice B2

Tabela B.2: Cálculo das propriedades dos experimentos da Segunda Fase.

Cálculo das propriedades dos experimentos

Dados II	Área	Comprim.	Volume
testemunhos	cm ²	cm	cm ³
Tubo de Metal	2,01062	209,489	421,203
Tubo delgado	0,11763	406,999	47,875

Outros dados	Areia tipo	Peso gramas	Diâmetro D grãos, mm	Vol=Peso/ρ cm ³	densidade ρ gr/cm ³
Tubo Metal	natural fina	676,6	0,068	255,321	2,65
Tubo delgado	sintet fina	78,7	0,11	29,698	2,65

Porosidade	Areia	V total (a)	V grãos (b)	φ (a-b)/(a)
Tubo Metal	natural fina	421,203	255,321	0,3938
Tubo delgado	sintet fina	47,8754	29,6981	0,3797

Permeabilidade em mm² = $K = D^2(\Phi)^3 / 150(1-\Phi)^2$ Equação 6.8

Permeabil.	D ² (a)	φ ³ (b)	(1-φ) ² (c)	K (mm ²) (a*b)/(150*c)	K [μm ²]
Tubo Metal	0,004624	0,061084	0,367443	5,1229E-06	5,1229
Tubo delgado	0,012100	0,054742	0,384772	1,14766E-05	11,4766

Z (fator compressibilidade) para o N₂

De tabelas do GPSA (Gas Processors Suppliers Association, 1987)

Viscosidade N₂ [Pa.s]

Obtidas da figura 16.18 do GPSA (1987)

Apêndice B3.

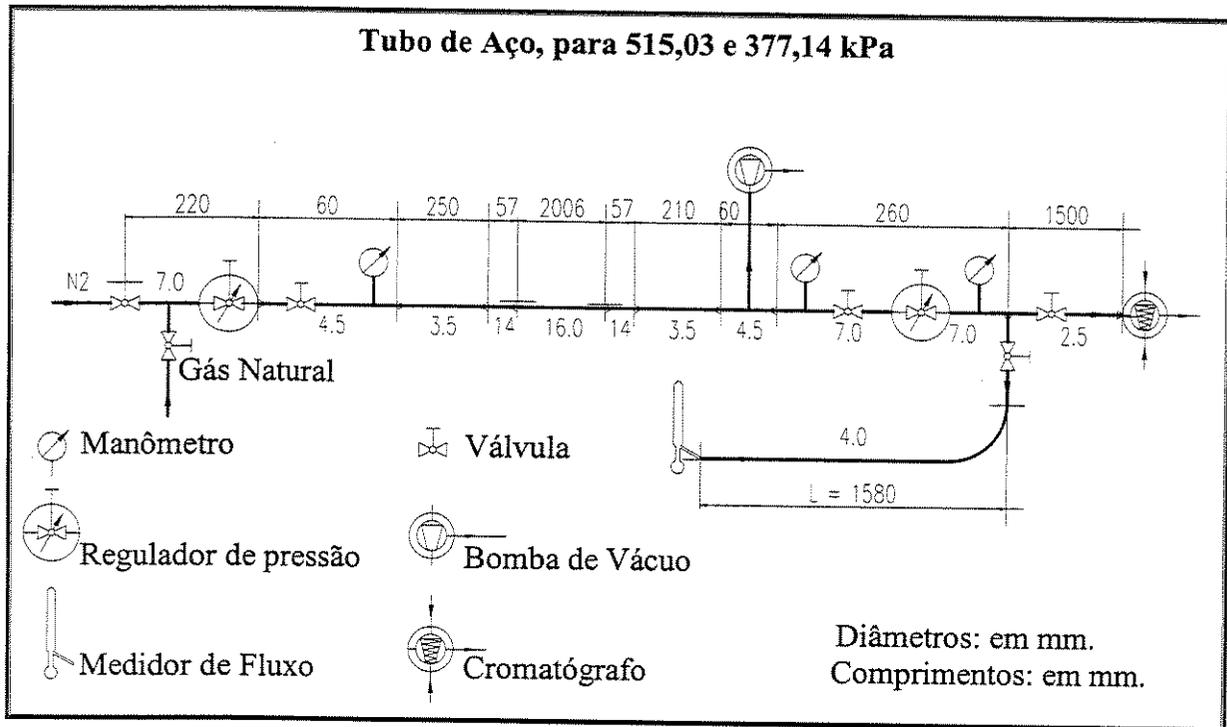


Figura B.1: Circuito dos experimentos com o Tubo de Aço

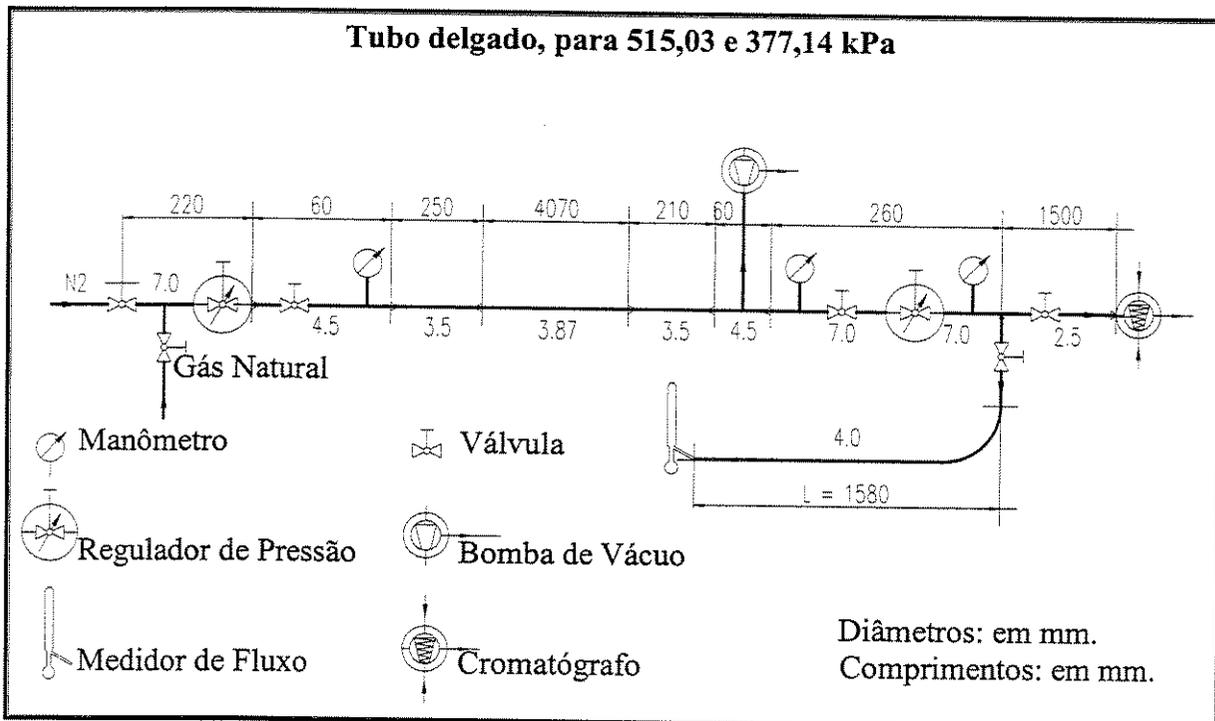


Figura B.2: Circuito dos experimentos com o Tubo delgado.

Apêndice C

Desenvolvimento de uma expressão matemática.

Neste Apêndice será apresentado o desenvolvimento da equação, concebida para levar em conta as variações de velocidade dentro do meio poroso, quando se aplica um diferencial de pressão constante entre a face de entrada e a face de saída de um dado testemunho, ou meio poroso.

A expressão da concentração (segunda lei de Fick), pode ser expressa em termos da equação de continuidade, do modo seguinte:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\rho v \left(C - \alpha \frac{\partial C}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho C) = 0 \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

onde $\rho = \frac{M}{RT} p$ (a) $v = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x}$ (b) $\dots\dots\dots (C.2)$

Quando se tem estado estacionário:

$$\frac{\partial}{\partial x} [\rho v] = 0 \quad \longrightarrow \quad \rho v = cte \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

A Equação C.3 pode ser escrita com os termos da Equação C.2, a e b, segundo:

$$\frac{M}{RT} p \left(-\frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \right) = cte \quad \dots\dots\dots (C.4)$$

Reordenando os termos correspondentes à pressão, e integrando-se, tem-se:

$$p^2 = -\frac{2RT}{M} \frac{\mu}{k} C_1 x + C_2 \quad \dots\dots\dots (C.5)$$

Para as seguintes condições de fronteira

$$x = 0 \longrightarrow p = p_0 \quad \text{portanto} \quad p_0^2 = C_2 \quad (a)$$

$$x = L \longrightarrow p = p_L \quad \text{portanto} \quad p_L^2 = -\frac{2RT}{M} \frac{\mu}{k} C_1 L + p_0^2 \quad (b)$$

$$C_1 = \frac{1}{2} \frac{M}{RT} \frac{k}{\mu L} (p_0^2 - p_L^2) \quad (c) \dots\dots\dots (C.6)$$

Para estas condições, se tem:

$$p^2 = p_0^2 - \frac{2RT}{M} \frac{\mu}{k} \frac{1}{2} \frac{M}{RT} \frac{k}{\mu L} (p_0^2 - p_L^2) x \quad \dots\dots\dots (C.7)$$

Cancelando-se termos iguais:

$$p^2 = p_0^2 - (p_0^2 - p_L^2) \frac{x}{L} \quad \dots\dots\dots (C.8)$$

derivando-se:

$$2p \frac{\partial p}{\partial x} = -(p_0^2 - p_L^2) \frac{1}{L} \quad \dots\dots\dots (C.9)$$

$$p \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{-(p_0^2 - p_L^2)}{2L} = -\frac{(p_0 + p_L)(p_0 - p_L)}{2L} = -\bar{p} \frac{\Delta p}{L} \quad \dots\dots\dots (C.10)$$

Voltando à primeira equação, pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{M}{RT} p \right) \left(-\frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \left(C - \alpha \frac{\partial C}{\partial x} \right) \right) \right] + \phi \frac{M}{RT} p \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \dots\dots\dots (C.11)$$

Cancelando-se termos iguais e dividindo-se todos os termos pela expressão $(k/\mu)p$ resulta:

$$\frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \left(C - \alpha \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \phi \frac{\mu}{k} \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \dots\dots\dots (C.12)$$

Das Equações C.10 e C.8. tem-se

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{-\bar{p} \Delta p}{(p_0^2 - 2\bar{p} \Delta p \frac{x}{L})^{1/2} L} \quad \dots\dots\dots (C.13)$$

Dividindo-se todos os termos da Equação C.12 por $\delta p/\delta x$ pode-se escrever:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x_m} = \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x_{m-1}}, \text{ os dois \u00faltimos pontos da malha, obt\u00eam-se: } C_{m-1} = C_m$$

A Equa\u00e7\u00e3o C.21 foi reescrita nos seguintes termos:

$$a \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - N \frac{\partial C}{\partial x} \longrightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{a} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{N}{a} \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (C.22)$$

onde $a(x_D) = N_{Pe} k_1 \sqrt{1 - x_D + k_2 x_D}$

Aplicando-se Diferen\u00e7as Finitas, num esquema expl\u00edcito com discretiza\u00e7\u00e3o do tipo atrasado (*upwind*) no termo da derivada de primeira ordem $\partial C / \partial x_D$, se obt\u00eam:

$$\frac{C_k^{n+1} - C_k^n}{\Delta t} = \frac{1}{a_k} \frac{(C_{k+1}^n - 2C_k^n + C_{k-1}^n)}{\Delta x^2} - \frac{N}{a_k} \frac{(C_k^n - C_{k-1}^n)}{\Delta x} \dots\dots\dots (C.23)$$

Explicitando:

$$C_k^{n+1} = C_k^n + \frac{1}{a_k} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (C_{k+1}^n - 2C_k^n + C_{k-1}^n) - \frac{N}{a_k} \frac{\Delta t}{\Delta x} (C_k^n - C_{k-1}^n) \dots\dots\dots (C.24)$$

Na implementa\u00e7\u00e3o computacional definiram-se os seguintes valores

$$\lambda_1 = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \frac{1}{Nk_1} \quad \text{e} \quad \lambda_2 = \frac{\Delta t}{\Delta x} \frac{1}{k_1} \dots\dots\dots (C.25)$$

que s\u00e3o \u00fateis na an\u00e1lise de estabilidade do m\u00e9todo num\u00e9rico. Entretanto, as condi\u00e7\u00f5es de estabilidade para este tipo de equa\u00e7\u00e3o s\u00f3 valem para equa\u00e7\u00f5es com coeficientes constantes.

Para analisar as condi\u00e7\u00f5es de estabilidade, no caso de coeficientes vari\u00e1veis devido \u00e0 fun\u00e7\u00e3o $a(x_D)$, usou-se (Thomas, 1995):

$$\max_{[0,1]} (b(x_D)) \frac{\lambda_2^2}{2} \leq \max_{[0,1]} (b(x_D)) \lambda_1 \leq \frac{1}{2}$$

onde
$$b(x_D) = \frac{1}{\sqrt{1-x_D+k_2x_D}} \dots\dots\dots (C.26)$$

O máximo de $b(x_D)$, no intervalo $[0,1]$, se dá em $x_D = 1$ ou seja:

$$\underset{[0,1]}{\text{máx}}(b(x_D)) = \frac{1}{\sqrt{k_2}} \dots\dots\dots (C.27)$$

Seguidamente estabeleceram-se as condições de estabilidade, segundo:

$$\frac{1}{2k_2} \frac{\Delta t^2}{k_1^2 \Delta x^2} \leq \frac{1}{\sqrt{k_2}} \frac{1}{Nk_1} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \leq \frac{1}{2} \implies \left\{ \begin{array}{l} \Delta t \leq \sqrt{k_2} \frac{Nk_1}{2} \Delta x^2 \\ \Delta t \leq \frac{2k_1\sqrt{k_2}}{N} \end{array} \right. \dots\dots\dots (C.28)$$

Usando o programa computacional se calcula o progresso da frente de concentração ao longo do eixo x_D . Como as medidas foram efetuadas no ponto $x/L = x_D = 1$, os valores das concentrações que aparecem nas tabelas de comparação de dados medidos e calculados, correspondem aos valores obtidos nesse ponto. O programa de cálculo, feito em Matlab, aparece na página seguinte deste Apêndice.

$$\frac{\partial C}{\partial x} - \alpha \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\phi \mu L p_0}{k p \Delta p} \sqrt{1 - \frac{2 \bar{p} \Delta p}{p_0^2} \frac{x}{L}} \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \text{..... (C.14)}$$

Lembrando-se que $x_D = x/L$

$$\frac{\partial C}{L \partial x_D} - \frac{\alpha}{L^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x_D^2} + \frac{\phi \mu L p_0}{k p \Delta p} \sqrt{1 - \frac{2 \bar{p} \Delta p}{p_0^2} x_D} \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \text{..... (C.15)}$$

Quando se tem estado estacionário:

$$\dot{m} = \text{constante} \quad \text{ou seja:} \quad \dot{m} = \rho q = \rho_{sc} q_{sc} = \frac{M}{RT} p_{sc} q$$

logo de rearranjos e substituição fica uma expressão para o q standard:

$$q_{sc} = - \frac{kA}{\mu L} \frac{(p_0^2 - p_L^2)}{2 p_{sc}} = - \frac{kA}{\mu L} \frac{(p_0 + p_L)(p_0 - p_L)}{2 p_{sc}} = - \frac{kA}{\mu L} \frac{\bar{p} \Delta p}{p_{sc}} \quad \text{..... (C.16)}$$

Pode-se fazer a seguinte substituição :

$$\bar{p} \Delta p = \frac{2 \mu L p_{sc} q_{sc}}{2 kA} = \frac{\mu L p_{sc} q_{sc}}{kA} = \overline{q p} \quad \text{(A)}$$

Multiplicando-se todos os termos da Equação C.15 por L, e introduzindo-se (A), obtém-se:

$$\frac{\partial C}{L \partial x_D} - \frac{\alpha}{L^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x_D^2} + \frac{L \phi \mu L p_0}{k} \frac{kA}{\mu L p q} \sqrt{1 - \frac{2 \bar{p} \Delta p}{p_0^2} x_D} \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \text{..... (C.17)}$$

Colocando-se α/L como $1/N_{Pe}$, e resolvendo-se o termo dentro da raiz fica:

$$- \frac{1}{N_{Pe}} \frac{\partial^2 C}{\partial x_D^2} + \frac{\partial C}{\partial x_D} + \frac{p_0}{p} \sqrt{1 - \left[1 - \frac{p_L^2}{p_0^2} \right] x_D} \frac{\partial C}{\partial \left(\frac{q t}{\phi L A} \right)} = 0 \quad \text{..... (C.18)}$$

A expressão entre parênteses do denominador do último termo serve para adimensionalizar o tempo.

Voltando à Equação C.17, tem-se:

$$x_D = x/L ; \quad t_D = \frac{\bar{q}t}{AL\phi} ; \quad N_{Pe} = L/\alpha ; \quad P_0 = P_1$$

$$f(x_D) = \underbrace{\frac{P_0}{P}}_{* \text{ constante } (k_1)} \sqrt{1 - \left[1 - \frac{P_L^2}{P_0^2}\right] x_D} = \frac{P_0}{P} \sqrt{1 - \underbrace{\left[x_D - \left(\frac{P_L}{P_0}\right)^2 x_D\right]}_{* \text{ constante } (k_2)}} \dots\dots\dots (C.19)$$

Para cada teste, estas relações *, são valores constantes, então pode escrever-se

$$f(x_D) = k_1 \sqrt{1 - x_D + k_2 x_D} \dots\dots\dots (C.20)$$

Multiplicando-se todos os termos pelo número de Péclet, e também por (-1) resulta:

$$\boxed{\frac{\partial^2 C}{\partial x_D^2} - N_{Pe} \frac{\partial C}{\partial x_D} - N_{Pe} k_1 \sqrt{1 - x_D + k_2 x_D} \frac{\partial C}{\partial t_D} = 0} \dots\dots\dots (C.21)$$

Esta é uma expressão geral cuja solução analítica não é, até o presente, conhecida; fuge aos propósitos deste trabalho investir num estudo teórico sobre o assunto. Optou-se por resolvê-la por meio de cálculos numéricos, utilizando o Método de Diferenças Finitas. Para isto estabeleceram-se as seguintes condições iniciais e de contorno, compatíveis com os experimentos:

Condição inicial: $C_D(x_D, 0) = 0$

Condições de borda: $C_D(0, t_D) = 1 + (\partial C_D / \partial x_D)_{x_D=0}$

$C_D(1, t_D) = \text{fluxo livre}$

A condição de contorno de fluxo livre pode ser explicada como segue: em $x_D = 1$ o fluxo livre significa que não há acumulação de matéria na última célula. O que entrar nesta célula tem que sair. Fazendo:

Programa computacional para solução da Equação 7.4.10, desenvolvida.

```
%
% kt indica o teste simulado
kt=input('entre kt:');
h=.01;
% 1. Dados dos experimentos
N=[93 3.3 5.72 21.4 330.8 5.41 11.59 17.1];
k1=[1.17 5.08 3.72 1.17 1.102 1.238 1.238 1.136];
k2=[.8546 .652 0.342 .8546 .9074 .8077 .8077 .8802];k2=k2.*k2;
p=[886.312 2.265 4.625 88.219 205.79 233.972 115.516 245.17];
% Dados dos Tempos de Medição
mte=[7 12 10 7 7 9 9 9]; % Numero de Tempos de Medições
if kt==1;t=[132 432 732 792 918 1032 1332];
%elseif kt==2;t=[163 203 263 283 313 343 373 388 403];
elseif kt==2;t=[3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14]; % Valores para testes menores
%elseif kt==3;t=[160 220 260 280 300];
elseif kt==3;t=[10 11 12 13 14 15 16 17 18 20]; % Valores para testes menores
elseif kt==4;t=[60 75 90 105 120 150 180];
elseif kt==5;t=[175 185 195 205 215 225 235];
elseif kt==6;t=[74 134 254 314 374 434 494 734 1034];
elseif kt==7;t=[65 80 110 140 170 200 230 290 350];
else kt==8;t=[120 150 180 210 240 300 360 480 600]; end

% 2. Calculos Iniciais

aux1=k1(kt)*sqrt(k2(kt))/N(kt); % Condição de Estabilidade 1
aux2=(N(kt)*k1(kt)*h*h*sqrt(k2(kt)))/4; % Con. Estabilidade 2
dt=min(aux1,aux2); % Escolha de dt para estabilidade
nt=round(t/(p(kt)*dt));nnt=max(nt) % Numero de Passos no Tempo
lam1=dt/(N(kt)*k1(kt)*h*h);lam2=dt/(k1(kt)*h);

x=0:h:1;nx=length(x) % Discretização em X

for i=1:nx;u(i)=0;end;v(1)=1;v(nx)=0; % Condição Inicial

% 3. Evolução no Tempo
for i=1:nnt
    a=sqrt(1-x+k2(kt)*x);
    for k=2:nx-1
        v(k)=u(k)-lam2*(u(k)-u(k-1))/a(k)+lam1*(u(k+1)-2*u(k)+u(k-1))/a(k);
    end
    u=v;u(1)=1;u(nx)=v(nx-1);v(nx)=v(nx-1);
    for ii=1:mte(kt)
        if i==nt(ii);c(ii)=v(nx-1); % Guardando C(XD)
            mpe(ii,:)=v;end;end
end

plot(x,mpe) % Gráfico dos Perfis
```

Tabela C.1: Dados para o Balanço de Matéria.

Dados para o balanço de matéria

Tubo delgado, 515 kPa

tempos	C fluente N2
26	0,0996
126	0,2579
146	0,3250
176	0,4577
206	0,6212
236	0,8055
251	0,9021
266	0,9900

$\Delta t = 240$

base = diferença dos tempos
altura = diferença das concentrações

Áreas baixo a curva de concentração vs tempo

total triang.	17,17725
total quad.	58,945
Total cm3/s	76,123

Tubo delgado, 377 kPa

tempos	C fluente N2
10	0,0172
70	0,0625
130	0,1236
190	0,3024
250	0,9716

$\Delta t = 240$

Áreas baixo a curva de concentração vs tempo

total triang.	28,632
total quad.	26,214
Total cm3/s	54,846

	1	2	3	4	5
	áreas cm3	Cf média áreas / Δt	V poroso A*L* θ	m sólido gramas	nitrogênio peso molec
TD 515 kPa	76,123	0,3171	18,233	78,7	28,013
TD 377 kPa	54,846	0,2285	18,233	78,7	28,013

	6	7	8	9	10	11
	q médio ml/s	p médio atmosferas	tempo s	vol.molar std, cm3	injetado (6*7*8/ 9)	produzido (9)*Cf média
TD 515 kPa	0,2901	4,199	266	22400	0,01447	0,00459
TD 377 kPa	0,4018	2,497	250	22400	0,01120	0,00256

	12	13	14	15	16
	moles Vp (3 * 6/ 8)	moles adsorvidos (10 -11 -12)	massa adv. gramas (13* 5)	g adsorv / g adsorvente (14 / 4)	% molar adsorvido (13 / 10)
TD 515 kPa	0,00338	0,00650	0,18215	0,00231	0,44920
TD 377 kPa	0,00201	0,00663	0,18586	0,00236	0,59190