



**Metodologia CFD para Escoamentos  
Reativos em Meios Porosos**

Paulo Roberto Siqueira da Costa Júnior

**Projeto Final em Engenharia Química**

Orientadores

Prof. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.

Antônio de Oliveira Samel Moraes, D.Sc.

Agosto de 2018

# Metodologia CFD para Escoamentos Reativos em Meios Porosos

**Paulo Roberto Siqueira da Costa Júnior**

Monografia em engenharia química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Tânia Suaiden Klein, Ph.D.

---

Flávio da Silva Francisco, D.Sc.

---

Caroline Santos Marques da Silva, B.Sc.

Orientado por:

---

Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.

---

Antônio de Oliveira Samel Moraes, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2018

Da Costa Jr., Paulo Roberto Siqueira.

Metodologia CFD para Escoamentos Reativos em Meios Porosos/Paulo Roberto Siqueira da Costa Júnior - Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018

XI, xxx p.; il.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017.

Orientadores: Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, Antônio de Oliveira Samel Moraes

1. Fluidodinâmica Computacional. 2. Escoamentos Reativos. 3. Meios Porosos. 4. Monografia. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva. I. Título

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais Paulo e Tania pelo suporte e apoio incontestáveis ao longo da minha vida.

Agradeço também à minha namorada Raphaela pelo apoio durante esse período e aos meus amigos, tanto do tempo de colégio quanto os que adquiri ao longo da faculdade. Sem eles este processo não seria possível.

Também agradeço aos professores da Escola de Química/UFRJ (em especial: Luiz Fernando e Andrea Medeiros) e aos amigos da Wikki Brasil pelas suas contribuições para a minha formação e o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço à Carlos Sperglich e Francileide Costa, do CENPES/Petrobras, pelo oferecimento dos dados experimentais contidos nesse trabalho.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## METODOLOGIA CFD PARA ESCOAMENTOS REATIVOS EM MEIOS POROSOS

Paulo Roberto Siqueira da Costa Júnior

Agosto, 2018

Orientadores:

Prof. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.

Antônio de Oliveira Samel Moraes, D.Sc.

### Resumo

Dois modelos para escoamentos reativos em meios porosos foram implementados baseando-se em Fluidodinâmica Computacional, visando a aplicação em acidificação de formações do pré-sal e pós-sal. O primeiro deles utiliza o Modelo de Duas Escalas Contínuas com equação de Darcy para transporte de momento linear em meio poroso, modelo esse amplamente consolidado na literatura. O segundo se propõe a alterar a conservação de *momentum* para um modelo generalizada baseado na teoria da média volumétrica, que leva em conta os efeitos inerciais, difusivos e advectivos no meio, que serão relevantes em canais de alta permeabilidade que surgirão após a ação reacional.

# Conteúdo

<b>Lista de Tabelas</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Contexto e Motivação . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	6
1.3 Estrutura do Texto . . . . .	7
<b>2 Escala de Poro</b>	<b>9</b>
2.1 Princípios de Conservação . . . . .	10
2.2 Conservação de Massa . . . . .	11
2.3 Conservação de Momento Linear . . . . .	13
2.4 Conservação de Espécie Química . . . . .	15
<b>3 Escala de Darcy</b>	<b>17</b>

3.1	Teoria da Média . . . . .	18
3.1.1	Definições Iniciais . . . . .	18
3.1.2	Definições das Médias . . . . .	20
3.1.3	Decomposição do Campo em Macroscópico e Microscópico . . . . .	21
3.1.4	Teoremas em Teoria de Média . . . . .	21
3.1.5	Conservação de Massa em Escala de Darcy . . . . .	23
3.1.6	Equação da Conservação da Quantidade de Movimento Linear . . . . .	24
3.1.7	Equação da Conservação de Espécie Química . . . . .	27
3.1.8	Equação da Conservação de Massa na Fase Sólida . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Cinética Heterogênea e Correlações em Escala de Poro</b>	<b>36</b>
4.1	Cinética Heterogênea . . . . .	37
4.2	Correlações em Escala de Poro . . . . .	39
4.3	Modelos Termodinâmicos . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Fluidodinâmica Computacional</b>	<b>43</b>
5.1	OpenFOAM . . . . .	43
5.2	Método dos Volumes Finitos . . . . .	44
5.2.1	Discretização do domínio . . . . .	44

5.2.2	Discretização das equações . . . . .	46
5.2.3	Controle do Passo de Tempo . . . . .	52
5.3	Metodologia de implementação dos <i>solvers</i> . . . . .	53
5.3.1	Desenvolvimento do <i>solver</i> RHDF . . . . .	54
5.3.2	Desenvolvimento do <i>solver</i> RRPPF . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Metodologia para Validação</b>	<b>62</b>
6.1	Validação com simulações de Balakotaiah et al . . . . .	62
6.2	Validação com simulações de Palharini . . . . .	64
6.3	Validação com experimentos do CENPES . . . . .	66
6.3.1	Validação para o <i>solver</i> RHDF . . . . .	66
6.4	Setup Numérico . . . . .	69
<b>7</b>	<b>Validações e Resultados</b>	<b>71</b>
7.1	Resultados da comparação entre Balakotaiah et al e o <i>solver</i> RHDF . . . . .	71
7.2	Comparação entre Palharini, Furui et al e o <i>solver</i> RRPPF . . .	74
7.3	Comparação entre Dados Experimentais e o <i>solver</i> RHDF . . .	78
7.3.1	HCl 0,5M à 25°C . . . . .	78
7.3.2	HCl 15% à 25°C . . . . .	85
7.3.3	Comparação entre malhas 2-D . . . . .	91



7.3.4	Comparação entre malhas 3-D e 2-D . . . . .	93
7.3.5	Gráficos e Resultados para malha 3D Refinada . . . . .	95
7.3.6	Gráficos e Resultados para malha 3D grossa . . . . .	97
7.3.7	Comparação entre malhas 2D e 3D . . . . .	98
<b>8</b>	<b>Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	<b>102</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>104</b>

# Lista de Tabelas

4.1	Dados reacionais para cada sistema reacional ácido inorgânico-rocha. Retirado de [Schechter, 1992]. . . . .	38
4.2	Dados de força do ácido, para cada sistema reacional ácido-rocha. Retirado de [Schechter, 1992]. . . . .	39
5.1	Diferença entre os códigos implementados. . . . .	53
6.1	Condições de contorno para as faces de entrada e saída do domínio simulado. Retirado de [Balakotaiah and Maheshwari, 2012]. . . . .	63
6.2	Condições de contorno para as faces laterais e campo interno do domínio. Retirado de [Balakotaiah and Maheshwari, 2012].	63
6.3	Dados retirados de [Balakotaiah and Maheshwari, 2012]. . . .	64
6.4	Condições de contorno para as faces de entrada e saída do domínio. Retirado de [Schwalbert and Ding Zhu, 2017]. . . . .	65

6.5	Condições de contorno para as faces laterais e campo interno do domínio computacional. Retirado de [Schwalbert and Ding Zhu, 2017]. . . . .	65
6.6	Dados tirados de [Schwalbert and Ding Zhu, 2017]. . . . .	65
6.7	Dados experimentais obtidos de CENPES/PDGP/ACD. . . . .	66
6.8	Dados experimentais obtidos de CENPES/PDGP/ACD. . . . .	67
6.9	Esquemas de discretização. . . . .	69
6.10	Parâmetros de sistema linear para este problema. . . . .	70
7.1	Tempo computacional de cada simulação. . . . .	76
7.2	Número de elementos vs. tempo de processamento vs. $PV_{BT}$ . . . . .	92
7.3	Dados para a simulação 3-D. . . . .	94
7.4	Número de elementos vs. $PV_{BT}$ . . . . .	100
7.5	Número de elementos vs. tempo de processamento. . . . .	101

# Lista de Figuras

1.1	Perfis de dissolução, retirado de [Panga and Ziauddin, 2005]. . . . .	3
1.2	Perfis de dissolução, retirado de [Panga and Ziauddin, 2005]. . . . .	4
1.3	Perfis de dissolução, retirado de [Panga and Ziauddin, 2005]. . . . .	6
2.1	Diferentes escalas do problema de escoamento em meios porosos. Figura retirada de [Whitaker, 1996]. . . . .	9
3.1	Volume elementar representativo. Figura retirada de [Whitaker, 1996]. . . . .	18
4.1	Tabela comparando perfis de dissolução e seus respectivos números de Peclet (retirado de [Panga and Ziauddin, 2005]). . . . .	41
5.1	Exemplo de domínio discretizado (retirado de [Silva, 2008]) . . . . .	45
5.2	Arranjo com os nós centrados nos volumes (a) e com os nós nas arestas (b) (retirado de [Rusche, 2003]) . . . . .	46
5.3	Parâmetros da discretização por volumes finitos (retirado de [Silva, 2008]) . . . . .	48

6.1	Desenho computacional do <i>plug</i> de rocha com indicação das faces de entrada e saída. . . . .	63
6.2	Desenho representativo do <i>plug</i> de rocha visto de cima. . . . .	66
6.3	Malhas 2-D 16k: À esquerda o <i>plug</i> do Exp I (7,14 <i>cm</i> x 1,5 <i>in</i> ). À direita o <i>plug</i> do Exp II (15,04 <i>cm</i> x 1,5 <i>in</i> ). . . . .	67
6.4	Rota de calibração: Em vermelho são os valores escolhidos devido a maior semelhança experimento-simulação. . . . .	68
7.1	Convergência de malha para a configuração do caso contido em [Balakotaiah and Maheshwari, 2012]. . . . .	72
7.2	Convergência de malha para a configuração do caso contido em [Balakotaiah and Maheshwari, 2012]. . . . .	72
7.3	Comparação das curvas $PV_{BT}$ de [Balakotaiah and Maheshwari, 2012] e deste trabalho. . . . .	73
7.4	Diversos perfis de dissolução obtidos. Acima à direita: $Da^{-1} = 10000$ . Acima à esquerda: $Da^{-1} = 1$ . Abaixo à direita: $Da^{-1} = 200$ . Abaixo à esquerda: $Da^{-1} = 500$ . . . . .	74
7.5	Convergência de tolerância numérica para a configuração do caso contido em [Schwalbert and Ding Zhu, 2017]. . . . .	75
7.6	Convergência de malha para a configuração do caso contido em [Schwalbert and Ding Zhu, 2017]. . . . .	77
7.7	Comparação das curvas $PV_{BT}$ de [Schwalbert and Ding Zhu, 2017, Furui and Zhu, 2012] e deste trabalho. . . . .	77

7.8	Campos iniciais de porosidade e permeabilidade. . . . .	79
7.9	Resultados para a vazão de 1 <i>cc/min</i> e concentração ácida de 0,5 <i>M</i> . . . . .	80
7.10	Resultados para a vazão de 0,01 <i>cc/min</i> e concentração ácida de 0,5 <i>M</i> . Perfil de HCl retirado um pouco antes da ruptura. .	81
7.11	Resultados para a vazão de 0,5 <i>cc/min</i> e concentração ácida de 0,5 <i>M</i> . . . . .	82
7.12	Resultados para a vazão de 10 <i>cc/min</i> e concentração ácida de 0,5 <i>M</i> . . . . .	83
7.13	Resultados para a vazão de 100 <i>cc/min</i> e concentração ácida de 0,5 <i>M</i> . . . . .	84
7.14	Gráfico $PV_{BT}$ por vazão. . . . .	85
7.15	Campos iniciais de porosidade e permeabilidade. . . . .	85
7.16	Resultados para a vazão de 1 <i>cc/min</i> e concentração ácida de 15% <i>v/v</i> . . . . .	86
7.17	Resultados para a vazão de 0,01 <i>cc/min</i> e concentração ácida de 15% <i>v/v</i> . Perfil de HCl retirado um pouco antes da ruptura.	87
7.18	Resultados para a vazão de 0,5 <i>cc/min</i> e concentração ácida de 15% <i>v/v</i> . . . . .	88
7.19	Resultados para a vazão de 5 <i>cc/min</i> e concentração ácida de 15% <i>v/v</i> . . . . .	89

7.20	Resultados para a vazão de 100 $cc/min$ e concentração ácida de 15% $v/v$ . . . . .	90
7.21	Gráfico $PV_{BT}$ por vazão para HCl 15% $v/v$ . . . . .	91
7.22	Comparação entre malhas 2D para o mesmo setup. . . . .	92
7.23	Malhas 3D. À esquerda: Malha 40k. À direita: Malha 350k. . . . .	93
7.24	Campos iniciais de permeabilidade e porosidade. Acima: malha refinada 350k. Abaixo: malha grossa 40k. . . . .	95
7.25	Perfis de concentração, porosidade e permeabilidade para tempo = 200s. . . . .	96
7.26	Perfis de concentração, porosidade e permeabilidade para tempo = 300s. . . . .	96
7.27	Perfis de concentração, porosidade e permeabilidade para tempo = 400s. . . . .	97
7.28	Perfis de concentração, porosidade e permeabilidade para tempo = 200s. . . . .	97
7.29	Perfis de concentração, porosidade e permeabilidade para tempo = 300s. . . . .	98
7.30	Perfis de concentração, porosidade e permeabilidade para tempo = 400s. . . . .	98
7.31	Comparação entre malhas 2-D e 3-D. Retirado de [Panga and Ziauddin, 2005]. . . . .	99

7.32 Comparação entre malhas 2-D para a mesma configuração de caso. . . . .	100
--	-----



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Contexto e Motivação

Meios porosos consistem de uma matriz sólida com espaços vazios interconectados. Geralmente essa matriz é rígida, ou sofre pequenas deformações. A interconexão de vazios, ou poros, permite o escoamento de um ou mais fluidos através do material [Bejan and Nield, 2006]. Óleo cru encontrado em diversas formações rochosas subterrâneas caracteriza-se, por exemplo, como um fluido em meio poroso. Ao aplicar-se um diferencial de pressão, este óleo escoar pelos vazios, e sua vazão será maior quanto mais permeável for a rocha. A permeabilidade é uma propriedade intrínseca da matriz porosa, e sua redução em módulo denomina-se dano na formação rochosa.

Danos nas regiões próximas a um poço produtor, comumente causados por perfurações ou acúmulo de partículas migrantes finas durante o período de produção, é um problema recorrente e uma das principais causas de redução de produtividade de óleo/gás [Schechter, 1992]. Uma das práticas mais

utilizadas para aumentar a permeabilidade ao redor do poço é a acidificação. Nesse processo, ácido é injetado na rocha, reagindo e dissolvendo parte dela. Diversos experimentos [Daccord, 1987, Fredd and Fogler, 1998a, Bazin, 2001, Hoefner and Fogler, 1988, Wang and Schechter, 1993, McDuff and Jackson, 2010] foram feitos para entender esse processo e mostraram a existência de diversos perfis de dissolução e que a geração destes dependem do efeito combinado do transporte de ácido pelo meio poroso, cinética reacional e heterogeneidade da formação.

Como por exemplo, sob baixas vazões de injeção de ácido, a reação química domina sobre a transferência de massa de ácido, e a face inteira da rocha em contato com o poço é dissolvida. Então, o perfil de dissolução facial é formado [Panga and Ziauddin, 2005, Balakotaiah and Maheshwari, 2012]. No outro extremo, sob altas vazões de injeção de ácido, a convecção de ácido domina, e este alcança todas as regiões da rocha. Como resultado, a permeabilidade aumenta uniformemente, caracterizando o perfil de dissolução uniforme [Balakotaiah and Maheshwari, 2012]. Os perfis intermediários são denominados cônico, *wormhole* e ramificado, da menor para a maior vazão de injeção, respectivamente [Panga and Ziauddin, 2005]. A Figura 1.1 contém os cinco perfis em fotografia por tomógrafo.

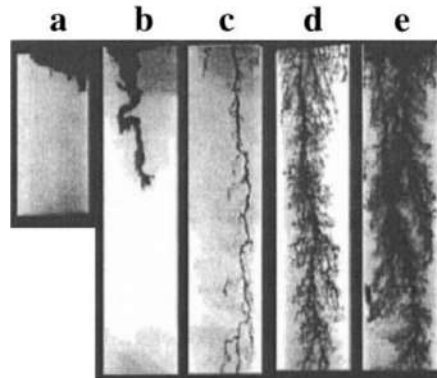


Figura 1.1: Perfis de dissolução, retirado de [Panga and Ziauddin, 2005].

Foi também observado que a quantidade de ácido necessária para a aumentar a permeabilidade de toda a região por um determinado fator depende da taxa de injeção [Panga and Ziauddin, 2005]. Na dissolução facial, só haverá esse aumento se toda a rocha for consumida e, quanto menor for a taxa, mais assintótica é a quantidade de ácido necessária. No outro extremo de alta vazão, toda a rocha precisará também ser consumida, pois a dissolução é uniforme. Quanto maior a taxa de injeção, mais assintótica torna-se a quantidade de ácido utilizada, porém este aumento não influencia no ganho de permeabilidade, pois a taxa de reação é fixa. Portanto, existirá uma taxa de injeção de ácido ótima correspondente a uma quantidade mínima de ácido [Bazin, 2001, Panga and Ziauddin, 2005]. Essa taxa de injeção corresponde ao perfil de *wormhole* e representa a quantidade de interesse para operações de campo [Glasbergen and Kalia, 2009].

A maioria dos experimentos [Daccord, 1987, Daccord and Lenormand, 1993a, Daccord and Lenormand, 1993b, Bazin, 2001, Hoefner and Fogler, 1988, Fredd and Fogler, 1998a, Buisje, 2000] utilizam-se de *plugs* de rocha, aos quais aplicam-se um diferencial de pressão. O parâmetro  $PV_{BT}$  (Equação 1.1) é

amplamente utilizado na literatura, e representa a quantidade total de ácido injetado até o momento do *breakthrough* (chegada de ácido no outro lado do *plug*).

$$PV_{BT} = \frac{Qt}{V_p} \quad (1.1)$$

onde  $Q$  é a vazão de ácido injetado,  $t$  é o tempo necessário para o ácido atravessar o *plug* rochoso e  $V_p$  é o volume total de vazios. Tendo definido  $PV_{BT}$ , a Figura 1.2 mostra uma curva experimental feita por [Panga and Ziauddin, 2005] e mostra a existência de um mínimo, que coincide com o perfil de *wormholes*.

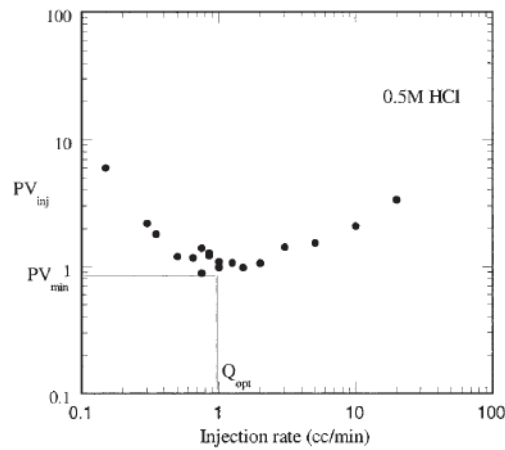


Figura 1.2: Perfis de dissolução, retirado de [Panga and Ziauddin, 2005].

Diversos estudos teóricos foram feitos para entender a física da formação de canais de alta permeabilidade, com o objetivo de obter a taxa de injeção de ácido ótima. Eles estão divididos em três grupos, em ordem crescente de complexidade:

1. Modelos de valores médios unidimensionais.
2. Modelos Contínuos 2D-3D em Escala de Darcy.

### 3. Modelos de Rede em Escala de Poro.

Nos modelos 1D, reporta-se estudos usando constantes adimensionais e o tratamento da propagação de um único *wormhole*. [Fredd and Fogler, 1998b] reportou a dependência da formação de *wormholes* com o número de Damkohler ( $D_a$ ), definido abaixo:

$$D_a = \frac{a_0 k_s L}{U_s} \quad (1.2)$$

onde  $a_0$  é a área interfacial média,  $k_s$  a constante de velocidade de reação superficial,  $L$  o comprimento do plug rochoso e  $U_s$  a velocidade superficial média de entrada. De fato, para diversas configurações mineral-ácido, foi prevista  $D_a = 0,29$  como a taxa ótima. [Daccord, 1987, Daccord and Lenormand, 1993a] também usou parâmetros adimensionais, com a adição da teoria de fractais para obter a propagação dos canais. Esses estudos simples mostraram-se, porém, de difícil validação, devido a enorme quantidade de parâmetros que este problema possui. [Buijse and Glasbergen, 2005] e [Tardy and Lecerf, 2007] mostraram, através de um modelo com um único *wormhole* unidimensional, que a velocidade de propagação deste é constante, podendo ser feita uma relação simples entre  $PV_{BT}$  e a velocidade de formação do canal.

No outro extremo de complexidade, [Daccord, 1989], [Hoefner and Fogler, 1988] e [Fredd and Fogler, 1998a] desenvolveram modelos de rede em escala de poro para descrever a dissolução reativa. Esse tipo de modelo se propõem a entender o meio poroso como uma rede de tubos interconectados em nodos, que representam os poros. O escoamento de ácido é tratado como laminar dentro de cada tubo e a reação de dissolução tem como consequência o aumento do raio dos tubos. Como se trata de modelos em escala de poro, trazer para a escala macroscópica é computacionalmente inviável.

Uma aproximação intermediária entre usar somente modelos em escala de matriz ou somente usar modelagens em escala de poro é descrever a dissolução reativa por modelos médios ou contínuos. Essa escala média é denominada de escala de Darcy.

A Figura 1.3 mostra como são as diferentes escalas do problema de acidificação.

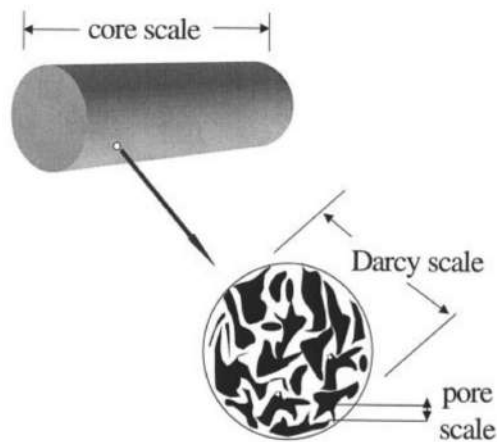


Figura 1.3: Perfis de dissolução, retirado de [Panga and Ziauddin, 2005].

Como os modelos contínuos em escala de Darcy consistem no que há de ótimo entre custo computacional e fidelidade à física do problema, neste presente trabalho escolheu-se esse tipo de modelagem.

## 1.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é implementar e validar modelos em escala contínua de Darcy para a obtenção da taxa ótima de injeção de ácido, utilizando-se da Fluidodinâmica Computacional para a resolução do sistema

de equações diferenciais resultante. Devido à necessidade de desenvolvimento de código, utilizou-se o pacote de fluidodinâmica computacional de código aberto OpenFOAM [Jasak, 2009]. A validação foi feita a partir de simulações feitas na literatura [Balakotaiah and Maheshwari, 2012, Schwalbert and Ding Zhu, 2017] e dados experimentais de acidificação de *plugs* feitos no CENPES/PETROBRAS.

### 1.3 Estrutura do Texto

O texto começa com este capítulo introdutório e segue a estrutura mostrada a seguir.

Os Capítulos 2, 3, 4 e 5 juntos formam a revisão bibliográfica. No Capítulo 2 os fundamentos de Fenômenos de Transporte para a escala de poro são apresentados. No Capítulo 3 é explicado o processo de mudança de escala, por meio da Teoria da Média e no Capítulo 4 é exposta toda a teoria cinética envolvendo os diferentes tipos de rocha e ácidos.

Já no Capítulo 5 a metodologia para a discretização das equações do problema é apresentado, assim como os algoritmos de solução para cada modelagem. Além disso, uma introdução ao pacote CFD utilizado (OpenFOAM) é mostrada.

No Capítulo 6 foram apresentadas as informações do caso que será usado para as validações com simulações presentes na literatura e dados experimentais. As informações apresentadas aqui são tanto referentes à física do caso em si quanto aos detalhes numéricos da simulação.

No Capítulo 7 estão os resultados das validações com dados da literatura

e dados experimentais.

O Capítulo 8 consiste na conclusão do trabalho e em sugestões para estudos futuros.



## Capítulo 2

### Escala de Poro

Um meio poroso possui uma geometria complexa, envolvendo diferentes escalas [Whitaker, 1996], conforme ilustrado na Figura 2.1. A escala de Darcy corresponde a  $L$ , no entanto, a escala característica do poro, por onde o fluido escoou é  $l_\beta$ .

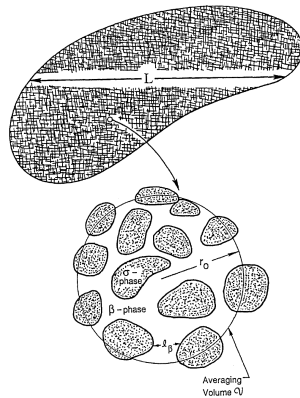


Figura 2.1: Diferentes escalas do problema de escoamento em meios porosos. Figura retirada de [Whitaker, 1996].

O objetivo deste capítulo é deduzir a modelagem do problema de acidi-

ficação em escala de poro, para posteriormente transportar essa modelagem para a escala de Darcy no próximo capítulo. Dentro do poro, o regime de escoamento fluido faz valer os princípios de conservação de fenômenos de transporte, que serão expostos na próxima seção. Nas seções posteriores, deduzirá-se as equações de conservação de massa, momento linear e de espécie química, necessárias para este problema.

## 2.1 Princípios de Conservação

Para o escoamento reativo de um fluido, as grandezas físicas analisadas são a massa, o momento linear e a concentração de espécie química. Aplica-se, então, o balanço destas grandezas por meio dos princípios da conservação, resultando nas equações que irão compor os modelos físicos [Hauke, 2008]. Portanto, antes de tudo, irá se expor esses princípios e as definições necessárias para o entendimento destes.

Volume de fluido,  $V_f(t)$ , é o volume que contém as mesmas partículas de fluido sempre, se movendo com velocidade qualquer  $\mathbf{u}$ . Já o volume de controle,  $V_c(t)$ , é um volume arbitrário, que se move com velocidade  $\mathbf{u}^c$ . A conservação de uma variável tensorial qualquer  $\phi$  em um volume genérico  $V(t)$  é dada pela seguinte integral [Hauke, 2008]:

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho \phi dV \quad (2.1)$$

onde a variável  $\rho$  é a densidade mássica do fluido. Para desenvolver esta integral, é necessário aplicar o teorema de transporte de Reynolds.

**Teorema do Transporte de Reynolds:** Seja  $V(t)$  um volume arbitrário com superfície  $S(t)$ , que se move com velocidade  $\mathbf{w}$ , e com normal  $\mathbf{n}$  exterior à superfície:

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho \phi dV = \int_{V(t)} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} dV + \int_{S(t)} \rho \phi (\mathbf{w} \cdot \mathbf{n}) dS \quad (2.2)$$

aplicando esse teorema para um volume de fluido, tem-se que:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_f(t)} \rho \phi dV = \int_{V_f(t)} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} dV + \int_{S_f(t)} \rho \phi (\mathbf{w} \cdot \mathbf{n}) dS \quad (2.3)$$

e para um volume de controle:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_c(t)} \rho \phi dV = \int_{V_c(t)} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} dV + \int_{S_c(t)} \rho \phi (\mathbf{w}^c \cdot \mathbf{n}) dS \quad (2.4)$$

como o volume de controle é arbitrário, pode-se escolher um volume de controle que coincida com o volume de fluido em um dado instante de tempo e subtrair a Equação 2.4 da Equação 2.3, chegando à Equação 2.5 [Hauke, 2008].

$$\frac{d}{dt} \int_{V_f(t)} \rho \phi dV = \frac{d}{dt} \int_{V_c(t)} \rho \phi dV + \int_{S_c(t)} \rho \phi [(\mathbf{w} - \mathbf{w}^c) \cdot \mathbf{n}] dS \quad (2.5)$$

## 2.2 Conservação de Massa

A Equação 2.5 pode ser utilizada para se obter a formulação integral dos princípios de conservação. Pela definição de volume de fluido, a massa em um volume de fluido,  $m_{V_f}$ , é constante:

$$\frac{dm_{V_f}}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dt} \int_{V_f(t)} \rho dV = 0 \quad (2.6)$$

aplicando então a Equação 2.5:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_c(t)} \rho dV + \int_{S_c(t)} \rho [(\mathbf{u} - \mathbf{u}^c) \cdot \mathbf{n}] dS = 0 \quad (2.7)$$

a Equação 2.7 é a conservação integral de massa. Para o próximo passo usa-se o Teorema de Gauss-Ostrogradski, enunciado abaixo:

**Teorema de Gauss-Ostrogradski** Seja  $V$  um subconjunto fechado de  $\mathbb{R}^3$ , com uma fronteira  $S$ . Seja ainda  $\mathbf{F}$  um campo vetorial continuamente diferenciável definido em uma região aberta que contenha  $V$ . Então:

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{F} dV = \int_S \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} dS \quad (2.8)$$

aplicando a Equação 2.8 na Equação 2.7 obtém-se:

$$\int_{V_c(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{V_c(t)} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) dV = 0 \quad (2.9)$$

equivalentemente:

$$\int_{V_c(t)} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) \right] dV = 0 \quad (2.10)$$

como  $V_c(t)$  é um volume qualquer, a integral do lado esquerdo da Equação 2.10 só pode ser nula se seu integrando for nulo. Isto implica que:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2.11)$$

## 2.3 Conservação de Momento Linear

Faz-se necessário, também, desenvolver uma expressão para conservar o momento linear. Enuncia-se abaixo a segunda lei de Newton aplicada a um sistema de partículas discretas:

$$\frac{d}{dt} \sum_i m_i \mathbf{u}_i = \sum \mathbf{F}_{ext} \quad (2.12)$$

onde  $\mathbf{F}_{ext}$  representa as forças externas que agem sobre o sistema. Como o sistema em questão é um fluido, o número de partículas tende a infinito e a massa no volume de fluido diferencial pode ser escrita como  $m_i = dm = \rho dV$  [Hauke, 2008]. Portanto:

$$\frac{d}{dt} \sum_i m_i \mathbf{u}_i = \frac{d}{dt} \int_{V_f(t)} \rho \mathbf{u} dV \quad (2.13)$$

as forças externas que agem sobre um sistema fluido monofásico, são [Hauke, 2008]:

$$\sum \mathbf{F}_{ext} = \int_{S_f} \mathbf{f}_s dS + \int_{V_f} \rho \mathbf{f}_m dV \quad (2.14)$$

onde  $\mathbf{f}_s$  são as forças de superfície, que podem ser descritas pelo produto escalar do tensor tensão  $\boldsymbol{\tau}$  com a normal apontada para o exterior do volume,  $\mathbf{n}$ , e  $\mathbf{f}_m$  são as forças de campo presentes no problema. Substituindo estas expressões na Equação 2.13, chega-se a:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_f(t)} \rho \mathbf{u} dV = \int_{S_f} \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{n} dS + \int_{V_f} \rho \mathbf{f}_m dV \quad (2.15)$$

aplicando então a Equação 2.5, o equacionamento aplicado ao volume de controle será:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_c(t)} \rho \mathbf{u} dV + \int_{S_c(t)} \rho \mathbf{u} [(\mathbf{u} - \mathbf{u}^e) \cdot \mathbf{n}] dS = \int_{S_c(t)} \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{n} dS + \int_{V_c(t)} \rho \mathbf{f}_m dV \quad (2.16)$$

a Equação 2.16 é a conservação integral da quantidade de movimento do fluido. Utilizando a Equação 2.8 na Equação 2.16 obtém-se:

$$\int_{V_c(t)} \frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} dV + \int_{V_c(t)} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) dV = \int_{V_c(t)} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} dV + \int_{V_c(t)} \rho \mathbf{f}_m dV \quad (2.17)$$

equivalentemente:

$$\int_{V_c(t)} \left[ \frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} dV + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} - \rho \mathbf{f}_m \right] dV = 0 \quad (2.18)$$

como  $V_c(t)$  é arbitrário, a integral do lado esquerdo da Equação 2.18 só pode ser nula se seu integrando for nulo. Isto implica que:

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) - \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau}) - \rho \mathbf{f}_m = 0 \quad (2.19)$$

a gravidade normalmente é a única força externa que age no fluido. Além disso, é possível separar o tensor tensão em termos normais (pressão),  $p$  e tensões viscosas,  $\boldsymbol{\tau}'$ , como mostra a relação abaixo.

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{bmatrix} -p & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & -p & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & -p \end{bmatrix} = -p \mathbf{I} + \begin{bmatrix} 0 & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & 0 & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & 0 \end{bmatrix} = -p \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}' \quad (2.20)$$

Com isso, chega-se na Equação 2.21 para a conservação diferencial do momento linear.

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau}') + \rho \mathbf{f}_m \quad (2.21)$$

Para fluidos newtonianos e incompressíveis, pode-se tratar o tensor das tensões viscosas como [Hauke, 2008]:

$$\boldsymbol{\tau}' = \mu(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) \quad (2.22)$$

no qual a variável  $\mu$  é a viscosidade dinâmica do fluido em questão.

## 2.4 Conservação de Espécie Química

Como definição inicial, seja  $C_A$  a concentração mássica de espécie química  $A$ . Seja, também,  $\mathbf{u}_A$  a velocidade dessa espécie no meio fluido. Seleciona-se um volume de controle  $V_{cA}(t)$  que contenha sempre as mesmas partículas da espécie  $A$ . Sem reação química, a massa das espécies  $A$  no volume de controle  $V_{cA}(t)$  é constante [Hauke, 2008]. A Equação 2.23 demonstra esse fato:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_{cA}(t)} \frac{\partial C_A}{\partial t} dV = 0 \quad (2.23)$$

na presença de reações químicas, existirá uma taxa de produção de espécie  $A$  por unidade de volume no balanço de massa,  $\omega_A$ , como mostra a Equação 2.24.

$$\frac{d}{dt} \int_{V_{cA}(t)} \frac{\partial C_A}{\partial t} dV = \int_{V_{cA}(t)} \omega_A dV \quad (2.24)$$

Agora seja um volume de controle global  $V_c(t)$  que coincide no tempo  $t$  com  $V_{cA}(t)$ , ou seja,

$$V_c(t) = V_{cA}(t) \quad (2.25)$$

aplicando o teorema de transporte contido na Equação 2.2 em ambos volumes de controle, tem-se que:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_{cA}(t)} C_A dV = \int_{V_{cA}(t)} \frac{\partial C_A}{\partial t} dV + \int_{S_{cA}(t)} C_A (\mathbf{u}_A \cdot \mathbf{n}) dS \quad (2.26)$$

$$\frac{d}{dt} \int_{V_c(t)} C_A dV = \int_{V_c(t)} \frac{\partial C_A}{\partial t} dV + \int_{S_c(t)} C_A (\mathbf{u}^c \cdot \mathbf{n}) dS \quad (2.27)$$

diminuindo a Equação 2.27 da Equação 2.26 e adicionando e subtraindo a integral de superfície:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_{cA}(t)} C_A dV = \frac{d}{dt} \int_{V_c(t)} C_A dV + \int_{S_c(t)} C_A (\mathbf{u} - \mathbf{u}^c) \cdot \mathbf{n} dS + \int_{S_c(t)} C_A (\mathbf{u}_A - \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n} dS \quad (2.28)$$

substituindo a Equação 2.23 na Equação 2.28 e reorganizando, tem-se a equação de conservação integral de espécie química:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_c(t)} C_A dV + \int_{S_c(t)} C_A (\mathbf{u} - \mathbf{u}^c) \cdot \mathbf{n} dS = - \int_{S_c(t)} C_A (\mathbf{u}_A - \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n} dS + \int_{V_c(t)} \omega_A dV \quad (2.29)$$

define-se o fluxo difusivo mássico da espécie A  $\mathbf{j}_A$  como sendo:

$$\mathbf{j}_A = C_A (\mathbf{u}_A - \mathbf{u}) \quad (2.30)$$

analogamente aos procedimentos feitos para transformar as conservações de massa e momento integrais em diferenciais, obtêm-se:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (C_A \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_A + \omega_A \quad (2.31)$$



# Capítulo 3

## Escala de Darcy

Uma alternativa possível para estudar os fenômenos de transporte em meios porosos é através da modelagem do comportamento médio do sistema considerando modelos macroscópicos. Estes modelos podem ser obtidos aplicando algum método matemático de alteração de escala [Dias, 2017].

Um desses métodos se baseia em tirar médias volumétricas das equações derivadas no Capítulo 2, e é uma técnica que pode ser usada para derivar rigorosamente equações contínuas para sistemas multifásicos [Whitaker, 2009].

Para a realização do procedimento de média é essencial que os elementos de volume e superfície considerados sejam suficientemente grandes para garantir procedimentos de média sem grandes dispersão. Ao mesmo tempo, os elementos precisam ser escolhidos suficientemente pequenos para representar as dependências locais das quantidades médias [Dias, 2017].

Na seção seguinte diversas definições e teoremas são introduzidos para que o processo de média possa ser aplicado nas equações microscópicas de forma a gerar equações que descrevam o comportamento médio do escoamento na

escala macroscópica. Nas seções seguintes a esta, serão deduzidas todas as equações que compõem o sistema em escala de Darcy a ser resolvido.

## 3.1 Teoria da Média

### 3.1.1 Definições Iniciais

Assim como foi definido os volumes de controle e de fluido para a dedução dos princípios de conservação no meio fluido, no meio poroso define-se, também, um volume a ser trabalhado. Este recebe a denominação de volume elementar representativo (REV), e é uma esfera de raio  $r_0$  contendo as duas fases: sólida (fase  $\sigma$ ) e fluida (fase  $\beta$ ), como mostra a Figura 3.1. O centro desta esfera é identificado pelo vetor  $\mathbf{x}$  definido na escala maior pelo sistema de coordenadas.

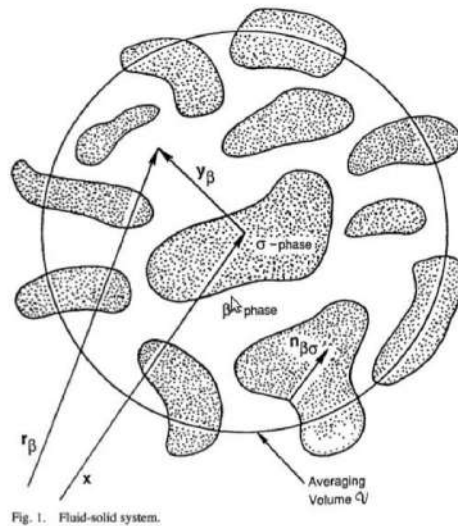


Figura 3.1: Volume elementar representativo. Figura retirada de [Whitaker, 1996].

A posição de um ponto qualquer dentro do volume pode ser determinado de duas formas diferentes: através do referencial global pelo vetor  $\mathbf{r}_\beta$  ou por um vetor  $\mathbf{y}_\beta$  expressado em coordenadas cuja origem é o centro do REV. As variáveis macroscópicas serão expressas no sistema de coordenadas global, e são definidas a partir da integração de campos microscópicos no volume REV.

Reduziremos aqui ao problema de somente uma única fase fluida, de modo que o meio poroso fluido + sólido é bifásico. Com isso, é conveniente definir uma função indicadora de fase  $\beta_\beta(r)$  (Equação 3.1), que será utilizada adiante. Esta função será igual a unidade para um meio completamente fluido e terá valor nulo na região estritamente sólida:

$$\beta_\beta(r) = \begin{cases} 1, & \text{se } r \in V_\beta \\ 0, & \text{se } r \notin V_\beta \end{cases} \quad (3.1)$$

onde  $V_\beta$ , corresponde ao volume ocupado pelo fluido (fase  $\beta$ ) no interior do volume representativo  $V$ . A fração do volume da fase  $\beta$ , isto é, a fração do volume ocupado pela fase fluida no volume total do REV é definida por:

$$\phi = \frac{1}{V} \int_V \beta_\beta dV = \frac{V_\beta}{V} \quad (3.2)$$

e recebe a denominação de porosidade.

Define-se, também, o conceito de rigidez. Uma fase qualquer  $\kappa$  é rígida se seu campo de velocidades  $\mathbf{u}_\kappa$  for sempre nulo. A partir de agora, a fase sólida  $\sigma$  será considerada rígida.

### 3.1.2 Definições das Médias

Com o objetivo de se tirar a média das equações deduzidas no capítulo 2, é conveniente deduzir as médias a serem utilizadas neste problema.

Seja  $\boldsymbol{\psi}$  um campo microscópico tensorial qualquer associado à fase  $\beta$ . É útil definir dois tipos de média: média superficial e média intrínseca da fase. A média superficial, denotada por  $\langle \boldsymbol{\psi} \rangle$ , corresponde ao valor médio de  $\boldsymbol{\psi}$ , se todo o volume fosse ocupado pela fase  $\beta$ , i.e.,

$$\langle \boldsymbol{\psi} \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} \boldsymbol{\psi} dV \quad (3.3)$$

em particular:

$$\langle 1 \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} dV = \frac{V_\beta}{V} = \phi \quad (3.4)$$

que é a própria porosidade do meio. A média intrínseca do campo tensorial  $\boldsymbol{\psi}$  na fase  $\beta$  é simbolizada por  $\langle \boldsymbol{\psi} \rangle^\beta$ . Neste caso, a média é ponderada pelo volume ocupado pela fase fluido  $V_\beta$  do REV:

$$\langle \boldsymbol{\psi} \rangle^\beta = \frac{1}{V_\beta} \int_{V_\beta} \boldsymbol{\psi} dV \quad (3.5)$$

essas duas médias são relacionadas através da porosidade,  $\phi$ , por:

$$\langle \boldsymbol{\psi} \rangle = \phi \langle \boldsymbol{\psi} \rangle^\beta \quad (3.6)$$

### 3.1.3 Decomposição do Campo em Macroscópico e Microscópico

Para toda variável tensorial  $\psi$ , é possível realizar uma decomposição em média intrínseca e um resto, que corresponde a uma flutuação qualquer em posição e tempo:

$$\psi = \langle \psi \rangle^\beta + \tilde{\psi} \quad (3.7)$$

como consequência da definição,

$$\langle \tilde{\psi} \rangle^\beta = 0 \quad (3.8)$$

### 3.1.4 Teoremas em Teoria de Média

Ao aplicar um operador média sob equações diferenciais contidas no problema de pequena escala, é preciso entender como que este operador irá atuar frente aos operadores divergente, gradiente e de derivadas temporais. Para isso, desenvolveu-se os teoremas explicitados abaixo.

**Teorema Temporal:** Seja a fase sólida rígida e  $\psi$  um campo tensorial qualquer diferenciável no tempo com média também diferenciável no tempo.

Logo:

$$\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \psi \rangle}{\partial t} \quad (3.9)$$

**Teoremas Espaciais:** Seja a fase sólida rígida e  $\boldsymbol{\psi}$  um campo tensorial qualquer diferenciável com média também diferenciável. Logo:

$$\langle \nabla \boldsymbol{\psi} \rangle = \nabla \langle \boldsymbol{\psi} \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \boldsymbol{\psi} \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \quad (3.10)$$

$$\langle \nabla \cdot \boldsymbol{\psi} \rangle = \nabla \cdot \langle \boldsymbol{\psi} \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \boldsymbol{\psi} \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \quad (3.11)$$

onde  $A_{\beta\sigma}$  é a área interfacial sólido-fluido e  $\mathbf{n}_{\beta\sigma}$  é o vetor normal orientado para fora do fluido em direção a fase sólida. A integral avalia o campo na grande escala. Existem várias provas deste teorema na literatura, alguns começam a partir do teorema de Gauss, como por exemplo em [A. and S., 1985] e outros usam a teoria de distribuição de Schwartz como em [M. and S., 1994b].

### Relações Importantes

A primeira relação que se tira após as definições e teoremas enunciados é aquela com o objetivo de desenvolver uma expressão para a média de dois campos tensoriais quaisquer  $\boldsymbol{\varepsilon}_\beta$  e  $\boldsymbol{\zeta}_\beta$  locais na fase  $\beta$ . De fato,

$$\langle \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \boldsymbol{\zeta}_\beta \rangle = \phi \langle \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \rangle^\beta \langle \boldsymbol{\zeta}_\beta \rangle^\beta + \langle \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_\beta \tilde{\boldsymbol{\zeta}}_\beta \rangle \quad (3.12)$$

a dedução encontra-se em [Dias, 2017]. Da mesma forma, estima-se a média do produto de um campo  $\boldsymbol{\varepsilon}_\beta$  com a derivada espacial de um campo  $\boldsymbol{\zeta}_\beta$ :

$$\langle \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \nabla \boldsymbol{\zeta}_\beta \rangle = \phi \langle \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \rangle^\beta \nabla \langle \boldsymbol{\zeta}_\beta \rangle^\beta + \langle \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}_\beta \nabla \tilde{\boldsymbol{\zeta}}_\beta \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \langle \boldsymbol{\varepsilon}_\beta \rangle^\beta \tilde{\boldsymbol{\zeta}}_\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \quad (3.13)$$

tendo sido exposta toda a teoria de média volumétrica útil ao problema deste trabalho, o passo seguinte consiste na aplicação da média considerando um volume de controle representativo nas equações diferenciais que governam o sistema na pequena escala (Equações 2.11, 2.21 e 2.31), aplicando o operador média  $\langle \cdot \rangle$ .

### 3.1.5 Conservação de Massa em Escala de Darcy

Aplicando o processo de média na equação da continuidade tem-se que:

$$\left\langle \frac{\partial \rho_\beta}{\partial t} \right\rangle + \langle \nabla \cdot (\rho_\beta \mathbf{u}_\beta) \rangle = \frac{\partial \langle \rho_\beta \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \rho_\beta \mathbf{u}_\beta \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{u}_\beta \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS = 0 \quad (3.14)$$

uma vez que a fase sólida é impermeável, o último termo da equação anterior é nulo, e a equação da continuidade usando a média superficial torna-se:

$$\frac{\partial \langle \rho_\beta \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \rho_\beta \mathbf{u}_\beta \rangle = 0 \quad (3.15)$$

a equação da continuidade baseada na média intrínseca pode ser obtida utilizando a relação contida na Equação 3.12 aplicada nas variáveis de densidade e velocidade da fase  $\beta$ :

$$\langle \rho_\beta \mathbf{u}_\beta \rangle = \phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta + \langle \tilde{\rho}_\beta \tilde{\mathbf{u}}_\beta \rangle \quad (3.16)$$

substituindo os termos desenvolvidos na equação da continuidade, obtém-se a seguinte equação macroscópica de conservação de massa:

$$\frac{\partial (\phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta)}{\partial t} + \nabla \cdot [\phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta] + \nabla \cdot [\langle \tilde{\rho}_\beta \tilde{\mathbf{u}}_\beta \rangle] = 0 \quad (3.17)$$

analisando a ordem de grandeza de cada termo, [Dias, 2017] mostrou que o termo  $\nabla \cdot [\langle \tilde{\rho}_\beta \tilde{\mathbf{u}}_\beta \rangle]$  é desprezível, resultando na seguinte equação de conservação de massa na escala de Darcy:

$$\frac{\partial(\phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta)}{\partial t} + \nabla \cdot [\phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta] = 0 \quad (3.18)$$

### 3.1.6 Equação da Conservação da Quantidade de Movimento Linear

O mesmo procedimento de aplicação de média superficial em cada termo será repetido para a equação da conservação de quantidade de movimento linear considerando um único fluido newtoniano, compressível escoando através dos poros de um meio poroso. Após aplicar os teoremas e propriedades, a equação obtida encontra-se abaixo. O desenvolvimento encontra-se em [Dias, 2017].

$$\begin{aligned} & \frac{\partial (\phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta)}{\partial t} + \nabla \cdot [\phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta] \\ & = -\phi \nabla \langle p \rangle^\beta + \phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta \mathbf{g} + \\ & \phi \nabla \cdot [\langle \mu_\beta \rangle^\beta (\nabla \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta + (\nabla \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta)^T)] + \phi \nabla [\langle \lambda_\beta \rangle^\beta \nabla \cdot \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta] \\ & - (\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_3) + \mathbf{D}_1 + \mathbf{D}_2 + \mathbf{C}_1 + \mathbf{C}_2 + \widetilde{\mathbf{S}}_1 + \langle \mathbf{S}_1 \rangle^\beta \end{aligned} \quad (3.19)$$

Onde  $\mathbf{A}_1$ ,  $\mathbf{A}_2$  e  $\mathbf{A}_3$  são:

$$\mathbf{A}_1 = \frac{\partial \langle \tilde{\rho}_\beta \tilde{\mathbf{u}}_\beta \rangle}{\partial t} \quad (3.20)$$

$$\mathbf{A}_2 = \nabla \cdot [\langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \tilde{\mathbf{u}}_\beta \tilde{\mathbf{u}}_\beta \rangle] \quad (3.21)$$

$$\mathbf{A}_3 = \nabla \cdot [\langle \tilde{\rho}_\beta \widetilde{\mathbf{u}}_\beta \mathbf{u}_\beta \rangle] \quad (3.22)$$



enquanto que  $\mathbf{C}_1$ ,  $\mathbf{C}_2$ ,  $\mathbf{D}_1$ ,  $\mathbf{D}_2$  são:

$$\mathbf{D}_1 = \nabla \cdot \langle \mu_\beta (\nabla \tilde{\mathbf{u}}_\beta + \nabla \tilde{\mathbf{u}}_\beta^T) \rangle \quad (3.23)$$

$$\mathbf{D}_2 = \langle \nabla \tilde{\mu}_\beta \rangle \cdot \left[ \nabla \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta + \nabla (\langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta)^T \right] \quad (3.24)$$

$$\mathbf{C}_1 = \nabla \langle \lambda_\beta \nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}}_\beta \rangle \quad (3.25)$$

$$\mathbf{C}_2 = \langle \nabla \tilde{\lambda}_\beta \rangle \nabla \cdot \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta \quad (3.26)$$

e, por último,  $\mathbf{S}_1$ ,  $\tilde{\mathbf{S}}_1$  são integrais tais que:

$$\langle \mathbf{S}_1 \rangle^\beta = \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \left[ \langle \mu_\beta \rangle^\beta (\nabla \tilde{\mathbf{u}}_\beta + \nabla \tilde{\mathbf{u}}_\beta^T) + \langle \lambda_\beta \rangle^\beta \nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}}_\beta \right] \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \quad (3.27)$$

$$\tilde{\mathbf{S}}_1 = \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \left[ -\tilde{p} \mathbf{I} + \tilde{\mu}_\beta (\nabla \tilde{\mathbf{u}}_\beta + \nabla \tilde{\mathbf{u}}_\beta^T) + \tilde{\lambda}_\beta \nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}}_\beta \right] \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \quad (3.28)$$

após uma análise na ordem de grandeza, [Dias, 2017] constatou que diversos termos da Equação 3.19 são desprezíveis. A equação resultante encontra-se abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta)}{\partial t} + \nabla \cdot \left[ \phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta \right] &= -\phi \nabla \langle p \rangle^\beta + \phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta \mathbf{g} + \\ + \phi \nabla \cdot \left[ \langle \mu_\beta \rangle^\beta \left( \nabla \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta + (\nabla \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta)^T \right) \right] &+ \phi \nabla \left[ \langle \lambda_\beta \rangle^\beta \nabla \cdot \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta \right] \\ \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \left[ -\tilde{p} \mathbf{I} + \langle \mu_\beta \rangle^\beta (\nabla \tilde{\mathbf{u}}_\beta + \nabla \tilde{\mathbf{u}}_\beta^T) + \langle \lambda_\beta \rangle^\beta \nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}}_\beta \right] \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS & \end{aligned} \quad (3.29)$$

[Edwards D. A., 1990] mostrou diretamente a relação entre a integral da Equação 3.29 com o tensor permeabilidade da forma:

$$\langle \mathbf{S}_1 \rangle^\beta + \tilde{\mathbf{S}}_1 = -\mu_\beta \phi^2 \mathbf{K}_\beta^{-1} \cdot \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta \quad (3.30)$$

logo, a equação macroscópica para o escoamento de um fluido newtoniano levemente compressível com viscosidade variável é representada pela Equação 3.31.

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial (\phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta)}{\partial t} + \nabla \cdot [\phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta] \\
= & -\phi \nabla \langle p \rangle^\beta + \phi \nabla \cdot \left[ \langle \mu_\beta \rangle^\beta \left( \nabla \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta + (\nabla \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta)^T \right) \right] + \phi \nabla [\langle \lambda_\beta \rangle^\beta \nabla \cdot \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta] \\
& + \phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta \mathbf{g} - \mu_\beta \phi^2 \mathbf{K}_\beta^{-1} \cdot \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta
\end{aligned} \tag{3.31}$$

A Equação 3.31 contém apenas valores macroscópicos onde o termo com a permeabilidade modela a interação entre as pequenas e grandes escalas. Assim, a permeabilidade de um meio poroso é um parâmetro que descreve um efeito microscópico em uma escala macroscópica [Dias, 2017]. Por isso, correlações para este tensor buscam avaliar a geometria do espaço poroso e a porosidade, como serão demonstrados no Capítulo 4.

Em particular, ao desprezar-se os termos advectivo, transiente e difusivo da Equação 3.31 tem-se que:

$$0 = -\phi \nabla \langle p \rangle^\beta + \phi \langle \rho_\beta \rangle^\beta \mathbf{g} - \mu_\beta \phi^2 \mathbf{K}_\beta^{-1} \cdot \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta \tag{3.32}$$

reajustando, obtêm-se:

$$\langle \mathbf{u}_\beta \rangle = \phi \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta = \frac{\mathbf{K}_\beta}{\mu} \cdot (\nabla \langle p \rangle^\beta - \langle \rho_\beta \rangle^\beta \mathbf{g}) \tag{3.33}$$

e esta é a famosa Equação de Darcy [Darcy, 1856] para conservação de quantidade de movimento em meios porosos. Tal simplificação é válida para meios com permeabilidade muito baixa (na ordem de miliDarcy) [Dias, 2017].

### 3.1.7 Equação da Conservação de Espécie Química

No seio do fluido (fase  $\beta$ ), é válida a equação diferencial para conservação da espécie química  $A$  derivada anteriormente:

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (C_{A\beta} \mathbf{u}_\beta) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_{A\beta} + \omega_{A\beta} \quad (3.34)$$

definindo  $\mathbf{N}_{A\beta}$  como o fluxo mássico total de espécies  $A$ :

$$\mathbf{N}_{A\beta} = \mathbf{j}_{A\beta} + C_{A\beta} \mathbf{u}_\beta \quad (3.35)$$

de modo que a Equação 3.34 fica na forma:

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_{A\beta} = \omega_{A\beta} \quad (3.36)$$

como a Equação 3.36 vale para todo elemento diferencial de fluido, vale em todo aquele vizinho à interface  $\beta$ - $\sigma$  ( $\sigma$  é a fase sólida). Aplicando, então, esta equação na interface tem-se que:

$$\frac{\partial C_{As}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_{As} = \omega_{As} \quad (3.37)$$

definindo gradiente superficial (de uma variável tensorial  $\xi$  com normal exterior  $\mathbf{n}$ ) como:

$$\nabla_s \xi = \nabla \xi - \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \nabla \xi) \quad (3.38)$$

aplicando a definição contida na Equação 3.38 na Equação 3.37:

$$\frac{\partial C_{As}}{\partial t} + \nabla_s \cdot \mathbf{N}_{As} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{N}_{A\beta} + \omega_{As} \quad (3.39)$$

sem acumulação na superfície interfacial e sem movimentos na interface (pois a matriz  $\sigma$  é rígida), a Equação 3.39 resulta em:

$$0 = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{N}_{A\beta} + \omega_{As} \quad (3.40)$$

o fluxo  $\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{N}_{A\beta}$  que conecta as concentrações de superfície e de seio do fluido pode ser modelado simplificadaamente por uma equação constitutiva linear de fluxo interfacial:

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{N}_{A\beta} = k_1 C_{A\beta} + k_{-1} C_{As} \quad (3.41)$$

onde  $k_1$  é a constante relacionada à adsorção e  $k_{-1}$  é a constante associada à dessorção. Essas duas podem ser simplificadas em uma única constante  $k_c$  que representará toda a transferência de massa entre *bulk* e superfície interfacial. Portanto:

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{N}_{A\beta} = k_1 C_{A\beta} - k_{-1} C_{As} = k_c (C_{A\beta} - C_{As}) = -\omega_{As} \quad (3.42)$$

desenvolvendo esta expressão:

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathbf{j}_{A\beta} + C_{A\beta} \mathbf{u}_\beta) = k_c (C_{As} - C_{A\beta}) \quad (3.43)$$

aplicando a Lei de Fick [Bird et al., 1960] para uma espécie com concentração baixa difundindo em uma mistura:

$$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (-D_m \nabla C_{A\beta} + C_{A\beta} \mathbf{u}_\beta) = k_c (C_{As} - C_{A\beta}) \quad (3.44)$$

uma relação importante futuramente é obtida isolando o termo difusivo:

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (D_m \nabla C_{A\beta}) = k_c(C_{As} - C_{A\beta}) + \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot (C_{A\beta} \mathbf{u}_\beta) \quad (3.45)$$

voltando à equação de conservação na fase  $\beta$  com as devidas mudanças:

$$\frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} + \nabla \cdot (C_{A\beta} \mathbf{u}_\beta) = \nabla \cdot (D_m \nabla C_{A\beta}) + \omega_{A\beta} \quad (3.46)$$

a cinética homogênea que ocorre no bulk será desprezada, de modo que  $\omega_{A\beta} = 0$ . Iniciando-se o processo de média volumétrica, primeiramente tira-se a média superficial de cada lado da Equação 3.46:

$$\left\langle \frac{\partial C_{A\beta}}{\partial t} \right\rangle + \langle \nabla \cdot (C_{A\beta} \mathbf{u}_\beta) \rangle = \langle \nabla \cdot (D_m \nabla C_{A\beta}) \rangle \quad (3.47)$$

aplicando o teorema temporal contido na Equação 3.9:

$$\frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle}{\partial t} + \langle \nabla \cdot (C_{A\beta} \mathbf{u}_\beta) \rangle = \langle \nabla \cdot (D_m \nabla C_{A\beta}) \rangle \quad (3.48)$$

no termo advectivo e difusivo, aplicamos o teorema espacial contido na Equação 3.10:

$$\langle \nabla \cdot (D_m \nabla C_{A\beta}) \rangle = \nabla \cdot \langle D_m \nabla C_{A\beta} \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} (D_m \nabla C_{A\beta}) \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \quad (3.49)$$

$$\langle \nabla \cdot (C_{A\beta} \mathbf{v}_\beta) \rangle = \nabla \cdot \langle C_{A\beta} \mathbf{v}_\beta \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} (C_{A\beta} \mathbf{v}_\beta) \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \quad (3.50)$$

aplicando a Equação 3.45 na Equação 3.49:

$$\langle \nabla \cdot (D_m \nabla C_{A\beta}) \rangle = \nabla \cdot \langle D_m \nabla C_{A\beta} \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} (k_c(C_{A\beta} - C_{As})) dS +$$

$$+\frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} (C_{A\beta} \mathbf{v}_\beta) \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \quad (3.51)$$

substituindo a Equação 3.51 e a Equação 3.50 na Equação 3.48:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{A\beta} \rangle}{\partial t} + \langle \nabla \cdot (C_{A\beta} \mathbf{u}_\beta) \rangle &= \langle \nabla \cdot (D_m \nabla C_{A\beta}) \rangle + \\ &+ \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} (k_c (C_{A\beta} - C_{As})) dS \end{aligned} \quad (3.52)$$

sendo  $k_c$  constante com a média volumétrica:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} (k_c (C_{A\beta} - C_{As})) dS &= \frac{k_c}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} C_{As} dS - \\ &- \frac{k_c}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} C_{A\beta} dS = k_c a_v (\langle C_{As} \rangle_{\beta\sigma} - \langle C_{A\beta} \rangle_{\beta\sigma}) \end{aligned} \quad (3.53)$$

onde

$$\langle C_{A\beta} \rangle_{\beta\sigma} = \frac{1}{A_{\beta\sigma}} \int_{A_{\beta\sigma}} C_{A\beta} dS \quad (3.54)$$

é a concentração média por área superficial. Juntando a Equação 3.53 com a Equação 3.52 e usando o teorema espacial na forma gradiente no termo gradiente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \phi C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \langle \nabla \cdot (C_{A\beta} \mathbf{u}_\beta) \rangle &= \nabla \cdot \left[ D_m \left( \nabla \langle C_{A\beta} \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} C_{A\beta} \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right) \right] + \\ &+ k_c a_v (\langle C_{As} \rangle_{\beta\sigma} - \langle C_{A\beta} \rangle_{\beta\sigma}) \end{aligned} \quad (3.55)$$

fazendo a decomposição em parte macroscópica e microscópica:

$$C_{A\beta} = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \widetilde{C}_{A\beta} \quad (3.56)$$

substituindo no termo difusivo tem-se que:

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot [D_m (\phi \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \phi)] \\ & + \nabla \cdot \left[ D_m \left( \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \widetilde{C}_{A\beta} \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right) \right] \end{aligned} \quad (3.57)$$

[Whitaker, 2009] mostrou, por análise de escala de grandeza, que os termos  $\langle C_{A\beta} \rangle^\beta \nabla \phi$  e  $\frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS$  são desprezíveis frente aos outros, de modo que o termo difusivo se resulta a:

$$\nabla \cdot \left[ D_m \left( \phi \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \widetilde{C}_{A\beta} \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right) \right] \quad (3.58)$$

[Whitaker, 2009] reescreveu  $\widetilde{C}_{A\beta}$  como uma soma de contribuições:

$$\widetilde{C}_{A\beta} = \mathbf{b}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + s_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.59)$$

para o termo advectivo, a parcela não-linear pode ser escrita usando a relação contida na Equação 3.12:

$$\langle C_{A\beta} \mathbf{v}_\beta \rangle = \phi \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \langle \widetilde{C}_{A\beta} \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle \quad (3.60)$$

aplicando o operador divergente:

$$\nabla \cdot \langle C_{A\beta} \mathbf{v}_\beta \rangle = \nabla \cdot \phi \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta + \nabla \cdot \langle \widetilde{C}_{A\beta} \widetilde{\mathbf{v}}_\beta \rangle \quad (3.61)$$

[Dias, 2017] mostrou que a ordem de grandeza de um produto de flutuações é tão pequena quanto o suficiente para ser desprezível frente ao outro termo.

Concluimos, então, o termo advectivo:

$$\nabla \cdot \langle C_{A\beta} \mathbf{v}_\beta \rangle = \nabla \cdot \phi \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta \quad (3.62)$$

para o termo fonte, [Whitaker, 2009] demonstrou que a média por área superficial da concentração é semelhante à média intrínseca da concentração:

$$\langle C_{A\beta} \rangle_{\beta\sigma} = \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \quad (3.63)$$

aplicando as Equações 3.58, 3.59, 3.62 e 3.63 na Equação 3.55:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle \phi C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \phi \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta = \\ & \nabla \cdot \left[ D_m \left( \phi \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} (\mathbf{b}_\beta \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + s_\beta \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right) \right] + \\ & k_c a_v (\langle C_{As} \rangle^\beta - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) \end{aligned} \quad (3.64)$$

como  $\nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta$  e  $\langle C_{A\beta} \rangle^\beta$  são avaliados no centróide do volume representativo elementar, estes podem ser removidos das integrais em área superficial.

Reajustando:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle \phi C_{A\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \nabla \cdot \phi \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta = \\ & \nabla \cdot \left[ \phi D_m \left( \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta + \left( \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{b}_\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right) \cdot \nabla \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right) \right] + \\ & \nabla \cdot \left[ \frac{\phi D_m}{V_\beta} \left( \int_{A_{\beta\sigma}} s_\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dS \right) \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \right] + \\ & k_c a_v (\langle C_{As} \rangle^\beta - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) \end{aligned} \quad (3.65)$$



o tensor dispersão efetivo é definido como:

$$\mathbf{D}_e = D_m \left( \mathbf{I} + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\alpha} \mathbf{b}_\beta dS \right) \quad (3.66)$$

e representa-se o vetor associado à reação química como escrito abaixo:

$$\mathbf{v} = \frac{\phi D_m}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} s_\beta dS \quad (3.67)$$

esse vetor possui unidade de velocidade e o termo completo,  $\nabla \cdot (\mathbf{v} \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)$ , pode ser entendido como um transporte advectivo gerado pela reação heterogênea. [Whitaker, 2009] mostrou que esse termo é desprezível nos casos em que a difusão não é desprezível. Como para este trabalho a difusão nunca será desprezível, logo este termo advectivo será ignorado na equação de transporte de espécie química. Aplicando as definições contidas na Equação 3.66 e na Equação 3.67 e a simplificação acima, chegamos na equação final:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\phi \langle C_{A\beta} \rangle^\beta)}{\partial t} + \nabla \cdot [\phi \langle C_{A\beta} \rangle^\beta \langle \mathbf{v}_\beta \rangle^\beta] = \\ \nabla \cdot [\phi \mathbf{D}_e \cdot \langle C_{A\beta} \rangle^\beta] + k_c a_v (\langle C_{As} \rangle^\beta - \langle C_{A\beta} \rangle^\beta) \end{aligned} \quad (3.68)$$

### 3.1.8 Equação da Conservação de Massa na Fase Sólida

No sólido (fase  $\sigma$ , em escala de poro), é válida a equação diferencial para conservação de massa derivada no Capítulo 2:

$$\frac{\partial \rho_\sigma}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\sigma \mathbf{u}_\sigma) = 0 \quad (3.69)$$

como o sólido é rígido, logo  $\mathbf{u}_\sigma = \mathbf{0}$ . Além disso, existe um sumidouro de massa  $\dot{W}$  de sólido devido à dissolução de rocha, definido como massa de sólido por volume de sólido por tempo. Logo:

$$\frac{\partial \rho_\sigma}{\partial t} = \dot{W} \quad (3.70)$$

aplicando a média superficial e usando o teorema temporal no termo de acumulação:

$$\frac{\partial \langle \rho_\sigma \rangle}{\partial t} = \langle \dot{W} \rangle \quad (3.71)$$

substituindo os termos por médias intrínsecas e definindo  $\dot{W}_r$  como o sumidouro médio de massa de sólido por volume total por tempo:

$$\frac{\partial(1 - \phi) \langle \rho_\sigma \rangle^\sigma}{\partial t} = (1 - \phi) \langle \dot{W} \rangle^\sigma \equiv \dot{W}_r \quad (3.72)$$

aplicando a lei de potências para a cinética reacional [Levenspiel, 1999]:

$$\dot{W}_r = \int_{V_\sigma} \dot{W} dS = a_v \alpha \int_{V_\sigma} R(C_{As}) dV = -a_v \alpha k_s (\langle C_{As} \rangle^{\beta\sigma})^n \quad (3.73)$$

sendo  $k_s$  a constante de velocidade de reação heterogênea que depende somente da temperatura. Substituindo na equação de conservação, transformando o termo da direita em uma média intrínseca e usando a relação contida na Equação 3.63 tem-se que:

$$\frac{\partial(1 - \phi) \langle \rho_\sigma \rangle^\sigma}{\partial t} = -a_v \alpha k_s (\langle C_{As} \rangle^\beta)^n \quad (3.74)$$

sendo a densidade do sólido constante, chegamos a equação final para a conservação de massa de sólido na escala de Darcy:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{a_v \alpha k_s (\langle C_{As} \rangle^\beta)^n}{\langle \rho_\sigma \rangle^\sigma} \quad (3.75)$$

## Capítulo 4

# Cinética Heterogênea e Correlações em Escala de Poro

O sistema final composto das Equações 3.18, 3.31, 3.68 e 3.75 contém mais variáveis que equações, de modo que é necessário saber *a priori* as seguintes propriedades: constante de velocidade de reação  $k_s$ , ordem de reação  $n$ , força do ácido  $\alpha$ , constante de transferência de massa  $k_c$ , tensor dispersão  $\mathbf{D}_e$ , densidade de área superficial  $a_v$ , raio de poro  $r_p$  e o tensor permeabilidade  $\mathbf{K}$ . Enquanto que os três primeiros serão derivados da cinética heterogênea de cada sistema ácido-rocha, aos outros serão atribuídas correlações empíricas em escala de poro, promovendo, assim, o transporte de informação do poro até a escala macroscópica de Darcy. Além disso, as variáveis termodinâmicas densidade e viscosidade do fluido,  $\rho$  e  $\mu$  respectivamente, são modeladas conforme a literatura [Rosa and Carvalho, 2011].

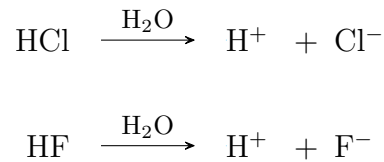
Divide-se, então, em três seções. Na primeira, toda a cinética reacional é exposta. Na segunda, mostra-se as correlações em escala de poro e seus

espaços de validade. Por último, um modelo termodinâmico específico para óleos é exposto.

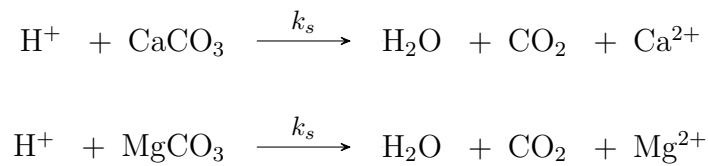
## 4.1 Cinética Heterogênea

Expõe-se aqui uma breve introdução aos ácidos inorgânicos fortes utilizados em acidificação. Nesta seção, as concentrações e taxa de reação serão molares. Todos os valores obtidos aqui para a constante de velocidade de reação precisam ser modificados com o uso da massa molar de cada ácido para que possam ser usados em equações mássicas.

Ácidos inorgânicos, como HCl e HF, se configuram na forma completamente ionizável em solução aquosa [G. Miessler, 2014]:



somente o íon Hidrogênio,  $H^+$ , reage com a rocha, através das equações abaixo:



essas reações são irreversíveis [G. Miessler, 2014], e possuem taxa de reação seguindo a lei de potências [Levenspiel, 1999]:

$$\omega_{As} = -k_s C_{As}^m \quad (4.1)$$

onde  $C_{As}$  é a concentração ( $kgmol/m^3$ ) de um ácido inorgânico forte  $A$  qualquer na superfície da rocha,  $n$  é a ordem de reação (específica para cada dupla ácido-tipo de rocha),  $k_s$  é a velocidade específica de reação química superficial, também específica para cada dupla. A taxa de reação é superficial ( $kgmol/m^2/s$ ). A Tabela 4.1 contém as informações dos valores de  $k_s$  e  $n$  para reações de importância em estimulação de reservatórios carbonáticos [Schechter, 1992]. Uma rocha (calcita, dolomita, etc.) é caracterizada por uma composição fixa de carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, dentro outros sais e óxidos. Portanto, os valores de  $k_s$  e  $n$  serão distintos para cada rocha.

Ácido	Rocha	$k_s$	$n$
HCl	Calcita	$7.314 \times 10^7 \exp\left(\frac{-15000}{1.987T}\right)$	0.63, $\forall T$
HCl	Dolomita	$4.48 \times 10^5 \exp\left(\frac{-7900}{T}\right)$	$\frac{6.32 \times 10^{-4} T}{1 - 1.92 \times 10^{-3} T}$

Tabela 4.1: Dados reacionais para cada sistema reacional ácido inorgânico-rocha. Retirado de [Schechter, 1992].

A Tabela 4.2 expõe os dados para a força de ácido,  $\alpha$ , para vários sistemas com ácidos orgânicos e inorgânicos. Nesta tabela, temos o valor da força de ácido junto com uma porcentagem, que é referente à concentração mássica do ácido na solução a ser injetada na rocha.

Ácido	Rocha	$\alpha$ , 5%	$\alpha$ , 10%	$\alpha$ , 15%	$\alpha$ , 30%	$\alpha$ , 100%
HCl	Calcita	0.026	0.053	0.082	0.175	1.37
Fórmico	Calcita	0.020	0.041	0.062	0.129	1.09
Ácético	Calcita	0.016	0.031	0.047	0.096	0.83
HCl	Dolomita	0.023	0.046	0.071	0.152	1.27
Fórmico	Dolomita	0.018	0.036	0.054	0.112	1.00
Acético	Dolomita	0.014	0.027	0.041	0.083	0.77

Tabela 4.2: Dados de força do ácido, para cada sistema reacional ácido-rocha. Retirado de [Schechter, 1992].

## 4.2 Correlações em Escala de Poro

Para resolvermos o sistema na escala de Darcy, são necessárias relações estruturais e informações da interação fluido-sólido, que serão provenientes da escala de poro. As relações estruturais são: permeabilidade, porosidade, raio de poro e área interfacial. Esses parâmetros se relacionam através de correlações empíricas bem conhecidas na literatura [Panga and Ziauddin, 2005, Balakotaiah and Maheshwari, 2012, Gupta and Balakotaiah, 2001]:

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_0 \frac{\phi}{\phi_0} \left( \frac{\phi(1 - \phi_0)}{\phi_0(1 - \phi)} \right)^{2\beta} \quad (4.2)$$

$$\frac{r_p}{r_0} = \sqrt{\frac{\mathbf{K}\phi_0}{\mathbf{K}_0\phi}} \quad (4.3)$$

$$\frac{a_v}{a_0} = \frac{\phi r_0}{\phi_0 r_p} \quad (4.4)$$

a Equação 4.2 é a forma generalizada da correlação de Cárman-Kozeny. Para as interações do fluido com o sólido, é necessário determinar o coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a interface,  $k_c$ , e o tensor dispersão de ácido na fase fluida. Para o coeficiente de transferência de massa tem-se a seguinte relação utilizando o número de Sherwood [Panga and Ziauddin, 2005, Balakotaiah and Maheshwari, 2012]:

$$k_c = \frac{D_m Sh}{2r_p} \quad (4.5)$$

$$Sh = Sh_\infty + b Re_p^{1/2} Sc^{1/3} \quad (4.6)$$

onde  $Sh$  é o número de Sherwood,  $D_m$  é a difusividade molecular do ácido a uma determinada temperatura,  $Sc$  é o número de Schmidt,  $Re_p$  é o número de Reynolds tomando como dimensão característica o diâmetro de poro,  $b$  é uma constante associada à estrutura do meio poroso e  $Sh_\infty$  é o número de Schmidt no seio do escoamento. Juntando:

$$k_c = \frac{D_m}{2r_p} (Sh_\infty + b Re_p^{1/2} Sc^{1/3}) \quad (4.7)$$

agora para o tensor dispersão utiliza-se a seguinte relação [Panga and Ziauddin, 2005, Balakotaiah and Maheshwari, 2012]:

$$\mathbf{D}_e = \begin{bmatrix} D_X & 0 & 0 \\ 0 & D_Y & 0 \\ 0 & 0 & D_Z \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

onde:

$$D_X = D_m \alpha_{0s} + \lambda_X Pe_p \quad (4.9)$$

$$D_Y = D_m \alpha_{0s} + \lambda_Y Pe_p \quad (4.10)$$



$$D_Z = D_m \alpha_{0s} + \lambda_Z Pe_p \quad (4.11)$$

sendo  $\alpha_{0s}$  uma constante associada à tortuosidade do meio,  $\lambda$  são constantes relativas à direção da dispersão e  $Pe_p$  o número de Peclet no poro, definido como:

$$Pe_p = \frac{2r_p |\mathbf{U}|}{\phi D_m} \quad (4.12)$$

Para ambos  $k_c$  e  $\mathbf{D}_e$ , [Gupta and Balakotaiah, 2001] mostrou que essas correlações são válidas para qualquer sistema catalítico heterogêneo com número de Peclet menor que 10. A tabela contida na Figura 4.1 retirada de [Panga and Ziauddin, 2005] mostra que raramente esse número passa da unidade para os problemas de acidificação.

Regime	Injection Velocity (cm/s)	$Pe_p$
Face	$1.4 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-4}$
Wormhole	$1.4 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-3}$
Uniform	0.14	0.7

Figura 4.1: Tabela comparando perfis de dissolução e seus respectivos números de Peclet (retirado de [Panga and Ziauddin, 2005]).

### 4.3 Modelos Termodinâmicos

Um modelo de baixa compressibilidade foi implementado para a densidade e viscosidade do fluido, além do modelo que estas variáveis são constantes. Esse modelo é denominado *BlackOil* e é amplamente utilizado na literatura [Rosa and Carvalho, 2011].

No modelo *BlackOil*, a densidade da fase fluida em questão é dada pela

Equação 4.13.

$$\rho = \frac{\rho^{std} + R_s \rho_g^{std}}{B_o(p)} \quad (4.13)$$

$$B_o(p) = B_{ob}[1 - c_o(p - p_b)] \quad (4.14)$$

onde:

- $\rho^{std}$  é a densidade do fase fluida em um estado termodinâmico de referência;
- $\rho_g^{std}$  é a densidade do gás em equilíbrio com a fase fluida, no mesmo estado termodinâmico de referência;
- $R_s$  é a razão volumétrica entre as fases líquida e gasosa do óleo;
- $B_{ob}$  é um fator de proporcionalidade característico de cada óleo;
- $p_i$  é a pressão;
- $p_b$  é a pressão de bolha referente ao sistema gás-fase fluida;

no que diz respeito à viscosidade, a relação é dada por:

$$\mu_i = \mu_b + C_{visc}(p_i - p_b) \quad (4.15)$$

onde:

- $\mu_b$  é a viscosidade da fase fluida em um estado termodinâmico de referência;
- $C_{visc}$  é o fator de variação linear da viscosidade com a pressão;

# Capítulo 5

## Fluidodinâmica Computacional

### 5.1 OpenFOAM

Todas as simulações e desenvolvimentos realizados no presente trabalho foram feitos utilizando o OpenFOAM [Jasak, 2009]. Trata-se de um pacote CFD de código aberto baseado na discretização por volumes finitos.

O pacote é desenvolvido em C++ e se aproveita da modularidade possibilitada pela estrutura de classes e templates para representar as equações discretizadas dos fenômenos de transporte de forma clara e legível. Devido a esta opção filosófica no desenvolvimento e à abertura do código, o OpenFOAM se apresenta como uma ferramenta atraente para o desenvolvimento pela comunidade de usuários e desenvolvedores de CFD. A estrutura do OpenFOAM é baseada em *solvers*, que são algoritmos implementados para aplicações específicas usando as classes e templates presentes no código base do OpenFOAM [Motta, 2017].

Atualmente o OpenFOAM está dividido em duas vertentes. Há uma vertente mantida pela empresa ESI e a vertente foam-extend, mantida pela comunidade, sobretudo pelo grupo do professor Hrvoje Jasak. Mais detalhes sobre o OpenFOAM podem ser encontrados em [Silva, 2008, Jasak, 1996].

## 5.2 Método dos Volumes Finitos

### 5.2.1 Discretização do domínio

O método dos volumes finitos parte das equações de conservação e tem como objetivo transformar o sistema de equações diferenciais parciais em um sistema linear algébrico. Para isso o domínio geométrico de solução do problema é discretizado, isto é, subdividido em uma quantidade finita de pequenos volumes, chamados de volumes de controle. No caso de um problema transiente o domínio do tempo também precisa ser discretizado de forma análoga.

Na solução de um problema utilizando CFD, a discretização espacial é representada pela etapa de geração de malha [Ferziger and Peric, 2013]. Na Figura 5.1 pode-se ver uma ilustração da primeira etapa do processo, a discretização dos domínios espacial e temporal:

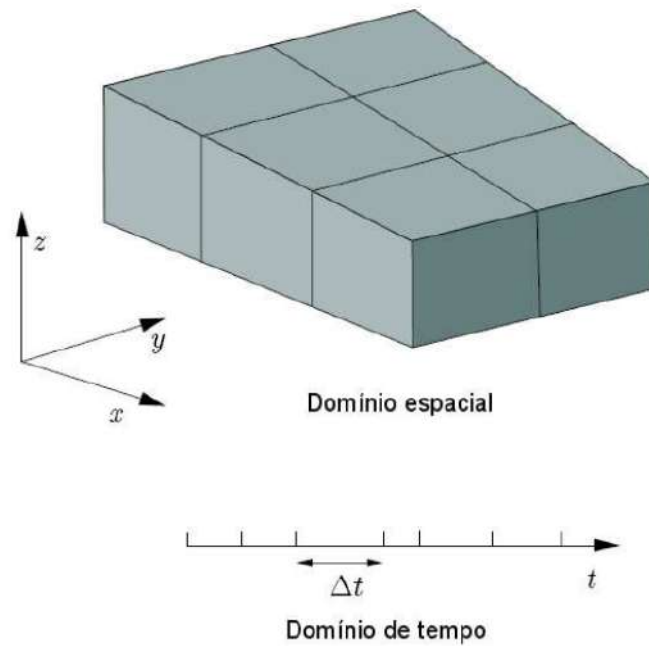


Figura 5.1: Exemplo de domínio discretizado (retirado de [Silva, 2008])

Na definição do domínio discretizado, é necessário optar por uma localização para os pontos nodais, isto é, os pontos onde as variáveis dependentes serão alocadas. A maioria dos códigos modernos de CFD, entre eles o OpenFOAM, usam o arranjo onde as variáveis são alocadas no centroide dos volumes [Greenshields, 2016]. Uma outra possibilidade é alocar as variáveis nas arestas deste mesmo centroide. A Figura 5.2 mostra esses dois tipos mais comuns de alocação de variáveis.

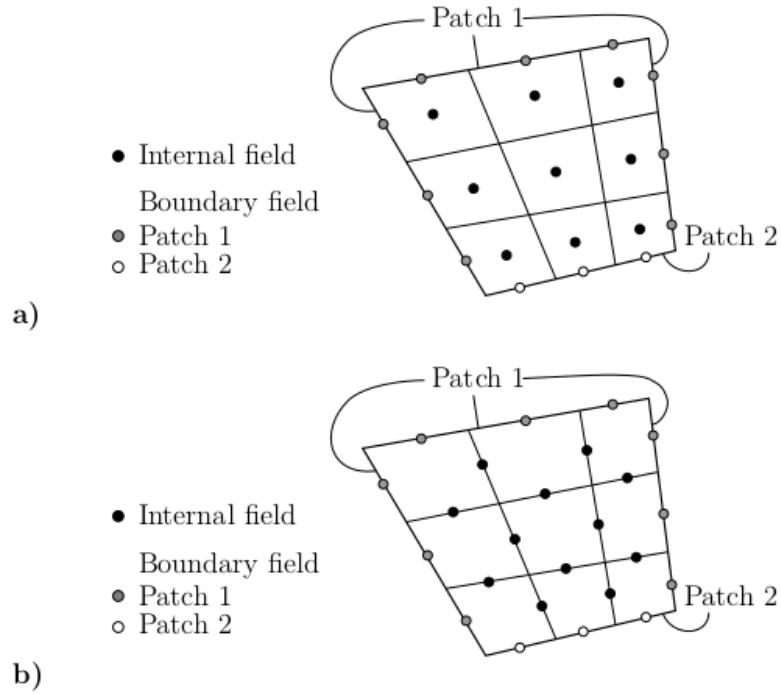


Figura 5.2: Arranjo com os nós centrados nos volumes (a) e com os nós nas arestas (b) (retirado de [Rusche, 2003])

## 5.2.2 Discretização das equações

Tendo discretizado o domínio espacial e temporal, a próxima etapa consiste em aplicar processos de quadratura às equações de conservação e obter uma aproximação algébrica para elas. O desenvolvimento aqui será feito a partir de uma equação genérica de transporte para uma variável tensorial  $\phi$ :

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{u}) - \nabla \cdot \mathbf{t}_\phi - S_\phi = 0 \quad (5.1)$$

a dedução desta equação é análoga à dedução feita para a conservação de espécie química monofásica 2.31, trocando  $C_A$  por  $\rho\phi$  e sendo  $\nabla \cdot \mathbf{t}_\phi$  da Equação 5.1 referente à difusão da variável transportada  $\phi$ , e  $S_\phi$  um termo de geração dessa variável qualquer.

O termo difusivo será expresso com base na dependência do fluxo difusivo proporcional ao gradiente de propriedade, seguindo o mesmo procedimento da Lei de Fourier [Incropera et al., 2014] e de Fick [Bird et al., 1960]. Desta forma, o operador diferencial para a difusão pode ser escrito como  $\nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi)$ , onde  $\Gamma$  é o coeficiente de difusão de  $\phi$ .

$$\frac{\partial \rho\phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\phi\mathbf{u}) - \nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi) = S_\phi \quad (5.2)$$

O método dos volumes finitos aqui exibido é de segunda ordem [Jasak, 1996]. Embora o ideal seja não utilizar esquemas de discretização com ordem menor do que a do método em si para evitar a introdução de difusão numérica [Jasak, 1996], por vezes os métodos de segunda ordem são instáveis e apresentam comportamento oscilatório [Jasak, 1996, Ferziger and Peric, 2013]. Desta forma, em certas situações utiliza-se esquemas de discretização com ordem inferior à do método para estabilizar a solução com a introdução da difusão numérica [Jasak, 1996]. No processo de discretização, os termos são obtidos em função de alguns parâmetros geométricos da malha, que são definidos com o auxílio da Figura 5.3.

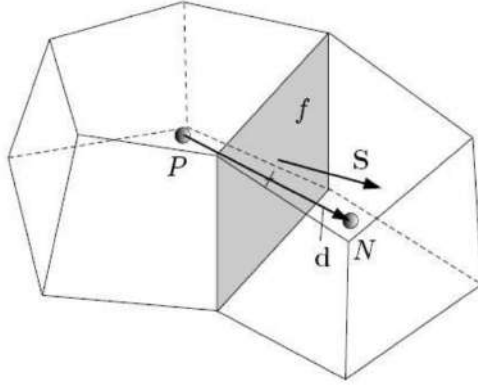


Figura 5.3: Parâmetros da discretização por volumes finitos (retirado de [Silva, 2008])

Na Figura 5.3, o volume  $P$  é o volume onde a discretização está sendo feita, enquanto o volume  $N$  é seu vizinho [Silva, 2008]. O vetor  $\mathbf{d} = \mathbf{x}_N - \mathbf{x}_P$  liga os centros dos dois volumes em questão e tem módulo correspondente à distância entre os centros. O vetor  $\mathbf{S}_f$  é ortogonal à face  $f$ , tem magnitude igual à área desta face e aponta do volume  $P$  para o volume  $N$ . Define-se ainda o versor  $\hat{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{S}_f}{|\mathbf{S}_f|}$ , que é um vetor unitário e normal à face  $f$ . O volume de controle cujo centro é o ponto  $P$  é denotado por  $V_P$ . Para discretizar a Equação 5.2, precisa-se integrá-la sobre um passo de tempo e um volume de controle,  $V_P$ :

$$\int_t^{t+\Delta t} \left[ \int_{V_P} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} dV + \int_{V_P} \nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{u}) dV - \int_{V_P} \nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi) dV \right] dt \quad (5.3)$$

$$= \int_t^{t+\Delta t} \int_{V_P} S_\phi(\phi) dV dt$$

O teorema contido na Equação 2.8 é utilizado neste procedimento para transformar as integrais volumétricas em integrais de superfície e o fluxo obtido é



somado para cada face de forma a discretizar os termos espaciais.

A discretização do termo convectivo está descrita a seguir [Silva, 2008, Jasak, 1996]. Primeiro, utiliza-se o teorema de Gauss (Equação 2.8) para converter a integral volumétrica:

$$\int_{V_P} \nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{u}) dV = \int_{\partial V_P} (\rho \phi \mathbf{u}) \cdot d\mathbf{S} \quad (5.4)$$

onde  $\partial V_P$  corresponde à superfície em torno do volume  $V_P$ . Em seguida utiliza-se uma função de interpolação  $M$  e o fluxo  $F$  na face, dado pela Equação 5.5, para obter o valor  $\phi_f(F, M)$  das propriedades em cada face  $f$  com base no valor em cada um dos centros vizinhos à face.

$$F_f = \mathbf{S}_f \cdot (\rho \mathbf{u})_f \quad (5.5)$$

A partir daí, é feita a aproximação da integral de superfície assumindo um valor médio com base no centro de cada face e somando o valor de todas as faces. Vale notar que esta é a primeira aproximação numérica feita no método.

$$\int_{\partial V_P} (\rho \phi \mathbf{u}) \cdot d\mathbf{S} \approx \sum_f \mathbf{S}_f \cdot (\rho \mathbf{u})_f \phi_{f(F,M)} = \sum_f F_f \phi_{f(F,M)} \quad (5.6)$$

De forma equivalente, pode-se obter a forma discretizada do termo difusivo [Silva, 2008]:

$$\int_{V_P} \nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi) dV = \int_{\partial V_P} (\Gamma \nabla \phi) \cdot d\mathbf{S} \approx \sum_f \Gamma_f (\mathbf{S}_f \cdot \nabla_f \phi) \quad (5.7)$$

para os termos fonte a abordagem é levemente diferente [Silva, 2008, Jasak, 1996]. Tendo em vista que estes termos podem ser funções genéricas de  $\phi$ , eles

são linearizados expandindo-os em série de Taylor e truncando no segundo termo, antes do processo de discretização, conforme a Equação 5.8.

$$S_\phi(\phi) = S_I(\phi)\phi + S_E(\phi) \quad (5.8)$$

onde  $S_I$  é a parcela implícita do termo fonte e  $S_E$  é a sua parcela explícita, sendo que ambas podem depender de  $\phi$  [Silva, 2008, Jasak, 1996]. Ao integrar este termo no volume de controle analisado,  $V_P$ , obtém-se:

$$\int_{V_P} S_\phi(\phi)dV = S_I(\phi_P)\phi_P V_P + S_E(\phi_P)V_P \quad (5.9)$$

assumindo que os volumes de controle não variam com o tempo, o termo transiente da Equação 5.3 se torna constante em cada volume de controle  $V_P$  [Jasak, 1996]. Assim, a integração deste termo sobre o volume é dada pela Equação 5.10.

$$\int_{V_P} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} dV = \left( \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} \right)_P \int_{V_P} dV = \left( \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} \right)_P V_P \quad (5.10)$$

ao aplicar este procedimento aos termos espaciais no volume de controle  $V_P$ , obtém-se a Equação 5.11 conhecida como a forma semi-discretizada da equação de transporte:

$$\begin{aligned} & \int_t^{t+\Delta t} \left[ \left( \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} \right)_P V_P + \sum_f F \phi_f \right] dt \\ &= \int_t^{t+\Delta t} \left[ \sum_f \Gamma_f \mathbf{S}_f \cdot \nabla_f \phi + S_I V_P \phi_P + S_E V_P \right] dt \end{aligned} \quad (5.11)$$

Cabe observar que dentro deste método, uma etapa essencial é a escolha do esquema de interpolação. Estes esquemas utilizam funções de interpolação

baseados nos valores das propriedades no centro do volume analisado e seus vizinhos. Esta escolha é de enorme influência na solução adequada do problema, mas por uma questão de escopo não será abordada em detalhes neste trabalho, de forma que mais informações podem ser encontradas nas referências [Jasak, 1996, Rusche, 2003, Silva, 2008, Ferziger and Peric, 2013, Versteeg and Malalasekera, 2007, Moukalled and Mangani, 2015].

Já para a derivada temporal, esquemas diferentes se aplicam. Existem principalmente os métodos de Euler e o método de Crank-Nicolson, que é de segunda ordem. Uma discussão destes métodos está disponível, entre outras referências, em [Silva, 2008, Jasak, 1996, Rusche, 2003, Moukalled and Mangani, 2015]. Se o processo da discretização for concluído utilizando o método de Euler implícito, por exemplo, chega-se à Equação 5.12 como produto final da discretização [Rusche, 2003].

$$\rho_P \left( \frac{\phi_P^n - \phi_P^0}{\Delta t} \right) V_P + \sum_f F \phi_f^n = \sum_f \Gamma_f \mathbf{S}_f \cdot \nabla_f \phi^n + S_I V_P \phi_P^n + S_E V_P \quad (5.12)$$

Na próxima sub-seção, será introduzido o método para deduzir o  $\Delta t$  apropriado para cada momento da simulação. Os valores das propriedades nas faces ( $\phi_f$  e  $\nabla_f \phi$ ) dependem dos valores  $\phi_P$  e  $\phi_N$  da variável no volume analisado e em seus vizinhos [Silva, 2008, Jasak, 1996]. Desta forma, a Equação 5.12 pode ser reescrita como uma equação algébrica para o volume P [Silva, 2008], gerando a Equação 5.13.

$$a_P \phi_P^n + \sum_N a_N \phi_N = r_P \quad (5.13)$$

onde  $a_P$  são os coeficientes associados ao valor da variável no volume P,  $a_N$  são os coeficientes associados ao valor da variável no volume N e  $r_P$  é o

termo explícito, sem dependência de  $\phi$ . Dizemos que um termo da equação diferencial foi tratado explicitamente se este só gerou contribuições para o termo  $r_p$ . Um termo foi tratado implicitamente caso contrário.

### 5.2.3 Controle do Passo de Tempo

No código desenvolvido no presente trabalho, a metodologia de passo de tempo é dada pelo número de Courant, que é um fator que compara a distância percorrida por um fluxo de informação e o tamanho local da malha computacional. Esse número precisa ser menor que a unidade para existir estabilidade numérica de solução [Ferziger and Peric, 2013]. A definição geral encontra-se abaixo para um fluxo genérico  $\phi$ :

$$Co_\phi = \max \left( 0, 5 \frac{\sum_f |\phi|}{V_{cell}\rho} \right) \Delta t \quad (5.14)$$

onde  $\rho$  é a densidade do fluido na célula,  $V_{cell}$  é o volume da célula e  $\Delta t$  é o passo de tempo. O objetivo dessa metodologia é controlar o passo de tempo através do fluxo mássico, de modo que  $\phi$  é derivado, portanto, do produto escalar do campo de velocidade com o vetor área, mutiplicados pelo campo de densidade.

$$Co_{\mathbf{u}} = \max \left( 0, 5 \frac{\sum_f |\rho_f \mathbf{u}_f \cdot \mathbf{S}_f|}{V_{cell}\rho} \right) \Delta t \quad (5.15)$$

$\mathbf{S}_f$  é a área de uma superfície plana da célula,  $\mathbf{u}_f$  e  $\rho_f$  são os valores do campo de velocidade e da densidade de fluido aplicados a esta face, respectivamente.

Então, o coeficiente para mudança de passo de tempo é dado por:

$$c_{\Delta t} = \frac{Co_{fixado}}{Co_{\mathbf{u}}} \quad (5.16)$$

onde  $C_{fixado}$  é um valor dado pelo usuário. Além disso, para evitar incrementos muito grande no passo de tempo de um intervalo para outro que podem levar à instabilidades numéricas, o passo de tempo será dado por:

$$\Delta t^{n+1} = \min(\min(c_{\Delta t}, 1 + 0, 1c_{\Delta t}), 1, 2)\Delta t^n \quad (5.17)$$

que implica em um aumento de no máximo, 20 % de um passo de tempo para outro.

### 5.3 Metodologia de implementação dos *solvers*

Foram implementados dois códigos distintos. Suas diferenças estão explicitadas na Tabela 5.1. As metodologias implementadas neste trabalho utilizaram como base os códigos desenvolvidos pela empresa WIKKI BRASIL C. E. LTDA.

<i>Solver</i>	Equação de momento linear	Cinética heterogênea
RHDF	Equação de Darcy	Primeira ordem
RRPPF	Equação de Média Volumétrica	Primeira ordem

Tabela 5.1: Diferença entre os códigos implementados.

Para facilitar a nomenclatura, as variáveis médias intrínsecas serão escritas como:

$$\langle \rho_\beta \rangle^\beta = \rho, \quad \langle \mathbf{u}_\beta \rangle^\beta = \mathbf{u}, \quad \langle p \rangle^\beta = p,$$

$$\mathbf{K}_\beta = \mathbf{K}, \quad \mu_\beta = \mu, \quad \langle C_{As} \rangle^\beta = C_s, \quad \langle C_{A\beta} \rangle^\beta = C_A, \quad \langle \rho_\sigma \rangle^\sigma = \rho_s \quad (5.18)$$

nesta seção não serão usadas variáveis microscópicas do Capítulo 2, de modo que não haverá conflitos de nomenclatura.

### 5.3.1 Desenvolvimento do *solver* RHDF

O modelo na escala de Darcy consiste nas equações de continuidade, momento linear (equação de Darcy), transporte de espécie química, reação heterogênea e evolução temporal da porosidade:

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (5.19)$$

$$\mathbf{u} = -\frac{1}{\mu} \mathbf{K} \cdot (\nabla P - \rho \mathbf{g}) \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial \phi C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} C_A) = \nabla \cdot (\phi \mathbf{D}_e \cdot \nabla C_A) - k_c a_v (C_A - C_s) \quad (5.21)$$

$$k_c (C_A - C_s) = k_s C_s \quad (5.22)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{R(C_s) a_v \alpha}{\rho_s} \quad (5.23)$$

a estratégia geral se baseia nas etapas:

1. Para a iteração  $n+1$ , começa-se com os campos da solução da iteração  $n$  ou, no caso de  $n = 0$ , com uma estimativa inicial. Calcula-se o passo de tempo desta iteração pelo número de Courant dado.
2. Atualiza-se os campos termodinâmicos  $\rho(P^n)$  e  $\mu(P^n)$  a partir do campo de pressão anterior.
3. Manipula-se algebricamente as Equações 5.19 e 5.20 de forma que a única variável de cálculo seja a pressão. Discretizar e resolver implicitamente para obter um novo campo de pressão.
4. Calcular explicitamente o campo de velocidade por meio da Equação 5.20 e o campo novo de pressão.

5. Atualizar as variáveis relacionadas à transferência de massa reativa, i.e.,  $\mathbf{K}^{n+1}$ ,  $a_v^{n+1}$ ,  $r_p^{n+1}$ ,  $k_c^{n+1}$  e  $\mathbf{D}_e^{n+1}$ .
6. Com o campo de  $\mathbf{u}$  atualizado, resolve-se a Equação 5.21 com a Equação 5.22, com  $C_A$  variável de cálculo.
7. Com novo valor de  $C_A$ , atualiza-se a porosidade através da Equação 5.23.
8. Se for atingida a convergência no passo de tempo pela tolerância imposta pelo usuário, avança-se no tempo voltando-se ao item 1. Caso contrário, volta-se ao item 2 para nova iteração dentro deste passo de tempo.

Para o item 3, primeiramente multiplica-se a Equação 5.20 pela densidade do fluido, e tira-se o produto interno pelo tensor inverso da permeabilidade,  $\mathbf{K}^{-1}$ :

$$\mathbf{K}^{-1} \cdot (\rho \mathbf{u}) = -\frac{\rho}{\mu} \mathbf{I} \cdot (\nabla P - \rho \mathbf{g}) \quad (5.24)$$

$\mathbf{K}^{-1}$  é também chamado de resistividade e receberá um tratamento numérico especial, sendo dividido em duas partes como mostra a Equação 5.25. O termo mais à direita é a parte deviatórica enquanto que o termo mais à esquerda representa a parte isotrópica.

$$\mathbf{K}^{-1} = \frac{\text{tr}(\mathbf{K}^{-1})}{3} \mathbf{I} + \left( \mathbf{K}^{-1} - \frac{\text{tr}(\mathbf{K}^{-1})}{3} \mathbf{I} \right) = d\mathbf{I} + \tilde{\mathbf{D}} \quad (5.25)$$

Substituindo a Equação 5.25 na Equação 5.24:

$$\left( d\mathbf{I} + \tilde{\mathbf{D}} \right) \cdot (\rho \mathbf{u}) = -\frac{\rho}{\mu} \mathbf{I} \cdot (\nabla P - \rho \mathbf{g}) \quad (5.26)$$

faz-se, então, os seguintes processos: distributiva no produto interno do lado

esquerdo da equação, distributiva no lado esquerdo da equação, divisão de toda a equação por  $d$  e , por último, aplica-se o operador divergente:

$$\nabla \cdot \left( \frac{\rho}{d} \tilde{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{u} \right) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \left( \frac{\rho}{\mu d} \nabla p \right) + \nabla \cdot \left( \frac{\rho^2 \mathbf{g}}{\mu d} \right) \quad (5.27)$$

aplicando a Equação de continuidade 5.19 na Equação 5.27, tem-se que:

$$-\nabla \cdot \left( \frac{\rho}{d} \tilde{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{u} \right) + \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \frac{\rho}{\mu d} \nabla p \right) - \nabla \cdot \left( \frac{\rho^2 \mathbf{g}}{\mu d} \right) \quad (5.28)$$

pode-se desenvolver o termo transiente como:

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} = \rho \frac{\partial \phi}{\partial t} + \phi \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\rho R(C_s) \alpha a_v}{\rho_s} + \phi \frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (5.29)$$

onde  $\frac{\partial \rho}{\partial p}$  é uma função que depende do modelo termodinâmico usado. Fica-se com:

$$-\nabla \cdot \left( \frac{\rho}{d} \tilde{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{u} \right) + \frac{\rho R(C_s) \alpha a_v}{\rho_s} + \phi \frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \frac{\rho}{\mu d} \nabla p \right) - \nabla \cdot \left( \frac{\rho^2 \mathbf{g}}{\mu d} \right) \quad (5.30)$$

essa é a equação da difusividade hidráulica modificada para um sistema reacional. Por isso, o código recebe o nome de *reactiveHydraulicDiffusivityFoam*. Os termos que não contém a variável de cálculo foram tratadas explicitamente, usando campos calculados a partir de variáveis de iterações anteriores. A equação discretizada resultante , após a aplicação dos métodos de discretização contidos no OpenFOAM [Jasak, 2009], é aquela mostrada na Equação 5.13, fazendo  $\phi = P$ .

Resolvendo o sistema linear resultante por algum método de solução iterativa contida no código fonte do OpenFOAM [Jasak, 2009], obtêm-se um campo de pressão atualizado. Com este campo, a velocidade é calculada



explicitamente usando a Equação de Darcy 5.20. As variáveis em escala de poro são atualizadas em seguida (item 5).

Agora parte-se para a solução do transporte de ácido (item 6). Resolvendo algebricamente a Equação 5.22:

$$k_c(C_A - C_s) = k_s C_s \Rightarrow C_s = \frac{k_c C_A}{k_s + k_c} \quad (5.31)$$

substituindo a Equação 5.31 na Equação 5.21:

$$\frac{\partial \phi C_A}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{u} C_A = \nabla \cdot (\phi \mathbf{D}_e \cdot \nabla C_A) - \frac{a_v k_s k_c}{k_s + k_c} C_A \quad (5.32)$$

analogamente ao tensor resistividade, o tensor dispersão também sofrerá uma decomposição deviatórica:

$$\mathbf{D}_e = \frac{\text{tr}(\mathbf{D}_e)}{3} \mathbf{I} + \left( \mathbf{D}_e - \frac{\text{tr}(\mathbf{D}_e)}{3} \mathbf{I} \right) = d_e \mathbf{I} + \widetilde{\mathbf{D}}_e \quad (5.33)$$

chegando à equação implementada:

$$\frac{\partial \phi C_A}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{u} C_A = \nabla \cdot \left( \phi \widetilde{\mathbf{D}}_e \cdot \nabla C_A \right) + \nabla \cdot (\phi d_e \nabla C_A) - \frac{a_v k_s k_c}{k_s + k_c} C_A \quad (5.34)$$

O termo que contém a parte deviatórica foi tratado explicitamente, usando campos calculados a partir de variáveis de iterações anteriores. Em particular, o termo linear em  $C_A$  só foi tratado implicitamente porque este é sempre negativo no lado direito da equação, contribuindo positivamente para a diagonal do sistema linear, o que melhora a convergência desse sistema, pois aumenta a sua dominância diagonal [Ferziger and Peric, 2013].

Após a geração de um campo atualizado para a concentração de ácido do seio do fluido, resolve-se explicitamente a Equação 5.23 a partir de uma

discretização do termo transiente, obtendo-se um campo atualizado de porosidade. Se, após esses 6 itens, a tolerância absoluta (dada pelo usuário) em relação à iteração anterior for atingida, um novo passo de tempo é calculado, e volta-se ao item 1. Caso contrário, uma nova iteração neste passo de tempo atual é necessária, voltando ao item 2.

### 5.3.2 Desenvolvimento do *solver* RRPPF

O sistema a ser resolvido conta com as Equações 5.35, 5.36, 5.37, 5.38 e 5.39.

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (5.35)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho \phi \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\phi \nabla P + \\ & + \phi \nabla \cdot [\mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)] + \phi \nabla (\lambda \nabla \cdot \mathbf{u}) + \phi \rho \mathbf{g} - \mu \phi^2 \mathbf{K}^{-1} \cdot \mathbf{u} \end{aligned} \quad (5.36)$$

$$\frac{\partial \phi C_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} C_A) = \nabla \cdot (\phi \mathbf{D}_e \cdot \nabla C_A) - k_c a_v (C_A - C_{As}) \quad (5.37)$$

$$k_c (C_A - C_{As}) = k_s C_{As} \quad (5.38)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{R(C_{As}) a_v \alpha}{\rho_s} \quad (5.39)$$

Por possuir rotina algorítmica parecida com método PIMPLE [Holzmann, 2016, Holzmann, 2017], esse código recebe o nome de *reactiveRhoPorousPimpleFoam*. A estratégia geral se baseia nas etapas:

1. Para a iteração  $n+1$ , começa-se com os campos da solução da iteração  $n$  ou, no caso de  $n = 0$ , com uma estimativa inicial. Calcula-se o passo de tempo desta iteração pelo número de Courant dado.
2. Atualizar os campos termodinâmicos  $\rho(P)$  e  $\mu(P)$  a partir do campo

de pressão anterior.

3. Calcular somente a Equação 5.36 na variável  $\mathbf{u}$ , de forma a criar uma predição desse campo.
4. Manipular algebricamente as Equações 5.35 e 5.36 de forma que a única variável de cálculo seja a pressão.
5. Calcular explicitamente o campo de velocidade por meio da Equação 5.36 e o campo novo de pressão.
6. Atualizar as variáveis relacionadas à transferência de massa reativa, i.e.,  $\mathbf{K}^{n+1}$ ,  $a_v^{n+1}$ ,  $r_p^{n+1}$ ,  $k_c^{n+1}$  e  $\mathbf{D}_e^{n+1}$ .
7. Com o campo de  $\mathbf{u}$  atualizado, resolve-se a Equação 5.37 com a Equação 5.38, com  $C_A$  variável de cálculo.
8. Com novo valor de  $C_A$ , atualiza-se a porosidade através da Equação 5.39.
9. Se for atingida a convergência no passo de tempo imposta pelo usuário, avança-se no tempo voltando-se ao item 1. Caso contrário, volta-se ao item 2 para nova iteração dentro deste passo de tempo.

Para resolver o escoamento (itens 3 e 4), há dois problemas que requerem atenção para a solução. Primeiramente, tem-se o fato de que a equação do momento apresenta um termo não linear ( $\nabla \cdot \rho(\mathbf{u}\mathbf{u})$ ). Isto implica que o sistema discretizado não é linear. Além disso, a pressão e a velocidade estão acopladas, pois apresentam uma dependência implícita entre si. A solução para o termo não-linear foi feita de forma iterativa,

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}\mathbf{u}) \approx \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}^o \mathbf{u}^n) \quad (5.40)$$

na Equação 5.40,  $\rho\mathbf{u}^o$  é a solução disponível da iteração anterior ou uma estimativa inicial e  $\mathbf{u}^n$  é a solução a ser obtida na iteração atual do algoritmo. O acoplamento pressão-velocidade é resolvido de maneira sequencial. Inicialmente, discretiza-se a Equação 5.20, com exceção do termo em pressão, que fica intacto. A equação semi-discretizada da conservação de momento linear será:

$$a_P\mathbf{u}_P^n + \sum_N a_N\mathbf{u}_N = \mathbf{r}_P - \phi\nabla p \quad (5.41)$$

generalizando para todo centroide P:

$$a\mathbf{u} + \sum_N a_N\mathbf{u}_N = \mathbf{r} - \phi\nabla p \quad (5.42)$$

definindo a função vetorial  $\mathbf{H}(\mathbf{u}) = \mathbf{r} - \sum_N a_N\mathbf{u}_N$ , fica-se com a equação:

$$a\mathbf{u} = \mathbf{H}(\mathbf{u}) - \phi\nabla p \quad (5.43)$$

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{H}(\mathbf{u})}{a} - \frac{\phi}{a}\nabla p \quad (5.44)$$

multiplicando por  $\rho\phi$  e tirando o divergente de cada termo:

$$\nabla \cdot (\rho\phi\mathbf{u}) = \nabla \cdot \left( \frac{\rho\phi\mathbf{H}(\mathbf{u})}{a} \right) - \frac{\phi^2\rho}{a}\nabla p \quad (5.45)$$

aplicando a Equação de continuidade 5.19 no termo mais à esquerda da Equação 5.45:

$$\frac{\partial\rho\phi}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \frac{\rho\phi\mathbf{H}(\mathbf{u})}{a} \right) - \frac{\phi^2\rho}{a}\nabla p \quad (5.46)$$

$$\rho\frac{\partial\phi}{\partial t} + \phi\frac{\partial\rho}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \frac{\rho\phi\mathbf{H}(\mathbf{u})}{a} \right) - \frac{\phi^2\rho}{a}\nabla p \quad (5.47)$$

$$\frac{\rho a_v \alpha R(C_s)}{\rho_s} + \phi\frac{\partial\rho}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \frac{\rho\phi\mathbf{H}(\mathbf{u})}{a} \right) - \frac{\phi^2\rho}{a}\nabla p \quad (5.48)$$

A reconstrução do campo de velocidade se dá usando a Equação explícita 5.44, utilizando o novo campo de pressão. O acoplamento pressão-velocidade inteiro recebe o seu próprio *loop* de iterações, devido ao termo não-linear descrito na Equação 5.40. Se este loop convergir a partir de um valor de tolerância dado pelo usuário, então parte-se para os outros itens, que serão idênticos aos itens (6-9) presentes na seção sobre o *solver* RHDF.

# Capítulo 6

## Metodologia para Validação

Neste capítulo será apresentada as configurações dos casos de validação dos três códigos. Utilizará-se uma validação mista combinando resultados simulados na literatura [Balakotaiah and Maheshwari, 2012, Schwalbert and Ding Zhu, 2017] e resultados experimentais feitos no Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/Petrobras).

### 6.1 Validação com simulações de Balakotaiah et al

Simulou-se aqui um *plug* com a forma de um paralelepípedo, injetando-se ácido clorídrico em uma das faces desse domínio. Obteve-se uma curva de  $PV_{BT}$  a partir de várias simulações 3-D variando-se a taxa de injeção. A Figura 6.1 mostra a geometria do problema. As dimensões exatas são 3,5 *cm* x 1,4 *cm* x 1,4 *cm*.

Campo Volumétrico	Entrada	Saída
Pressão (Pa)	$\nabla P = \mu \frac{tr(\mathbf{K}^{-1}) Q_{inj}}{3 A}$	101325 Pa
Porosidade	$\nabla \phi = 0$	$\nabla \phi = 0$
Permeabilidade (mD)	$\nabla \mathbf{K} = \mathbf{0}$	$\nabla \mathbf{K} = \mathbf{0}$
Concentração de ácido (kg/m <sup>3</sup> )	135.5	$\nabla C_f = 0$

Tabela 6.1: Condições de contorno para as faces de entrada e saída do domínio simulado. Retirado de [Balakotaiah and Maheshwari, 2012].

Campo Volumétrico	Paredes	Campo Interno
Pressão (Pa)	$\nabla p = 0$	101325 Pa
Porosidade	$\nabla \phi = 0$	$\phi = 0.2 + 0.15(2 \times rand() + 1)$
Permeabilidade (mD)	$\nabla \mathbf{K} = \mathbf{0}$	$\mathbf{K} = \left( 10 \times \frac{\phi}{0.2} \left( \frac{\phi(1-0.2)}{0.2(1-\phi)} \right)^{2\beta} \right) \mathbf{I}$
Concentração de ácido (kg/m <sup>3</sup> )	$\nabla C_f = 0$	$\nabla C_f = 0$

Tabela 6.2: Condições de contorno para as faces laterais e campo interno do domínio. Retirado de [Balakotaiah and Maheshwari, 2012].

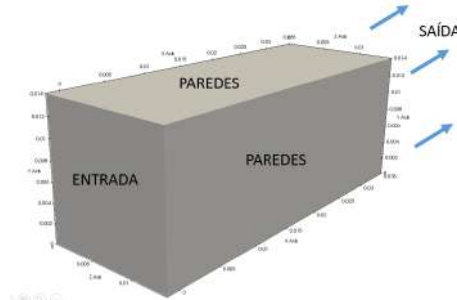


Figura 6.1: Desenho computacional do *plug* de rocha com indicação das faces de entrada e saída.

O artigo em questão utiliza a modelagem matemática composta das Equações 5.19, 5.20, 5.21, 5.22 e 5.23. Portanto, utilizaremos este artigo para a validação do *solver RHDF*. Foram mantidas todas as configurações utilizadas por [Balakotaiah and Maheshwari, 2012], para que a validação seja precisa. As condições de contorno encontram-se nas Tabelas 6.1 e 6.2. A função  $rand()$  contida na Tabela 6.2 representa uma distribuição aleatória uniforme

$r_{p0}$	Raio de poro inicial, m	1e-06
$av_0$	Densidade de área interfacial, $m^{-1}$	5000
$\alpha$	Força do ácido	1
$k_s$	Constante de velocidade de reação química a 25°C, m/s	2e-03
$\beta$	Expoente na relação permeabilidade-porosidade	1
$Sh_\infty$	Número de Sherwood, tomado no bulk	3.66
$D_m$	Difusividade molecular do ácido a 25°C, $m^2/s$	3.6e-09
$b$	Parâmetro relacionado à estrutura do meio poroso	0.7
$\alpha_{0s}$	Fator relacionado à tortuosidade do meio poroso	0.5

Tabela 6.3: Dados retirados de [Balakotaiah and Maheshwari, 2012].

entre os números 0 e 1. A Tabela 6.3 expõe a configuração física usada por [Balakotaiah and Maheshwari, 2012].

Toda a configuração numérica encontra-se na Seção 6.4.

## 6.2 Validação com simulações de Palharini

Já para este caso simulou-se um *plug* também com a forma de um paralelepípedo, injetando-se ácido clorídrico em uma das faces desse domínio. Obteve-se uma curva de  $PV_{BT}$  a partir de várias simulações 2-D variando-se a taxa de injeção. O artigo [Schwalbert and Ding Zhu, 2017] utiliza-se da modelagem matemática contida nas Equações 5.35, 5.36, 5.37, 5.38 e 5.39. Logo, o objetivo desta análise é validar o *solver RRPPF*. O domínio possui dimensões 1 *in* x 1 *in* x 6 *in*. As condições de contorno encontram-se nas Tabelas 6.4 e 6.5 e foram retiradas do próprio artigo [Schwalbert and Ding Zhu, 2017], para haver coerência na validação.



Campo Volumétrico	Entrada	Saída
Velocidade axial (real) (m/s)	$\frac{Q_{inj}}{\phi A}$	$\nabla U = 0$
Pressão (Pa)	$\nabla P = 0$	101325 Pa
Porosidade	$\nabla \phi = 0$	$\nabla \phi = 0$
Permeabilidade (mD)	$\nabla \mathbf{K} = \mathbf{0}$	$\nabla \mathbf{K} = \mathbf{0}$
Concentração de ácido (kg/m <sup>3</sup> )	319.2	$\nabla C_f = 0$

Tabela 6.4: Condições de contorno para as faces de entrada e saída do domínio. Retirado de [Schwalbert and Ding Zhu, 2017].

Campo Volumétrico	Paredes	Campo Interno
Velocidade axial (real) (m/s)	$\nabla U = 0$	0
Pressão (Pa)	$\nabla P = 0$	101325 Pa
Porosidade	$\nabla \phi = 0$	$\phi = 0.2 + 0.15(2 \times rand() + 1)$
Permeabilidade (mD)	$\nabla \mathbf{K} = \mathbf{0}$	$\mathbf{K} = exp(ln(k_{max} + \sigma_k r_n())) \mathbf{I}$
Concentração de ácido (kg/m <sup>3</sup> )	$\nabla C_f = 0$	$\nabla C_f = 0$

Tabela 6.5: Condições de contorno para as faces laterais e campo interno do domínio computacional. Retirado de [Schwalbert and Ding Zhu, 2017].

A função  $rand()$  representa uma distribuição aleatória uniforme entre os números 0 e 1, a função  $r_n()$  uma distribuição normal entre 0 e 1 e  $\sigma_k$  uma constante. A Tabela 6.6 expõe a configuração física usada por [Schwalbert and Ding Zhu, 2017].

A configuração numérica encontra-se na Seção 6.4.

Propriedade	Valor Numérico
rp <sub>0</sub>	1e-05
av <sub>0</sub>	500
$\alpha$	1.37
k <sub>s</sub>	0.015
$\beta$	6
Sh <sub>∞</sub>	3.66
D <sub>m</sub>	2e-09
b	0.7
$\alpha_{0s}$	0.3

Tabela 6.6: Dados tirados de [Schwalbert and Ding Zhu, 2017].

## 6.3 Validação com experimentos do CENPES

### 6.3.1 Validação para o *solver RHDF*

Foram usados dois experimentos internos da PDGP/ACD para a validação do código *RHDF*. Eles são configurados como a injeção de ácido clorídrico em um dos lados de um plug de rocha (Figura 6.2) analisando qualitativamente a dissolução desta rocha e quantitativamente através de gráficos de queda de pressão.

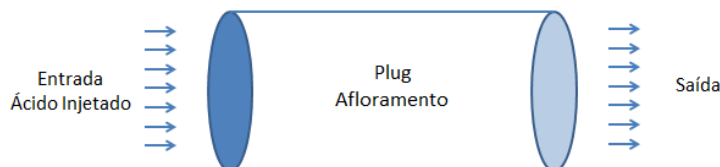


Figura 6.2: Desenho representativo do *plug* de rocha visto de cima.

Para simular a acidificação deste plug, além dos dados experimentais retirados foram utilizados diversos parâmetros de [Balakotaiah and Maheshwari, 2012], contidos na Tabela 6.3, para completar os inputs necessários do código. Os dados experimentais são mostrados nas Tabelas 6.7 e 6.8.

	Boletim	ID-Plug	Conc.	T[°C]	Vazão[ $cm^3/min$ ]
Exp I	071-2014	CP-193	0.5M	25	1
Exp II	107-2015	IL-2B0(LC)	15% v/v	25	1

Tabela 6.7: Dados experimentais obtidos de CENPES/PDGP/ACD.

	BP[psi]	L[cm]	Por.	Perm.[mD]	Vp[ $cm^3$ ]	PVBT
Exp I	1100	7.10	0.128	0.95	10.20	1.36
Exp II	3000	15.04	0.138	264.21	21.41	0.15

Tabela 6.8: Dados experimentais obtidos de CENPES/PDGP/ACD.

Devido à grande quantidade de parâmetros necessários, foi feita uma calibração dos parâmetros da Tabela 6.3 usando os experimentos do CENPES. Primeiramente, simulamos um caso utilizando o setup do experimento I mais todos os inputs do artigo e utilizando a malha 2D representada na Figura 6.3 à esquerda. A Figura 6.3 mostra a malha 2D simples de 16000 elementos que foi usada.

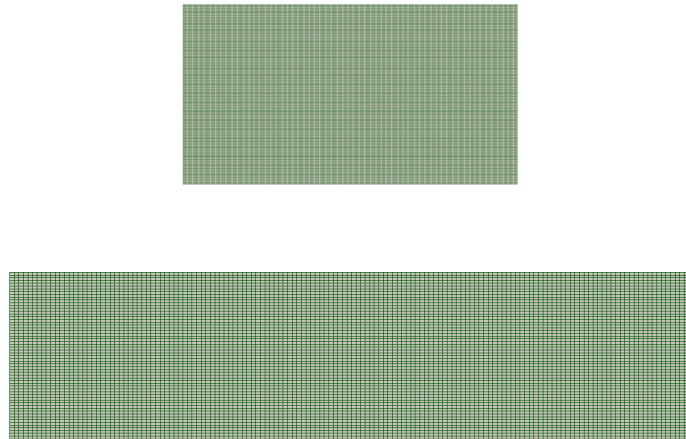


Figura 6.3: Malhas 2-D 16k: À esquerda o *plug* do Exp I (7,14 *cm* x 1,5 *in*). À direita o *plug* do Exp II (15,04 *cm* x 1,5 *in*).

Esta simulação demorou aproximadamente 27 minutos rodando em serial em um notebook com processador Intel® Core™ i7-7500U CPU @ 2.70GHz e memória RAM 16GB DDR4. O setup numérico de todas as simulações feitas

neste trabalho relativo à discretização das equações diferenciais e solução dos sistemas lineares consequentes encontram-se na Seção 6.4.

Após a convergência dessa simulação, comparamos a curva de queda de pressão obtida com a curva de queda pressão do experimento I. O resultado foi discrepante, de modo que começamos um processo de variação dos parâmetros do artigo até atingir uma curva coerente com a experimental. Durante esse processo, foram feitas 15 simulações e os inputs que melhor performaram estão grifados em vermelho no esquema na Figura 6.4.

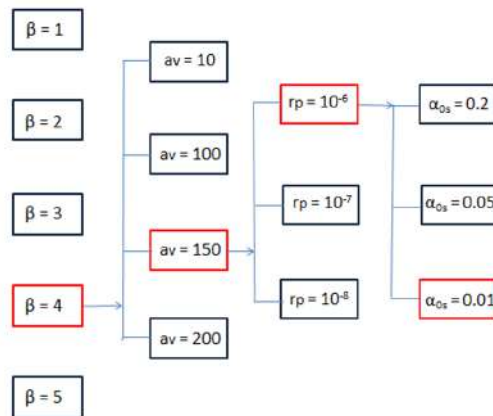


Figura 6.4: Rota de calibração: Em vermelho são os valores escolhidos devido a maior semelhança experimento-simulação.

Todos os parâmetros assinalados em vermelho na Figura 6.4 juntamente com os dados do experimento I (Tabelas 6.7 e 6.8) produziram uma simulação que gerou curva de pressão e PVBT coerentes com este experimento. Além disso, esses mesmos inputs em vermelho da Figura 6.4 foram usados em outra simulação com os dados do experimento II (Tabelas 6.7 e 6.8), também gerando curva de pressão e PVBT coerentes experimentalmente. Ambos resultados e comparações podem ser vistas no Capítulo 7 de Resultados.

A configuração numérica de todas as simulações encontra-se na Seção 6.4.

## 6.4 Setup Numérico

Os esquemas numéricos para discretização de cada termo/operador de cada equação encontram-se na Tabela 6.9. LinearUpwind refere-se ao esquema que

Operador	Esquema de Discretização
Derivada temporal	bounded backward
Gradiente	cellLimited Gauss linear 1
Divergente de $(\rho\phi U)_f U$	bounded Gauss linearUpwindV grad(x)
Divergente de $(\rho U)_f C$	bounded Gauss linearUpwindV grad(x)
Laplaciano	Gauss linear uncorrected
Interpolação	Gauss linear

Tabela 6.9: Esquemas de discretização.

interpola duas células à montante da face onde deseja-se o cálculo do fluxo. Backward é o esquema transiente completamente implícito de segunda ordem, e o prefixo *bounded* refere-se ao esquema interno do OpenFOAM para garantir o balanço de massa durante a discretização.  $C$  refere-se à concentração de ácido do centro da célula.

Os esquemas de solução, os parâmetros dos solvers lineares e de acoplamento são expostos na Tabela 6.10. O número máximo de iterações por passo de tempo foi setado como 10. Esse valor foi suficiente para convergência do sistema com resíduos abaixo de  $10^{-5}$  para todo passo de tempo e campo calculado.

O passo de tempo do problema é setado como ajustável em tempo de simulação, forçando o número de Courant de malha ser menor do que 1. Para casos onde houveram dissoluções faciais, foi necessário abaixar o número de

Solver Linear (p)	PCG
Solver Linear (U)	PBiCG
Tolerância dos solvers	1e-10
Tolerância Relativa	0
Preditor de Momento	ligado
Controle de Resíduo	1e-5
Fator de relaxação (p)	0.3
Fator de relaxação (U)	0.3

Tabela 6.10: Parâmetros de sistema linear para este problema.

Courant máximo para 0,05, de modo a se obter a convergência necessária. Uma causa dessa divergência provavelmente é a cinética dominante neste tipo de perfil de dissolução.

$$Co = \frac{\mathbf{U}\Delta t}{\Delta x} \Rightarrow \Delta t \leq \frac{Co\Delta x}{\mathbf{U}}$$

Esse equação é calculada em todas as células. O menor  $\Delta t$  entre os calculados é usado como passo de tempo.

# Capítulo 7

## Validações e Resultados

### 7.1 Resultados da comparação entre Balakotaiah et al e o solver RHDF

Foram simulados vários casos com o mesmo setup exposto na Seção 6.1, variando-se somente a vazão de entrada. Esta vazão é indiretamente definida pelo número de Damkoehler (Equação 1.2). [Balakotaiah and Maheshwari, 2012] gerou uma curva de  $PV_{BT}$  pelo inverso de  $Da$ .

Antes da validação de fato, precisamos fixar uma malha computacional convergida para este problema, usando um valor de  $1/Da$  específico, igual a 100. Na Figura 7.1 expõe-se essa convergência. vale notar que todas as malhas desta seção possuem razão de aspecto dos elementos igual a 1, ou seja, todos os elementos da malha são hexaedros cúbicos. Portanto, a malha de 76k elementos já consegue produzir resultados de qualidade. Analisaremos, agora, a convergência variando-se o resíduo numérico da simulação. A

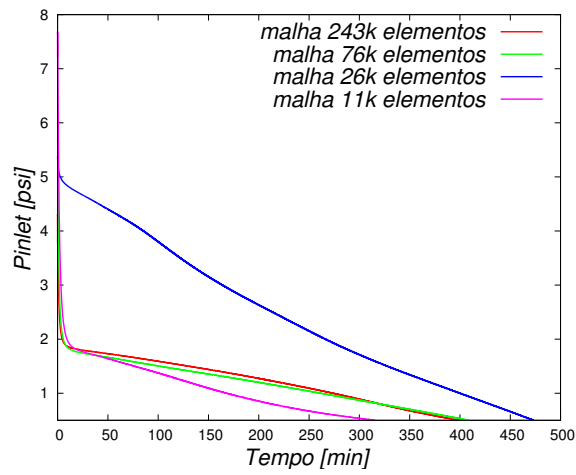


Figura 7.1: Convergência de malha para a configuração do caso contido em [Balakotaiah and Maheshwari, 2012].

Figura 7.2 mostra esta comparação.

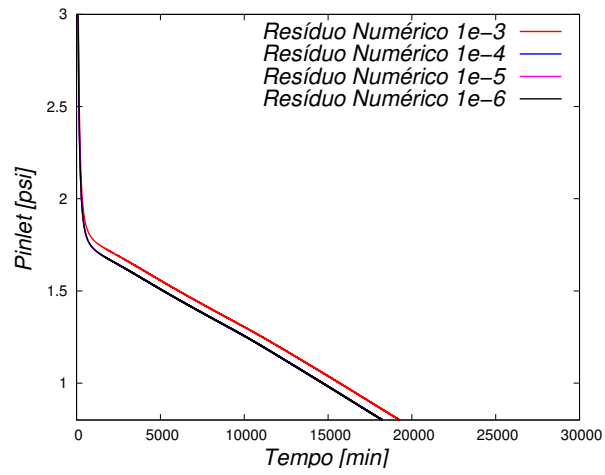


Figura 7.2: Convergência de malha para a configuração do caso contido em [Balakotaiah and Maheshwari, 2012].



Conclui-se que o resíduo numérico já é suficiente para a qualidade das simulações.

A Figura 7.3 mostra a comparação das curvas obtida pelo artigo e por este trabalho, utilizando o código RHDF.

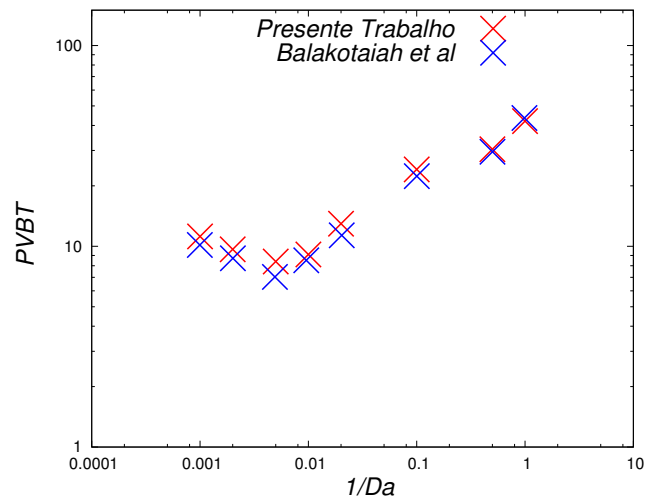


Figura 7.3: Comparação das curvas  $PV_{BT}$  de [Balakotaiah and Maheshwari, 2012] e deste trabalho.

Devido à grande semelhança entre as curvas, dá-se como concluída a validação desse código. A Figura 7.4 expõe os diversos perfis de dissolução obtidos ao simular esta curva.

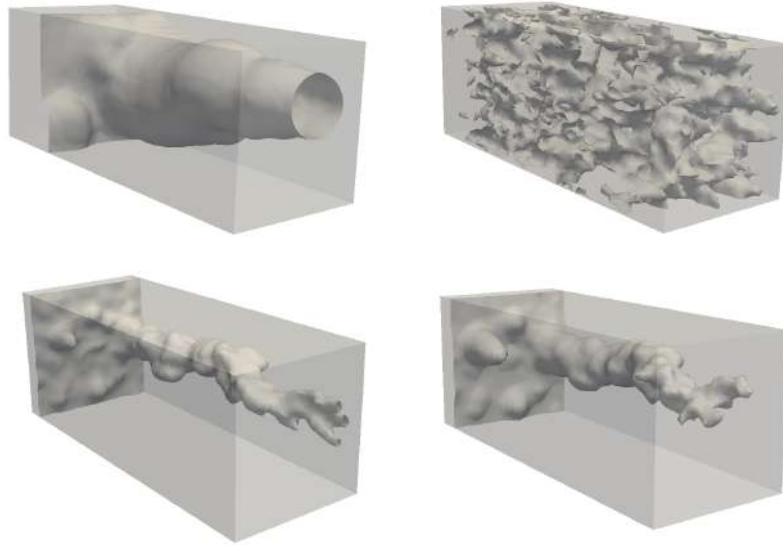


Figura 7.4: Diversos perfis de dissolução obtidos. Acima à direita:  $Da^{-1} = 10000$ . Acima à esquerda:  $Da^{-1} = 1$ . Abaixo à direita:  $Da^{-1} = 200$ . Abaixo à esquerda:  $Da^{-1} = 500$ .

## 7.2 Comparação entre Palharini, Furui et al e o solver RRPPF

Foram simulados vários casos com a mesma configuração contida na Seção 6.2, variando-se somente a vazão de entrada. Esta vazão será descrita aqui através da velocidade intersticial média de entrada.

Faz-se primeiro aqui um teste de convergência de resíduo numérico, por meio das tolerâncias relativas do campos volumétricos calculados. Estabelecer uma tolerância muito baixo significa aumentar a acurácia dos cálculos. Em contrapartida, a eficiência computacional pode ser comprometida. O ideal então é definir uma tolerância máxima, a partir da qual os resultados da simulação não variem, otimizando dessa maneira a acurácia dos resultados e o tempo de simulação. A Figura 7.5 mostra o comportamento da pressão

(imagem mais a esquerda) e do  $PV_{BT}$  (mais a direita) para vários valores de tolerância de resíduo da pressão. Observa-se que para tolerâncias com valores

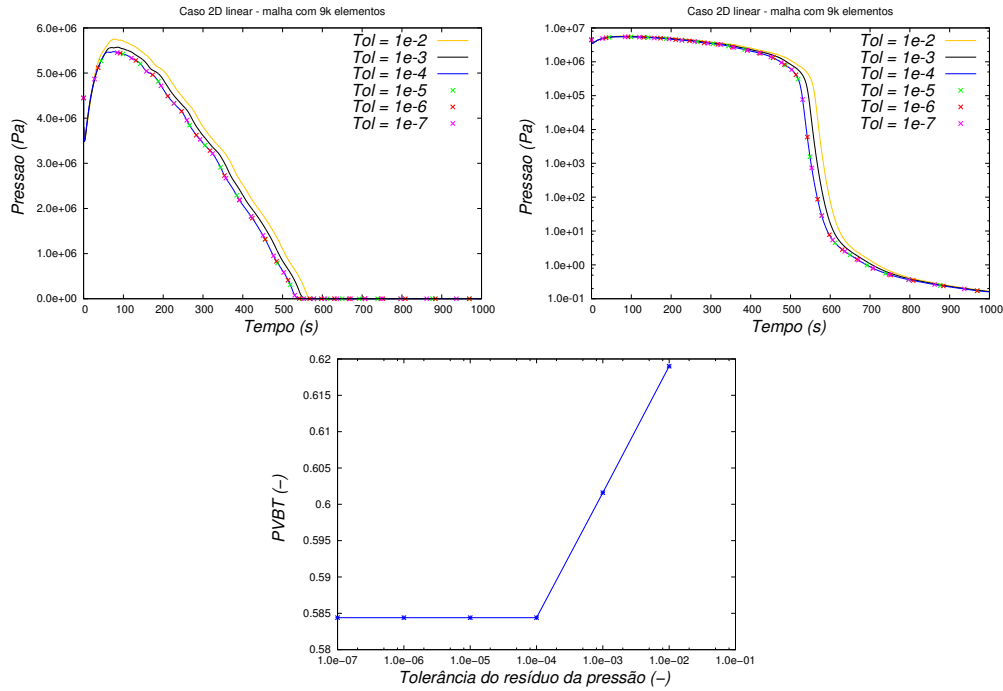


Figura 7.5: Convergência de tolerância numérica para a configuração do caso contido em [Schwalbert and Ding Zhu, 2017].

menores que  $10^{-4}$  não observou-se variação nas curvas de pressão e de  $PV_{BT}$ . Isso significa que, ao usarmos uma tolerância desta magnitude neste caso, podemos garantir que este parâmetro não está influenciando nos resultados. Em relação ao tempo computacional, a Tabela 7.1 mostra o tempo de cada uma das seis simulações.

Tolerância	Tempo (min)
1e-2	1,23
1e-3	3,90
1e-4	7,28
1e-5	13,02
1e-6	14,72
1e-7	17,35

Tabela 7.1: Tempo computacional de cada simulação.

Como esperado, o tempo computacional aumenta à medida que reduz-se a tolerância. A partir dos resultados apresentados então, conclui-se que para este caso uma tolerância de  $10^{-4}$  apresentou a melhor resposta no que diz respeito à combinação de eficiência computacional e acurácia dos resultados. Com isso, utilizou-se esta tolerância para as simulações de teste de malha.

Parte-se, agora, para a influência do refino da malha computacional nos resultados das simulações. Para isto, serão avaliados os resultados gerados com 5 malhas diferentes. Ressalta-se que em todos os casos, a razão de aspecto dos elementos foi mantida constante e igual a 1, ou seja, todos os elementos da malha são hexaedros perfeitos. Avaliando então inicialmente as curvas de pressão de cada malha e os valores de  $PV_{BT}$ , foram construídos os gráficos mostrados na Figura 7.6. Nota-se que a malha que apresentou melhores resultados no quesito de combinação entre precisão e tempo computacional foi a malha de 9600 elementos. Esta malha apresentou resultados bem próximos das malhas de 38400 e 153600 elementos, porém com um tempo

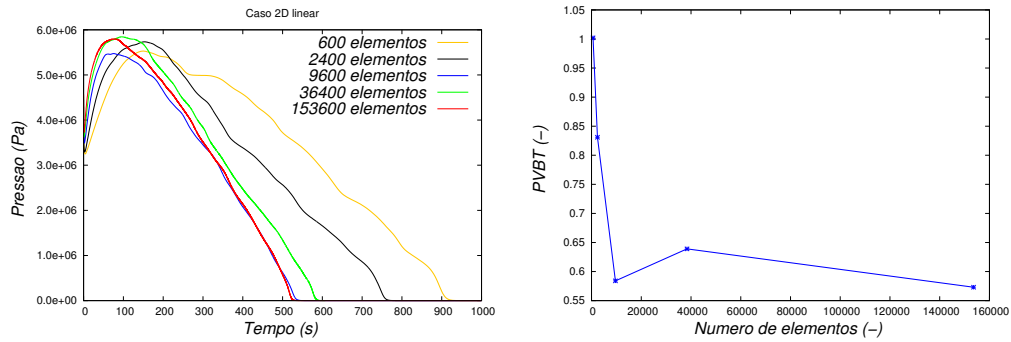


Figura 7.6: Convergência de malha para a configuração do caso contido em [Schwalbert and Ding Zhu, 2017].

de simulação bem menor.

Foi realizada, então, diversas simulações usando a malha convergida, variando-se a velocidade intersticial, gerando diversos pontos de  $PV_{BT}$ . Essa curva foi comparada com a curva simulada por [Schwalbert and Ding Zhu, 2017] e com pontos experimentais de [Furui and Zhu, 2012]. A Figura 7.7 mostra essa comparação. Concluímos que o código RRPPF consegue repro-

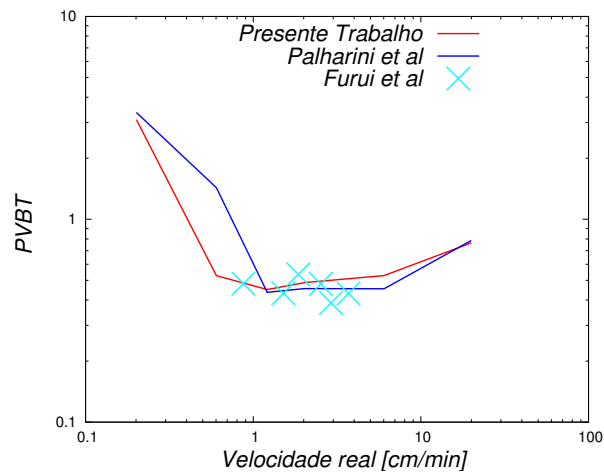


Figura 7.7: Comparação das curvas  $PV_{BT}$  de [Schwalbert and Ding Zhu, 2017, Furui and Zhu, 2012] e deste trabalho.

duzir com boa precisão os dados experimentais de [Furui and Zhu, 2012] e as

simulações feitas por [Schwalbert and Ding Zhu, 2017].

## 7.3 Comparação entre Dados Experimentais e o solver RHDF

Esta seção consiste em:

1. Resultados da simulação comparada ao experimento I (HCl 0,5 *M*) em malha 2-D de 16000 elementos, usando setup calibrado.
2. Resultados da simulação comparada ao experimento II (HCl 15%) em malha 2-D de 16000 elementos, usando setup calibrado.
3. Comparação entre malhas 2-D, usando a configuração física do exp. I.
4. Comparação entre malhas 2-D e 3-D, usando a configuração física do exp. I.
5. Aprimoração qualitativa dos resultados para malha 2-D.

### 7.3.1 HCl 0,5M à 25°C

A partir dos dados de permeabilidade e porosidade médias, gerou-se um campo inicial aleatório de ambas variáveis, para se iniciar a simulação. A Figura 7.8 mostra esses campos randômicos. Esse plug possui diâmetro de 1,5 *in* e comprimento de 7,10 *cm*.

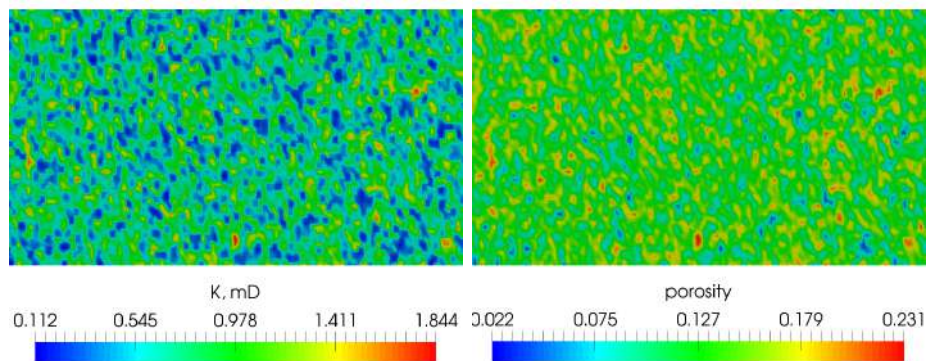


Figura 7.8: Campos iniciais de porosidade e permeabilidade.

### Simulações e Gráficos

Abaixo temos o resultado comparado com o experimento I, usando as entradas de dados calibrados. Para vazão  $1 \text{ cc/min}$  as duas curvas de pressão de entrada (experimental e CFD) foram geradas, juntamente com o perfil de concentração de ácido no momento do breakthrough (Figura 7.9).

Para as outras vazões, foi gerado somente a curva de pressão da simulação CFD e perfil de concentração. No final, foi produzido uma curva  $PV_{BT}$  por vazão, com forma côncava prevista na literatura. Todas as simulações desta seção foram geradas a partir do código RHDF, por simplicidade e tempo computacional.

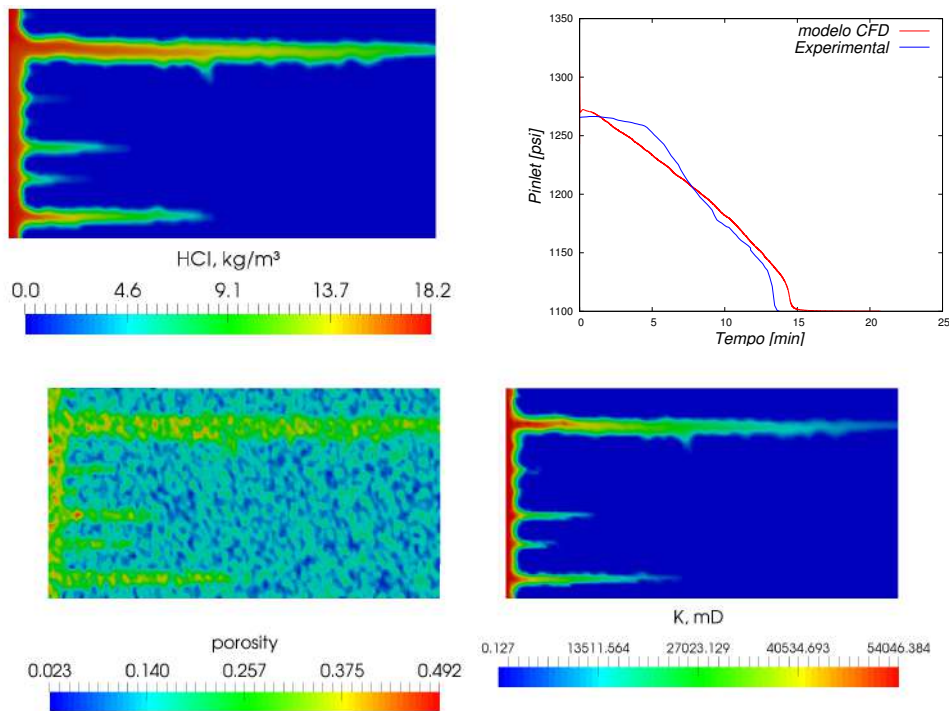


Figura 7.9: Resultados para a vazão de  $1 \text{ cc}/\text{min}$  e concentração ácida de  $0,5 \text{ M}$ .

Nota-se que o simulado se aproxima razoavelmente da curva de pressão inicial experimental (Figura 7.9), errando um pouco na região inicial. Nessa região, caracteriza-se um platô experimentalmente, que está associado à resistência inicial do plug virgem à injeção de ácido.

Abaixo encontra-se as seguintes vazões simuladas respectivamente:  $0,01 \text{ cc}/\text{min}$ ,  $0,5 \text{ cc}/\text{min}$ ,  $10 \text{ cc}/\text{min}$  e  $100 \text{ cc}/\text{min}$ .

Todas as simulações convergiram com resíduo de  $10^{-6}$  por passo de tempo, demonstrando coerência numérica. Esse resíduo se baseia na diferença em módulo entre o valor de concentração de ácido no passo de tempo atual e no passo de tempo anterior em todas as células do domínio, escolhendo o maior



valor.

Foram encontrados todos os perfis de dissolução descritos no capítulo Introdução (Figura 1.1), o que é um indício de acurácia física do modelo proposto.

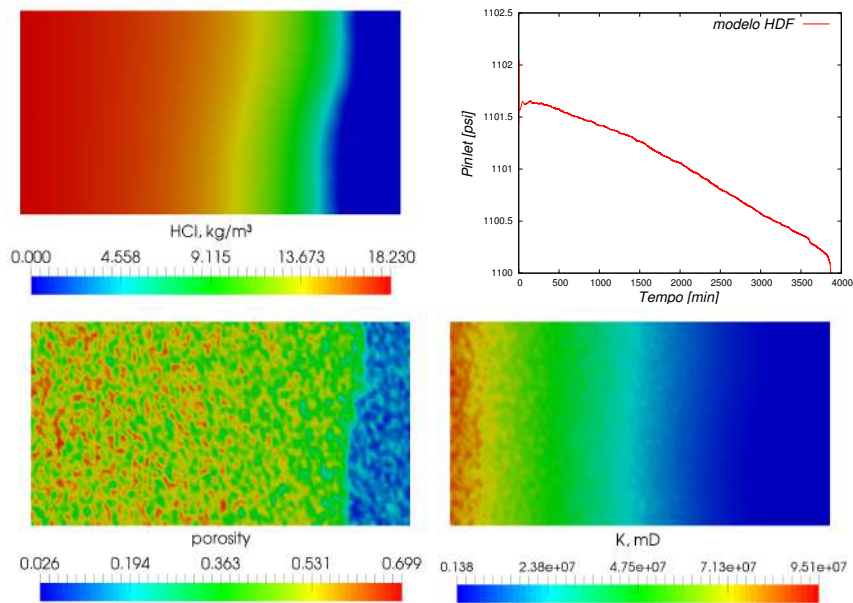


Figura 7.10: Resultados para a vazão de  $0,01 \text{ cc/min}$  e concentração ácida de  $0,5 \text{ M}$ . Perfil de HCl retirado um pouco antes da ruptura.

Na Figura 7.10 temos o perfil de dissolução facial presente. Nota-se que a frente avança consumindo grande quantidade de rocha, o que se percebe pelos altos valores de permeabilidade nas regiões que já foram consumidas pelo ácido.

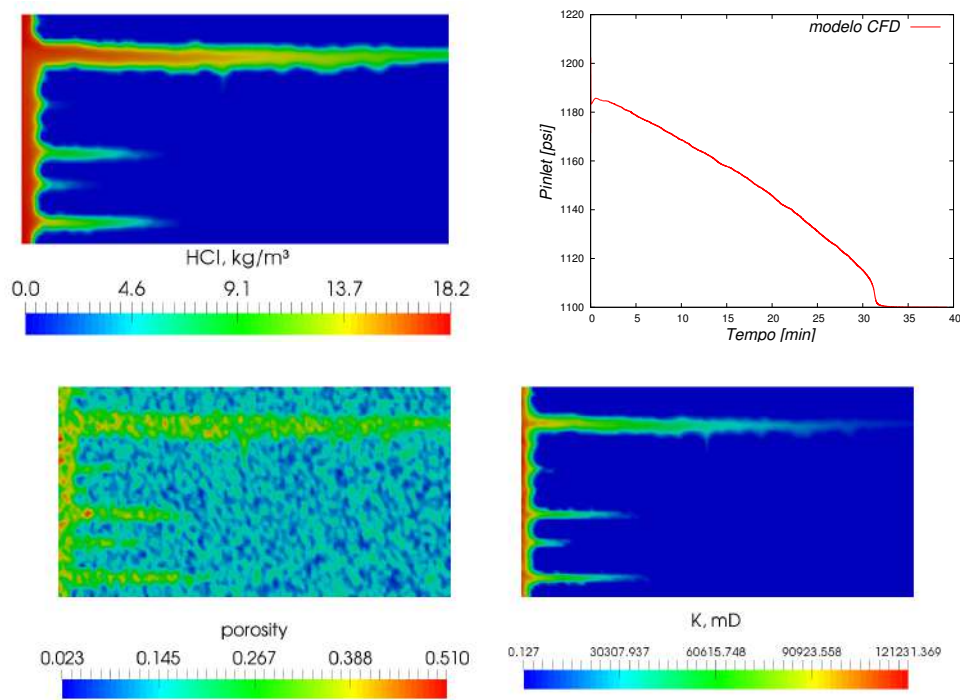


Figura 7.11: Resultados para a vazão de  $0,5 \text{ cc/min}$  e concentração ácida de  $0,5 \text{ M}$ .

Para vazões de  $0,5 \text{ cc/min}$  (Figura 7.11), já possuímos um perfil de wormhole, porém com diâmetro relativamente largo. Na Figura 7.12 o wormhole volta a engrossar, aumentando o  $PV_{BT}$ .

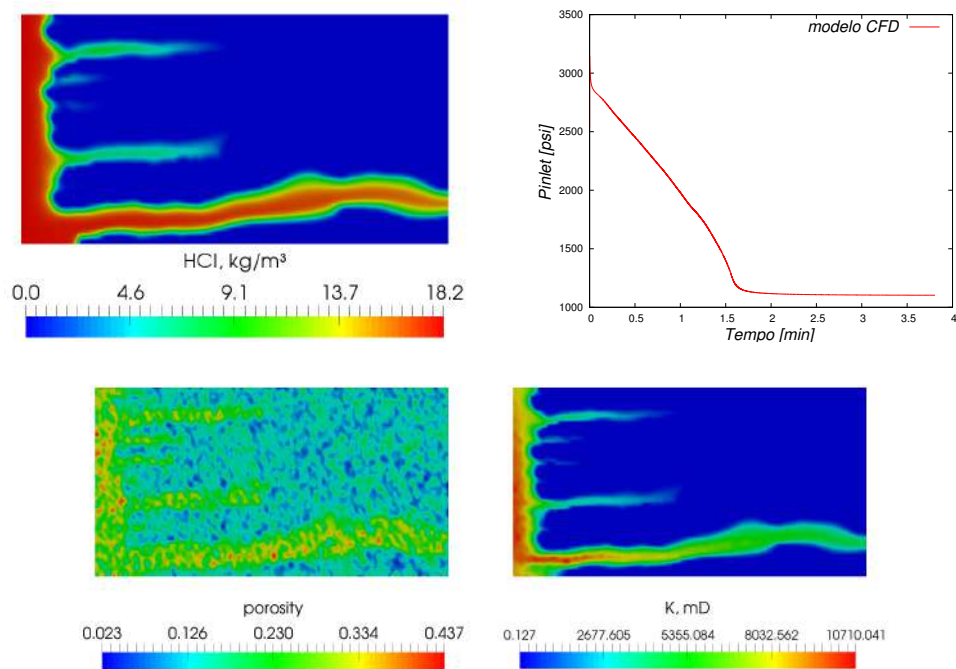


Figura 7.12: Resultados para a vazão de  $10 \text{ cc/min}$  e concentração ácida de  $0,5 \text{ M}$ .

Para vazões de  $100 \text{ cc/min}$  ou maior, atingimos o último perfil de dissolução: uniforme, como mostra a Figura 7.13. Nota-se um aumento na porosidade e permeabilidade de maneira uniforme (Porosidade média inicial =  $0,128$ ) em todo o domínio, quando comparado com os campos iniciais (Figura 7.8).

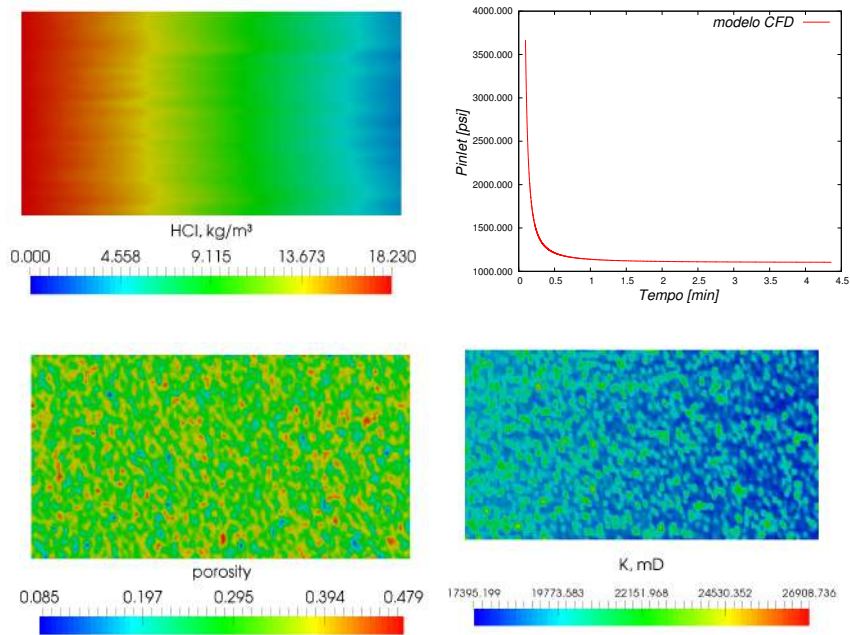


Figura 7.13: Resultados para a vazão de  $100 \text{ cc}/\text{min}$  e concentração ácida de  $0,5 \text{ M}$ .

### Gráfico $PV_{BT}$

O parâmetro  $PV_{BT}$  foi calculado da seguinte maneira:

$$PV_{BT} = \frac{Qt}{V_p}$$

onde  $Q$  é a vazão de ácido injetado,  $t$  é o tempo necessário para a chegada do ácido no outro lado do *plug* em injeção constante de ácido e  $V_p$  é o volume poroso inicial. O  $PV_{BT}$  foi mensurado através da diferença de pressão entre a entrada e saída: Se 100 vezes esta diferença for menor do que a diferença de pressão inicial, encerra-se a simulação e o tempo é anotado para o cálculo de  $PV_{BT}$  acima. A Figura 7.14 mostra o gráfico  $PV_{BT}$  vs.  $Q$  para todas as

vazões simuladas.

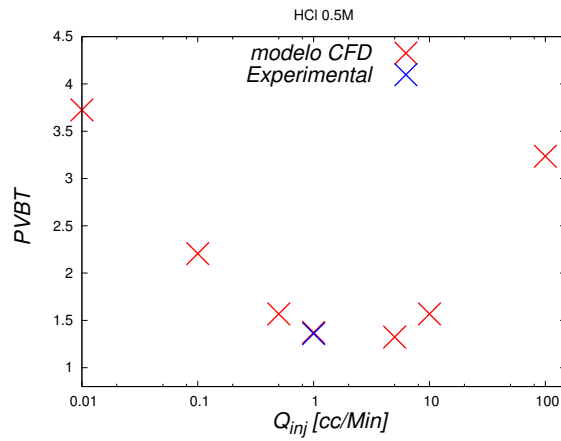


Figura 7.14: Gráfico  $PV_{BT}$  por vazão.

### 7.3.2 HCl 15% à 25°C

A partir dos dados de permeabilidade e porosidade médias, gerou-se um campo inicial aleatório de ambas variáveis, para se iniciar a simulação. A Figura 7.15 mostra esses campos randômicos.

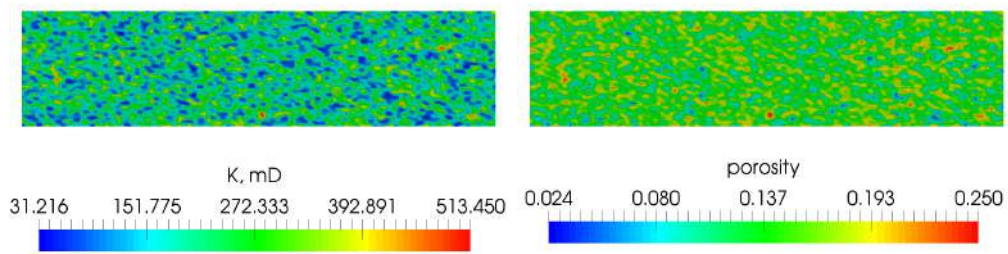


Figura 7.15: Campos iniciais de porosidade e permeabilidade.

Esse plug possui diâmetro de 1,5 *in* e comprimento de 15,04 *cm*.

## Simulações e Gráficos

Agora tem-se o resultado comparado com o experimento II, usando os inputs calibrados. Analogamente às simulações para HCl 0.5M, comparamos a curva simulada à 1cc/Min com a experimental. Para outras vazões foram gerados curva de pressão inicial somente para a simulação CFD. Em todos os casos foram gerados perfis de concentração de ácido. Um gráfico de  $PV_{BT}$  por vazão foi gerado no final, e também possui forma côncava.

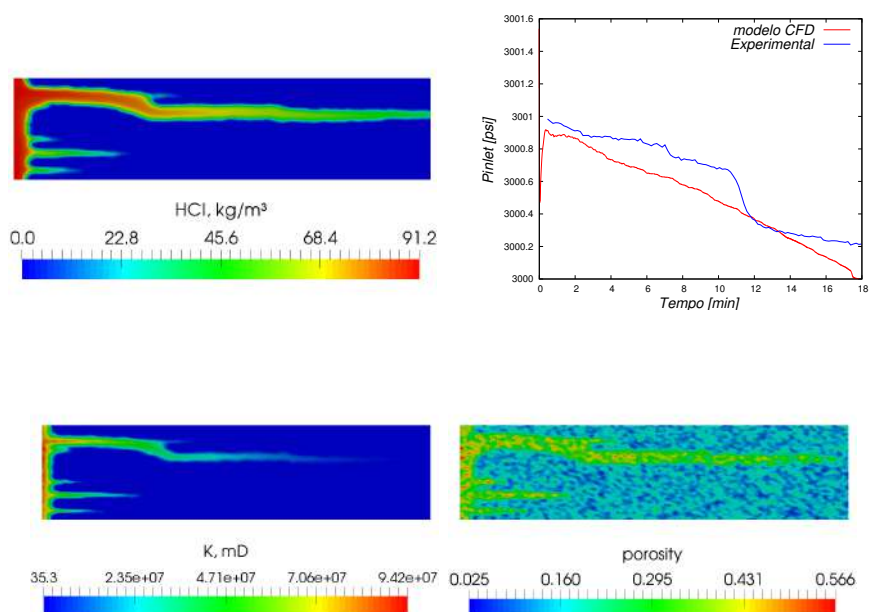


Figura 7.16: Resultados para a vazão de 1 *cc/min* e concentração ácida de 15% *v/v*.

Novamente, a curva de pressão proveniente do modelo teórico aproxima-se com razoável precisão da curva experimental. A Figura 7.16 mostra a com-

paração de curvas e três perfis: concentração, porosidade e permeabilidade.

Abaixo encontra-se as seguintes vazões simuladas respectivamente: 0,01 *cc/min*, 0,5 *cc/min*, 5 *cc/min* e 100 *cc/min*.

Todas as simulações convergiram com resíduo de  $10^{-6}$  por passo de tempo, demonstrando coerência numérica. Foram encontrados todos os perfis de dissolução, o que é um indício de acurácia física.

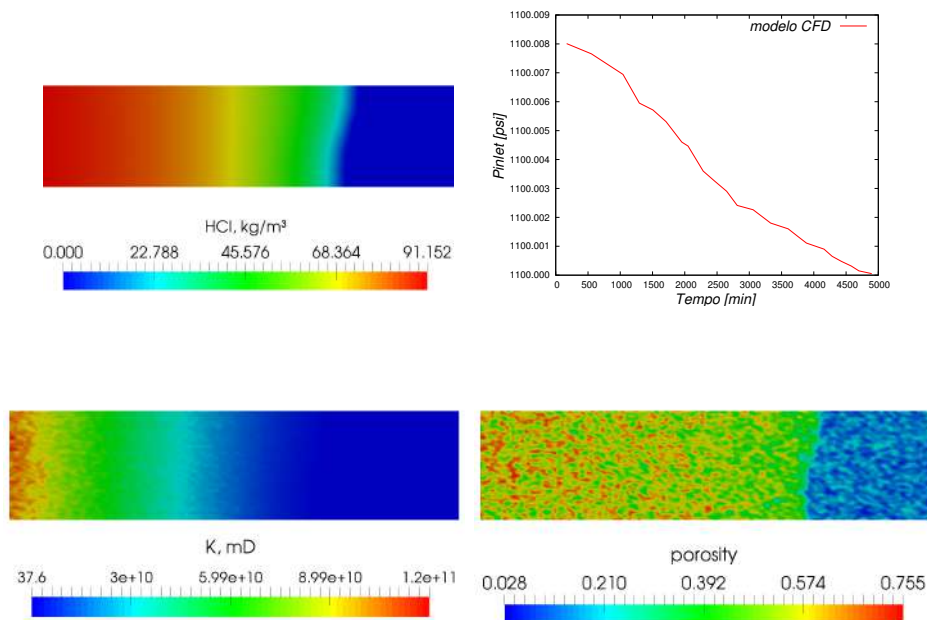


Figura 7.17: Resultados para a vazão de 0,01 *cc/min* e concentração ácida de 15% *v/v*. Perfil de HCl retirado um pouco antes da ruptura.

Na Figura 7.17 temos o perfil de dissolução facial presente. Nota-se que a frente avança consumindo grande quantidade de rocha, o que se percebe pelos altos valores de permeabilidade nas regiões que já foram consumidas pelo ácido.

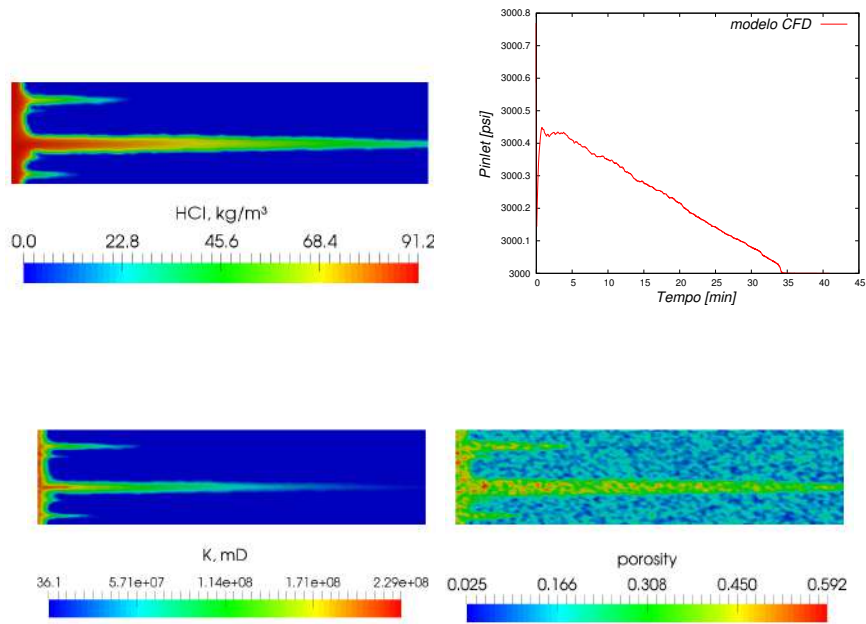


Figura 7.18: Resultados para a vazão de  $0,5 \text{ cc}/\text{min}$  e concentração ácida de  $15\% \text{ v/v}$ .

Na Figura 7.18 temos o perfil de wormhole quase cônico. Caracteriza-se por possuir um grande diâmetro de canal. Possui um tempo de ruptura, breakthrough, menor do que a dissolução facial, gerando valores de  $PV_{BT}$  menores.



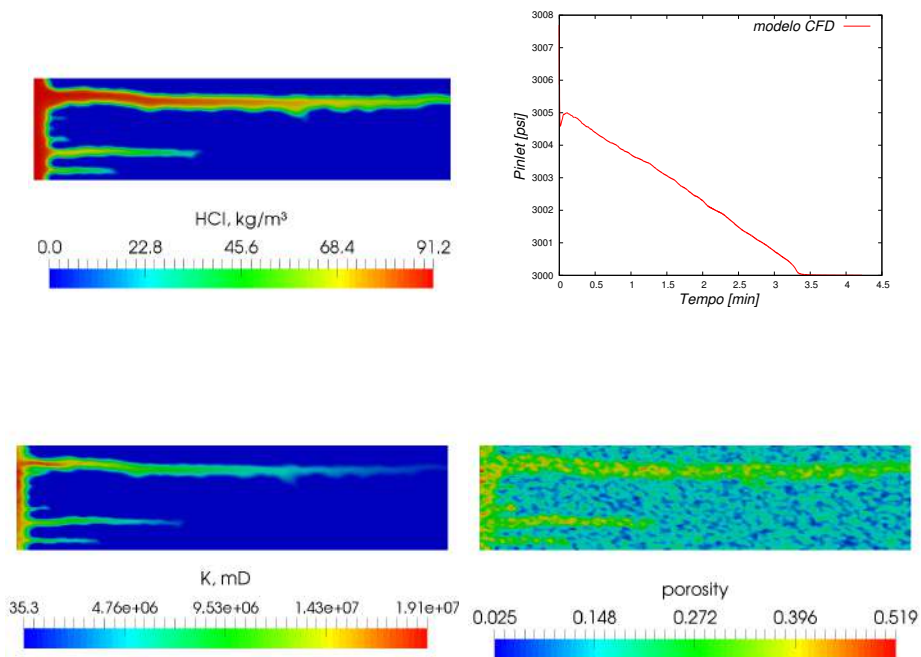


Figura 7.19: Resultados para a vazão de  $5 \text{ cc}/\text{min}$  e concentração ácida de  $15\% \text{ v/v}$ .

Na Figuras 7.19 já possuímos um perfil de wormhole. Para vazões de  $100 \text{ cc}/\text{min}$  ou maior, atingimos o último perfil de dissolução: uniforme, como mostra a Figura 7.20. Nota-se um aumento na porosidade e permeabilidade de maneira uniforme (Porosidade média inicial =  $0,138$ ) em todo o domínio, quando comparado com os campos iniciais (Figura 7.15)

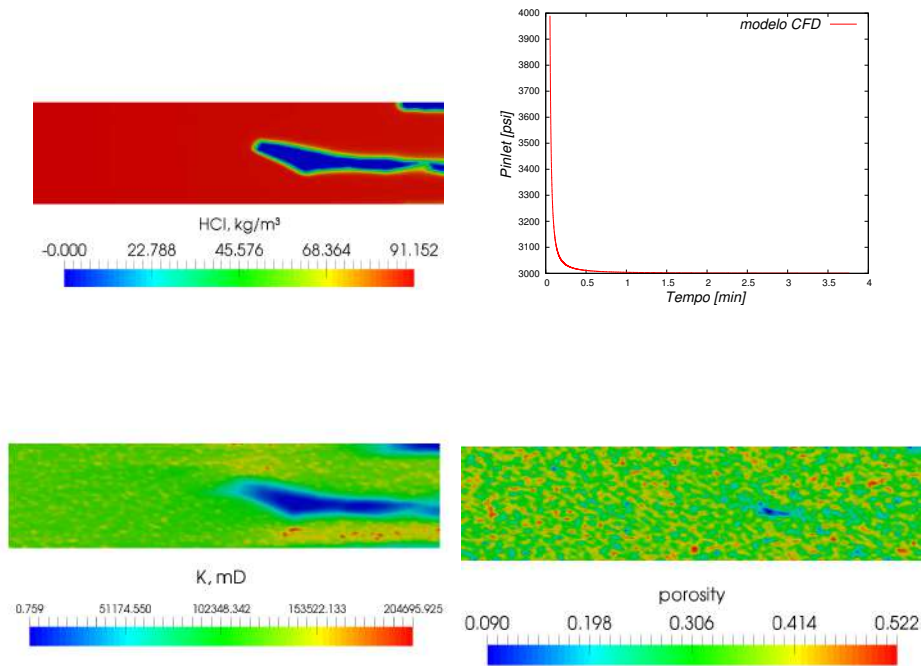


Figura 7.20: Resultados para a vazão de  $100 \text{ cc/min}$  e concentração ácida de  $15\% \text{ v/v}$ .

### Gráfico $PV_{BT}$

De maneira análoga ao gráfico construído na seção de HCl à  $0,5 \text{ M}$ , aqui também foi feita a curva de  $PV_{BT}$  por vazão, pelos mesmos critérios de chegada de ácido na face de saída. A Figura 7.21 demonstra esse gráfico.

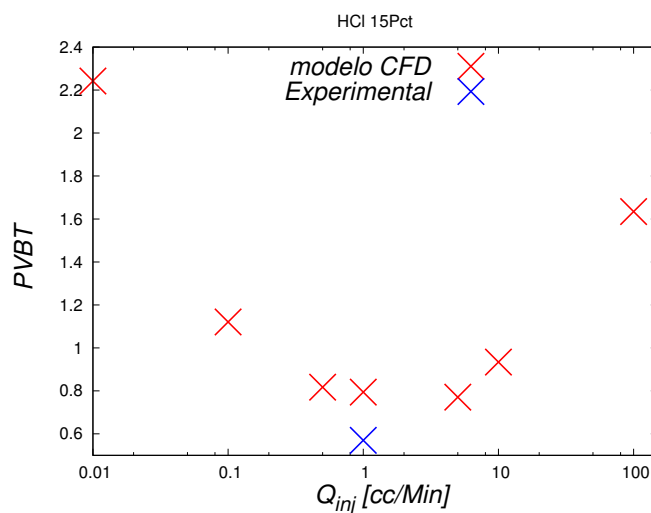


Figura 7.21: Gráfico  $PV_{BT}$  por vazão para HCl 15%  $v/v$ .

### 7.3.3 Comparação entre malhas 2-D

Com o intuito de diminuir o tempo de processamento da simulação e noção de convergência de malha, variou-se a quantidade de elementos da malha 2-D usada. Segue abaixo (Figura 7.22) um gráfico comparativo de várias malhas uniformes simulando o experimento I, partindo da malha de 16000 células utilizada na seção anterior.

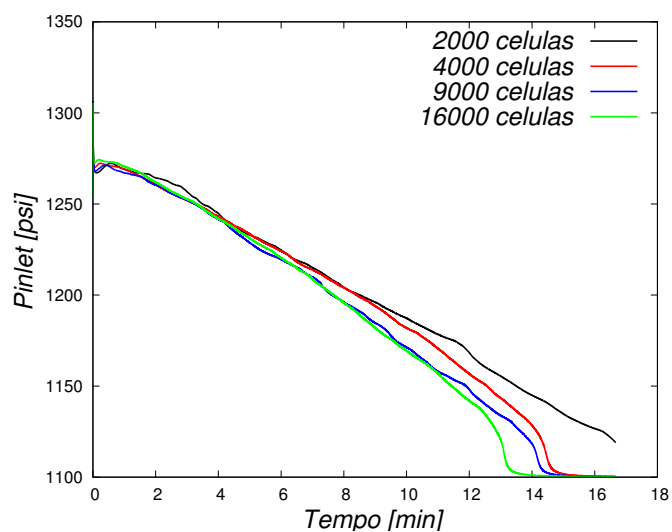


Figura 7.22: Comparação entre malhas 2D para o mesmo setup.

A Tabela 7.2 compara os tempo de processamento e  $PV_{BT}$  para cada malha.

Número de Células	Tempo de Processamento	$PV_{BT}$
2000	23s	1.667
4000	3min	1.411
9000	10min	1.372
16000	27min	1.275

Tabela 7.2: Número de elementos vs. tempo de processamento vs.  $PV_{BT}$ .

Concluimos, a partir do gráfico mostrado na Figura 7.22, que a menor malha que ainda gera resultados coerentes é de 4000 elementos. Na Tabela 7.2 nota-se uma redução significativa de tempo (27 minutos em 16k para 3 minutos a 4k células).

### 7.3.4 Comparação entre malhas 3-D e 2-D

Com o intuito de melhorar a verossimilhança física do problema, foram simuladas três malhas em 3D diferentes: 350k células, 40k células e 20k células. Para a malha com 20mil elementos, a simulação divergiu. Todas as simulações 3d foram feitas rodando em serial em um notebook com processador Intel® Core™ i7-7500U CPU @ 2.70GHz e memória RAM 16GB DDR4, com exceção da malha 350k, que foi simulado nesse mesmo notebook, porém em paralelo com quatro núcleos de processamento. A Figura 7.23 mostra as duas malhas que convergiram.

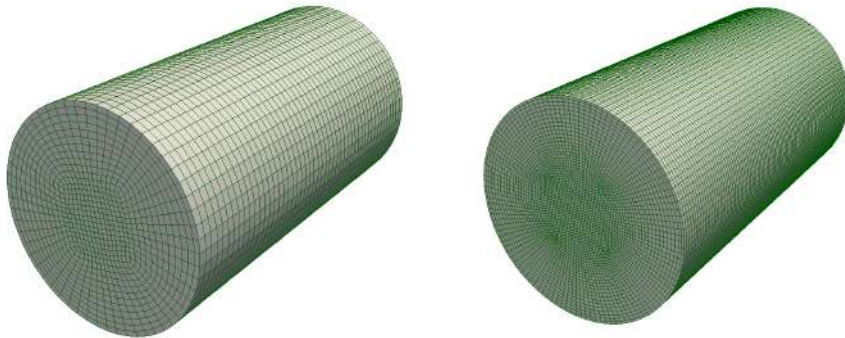


Figura 7.23: Malhas 3D. À esquerda: Malha 40k. À direita: Malha 350k.

O setup físico usado foi idêntico ao utilizado na seção 1. A Tabela 7.3 contém este setup, que consiste dos inputs calibrados mais os dados do Experimento I.

C	Concentração de Ácido, $M$	0,5
Q	Vazão, cc/min	1
L	Comprimento do plug, cm	7,10
D	Diâmetro do plug, in	1,5
T	Temperatura, °C	25
$V_p$	Volume de poro inicial, $cm^3$	10,20
BP	Pressão na saída no plug, psi	1100
$\phi$	Porosidade média	0,128
K	Permeabilidade média, mD	0,95
$av_0$	Densidade de área interfacial, $m^{-1}$	5000
$\alpha$	Força do ácido	1
$k_s$	Constante de velocidade de reação química a 25°C, m/s	$2 \times 10^{-3}$
$\beta$	Expoente na relação permeabilidade-porosidade	1
$Sh_\infty$	Número de Sherwood, tomado no bulk	3,66
$D_m$	Difusividade molecular do ácido a 25°C, $m^2/s$	$3,6 \times 10^{-9}$
b	Parâmetro relacionado à estrutura do meio poroso	0,7
$\alpha_{0s}$	Fator relacionado à tortuosidade do meio poroso	0,5

Tabela 7.3: Dados para a simulação 3-D.

A configuração numérica das simulações em 3-D foi idêntica à configuração usada nas simulações em 2-D, que pode ser visto na Seção 6.4 no Capítulo 6. Esses campos iniciais de permeabilidade e porosidade foram configurados aleatórios em torno dos valores médios da Tabela 7.3. Eles são mostrados na Figura 7.24.

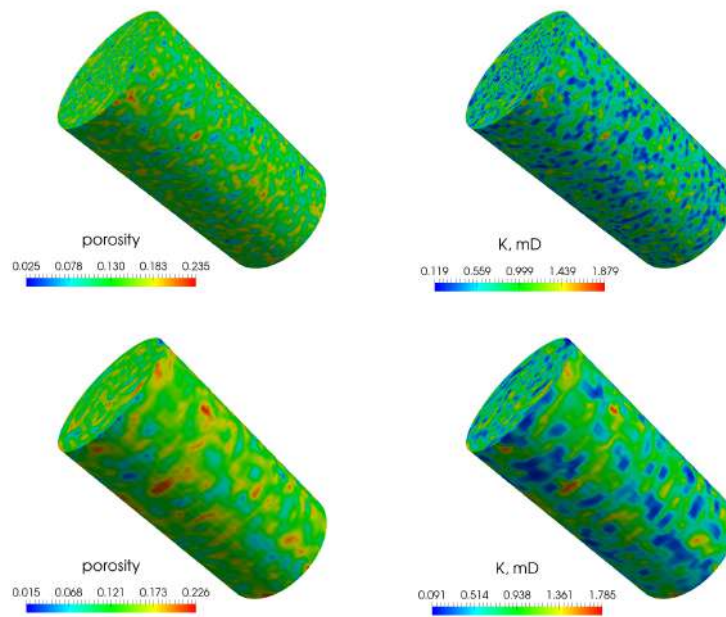


Figura 7.24: Campos iniciais de permeabilidade e porosidade. Acima: malha refinada 350k. Abaixo: malha grossa 40k.

### 7.3.5 Gráficos e Resultados para malha 3D Refinada

Foram capturados em três tempos distintos os campos de Concentração, Porosidade e Permeabilidade para a malha 3-D refinada (350mil elementos). Na Figura 7.25 temos o primeiro tempo capturado, 200 segundos.

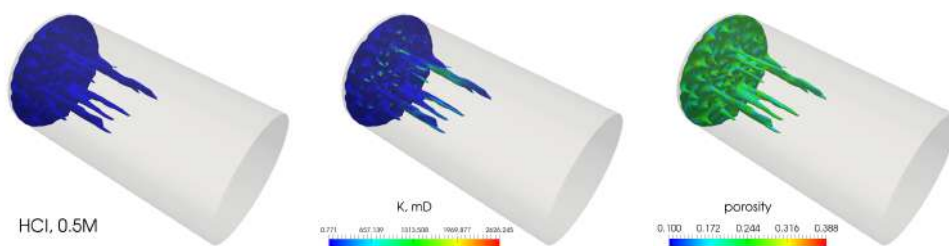


Figura 7.25: Perfis de concentração, porosidade e permeabilidade para tempo = 200s.

Na Figura 7.26 temos o próximo tempo. Nota-se um avanço nos *wormholes* preferenciais.

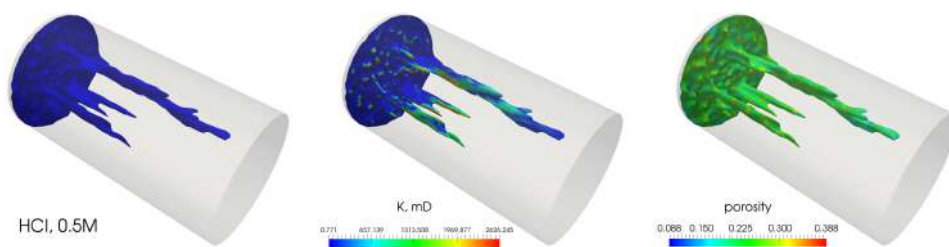


Figura 7.26: Perfis de concentração, porosidade e permeabilidade para tempo = 300s.

Na Figura 7.27 já é visível o breakthrough no plug.



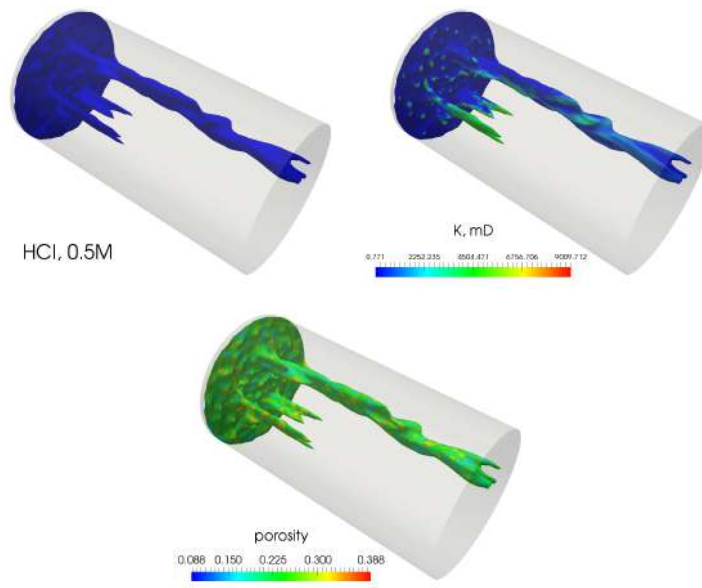


Figura 7.27: Perfis de concentração, porosidade e permeabilidade para tempo = 400s.

### 7.3.6 Gráficos e Resultados para malha 3D grossa

Foram capturados em três tempos distintos os campos de concentração, porosidade e permeabilidade para a malha 3D grossa (40mil elementos). Na Figura 7.28 temos o primeiro tempo capturado, 200 segundos.

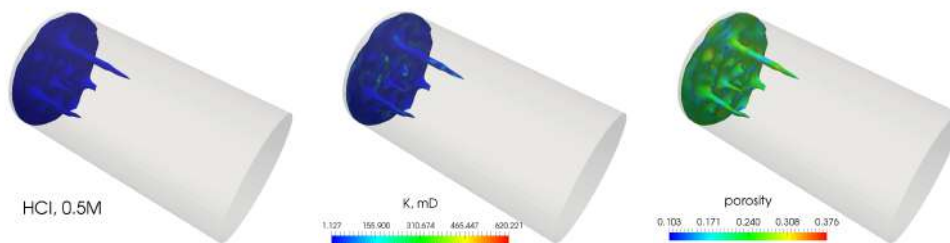


Figura 7.28: Perfis de concentração, porosidade e permeabilidade para tempo = 200s.

Na Figura 7.29 temos o próximo tempo. Nota-se um avanço nos *wormhole* preferenciais.

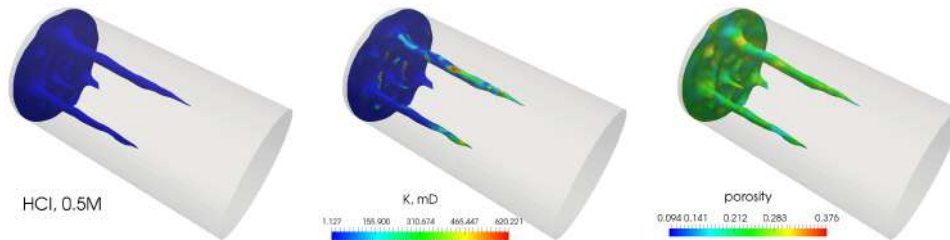


Figura 7.29: Perfis de concentração, porosidade e permeabilidade para tempo = 300s.

Na Figura 7.30 já é visível a chegada da frente de ácido na saída do *plug*.

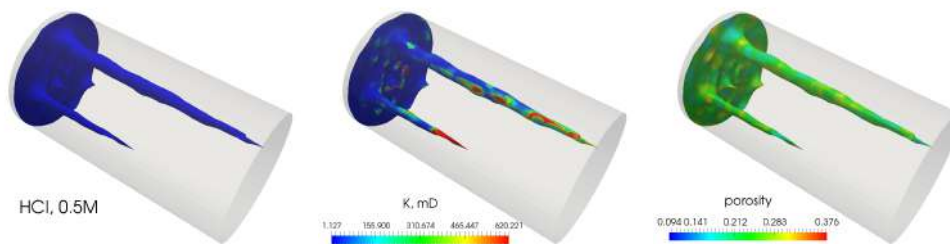


Figura 7.30: Perfis de concentração, porosidade e permeabilidade para tempo = 400s.

### 7.3.7 Comparação entre malhas 2D e 3D

De acordo com [Panga and Ziauddin, 2005], malhas 3-D tendem a obter uma redução significativa no  $PV_{BT}$  ótimo, obtida na vazão mínima. A Figura 7.31 mostra esse comportamento.

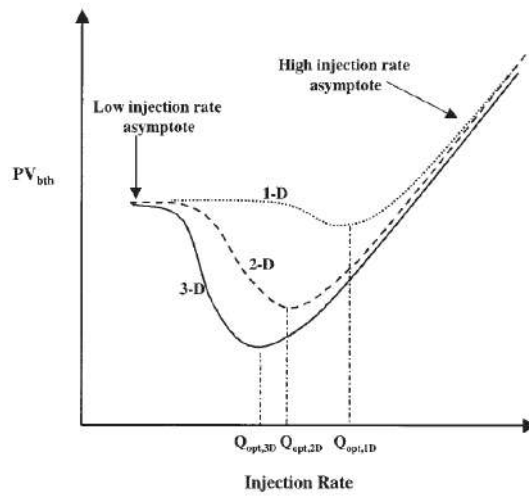


Figura 7.31: Comparação entre malhas 2-D e 3-D. Retirado de [Panga and Ziauddin, 2005].

Conseguimos prever essa situação, como mostrado no gráfico de pressão da Figura 7.32. Sabendo que, quando a pressão tende a zero, o ácido já alcançou a saída do *plug* foi alcançado, percebemos uma redução em  $PV_{BT}$ .

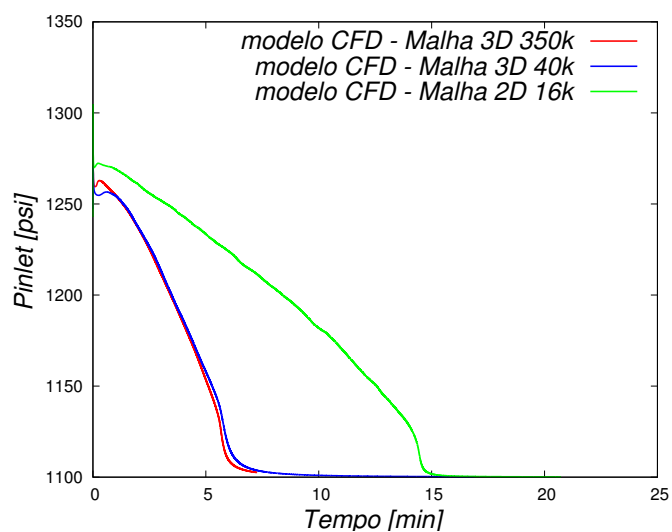


Figura 7.32: Comparação entre malhas 2-D para a mesma configuração de caso.

A Tabela 7.4 compara os  $PV_{BT}$  obtidos para a malha 2-D 16k e a duas malhas 3-D.

Número de Células	$PV_{BT}$
3-D - 350000	0,58
3-D - 40000	0,56
2-D - 16000	1,37

Tabela 7.4: Número de elementos vs.  $PV_{BT}$ .

Nota-se que usando uma malha mais grosseira, 40k, obtivemos praticamente a mesma curva de pressão comparando com a malha refinada. O grande ganho em tempo de processamento (Tabela 7.5) justifica o uso da mais grosseira.

Número de Células	Tempo de Processamento
40000	3h
350000	28h

Tabela 7.5: Número de elementos vs. tempo de processamento.

## Capítulo 8

# Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros

Os modelos em CFD desenvolvidos neste trabalho mostraram-se capazes de capturar a física da acidificação de rochas com certa precisão. Os códigos foram colocados contra outras simulações na literatura e dados experimentais, e conseguiram alcançar uma validação aceitável. O tempo de processamento foi um fator de impedimento no que se refere às simulações 3-D, principalmente ao se utilizar o código mais complexo, o solver RRPPF. Optou-se, em algumas análises, por uma simplificação bidimensional, com pequena perda de qualidade de resultado.

Como continuação deste trabalho, faz-se necessário conhecer experimentalmente algumas variáveis da rocha, como a distribuição de raio de poro inicial e densidade de área superficial. Com isso, provavelmente aumentará-se a capacidade de assimilação física do código, podendo gerar curvas mais próximas dos experimentos. Além disso, é de grande importância simular com

o RRPPF os casos de comparação experimental utilizando ácido clorídrico, para avaliar se de fato haverá uma melhor captura da física do problema. Não obstante, também é necessário ampliar o leque de simulações 3-D, pois foi visto que o aumento de dimensões reflete um pouco nos valores de PVBT.

Para pesquisas futuras, há a necessidade de saber se existe uma variação de temperatura significativa durante este processo reacional, uma vez que as reações de dissolução são exotérmicas. Se for importante esta variação para o problema como todo, faz-se necessário propor uma conservação de energia acoplada às outras equações do sistema. Assim como é interessante saber se há ou não a presença do fenômeno de turbulência na formação de canais de alta permeabilidade.

# Bibliografia

- [A. and S., 1985] A., H. F. and S., W. (1985). The spatial averaging theorem revisited. *Chemical Engineering Science*, 40:1387–1392.
- [Balakotaiah and Maheshwari, 2012] Balakotaiah, V. and Maheshwari, P. (2012). 3-d simulation and analysis of reactive dissolution and wormhole formation in carbonate rocks.
- [Bazin, 2001] Bazin, B. (2001). From matrix acidizing to acid fracturing: a laboratory evaluation of acid/rock interactions.
- [Bejan and Nield, 2006] Bejan, A. and Nield, D. A. (2006). *Convection in Porous Media*. Springer.
- [Bird et al., 1960] Bird, R., Stewart, W., and Lightfoot, E. (1960). *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons Inc.
- [Buijse and Glasbergen, 2005] Buijse, M. and Glasbergen, G. (2005). A semiempirical model to calculate wormhole growth in carbonate acidizing.
- [Buisje, 2000] Buisje, M. A. (2000). Understanding wormholing mechanisms can improve acid treatments in carbonate formations.
- [Daccord, 1987] Daccord, G. (1987). Chemical dissolution of a porous media by a reactive fluid.



- [Daccord, 1989] Daccord, G. (1989). Carbonate acidizing: Toward a quantitative model of the wormholing phenomenon.
- [Daccord and Lenormand, 1993a] Daccord, G. and Lenormand, R. (1993a). Chemical dissolution of a porous media by a reactive fluid-1: model fo the "wormholing".
- [Daccord and Lenormand, 1993b] Daccord, G. and Lenormand, R. (1993b). Chemical dissolution of a porous media by a reactive fluid-2: convection vs reaction, behavior diagram.
- [Darcy, 1856] Darcy, H. (1856). *Les Fontaines Publiques de La Ville de Dijon*. Victor Dalmont.
- [Dias, 2017] Dias, R. A. C. (2017). *Produtividade de Poços em Reservatórios de Alta Heterogeneidade de Permeabilidade*. Tese de doutorado, Pontificia Universidade Católica - RJ.
- [Edwards D. A., 1990] Edwards D. A., M. S. (1990). The influence of reynolds number upon the apparent permeability of spatially periodic arrays of cylinders. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, 2 (1):45–55.
- [Ferziger and Peric, 2013] Ferziger, J. H. and Peric, M. (2013). *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer 3 Ed.
- [Fredd and Fogler, 1998a] Fredd, C. N. and Fogler, H. S. (1998a). Influence on transport and reaction on wormhole formation in carbonate porous media.
- [Fredd and Fogler, 1998b] Fredd, C. N. and Fogler, H. S. (1998b). Optimum conditions for wormhole formation in carbonate porous media: Influence of transport and reaction.

- [Furui and Zhu, 2012] Furui, K. and Zhu, D. (2012). A comprehensive model of high-rate matrix-acid stimulation for long horizontal wells in carbonate reservoirs: Part i—scaling up core-level acid wormholing to field treatments.
- [G. Miessler, 2014] G. Miessler, P. F. (2014). *Inorganic Chemistry*. Pearson.
- [Glasbergen and Kalia, 2009] Glasbergen, G. and Kalia, N. (2009). The optimum injection rate for wormhole propagation: Myth or reality?
- [Gray and Leijnse, 1993] Gray, W. G. and Leijnse, A. (1993). Mathematical tools for changing spatial scales in the analysis of physical systems. *CRC Press*.
- [Greenshields, 2016] Greenshields, C. J. (2016). *OpenFOAM User Guide, version 4.0*.
- [Gupta and Balakotaiah, 2001] Gupta, N. and Balakotaiah, V. (2001). Heat and mass transfer coefficients in catalytic monoliths. *Chem Eng Sci*.
- [Hauke, 2008] Hauke, G. (2008). *An Introduction to Fluid Mechanics and Transport Phenomena (Fluid Mechanics and Its Applications)*. Springer.
- [Hoefner and Fogler, 1988] Hoefner, M. L. and Fogler, H. S. (1988). Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media.
- [Holzmann, 2016] Holzmann, T. (2016). *Kurzzusammenfassung der numerischen Methoden II und Anwendungsbeispiele fuer Matlab und C++*. Holzmann CFD.
- [Holzmann, 2017] Holzmann, T. (2017). *Mathematics, Numerics, Derivations and OpenFOAM*. Holzmann CFD.

- [Incropera et al., 2014] Incropera, F., Lavine, A., Bergman, T., and Dewitt, D. (2014). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Wiley and Sons.
- [J. Clayden, 2001] J. Clayden, N. G. (2001). *Organic Chemistry*. Oxford University Press.
- [Jasak, 1996] Jasak, H. (1996). *Error analysis and estimation for the Volume Finite Method with applications to fluid flows*. Phd thesis, Imperial College London (University of London).
- [Jasak, 2009] Jasak, H. (2009). Openfoam: Open source cfd in research and industry. *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering*.
- [Levenspiel, 1999] Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. Wiley.
- [M. and S., 1994a] M., Q. and S., W. (1994a). Transport in ordered and disordered porous media i: The cellular average and use of weighting functions. *Transport in Porous Media*, 14:163–177.
- [M. and S., 1994b] M., Q. and S., W. (1994b). Transport in ordered and disordered porous media ii: Generalized volume averaging. *Transport in Porous Media*, 14:179–206.
- [M. and Whitaker, 1994] M., Q. and Whitaker, S. (1994). Transport in ordered and disordered porous media i: The cellular average and the use of weighting functions. *Transport in Porous Media*, 14:163–177.
- [Marle, 1965] Marle (1965). Application de la méthode de la thermodynamique des processus irréversible à l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux. *Bulletin RILEM*, 29:1066–1071.

- [McDuff and Jackson, 2010] McDuff, D. and Jackson, S. (2010). Understanding wormholes in carbonates: Unprecedented experimental scale and 3d visualization.
- [Motta, 2017] Motta, F. (2017). *Análise do Acoplamento Pressão-Velocidade em Problemas de Convecção Natural*. Projeto Final em Engenharia Química, EQ/UFRJ.
- [Moukalled and Mangani, 2015] Moukalled, F. and Mangani, L. (2015). *The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics: An Advanced Introduction with OpenFOAM and Matlab (Fluid Mechanics and Its Applications)*. Springer.
- [Panga and Ziauddin, 2005] Panga, M. K. R. and Ziauddin, M. (2005). Two-scale continuum model for simulation of wormholes in carbonate acidization.
- [Rhie and Chow, 1983] Rhie, C. and Chow, W. (1983). Numerical study of the turbulent flow past an airfoil with trailing edge separation. *AIAA J*, 21:1525 – 1532.
- [Rosa and Carvalho, 2011] Rosa, A. and Carvalho, R. (2011). *Engenharia de Reservatório de Petróleo*. Editora Interciência.
- [Rusche, 2003] Rusche, H. (2003). *Computational fluid dynamics of dispersed two-phase flows at high phase fractions*. Phd thesis, Imperial College London (University of London).
- [S., 1986] S., W. (1986). Flow in porous media i: A teoretical derivation of darcy’law. *Transport in Porous Media*, 1:3–25.
- [Schechter, 1992] Schechter, R. (1992). *Oil Well Stimulation*. Prentice Hall.

- [Schwalbert and Ding Zhu, 2017] Schwalbert, M. P. and Ding Zhu, D. H. (2017). Extension of an empirical wormhole model for carbonate matrix acidizing through two-scale continuum 3d simulations.
- [Silva, 2008] Silva, L. F. L. R. (2008). *Desenvolvimento de metodologias para simulação de escoamentos polidispersos usando código livre*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, PEQ/COPPE, RJ, Brasil.
- [Soulaine, 2012] Soulaine, C. (2012). *Modélisation des écoulements dans les garnissages structurés: de l'échelle du pore à l'échelle de la colonne*. Phd thesis, Université de Toulouse, Texas.
- [Tardy and Lecerf, 2007] Tardy, P. M. and Lecerf, B. (2007). An experimentally validated wormhole model for self-diverting and conventional acids in carbonate rocks under radial flow conditions.
- [Trefethen and Bau, 1997] Trefethen, L. and Bau, D. (1997). *Numerical Linear Algebra*. Society for Industrial and Applied Mathematics.
- [Versteeg and Malalasekera, 2007] Versteeg, H. and Malalasekera, W. (2007). *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method (2nd Edition)*. Pearson 2 Ed.
- [Wang and Schechter, 1993] Wang, Y. and Schechter, R. S. (1993). The optimum injection rate for matrix acidizing of carbonate formations.
- [Whitaker, 1967] Whitaker, S. (1967). Diffusion and dispersion in porous media. *AIChE. J.*, 13:420–427.
- [Whitaker, 1996] Whitaker, S. (1996). The forchheimer equation: a theoretical development. *Transport in Porous Media*, 25:27–61.

[Whitaker, 2009] Whitaker, S. (2009). *The Method of Volume Averaging*.  
Springer Science + Business.