

**UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TECNOLOGIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**MODELAGEM E DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE CONVECTIVO
DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE PARTICULAS DE NaCl NO
ESCOAMENTO DE SALMOURA.**

LUIS AUGUSTO AVELLAR MARTINS

2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MODELAGEM E DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE CONVECTIVO
DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DE PARTICULAS DE NaCl NO
ESCOAMENTO DE SALMOURA.**

LUIS AUGUSTO AVELLAR MARTINS

Sob a Orientação de
Luís Américo Calçada

e Co-orientação de
Cláudia Miriam Scheid

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Ciências** em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Março de 2014

622.23

M386p

T

Martins, Luis Augusto Avelar, 1988-
Modelagem e determinação do coeficiente convectivo de transferência de massa de partículas de NaCl no escoamento de salmoura / Luis Augusto Avelar Martins. - 2014.
97 f.: il.

Orientador: Luís Américo Calçada.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Bibliografia: f. 78-81.

1. Poços de petróleo - Perfuração - Teses. 2. Sal - Dissolução - Teses. 3. Mecânica dos fluidos - Teses. 4. Escoamento - Teses I. Calçada, Luís Américo, 1966- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Bibliotecário: _____

Data: ___/___/___

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

LUIS AUGUSTO AVELLAR MARTINS

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM __/__/_____

Prof. Luís Américo Calçada, D. Sc., DEQ/UFRRJ
(Presidente)

Prof. Luiz Augusto da Cruz Meleiro, D. Sc., DEQ/UFRRJ

Prof. Ricardo de Andrade Medronho Ph.D., DEQ/UFRRJ

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que me ajudaram neste processo. À meus amigos do LEF que me ajudaram na minha dissertação. É difícil lembrar-se de todos aqui, pois foram muitos. Entre eles estão Vitor, Olívio, Andreia, Euan, “Leandros”, Sergio, Fred, Renan, Paulo, Elias, Núbia, Felipe Eler, Marcos, Carol, Eduardo, Ana Paula, Deividson, Eliza e muitos outros.

Aos meus orientadores, Luís Américo Calçada e Claudia Mirian Scheid e todos os professores do departamento de Engenharia Química que me ajudaram.

Agradeço a PETROBRAS/CENPES por financiar esse projeto e aos engenheiros André Leibsohn Martins, Alex Waldmann e Elessandre Souza, com quem tive mais contato.

A minha família, a qual acabei por visita-los apenas 1 dia na semana por conta das obrigações do mestrado, minha namorada e amigos que me animaram muito durante todo esse tempo.

Agradeço a natureza e a ciência pelos desafios propostos. Às teorias e experimentos que nos fazem entender melhor tudo ao redor e, ao mesmo tempo, descobrir que não entendemos muita coisa.

RESUMO

MARTINS, Luis Augusto Avellar. **Modelagem e determinação do coeficiente convectivo de transferência de massa de partículas de NaCl no escoamento de salmoura**. 2014. 78p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

A perfuração de leitos salinos, em poços de petróleo do pré-sal, gera material particulado composto por uma mistura de sais, que tende a dissolver ao longo da região anular do poço por fluidos de perfuração a base de água. Essa dissolução pode alterar as propriedades dos fluidos de perfuração, ocasionando o alargamento do poço, que pode causar vários problemas operacionais. O objetivo deste trabalho é o estudo da dissolução de partículas de sais em salmoura. Uma unidade de escoamento foi construída para obter os dados experimentais de concentração de salmoura e sal particulado ao longo do sistema de escoamento, sendo composta, essencialmente de um tanque de mistura e calhas para o escoamento da suspensão. Foi proposto um modelo baseado nas equações de conservação de massa para ambas as fases, sólida e líquida. Duas soluções foram aplicadas ao modelo, formado por um sistema de equações diferenciais parciais, uma analítica e uma numérica. A solução numérica foi realizada através da discretização das derivadas espaciais por diferenças finitas e as derivadas no tempo por Euler. A solução analítica foi possível a partir de uma simplificação no modelo original, admitindo condição de estado permanente. Para ambos os casos, foi necessário a estimação do coeficiente global de transferência de massa. Para tal, perfis de concentração obtidos experimentalmente foram usados como valores de entrada para a estimação do coeficiente de transferência de massa. O modelo foi capaz de gerar resultados em diferentes condições dentro da faixa trabalhada. Os resultados gerados pela solução analítica foram comparados aos valores experimentais e aos gerados pelo modelo completo resolvido analiticamente, validando ambos os modelos. O valor do erro médio entre as curvas simuladas e os perfis experimentais usados para a validação do modelo foi de 2,3%.

Palavra-chave: Pré-sal, perfuração e dissolução

ABSTRACT

MARTINS, Luis Augusto Avellar. **Modelagem e determinação do coeficiente convectivo de transferência de massa de partículas de NaCl no escoamento de salmoura**. 2014. 78p. Dissertation. (Master Science in Chemical Engineering, Chemical Technology). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica , RJ, 2013.

Drilling salt beds in wells of pre-salt generates particulate material composed of a mixture of salts which tend to dissolve along the annular region of the well by drilling fluid water based. This dissolution may cause changes in the properties of drilling fluids causing enlargement of the well, which can cause several operational problems. The aim of this work is the study of the dissolution of particle of salts in brine. A flow loop unit was constructed to obtain the experimental data of brine and salt particles concentration along the flow system, consisting essentially of a blend tank and gutters for transporting the suspension. It was proposed a model based on the equations of mass conservation to both phases, solid and liquid. Two solutions were applied to the model consisting of a system of partial differential equations; a numerical and an analytical. The numerical solution was performed by discretization of the space by finite differences and the time by Euler. The analytical solution was performed assuming steady state condition for the model. For both methods, the global mass transfer coefficient was evaluated. The experimental concentration profiles obtained were used as input values for estimating the mass transfer coefficient. The models studied were able to generate simulated curves in different conditions within the range used on the experiments. The value of the average error between the simulated curves and the experimental profiles used for validation of the model was 2.3% .

Keywords: pre-salt, drilling and dissolution

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 - A Origem do Petróleo	3
2.2 Perfuração	6
2.3 A Importância do Fluido no Processo de Perfuração	8
2.4 Formações Salinas	9
2.5 A camada Pré-sal no Brasil	11
2.6 Cenário Atual do Petróleo no Brasil	14
2.7 Componentes e Formação do Pré-sal	14
2.8 Os Desafios do Pré-sal	16
2.9 Potencial de Dissolução Salina	19
2.10 Transferência de Massa	20
2.10.1 Difusão versus convecção mássica	20
2.10.2 Coeficiente convectivo de transferência de massa	21
2.10.3 Modelos para o coeficiente convectivo de transferência de massa	22
2.10.4 Equação da continuidade em transferência de massa	22
2.11 Cinética de Dissolução	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Abordagem Experimental	28
3.1.1 Determinação da concentração de NaCl das amostras de salmoura.	34
3.1.2 Secador	36
3.1.3 Malha experimental	38
3.1.4 Procedimentos de preparo do experimento.	39
3.1.5 Instrumentação complementar.	39
3.2 Abordagem Matemática	40
3.2.1 Resolução numérica	42
3.2.2 Solução analítica	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 Resultado da Análise Granulométrica	46
4.2 Resultados da Umidade Inicial de Sal	47
4.3 Resultados Obtidos da Unidade Secagem do Sal Via Processo Convectivo	47
4.4 Determinação da Área da Seção Transversal ao Fluxo (A_{esc})	48
4.5 Resultados Experimentais	51
4.5.1 Concentração de 10,2%	51
4.5.2 Concentração de 28,5%	54
4.5.3 Concentração de 55,5%	55
4.5.4 Concentração de 82,0%	57
4.6 Estimação do Coeficiente Global de Transferência de Massa	58
4.7 Simulações do Experimento e Validação do Modelo.	61
4.7.1 Experimentos fora da malha	63
4.8 Simulações de Fração Volumétrica de Sólidos	67

4.9 Simulações em Condições Próximas às Reais	70
5 CONCLUSÕES.....	76
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
APÊNDICE I.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Migração do petróleo da rocha geradora para rochas reservatório. (HAWKINS <i>et al.</i> , 1991).....	4
Figura 2 - Dobradura da camada de rocha (ABDEL-AAL & AGGOUR, 2003).....	5
Figura 3 - Seção transversal de um reservatório de falha (ABDEL-AAL & AGGOUR, 2003).....	5
Figura 4 - Seção de uma estrutura de cúpula de sal (ABDEL-AAL & AGGOUR, 2003)....	6
Figura 5 - Esquema simplificado do sistema de circulação de fluido durante a perfuração de um poço terrestre (THOMAS, 2004).....	7
Figura 6 - Processo de perfuração (BRAGA, 2009).....	8
Figura 7 – Escoamento em região anular (PETROBRAS, 2013).	9
Figura 8 - Modelo de bacia de sedimentação (HERNÁNDEZ, 2014).	10
Figura 9 - Maiores depósitos Globais de Sais estão indicados pelas áreas brancas (FARMER <i>et al.</i> , 1996).	11
Figura 10 - União entre o continente americano e africano (SONIA, 2014)	12
Figura 11 - Distância entre a lâmina de água e o reservatório (PETROBRAS, 2013).....	13
Figura 12 - Rocha reservatório do pré-sal (PETROBRAS, 2013).	13
Figura 13 - Revestimento de aço e cimento especial.	16
Figura 14 - Desafios na perfuração de poços em seções de sal (FARMER <i>et al.</i> , 1996)...	17
Figura 15 – Fluência do sal (FARMER <i>et al.</i> , 1996).....	18
Figura 16 - Aparato experimental para determinação do coeficiente de liberação de massa de partículas suspensas em um fluxo líquido (AKSEL'RUD <i>et al.</i> , 1992).....	23
Figura 17 - Fluxograma simplificado da metodologia proposta.	27
Figura 18 - Esquema básico da unidade de dissolução de sal	28
Figura 19 - Foto da unidade experimental de escoamento de sais vista lateral parcial.....	28
Figura 20 - Foto da unidade experimental de escoamento de sais vista superior.....	29
Figura 21 - Laboreto posicionado em uma das janelas operacionais.	30
Figura 22 – Representação da calibração do laboreto	30
Figura 23 - Foto do posicionamento das tomadas de concentração.	31
Figura 24 - Foto da extremidade interna da tomada de concentração.....	31
Figura 25 - Tela de recolhimento de sal mesh 100.....	32
Figura 26 - Foto da massa total de sal.	32
Figura 27 - Foto da aplicação da técnica de quarteamento.	33
Figura 28 - Foto da estocagem das amostras.....	33
Figura 29 - Agitador de Peneiras.....	34
Figura 30 – Separação por serie de peneiras para análise granulométrica das amostras. ..	34
Figura 31 - Curva de calibração para determinação da concentração.	35
Figura 32 - Foto do condutivímetro utilizado na determinação da concentração.	36
Figura 33 – Formas de alumínio e resíduos de sal após tratamento em estufa (método gravimétrico).	36
Figura 34 - Esquema da unidade de secagem do sal por convecção.	37
Figura 35 – Foto da unidade de secagem de sal.	37
Figura 36 - Foto do painel de leitura dos sensores de temperatura.	39
Figura 37 - Foto do inversor de frequência instalado.....	40
Figura 38 - Análise granulométrica típica das amostras.	47
Figura 39 - Perímetro molhado para a vazão de 1,0 L/s.....	49

Figura 40 - Perímetro molhado para a vazão de 2,0 L/s.....	49
Figura 41 - Esquema geométrico para a realização dos cálculos.	50
Figura 42 – Concentração em função da posição para experimentos realizados a 32 g/L (10,2%).....	53
Figura 43 – Concentração em função da posição para experimentos realizados a 90 g/L (28,5%).....	55
Figura 44 – Concentração em função da posição para experimentos realizados a 175 g/L (55,5%).....	56
Figura 45 – Concentração em função da posição para experimentos realizados a 258 g/L (82,0%).....	58
Figura 46 – K em função da concentração da fase líquida.....	60
Figura 47 – Simulações e dados experimentais para concentração em função da posição para experimentos realizados a 32 g/L (10,2%).....	61
Figura 48 – Simulações e dados experimentais para concentração em função da posição para experimentos realizados a 90 g/L (28,5%).....	62
Figura 49 – Simulações e dados experimentais para concentração em função da posição para experimentos realizados a 175 g/L (55,5%).....	62
Figura 50 – Simulações e dados experimentais para concentração em função da posição para experimentos realizados a 258 g/L (82,0%).....	63
Figura 51 – Simulações numérica e analítica e dados experimentais para experimento de validação na concentração de 32 g/L ou 10,2% (Experimento 5).....	64
Figura 52 – Simulações numérica e analítica e dados experimentais para experimento de validação na concentração de 90 g/L ou 28,5% (Experimento 10).....	64
Figura 53 – Simulações numérica e analítica e dados experimentais para experimento de validação na concentração de 175 g/L ou 55,5% (Experimento 13).....	65
Figura 54 – Simulações numérica e analítica e dados experimentais para experimento de validação na concentração de 258 g/L ou 82,0% (Experimento 17).....	65
Figura 55 – Simulações de fração volumétrica de sal particulado para experimentos na concentração de 32 g/L (10,2%).....	68
Figura 56 – Simulações de fração volumétrica de sal particulado para experimentos na concentração de 90 g/L (28,5%).....	68
Figura 57 – Simulações de fração volumétrica de sal particulado para experimentos na concentração de 175 g/L (55,5%).....	69
Figura 58 – Simulações de fração volumétrica de sal particulado para experimentos na concentração de 258 g/L (82,0%).....	69
Figura 59 - Simulações numéricas para o primeiro grupo.	72
Figura 60 - Simulações numéricas para o segundo grupo.....	72
Figura 61 - Simulações numéricas para o terceiro grupo.....	73
Figura 62 - Simulações numéricas para o quarto grupo.....	74
Figura 63 - Simulações numéricas para o quinto grupo.....	74
Figura 64 - Simulações numéricas para o sexto grupo.....	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais constituintes da água do mar (ANDRADE, 1980).	15
Tabela 2 - Coeficiente de liberação de massa (K), (AKSEL`RUD <i>et al.</i> , 1992).	24
Tabela 3 – Malha experimental	38
Tabela 4 – Condições iniciais e condições de alimentação para cada variável.	43
Tabela 5 - Dados físico-químicos utilizados no modelo matemático.	44
Tabela 6 - Diâmetro médio de Sauter das amostras avaliadas.	46
Tabela 7 - Teste da umidade inicial presente nas amostras salinas.	47
Tabela 8 - Verificação da massa de água ainda presente nas amostras após secagem dinâmica.	48
Tabela 9 - Resultados da área transversal ao escoamento.	51
Tabela 10 - Dados da tomada de concentração ao longo da posição para o experimento 1.	52
Tabela 11 - Resultado das tomadas de concentração em cada posição para os 4 experimentos.	52
Tabela 12 - Número de Reynolds para cada condição de vazão volumétrica.	54
Tabela 13 - Resultado das tomadas de concentração em cada posição para os 4 experimentos.	54
Tabela 14 - Resultado das tomadas de concentração em cada posição para os 4 experimentos.	56
Tabela 15 - Resultado das tomadas de concentração em cada posição para os 4 experimentos.	57

LISTA DE SÍMBOLOS

- a - Área superficial específica de transferência de massa das partículas de sal (m^2)
 A - Área total do sólido (m^2).
 A_{esc} - Área de escoamento (m^2).
 A_p - Área superficial para uma população de sólidos (m^2)
 $A1$ - Parametro
 $A2$ - Parametro
 C - Concentração da salmoura (Kg/m^3).
 C_A - Concentração de 'a'. ($Kmol/m^3$)
 $C_{A\infty}$ - Concentração de 'a' considerando diluição infinita.
 C_0 - Concentração inicial da salmoura (Kg/m^3).
 C^* - Concentração de saturação de NaCl em água (Kg/m^3).
 D - Diâmetro (m).
 $\overline{D_p}$ - Diâmetro médio de Sauter (m)
 K - Coeficiente global de transferência de massa (m/s)
 k_t - Coeficiente de transferência de massa determinado pela relação entre o coeficiente de difusão e o coeficiente de camada limite (m/s).
 $m_{calcita}$ - Massa de Calcita (Kg).
 m_{Cl^-} - Massa de Cl^- (Kg).
 m_{Na^+} - Massa de Na^+ (Kg).
 m_{res} - Massa de resíduo da evaporação
 m_{sal} - Massa de sal (Kg)
 n - Parametro
 $N_{a,z}$ - Fluxo molar de 'a' na direção 'z' ($Kmol/m^2$)
 N_p - Número de partículas.
 Q - Vazão volumétrica da fase líquida (m^3/s).
 R - Taxa de dissolução normalizada para a área de reação.
 Re - Número de Reynolds
 Res - Resistência à convecção mássica (s/m).
 t - Tempo (s).
 T - Temperatura (K)
 TP - Taxa de penetração (m/h)
 V - Volume (m^3).
 V_a - Volume da alíquota de amostra analisada.
 \bar{v}_z - Velocidade média de escoamento (m/s).
 W_s - Vazão mássica de sólidos (Kg/s).
 X - Fração mássica de sal.
 Y - Espessura da região estagnada (m)
 z - Eixo espacial 'z'.
 Z - Posição (m).

Letras Gregas.

ε_s - Fração volumétrica de partículas de sal.

ε_{s0} - Fração volumétrica inicial de partículas de sal.

Ω – Estado de saturação.

ϕ é o fator de forma esfericidade.

ρ_s - Densidade da fase sólida (sal) (Kg/m^3).

δ - Coeficiente de camada limite (m)

1 INTRODUÇÃO

A exploração de reservatórios de petróleo do pré-sal tem gerado desafios tecnológicos. Uma grande demanda de novas tecnologias ocorre devido às dificuldades na perfuração desta região pela complexidade das formações rochosas salinas. Entre os problemas gerados durante a perfuração destas formações, a dissolução dos cascalhos de sal por fluidos de perfuração a base de água está entre os problemas mais desafiantes. Estes cascalhos são gerados pela broca de perfuração e entram na região anular, onde tendem a se dissolver naturalmente pelo fluido de perfuração a base de água ao longo de seu escoamento ascendente de retorno à superfície (SILVA *et al.*, 2006). Uma das formas de minimizar os efeitos da dissolução salina é o emprego de fluido sintético, porém seu elevado custo, seu grau de agressividade ao ambiente e a dificuldade que causa na avaliação de formações limitam sua aplicação (SILVA *et al.*, 2006). Embora, o uso de água saturada possa ser um bom método para minimizar o problema, o controle das propriedades reológicas deste tipo de fluido é bem difícil. Os fluidos a base de óleo são os mais usados para evitar este fenômeno de dissolução.

Visando a aplicação de fluidos a base de água, pesquisas vêm sendo desenvolvidas. Uma das preocupações na aplicação de fluidos a base de água é a dissolução das partículas de sal durante o escoamento do fluido no interior do poço. Essa dissolução pode causar mudanças na reologia e em outras propriedades físico-químicas no fluido de perfuração. Deste modo, a dissolução de sais em fluido de perfuração a base de água pode gerar diversos problemas durante a perfuração, como o acúmulo de cascalhos de sal no fundo do poço, o enfraquecimento e alargamento das paredes do poço e até o colapso destas paredes (DURIE & JESSEN, 1964; AKSEL'RUD *et al.* 1992).

Na literatura há alguns estudos sobre a dissolução de partículas de sal em escoamento de salmoura (AKSEL'RUD *et al.* 1992, MORSE & ARVIDSON. 2002, FINNERAN & MORSE. 2009, ALKATTAN *et al.* 1997). Atualmente, a demanda por este tipo de estudo vem crescendo no Brasil devido à exploração de reservatórios na região do pré-sal. Alguns estudos similares tratam deste problema, porém com foco no fenômeno de lixiviação de sal em cavernas (AKSEL'RUD *et al.* 1992) e modelam a dissolução de sal com dependência apenas do tempo.

O objetivo deste trabalho foi estudar a dissolução de partículas de NaCl durante o escoamento de suspensão de partículas de sal em salmoura. Neste contexto, uma unidade de escoamento foi construída no Laboratório de Escoamento de Fluidos Giulio Massarani (LEF/DEQ/UFRRJ). As equações fenomenológicas foram obtidas baseadas na conservação da quantidade de movimento e da massa para o sistema e para a fase salmoura e partículas sólidas de sal. Os balanços geram um sistema de Equações Diferenciais Parciais. Foram propostas duas soluções; uma numérica para o problema em regime transiente e uma analítica para o sistema em regime permanente. A solução numérica foi realizado com um algoritmo usando o método linear de passos múltiplos (RADHAKRISHNAN & HINDMARSH, 1993). A estimação de parâmetros foi realizada pelo método de máxima. Os dados experimentais de concentração da salmoura variando com a posição e com o tempo

foram usados para estimar o coeficiente convectivo global de transferência de massa. Foi possível propor uma dependência funcional entre o coeficiente global de transferência de massa e a concentração da salmoura

Com base nos resultados obtidos nas etapas anteriores, foram simulados casos que se aproximam das condições reais de perfuração. Foi interessante explorar uma ampla faixa de concentração nos experimentos e simulações, já que, em situações reais, o teor salino nos fluidos de perfuração comumente usados podem variar de 32 g/L (concentração da água do mar) à valores próximos da saturação.

Neste trabalho, o capítulo 2 descreve a revisão bibliográfica sobre transferência de massa e alguns modelos para a cinética de dissolução.

No capítulo 3 está descrita a unidade experimental de dissolução de partículas de NaCl durante o escoamento em salmoura, assim como metodologia adotada para a realização dos experimentos.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões da modelagem matemática do sistema. Neste capítulo são abordados a análise dos resultados experimentais, a estimação de parâmetro, as simulações dos perfis e a análise global da modelagem matemática.

O capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas para os resultados experimentais e a modelagem da dissolução salina. O capítulo 6 apresenta as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - A Origem do Petróleo

A idade do nosso planeta é calculada em bilhões de anos. As jazidas de petróleo, não tão antigas, variam de um a quatrocentos milhões de anos (THOMAS, 2004).

Durante esse período, aconteceram grandes e inúmeros fenômenos, como erupções vulcânicas, deslocamento dos polos, separação dos continentes, movimentação dos oceanos e ação dos rios, acomodando a crosta terrestre. Com isso, grandes quantidades de restos vegetais e animais se depositaram no fundo dos mares e lagos, sendo soterrados pelos movimentos da crosta terrestre sob a pressão das camadas de rochas e pela ação do calor. Esses restos orgânicos foram se decompondo até se transformarem em petróleo (THOMAS, 2004).

A interação dos fatores matéria tais como a orgânica, a sedimento e as condições termoquímicas apropriadas é fundamental para o início da cadeia de processos que leva à formação do petróleo. A matéria orgânica proveniente de vegetais superiores também pode dar origem ao petróleo, todavia sua preservação torna-se mais difícil em função do meio oxidante onde vivem (THOMAS, 2004).

Como resultado da erosão da crosta terrestre pela ação da natureza formaram-se detritos de rochas comumente chamados de sedimentos, que ao se acumularem em camadas ao longo dos tempos deram origem às rochas sedimentares. As diversas camadas dessas rochas formam as bacias sedimentares, que são áreas que acumulam sedimentos durante um determinado tempo (CHAPMAN, 1983).

Estas transformações acontecem em diferentes etapas e fases, sendo a primeira denominada de diagênese (degradação bioquímica da matéria orgânica pela atividade de microrganismos, a qual ocorre a baixas profundidades e temperaturas, normalmente até 1.000 m e 50 °C respectivamente). Como resultado tem-se a formação do querogênio, definido como a fração insolúvel da matéria orgânica presente nas rochas sedimentares, responsável pela formação dos hidrocarbonetos. Durante o processo de formação do petróleo, o querogênio sofre uma série de mudanças responsáveis por definir a sua qualidade (AHMED, 2000).

Com o tempo e a evolução dos processos geológicos verifica-se a ocorrência de submersões de determinadas superfícies terrestres. Este fenômeno é normalmente causado por atividades tectônicas e movimentação de fluidos, neste processo, a superfície se movimenta para baixo do nível do mar causando o soterramento de bacias sedimentares. Desta maneira, na bacia sedimentar, o querogênio é soterrado a maiores profundidades, se associando às rochas geradoras. Sendo submetido a um processo de adaptação às novas pressões e temperaturas locais, o querogênio passa por uma série de transformações, produzindo diferentes compostos como dióxido de carbono, água, gás sulfídrico (H₂S), hidrocarbonetos (C_mH_n), etc. Sequencialmente, passa-se para o processo de catagênese, onde o querogênio é submetido a temperaturas da ordem de 50 a 150 °C, resultando na formação sucessiva de óleo, condensado (hidrocarboneto existente na forma de vapor nos

reservatórios) e gás úmido (mistura de hidrocarbonetos e outros gases, normalmente com uma alta concentração de C_5+H_n). Na fase seguinte tem-se a metagênese, fase em que os compostos até o momento gerados e acumulados são submetidos a temperaturas ainda maiores, 150 a 200 °C, gerando então o chamado gás seco (composto gasoso com alta concentração de metano, CH_4) e um resíduo carbonoso (AHMED, 2000).

Essas reações, seguidas do processo de progressiva compactação mineral e expansão volumétrica das rochas, tem-se um considerável aumento da pressão entre a rocha geradora e as camadas adjacentes, favorecendo a formação de microfaturas, processo responsável por permitir a expulsão do petróleo da rocha geradora, e geologicamente denominado de migração primária (Figura 1).

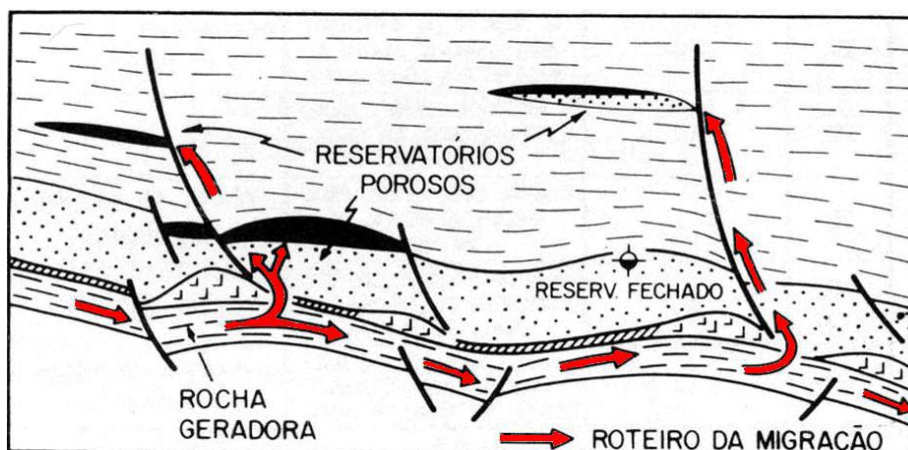


Figura 1 - Migração do petróleo da rocha geradora para rochas reservatório. (HAWKINS *et al.*, 1991).

Sequencialmente denominada de migração secundária, tem-se o deslocamento do petróleo da rocha geradora para as rochas reservatório (também conhecidas como rochas acumuladoras). Estas últimas são conhecidas por possuírem uma elevada porosidade, necessária para permitir o influxo do fluido migrante, sendo então o local final de armazenamento do petróleo. Uma vez que as rochas reservatório devem possuir uma considerável porosidade, estas poderiam permitir a contínua migração do petróleo gerado para formações adjacentes, (NASCIMENTO, 2010)

Nesse momento, verifica-se a importância das rochas selantes (*seal rock*) ou rochas de cobertura/capeadora (*cap rock*). Localizadas sobrepostas às rochas reservatório, possuem baixa permeabilidade (capacidade de um corpo de permitir a passagem de um fluido), impedindo que o petróleo continue a migrar (SACHSENHOFER, 2009).

Segundo Thomas (2004), para se ter uma acumulação de petróleo é necessário que, após o processo de geração, ocorra a migração e que esta tenha seu caminho interrompido pela existência de algum tipo de armadilha geológica. Essas armadilhas são barreiras que impedem o movimento ascendente do petróleo, muitas vezes, uma formação rochosa tão densa que o

petróleo não pode penetrá-la. Anticlinais, falhas e cúpulas salinas são estruturas comuns de interceptação, como ilustram as figuras 2, 3 e 4. (EIA, 1999).

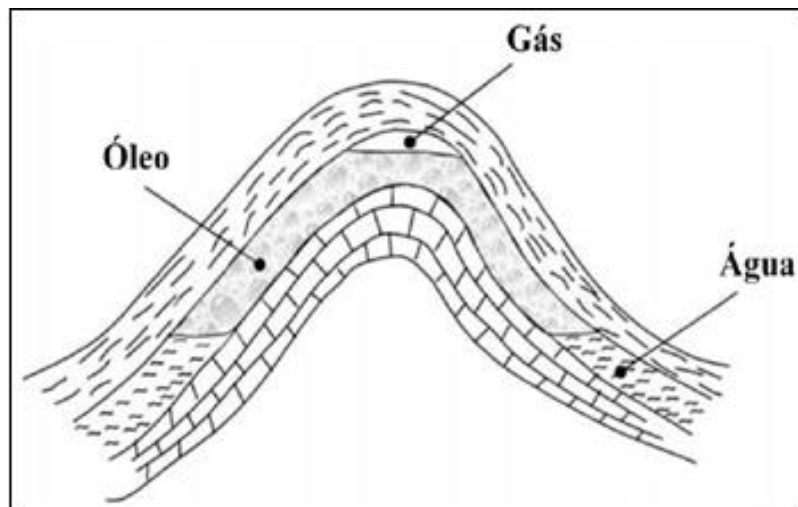


Figura 2 - Dobradura da camada de rocha (ABDEL-AAL & AGGOUR, 2003).

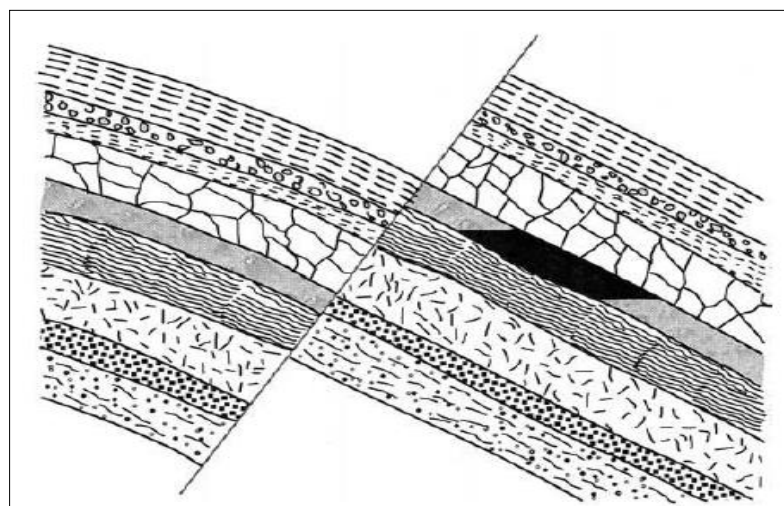


Figura 3 - Seção transversal de um reservatório de falha (ABDEL-AAL & AGGOUR, 2003).

Admitindo-se diferentes bacias sedimentares, de dimensões equivalentes, contendo rochas geradoras com potenciais de geração de hidrocarbonetos também equivalentes, os volumes de petróleo a serem encontrados poderão ser os mais distintos desde volumes gigantescos em umas até insignificantes em outras, isso dependendo de seus graus de estruturação, da existência e inter-relação das armadilhas e dos contatos que essas armadilhas propiciem entre rochas geradoras e rochas reservatórios (THOMAS, 2004).

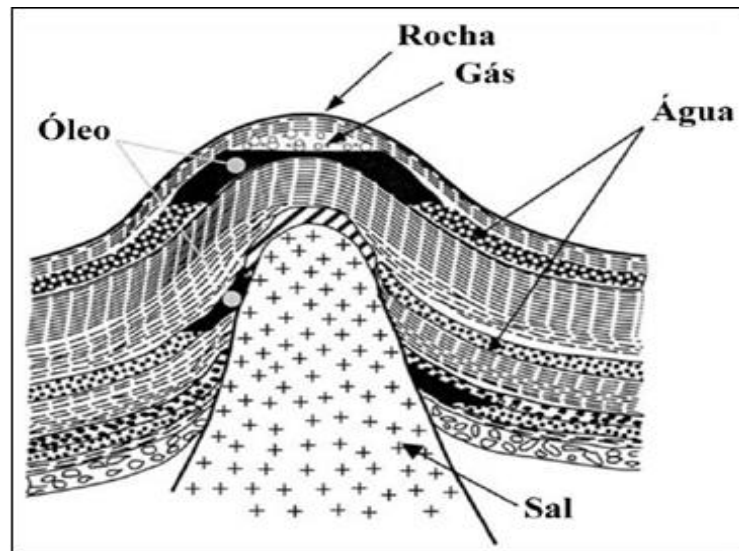


Figura 4- Seção de uma estrutura de cúpula de sal (ABDEL-AAL & AGGOUR, 2003).

Duas das características mais importantes de rochas sedimentares são a porosidade e permeabilidade. Porosidade refere-se à relação entre o volume de vazios e o volume total da rocha e permeabilidade se refere à capacidade de um líquido fluir através da rocha, de poro a poro, de poros à fratura, ou de fratura a fratura. Uma formação com alta porosidade pode conter mais óleo em um determinado volume de rocha. Se um reservatório tem grande ligação entre os vários espaços porosos, tem boa permeabilidade (EIA. 1999).

2.2 Perfuração

Antes de dar início ao processo de perfuração, deve-se fazer uma análise geológica do local a ser perfurado para avaliar características importantes do local como relevos, tipo de solo, tipo de rocha geradora, tipo de rocha-reservatório, determinar seus limites, estudar o impacto ambiental, entre outros.

Os geólogos examinam as rochas superficiais e o terreno com a ajuda adicional de imagens de satélite. No entanto, eles também usam uma variedade de outros métodos para encontrar petróleo, como por exemplo, a sismologia, criando ondas de choque que passam através das camadas ocultas de rochas e interpretando as ondas que são refletidas de volta para a superfície (TRIGGIA *et al.*, 2001).

Dependendo dos resultados das interpretações realizadas, as empresas petrolíferas optam então por avançar ou não, com a perfuração de um ou mais poços exploratórios. Os custos envolvidos nestas atividades podem representar 40 a 80% dos custos de exploração e desenvolvimento de produção de um campo de petróleo (THOMAS, 2004).

Além de envolver elevados custos, pelo fato das atividades de perfuração serem responsáveis por constatar a presença ou não de hidrocarbonetos, muitas vezes se depara com poços secos, situação em que a reserva não é encontrada. Mas, uma vez que algumas informações locais só são possíveis de se adquirir com a perfuração de poços, como por exemplo,

a litologia local, um poço seco significa um fracasso de operação e não deve ser interpretado como algo negativo, servindo independentemente da presença de petróleo, para caracterização local.

Atualmente, as sondas de perfuração utilizam a técnica de perfuração por mesa rotativa ou por “*top drive*” (mais atual), o qual possui certa liberdade de movimentação para cima e para baixo na torre de sustentação, auxiliando também com o torque e com o peso transmitido à coluna/broca de perfuração. Os principais componentes de uma sonda são: O tanque onde se encontra o fluido de perfuração (letra B na figura 5); bomba (A) que impulsiona o fluido para dentro do poço através da tubulação (C). O fluido flui pela coluna de perfuração (D) e passa pela broca (E). A partir da passagem pela broca o fluido circula pela região anular entre a coluna e o poço (F). Os cascalhos gerados pela ação da broca são arrastados pelo fluido através da região anular até a linha de retorno (G). Os cascalhos são separados do fluido pelo equipamento (H) e descartados (I). O fluido tratado pode ser reutilizado na sonda já que mantém suas principais características.

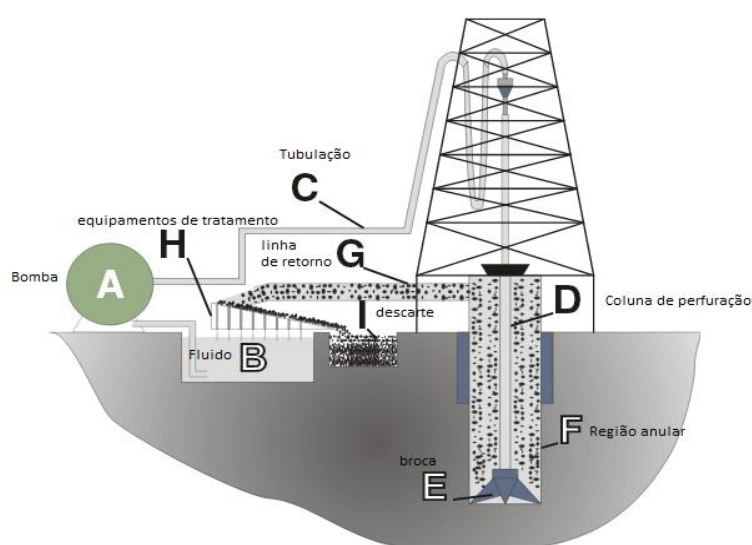


Figura 5- Esquema simplificado do sistema de circulação de fluido durante a perfuração de um poço terrestre (THOMAS, 2004).

A perfuração caracteriza-se pela aplicação de peso e rotação da broca sobre o solo, e pela circulação de fluido. O peso e a rotação têm a função de destruir as rochas, já o fluido tem diversas funções, como retirar os cascalhos gerados pela broca e transportá-los para a superfície. A circulação consiste em manter o bombeio do fluido, em geral com rotação, mas sem tocar com a broca no fundo. Assim, não se tem avanço e pode-se efetuar uma melhor limpeza, retirando todo o cascalho do poço (BRAGA, 2009).

Na perfuração convencional, o poço é perfurado por um tubo cujo comprimento nominal varia de aproximadamente 5,49 metros a 16,50 metros e depois de certa profundidade outro tubo é adicionado até ter a profundidade desejada. Já na perfuração com “*top-drive*” (figura 5), há um motor conectado no topo da coluna e a perfuração é feita de seção em seção, ou seja, de três em três tubos (TRIGGIA *et al.*, 2001).

Em um poço típico “onshore” primeiro crava-se no chão um condutor de 20” de diâmetro por onde descerá a broca de 12 1/4” que perfura até certa profundidade, em seguida retira-se a broca, para depois descer um revestimento de 9 5/8”, para que então ocorra a cimentação (BRAGA, 2009).

Em um poço “offshore” primeiro é descida uma base guia temporária de 36”, onde se inicia a perfuração com uma broca de 26”, em seguida retira-se a broca, desce-se o revestimento de 20”, para então ocorrer a cimentação. O processo de perfuração é continuado como na situação “onshore” com uma broca de 8 1/2” e seus passos seguintes como mostra a figura 6 (BRAGA, 2009).

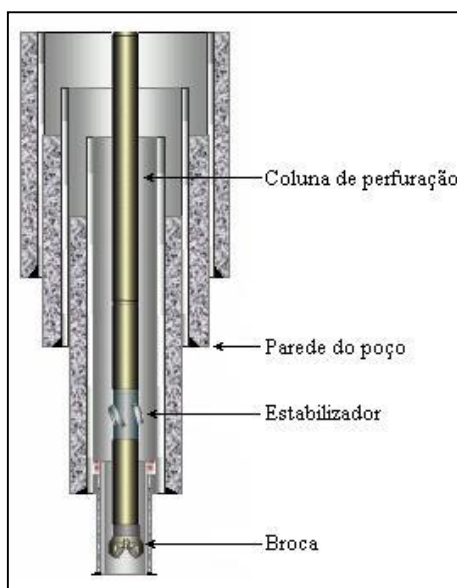


Figura 6 - Processo de perfuração (BRAGA, 2009).

O trabalho de perfuração de um poço exige uma eficiente coordenação entre as atividades e deve ser realizado de forma ininterrupta. O custo estimado para operações *onshore* é normalmente menor do que o custo para operações *offshore*, as quais têm variado para ambientes de águas ultraprofundas no Brasil, de US\$ 500 mil a US\$ 650 mil por dia (MIELNIK *et al.*, 2009).

2.3 A Importância do Fluido no Processo de Perfuração

Os fluidos de perfuração são misturas de sólidos, líquidos, e podem ter até gases. Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão (BOURGOYNE *et al.*, 1991).

Os fluidos devem ser especificados de forma a garantir uma perfuração segura e rápida. Assim, é desejável que o fluido seja quimicamente estável, estabilize as paredes do poço, facilite a separação dos cascalhos na superfície, garanta segurança operacional ao meio-ambiente, seja bombeável, evite danos à formação produtora, mantenha sólidos em

suspensão quando estiver em repouso, iniba a reatividade de formações argilosas, previna a corrosão da coluna e equipamentos de superfície.

Tem como principais funções limpar o fundo do poço, resfriar a broca, lubrificar a coluna de perfuração, evitar o influxo de fluidos indesejáveis “kick”, ajudar na perfuração por erosão (BOURGOYNE *et al.*, 1991).

As propriedades de controle dos fluidos podem ser físicas ou químicas. As propriedades físicas mais importantes e frequentemente medidas são densidade, parâmetros reológicos, forças géis, parâmetros de filtração e o teor de sólidos (TRIGGIA *et al.*, 2001).

A pressão hidrostática do poço é controlada pelo fluido de perfuração, se precisar de maior pressão no poço deve-se aumentar a densidade do fluido. Vale ressaltar que não se deve operar com pressão maior que a pressão de fratura da rocha para evitar danos à rocha geradora.

Durante o processo de perfuração, o fluido é injetado através da coluna de perfuração em um típico escoamento em região anular conforme mostra a figura 7.

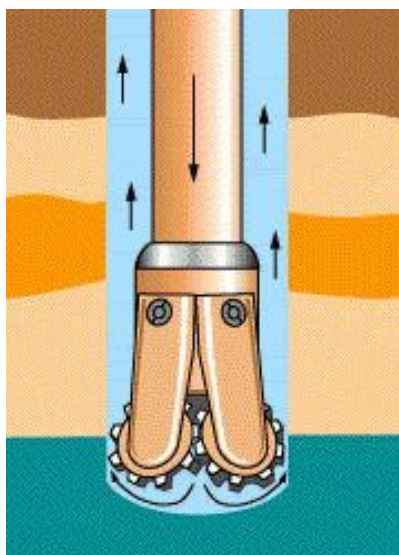


Figura 7 – Escoamento em região anular (PETROBRAS, 2013).

Depois que o fluido passa ao longo da coluna, o mesmo é ejetado pela broca e retorna à superfície na região compreendida entre a coluna de perfuração e a parede do poço, analogamente, podemos dizer que é um escoamento na região anular de dois tubos que podem ser concêntricos ou excêntricos.

2.4 Formações Salinas

A camada pré-sal, chamada também de evaporitos, é um conjunto de rochas sedimentares que apresentam camadas de minerais salinos, sendo o principal a halita, depositados diretamente de salmouras em condições de forte evaporação e precipitação de

bacias de sedimentação restritas, quentes e subsidentes. Tais depósitos de sais podem ser de origem continental ou marinha em que haja aporte periódico de água salgada.

O principal ambiente de formação corresponde ao de lagunas em climas tropicais com fortes e contínuas evaporações acompanhadas de afluxo sistemático ou intermitente de água salgada do mar e com pouco ou nenhum aporte de sedimentos clássicos.

Os ambientes de formação de evaporitos ocorrem tanto em situações de caráter continental como marinho sendo este último normalmente de maior expressão (SILVA, *et al.* 2000).

Uma das principais justificativas para o acontecimento deste tipo de deposição é que o processo de evaporação ocorre na interface água-ar e não depende da profundidade da lâmina de água onde isto acontece (FREITAS, 2006). A Figura 8 mostra o acúmulo de sedimentos, a concentração de salmoura e a precipitação de sais consequentes da evaporação em um modelo de bacia de sedimentação.

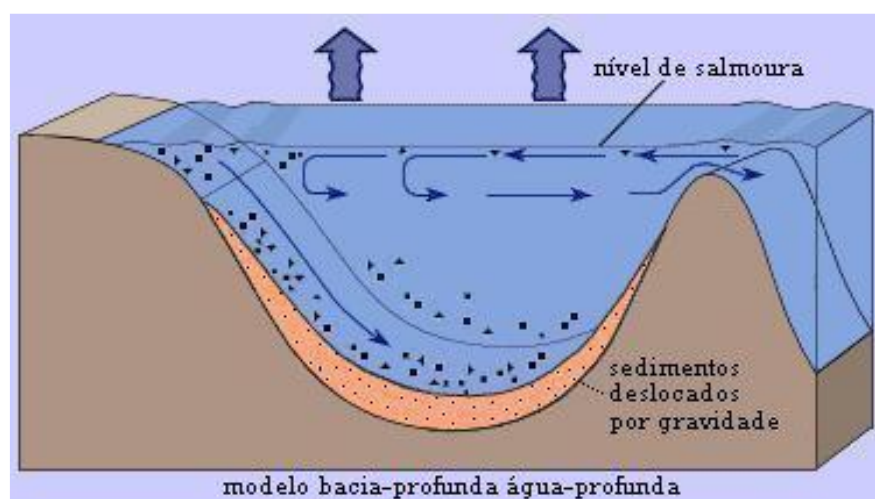


Figura 8 - Modelo de bacia de sedimentação (HERNÁNDEZ, 2014).

A precipitação do sal acontece quando o soluto atinge o ponto de saturação salina daquele componente. Desta maneira a deposição de camadas salinas ocorre em uma sequência ou sucessão de salinização progressiva da bacia de deposição, dos sais menos solúveis para os mais solúveis.

Os evaporitos são encontrados em várias bacias de hidrocarbonetos ao redor do mundo, como mostra a Figura 9. Existem depósitos significativos nas águas profundas do Golfo do México e em regiões “*offshore*” do oeste da África e Brasil, no Sul do Mar do Norte, Egito e Oriente Médio.



Figura 9 - Maiores depósitos Globais de Sais estão indicados pelas áreas brancas (FARMER *et al.*, 1996).

Billo (1996) observa que diversas reservas de petróleo estão associadas com evaporitos em muitas áreas do mundo, contemplando bacias nos Estados Unidos (Delaware, Michigan, Paradox) e no Oriente Médio. As águas profundas da América do Norte, do Golfo do México e da Nova Escócia (Noroeste do Canadá) já são áreas de exploração e produção de óleo e gás. Willson & Fredrich (2005) também constataram que uma significativa atividade de exploração também é o alvo de regiões “*offshore*” da Angola e do Brasil.

2.5 A camada Pré-sal no Brasil

A região do pré-sal brasileiro, que possui gigantescas reservas de petróleo e gás, é uma sequência de rochas sedimentares depositadas há mais de 100 milhões de anos no espaço geográfico formado pela separação dos continentes Americano e Africano, que começou há 120 milhões de anos.

Há aproximadamente 135 milhões de anos, os continentes americano e africano formavam um super continente, Gondwana. Intensas movimentações no interior da crosta terrestre causaram a divisão do Gondwana. Ao longo da fratura que se estabeleceu entre os novos continentes, desenvolveu-se uma estreita e longa bacia sedimentar, que evoluiu de um lago, onde se depositaram sedimentos ricos em matéria orgânica no seu fundo, para um golfo alongado com a entrada do mar (predecessor do Atlântico Sul). Neste golfo circulavam águas saturadas de cloreto de sódio e outros sais solúveis (OLIVEIRA *et al.*, 1985).

O processo de separação continental deu origem a golfos, anteriores a separação total (mar aberto), ao longo de toda costa atual, o que propiciou condições de restrição do fluxo de água do mar. Todo este processo, associado a condições ambientais como volume original, clima seco e quente, ventilação, evaporação, alimentações da fonte de água e restrição morfológica, foram favoráveis para formação de depósitos evaporíticos no litoral brasileiro. Assim, a espessa camada de sal encontrada hoje na margem continental brasileira, recobre sedimentos lacustres e transicionais que geraram o petróleo e o gás natural, presentes

nas bacias sedimentares do Sudeste brasileiro (OLIVEIRA *et al.*, 1985). A figura 10 representa a união entre os dois continentes ao longo de milhões de anos.

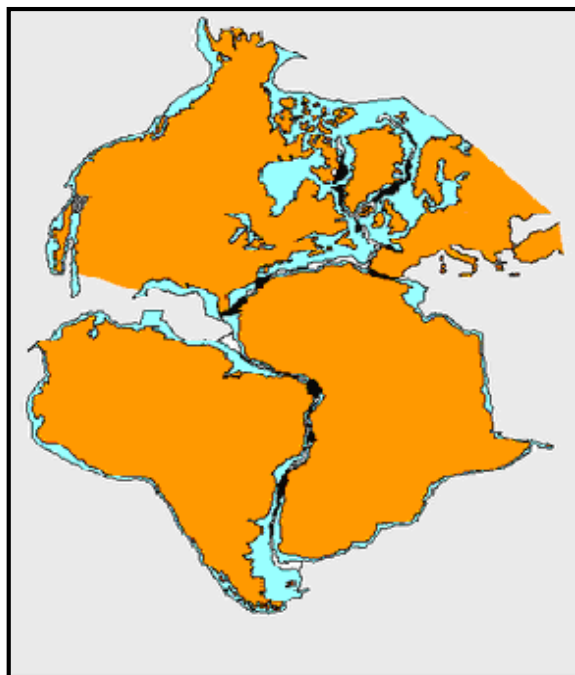


Figura 10 - União entre o continente americano e africano (SONIA, 2014)

A área do pré-sal compreende uma área de 112 mil quilômetros quadrados, que vai do litoral do Espírito Santo ao de Santa Catarina. O termo pré-sal refere-se a um conjunto de rochas localizadas nas porções marinhas de grande parte do litoral brasileiro, com potencial para a geração e acúmulo de petróleo. Convencionou-se chamar de pré-sal porque forma um intervalo de rochas que se estende por baixo de uma extensa camada de sal, que em certas áreas da costa atinge espessuras de até 2.000 metros. O termo pré é utilizado porque, ao longo do tempo, essas rochas foram depositadas antes da camada de sal. De acordo com Nascimento (2010) a profundidade total dessas rochas, que é a distância entre a superfície do mar e os reservatórios de petróleo abaixo da camada de sal, pode chegar a mais de 7.000 metros, como mostra a figura 11.

Costa *et al.* (2005) analisaram a geologia típica da bacia de Campos, onde a espessa camada de halita (NaCl) a ser perfurada está no intervalo de 2324 a 3034 metros abaixo do fundo do mar ou no intervalo entre 3720 a 4430 metros em relação ao equipamento de perfuração. Outros estudos foram realizados na Bacia de Santos por Poiate *et al.* (2006) com o objetivo de planejar a exploração de poços em águas ultra profundas com lâmina d'água acima de dois mil metros e com uma profundidade vertical real de 6000 metros. Nesta prospecção era esperada a perfuração através de quase 2000 metros de rocha de sal (halita, carnalita e taquidrita). Vale ressaltar que até 2005 somente a halita e anidrita estavam presentes nas prospecções sub sal. Atualmente o novo desafio é a perfuração através de espessas camadas de evaporito com diferentes sais, tais como a carnalita ($KCl.MgCl_2.6H_2O$)

e taquidrita ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), que possuem taxas elevadas de fluência quando comparadas com as da halita (NaCl) (BOTELHO, 2008).

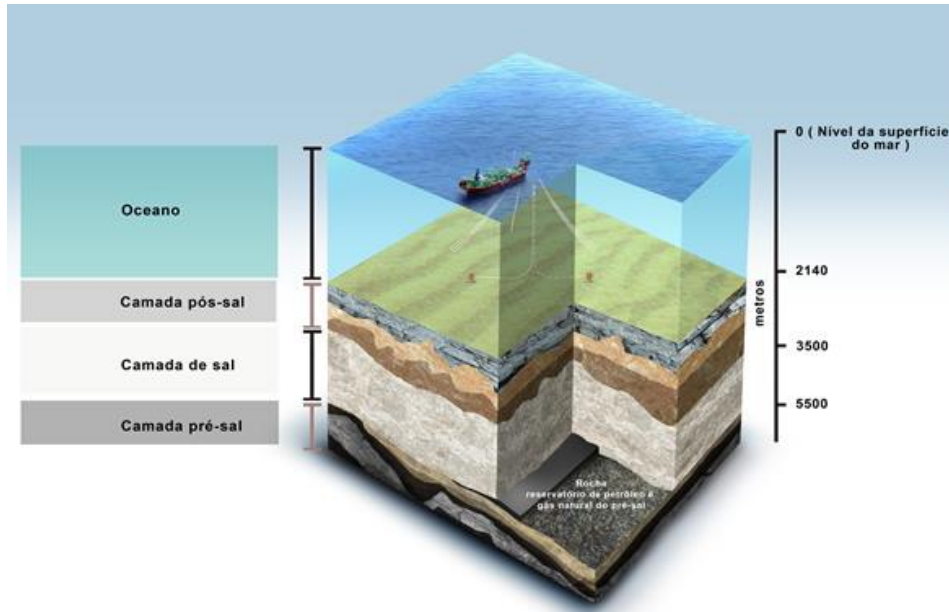


Figura 11 - Distância entre a lâmina de água e o reservatório (PETROBRAS, 2013).

O petróleo encontrado nesta região, na qual se encontrou grandes volumes de óleo leve, é de qualidade superior àquele comumente extraído da camada pós-sal. Na Bacia de Santos, por exemplo, o óleo já identificado no pré-sal tem uma densidade de 30° API, baixa acidez e baixo teor de enxofre. São características de um petróleo de alta qualidade e maior valor de mercado. A figura 12 mostra a rocha reservatório do óleo.

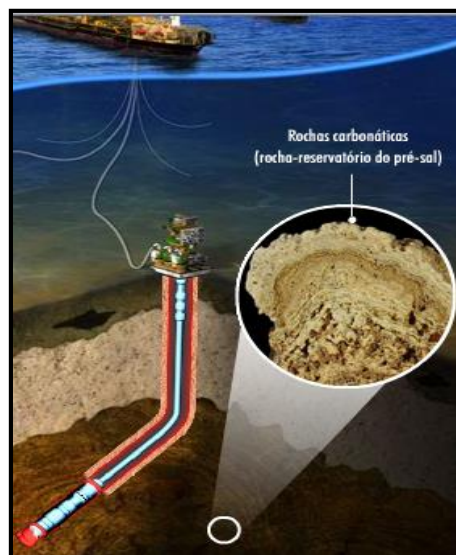


Figura 12 - Rocha reservatório do pré-sal (PETROBRAS, 2013).

2.6 Cenário Atual do Petróleo no Brasil

Apesar do entusiasmo atual em torno do pré-sal, a discussão sobre sua potencialidade não é nova. Desde meados dos anos de 1970, os geólogos da Petrobras apostavam na existência de um grande potencial de petróleo nesta região, mas não dispunham de tecnologia adequada para sua prospecção.

No final da década, em 1979, a empresa conseguiu perfurar poços que alcançaram o pré-sal na bacia de Campos, mas as descobertas confirmadas não foram significativas.

As expectativas de se encontrar uma considerável quantidade de petróleo após a camada de sal ressurgiram com mais força em 2005, com o anúncio da descoberta do mega campo de Tupi, uma reserva estimada pela Petrobras de 5 a 8 bilhões de barris de petróleo.

Projeções da Agência Internacional de Energia (AIE ou *International Energy Agency* IEA), para 2030, revelam um aumento no consumo diário de petróleo de 34 milhões de barris, passando dos atuais 86 milhões de barris de petróleo por dia (Mbd) para 120 Mbd (IEA, 2010). O Brasil, com uma produção estimada em 1,9 Mbd para o final do ano de 2012, e com suas novas reservas recém descobertas, destacando as reservas do pré-sal, tem grande importância neste contexto. Projeções para a produção de petróleo no Brasil revelam que o país poderá produzir 2,5 Mbd em 2016 e um total de 4,2 Mbd em meados de 2020, caso as projeções se confirmem (PETROBRAS, 2013). Este crescimento da produção no Brasil representa, aproximadamente, 11% do aumento da demanda mundial de petróleo neste período.

Dentre as reservas responsáveis por este crescente aumento da produção nacional, ganham destaque as reservas do pré-sal brasileiro. Graças ao seu potencial, as reservas brasileiras têm marcado um momento importante para a indústria do petróleo no Brasil e sua relação com o mundo. Com as primeiras informações publicadas em referência à região do pré-sal, muitas empresas voltaram sua atenção para o setor energético brasileiro, contribuindo para um aumento significativo das atividades desta indústria no país.

2.7 Componentes e Formação do Pré-sal

O estudo realizado por Andrade (1980) explica a formação dos evaporitos marinhos e apresenta os componentes que estão em solução na água do mar e de que maneira tais elementos foram precipitados pela evaporação até a formação das rochas salinas.

Os principais constituintes da água do mar estão descritos na Tabela 1. O NaCl é o constituinte da água do mar que corresponde a 78% em relação ao total de sólidos dissolvidos. Em outras palavras, o cloreto de sódio é o constituinte mais abundante desses precipitados, seguindo-se os sais de magnésio, sulfato de cálcio e cloreto de potássio. Com a evaporação, a salmoura se concentra progressivamente e ocorre a saturação primeiramente dos compostos pouco solúveis e, posteriormente, dos sais altamente solúveis. Sendo assim, vale ressaltar que os compostos mais abundantes não necessariamente serão os primeiros a precipitar.

Tabela 1 - Principais constituintes da água do mar (ANDRADE, 1980).

Constituinte	Porcentagem em relação ao total de sólidos dissolvidos
NaCl	78,04
MgCl₂	9,21
MgSO₄	6,53
CaSO₄	3,48
KCl	2,21
CaCO₃	0,33
MgBr₂	0,25
SrSO₄	0,05

O primeiro composto a precipitar pela evaporação de água do mar é o CaCO₃, de solubilidade extremamente baixa, cuja quantidade em solução é pequena em relação ao NaCl. Na fase seguinte, ocorre a precipitação do CaSO₄. Antes do final da separação do CaSO₄, inicia-se a precipitação do terceiro composto, o NaCl. A partir daí, segue-se a separação de outra fase, que contém magnésio ou potássio, constituindo um sal complexo denominado polihalita (K₂SO₄.MgSO₄.2CaSO₄.2H₂O). A sequência de minerais formados após a separação do NaCl é complexa e variável, dependendo de fatores como a temperatura e do eventual contato com cristais anteriormente formados, com os quais poderão reagir. Dois precipitados, encontrados na maioria dessas sequências finais, são a silvita (KCl) e carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O).

O caso mais comum de formação de evaporitos ocorre com a precipitação de sais em bacias parcialmente isoladas, com evaporação constante, mas também com fornecimento adicional e contínuo da água salgada. Um exemplo disto é a evaporação de um mar profundo como o Mediterrâneo, cuja profundidade média é de 1.500 metros, o que produziria camadas de espessura de apenas 26 metros de halita (NaCl) e de 1,5 metros de anidrita (CaSO₄). Geologicamente, no entanto, são conhecidas camadas de CaSO₄ e NaCl com algumas centenas de metros de espessura, o que indica a influência de algum outro mecanismo, além da evaporação, numa bacia isolada.

Essas bacias parcialmente isoladas ocorrem em diversas condições geológicas, denominadas bacias de barreira. Nesta situação, a água flui para o interior da bacia por cima de uma barreira submersa, em que a evaporação superficial contínua provoca o enriquecimento das salmouras. Enquanto a recirculação da água é impedida pela barreira, as salmouras vão se depositando no fundo por serem mais densas. Pode ser que não ocorra a separação dos outros compostos por não atingir a salinidade suficiente requeridas, já que os primeiros compostos a se precipitar podem preencher totalmente a bacia (BOTELHO, 2008).

2.8 Os Desafios do Pré-sal

Grandes desafios relacionados a custos e a questões técnicas têm sido encontrados pelas empresas perfuradoras no caminho para o desenvolvimento da gigante jazida de petróleo e gás de Tupi. A Petrobras é a grande pioneira na exploração na região do pré-sal, porém ainda se necessita de uma intensa pesquisa para que os problemas relacionados às questões técnicas sejam solucionados. Os custos da exploração nesta região chegam a atingir o triplo da exploração realizada em campos normais e acima do sal.

Nessa profundidade, o sal se torna uma massa plástica que se move tentando fechar o poço. A rocha é dura e estável, enquanto a camada de sal não é tão dura e menos estável. Pelo fato do sal possuir a propriedade de fluência, no qual tende a escoar como se fosse um líquido, há a necessidade de se colocar o revestimento de aço o quanto antes durante a perfuração pra evitar que o sal flua e feche o poço.

Além da rapidez e eficiência, este tipo de operação exige tubos de aço de alta resistência e preenchimento com cimento especial a fim de suportar a corrosão, força e pressão de colapso que o sal exerce sobre os tubos, que poderia ocasionar o aprisionamento e até mesmo a perda do poço. A figura 13 mostra o esquema do poço revestido de aço e cimento especial.

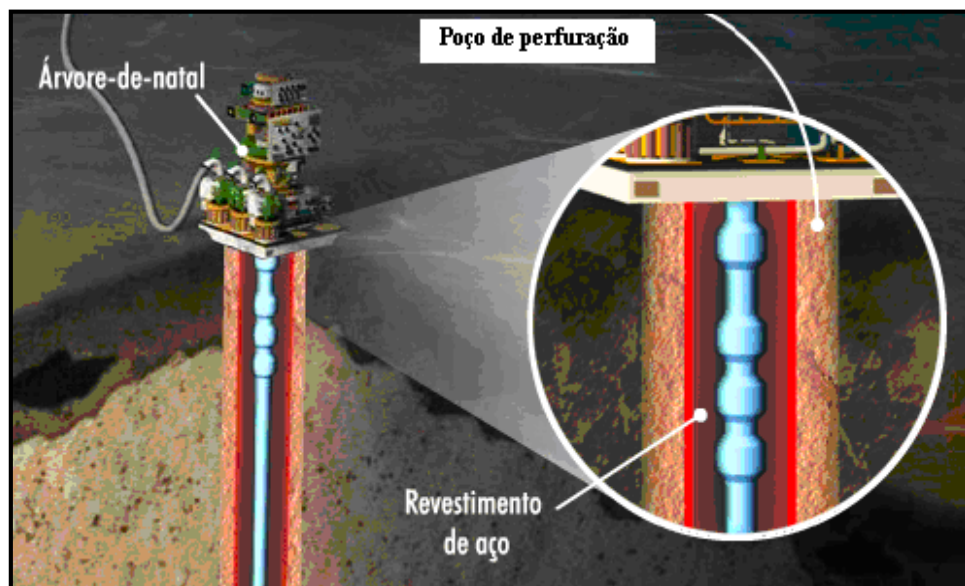


Figura 13 - Revestimento de aço e cimento especial.

A Geologia Estrutural do pré-sal é complexa, pois possui zonas de alto cisalhamento e regiões muito fraturadas e alteradas nas proximidades desta região. Além disso, a fluência associada ao sal é outro fator que pode agravar os problemas de perfuração neste tipo de rocha.

Os engenheiros têm que abordar fatores que causam instabilidade no decorrer da perfuração do poço e problemas como: paredes do poço enfraquecidas por lam

incompatíveis, restrições e furo de diâmetro abaixo do nominal causado pela fluência do sal ou alargamento devido a dissolução do mesmo.

Em muitos casos, os principais problemas existentes estão relacionados com o dinamismo da estrutura salina, cujo comportamento plástico, pode acarretar no fechamento do poço perfurado, na erosão ou dissolução da parede do poço à medida que a lama de perfuração é circulada ou mesmo no colapso dos dutos tanto de perfuração como de revestimento. O fechamento do poço pode prender as colunas de perfuração, colapsando-as, ou distorcer os dutos de revestimento, uma vez que com o passar dos anos, a formação salina tende a se movimentar, mesmo que lentamente (FARMER *et al.*, 1996) (Figura 14 e 15).

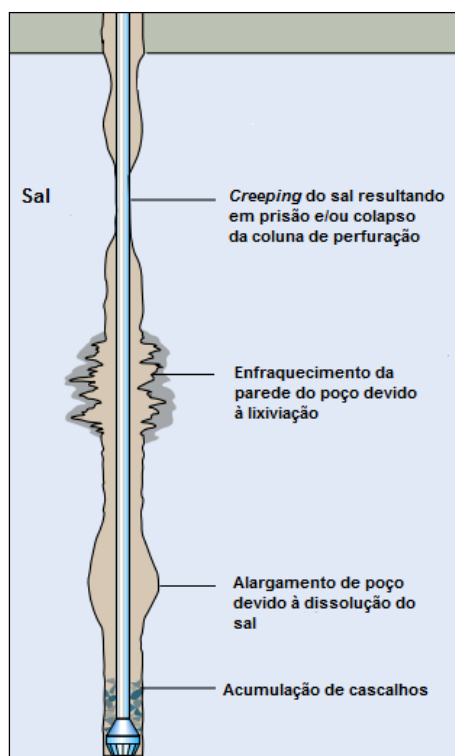


Figura 14 - Desafios na perfuração de poços em seções de sal (FARMER *et al.*, 1996).

Oliveira et al. (1985) realizaram um grande estudo acerca dos problemas de perfuração relacionados a evaporitos na Bacia de Campos. Neste estudo mostra que, quando a camada de sal começa a obstruir o poço, devido à fluência do sal, há um aumento do torque durante a perfuração e dificuldades no manuseio da coluna de perfuração durante as manobras, fenômeno conhecido como ameaça de prisão da coluna de perfuração.

Medeiros (1999) diz que a prisão da coluna, assim como outros problemas relacionados a exploração dessa região salina, ocorrem no início da perfuração da camada de sal quando os parâmetros de perfuração e propriedades do fluido de perfuração ainda não foram devidamente ajustados às novas condições. Para solucionar estes problemas de fechamento da coluna de perfuração do poço em pontos acima da broca, repassa-se o trecho

em questão fazendo-o voltar às suas dimensões originais, ou seja, ao diâmetro nominal da broca.

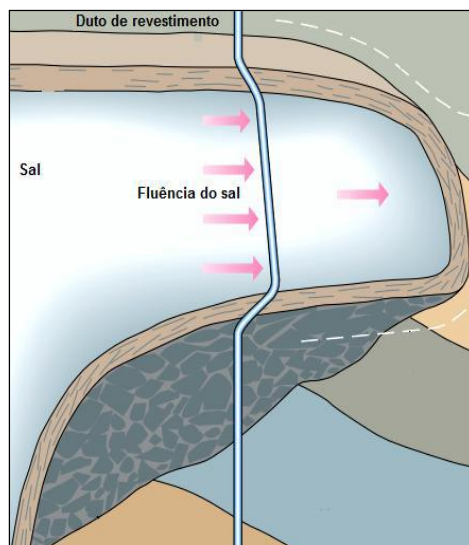


Figura 15 – Fluência do sal (FARMER et al., 1996)

No trabalho apresentado por Oliveira *et al.* (1985) foram realizadas perfurações de 26 poços exploratórios em evaporitos na Bacia de Campos. Desses 26 poços, 11 obtiveram aprisionamento da coluna, mas que foram resgatados após muito esforço e utilização de lubrificantes, 3 poços tiveram de ser desviados por conta do efeito de fluência que ocasionou o aprisionamento dos poços, 1 poço colapsou devido à grande pressão ocasionada pelo sal e 3 poços foram perdidos.

Apesar das grandes dificuldades de perfuração observa-se que o número de perda de poços é pequeno, o que torna viável a exploração e produção de óleo e gás na camada pré-sal. Entretanto, o projeto de Tupi exige alta tecnologia, é muito complicado, caro e foram necessários 2 anos apenas para estudar como perfurar o poço exploratório.

Para atingir as camadas pré-sal, entre 5000 e 7000 metros de profundidade, a Petrobras desenvolveu novos projetos de perfuração: mais de 2000 metros de sal foram atravessados. O primeiro poço demorou mais de um ano e custou US\$ 240 milhões, já um poço na bacia de Campos é perfurado em 60 dias com custo estimado em US\$ 15 milhões.

Após alguns anos de exploração da camada pré-sal e o investimento em tecnologia, já é possível perfurar um poço na mesma região em apenas 60 dias com custo de US\$ 60 milhões.

Um fator importante que deve ser levado em consideração é o tempo de perfuração de um poço. Em média, o aluguel de uma sonda custa US\$ 700.000,00 por dia, sendo assim, é muito importante minimizar o tempo perdido durante essas operações.

Também há o problema durante a cimentação, pois o sal influencia no tempo de secagem e na reologia da pasta.

Outra dificuldade encontrada nesta região do sal é com relação aos fluidos de perfuração, que devem ser estudados mais a fundo. Os fluidos a base de água têm a vantagem de serem mais baratos, são ecologicamente corretos e possuem boa estabilidade reológica, no entanto, nesta região, estes fluidos sofrem dissolução de sal. Para contornar este problema, foram desenvolvidos fluidos saturados em cloreto de sódio, mas como o reservatório de óleo encontra-se a altas temperaturas e a solubilidade aumenta com a temperatura, nestas condições, ocorrerá a dissolução de sal. Além disso, como nesta região existem mais 6 tipos de sais ocorrerá a dissolução de outros sais no fluido de perfuração.

O processo de dissolução do sal nos fluidos de perfuração modifica as propriedades físico-químicas e reológicas destes fluidos, o que interfere em todo sistema de controle de perfuração, já que quando se modificam os parâmetros reológicos do fluido não se pode utilizar as mesmas correlações que preveem as perdas de carga ocasionadas pelo fluido. Sendo assim, o conhecimento da dinâmica de dissolução do sal é de grande importância para a avaliação das propriedades do fluido durante este procedimento.

2.9 Potencial de Dissolução Salina

Na difusão de eletrólitos em soluções líquidas diluídas, os eletrólitos constituem-se de solução composta de solvente, normalmente água, na qual uma determinada substância decompõe-se em íons, como por exemplo, a dissolução de sais. Quando se dissolve o sal de cozinha (NaCl) em água, não ocorre a difusão da molécula de sal; há na realidade, a sua dissociação nos íons Na⁺ (cátion) e Cl⁻ (ânion), os quais se difundirão independentemente. Devido ao tamanho dos íons, é de se esperar que as velocidades de cada um venham a ser maiores do que as de uma molécula do sal. Todavia, em se tratando de eletrólitos, a velocidade do íon está associada tanto com o potencial químico quanto com o eletrostático, segundo (CREMASCO, 2002):

$$(Velocidade) = (Mobilidade) \cdot \left[\left(\frac{Diferença\ de}{Potencial\ Químico} \right) + \left(\frac{Diferença\ de}{Potencial\ Eletrostático} \right) \right] \quad (1)$$

A velocidade é influenciada tanto pela diferença de concentração iônica quanto pela diferença de potencial eletrostático. Esse movimento, por sua vez, é decorrente das colisões das moléculas do solvente com os íons (CREMASCO, 2002).

Uma quantidade de sal, ao dissociar-se totalmente, irá gerar quantidades de íons proporcionais ao módulo da sua valência: princípio da eletro-neutralidade. O movimento relativo entre os íons e a solução é igual. No caso de eletrólitos (1-1) (valência iguais a 1 tanto para o cátion quanto para o ânion), nota-se que as concentrações dos íons são iguais. Isso é de fácil verificação, pois uma certa quantidade do sal (1-1) apresenta o mesmo número de cátions e ânions.

Além disso, admite-se que as velocidades dos íons são iguais, independente da diferença de tamanho entre eles. Supondo um deles maior, ele se moverá mais lentamente

do que o outro. Todavia, devido à carga iônica, o íon mais rápido será desacelerado até a velocidade do íon correspondente (BIRD *et al.*, 2002).

2.10 Transferência de Massa

Quando um sistema contém dois ou mais componentes cujas concentrações variam de ponto a ponto, há uma tendência natural de a massa ser transferida, minimizando a diferença de concentração dentro do sistema e chegando-se ao equilíbrio. O fluxo de matéria (ou de massa, ou de mols) de uma região de maior concentração para outra de menor concentração de uma determinada espécie química é chamado transferência de massa (BENÍTEZ, 2009).

A espécie que é transferida denomina-se soluto. As regiões que contém o soluto podem abrigar população de uma ou mais espécies químicas distintas do soluto, as quais são denominadas solvente. O conjunto soluto-solvente, por sua vez, é conhecido como mistura (para gases) e solução (para líquidos). Tanto uma quanto outra constituem o meio onde ocorrerá o fenômeno de transferência de massa (BIRD *et al.*, 2002).

O movimento de uma espécie química de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração pode ser observado a olho nu, adiciona-se um pequeno cristal de permanganato de potássio (KMnO_4) em um becker com água. O permanganato de potássio começa a dissolver-se na água, e muito perto do cristal há uma solução concentrada, roxo escuro, do sal. Devido ao gradiente de concentração que é estabelecido, o permanganato se difunde afastando-se do cristal. O processo de difusão pode ser seguido observando-se o crescimento da região roxa. Roxo escuro onde a concentração de permanganato é alta e roxo claro onde é baixa (BIRD *et al.*, 2002).

A diferença de concentração do soluto traduz-se em força motriz, necessária ao movimento da espécie considerada de uma região a outra. O teor da resposta de reação desse movimento, em virtude da ação da força motriz, está associado à resistência oferecida pelo meio ao transporte do soluto (BIRD *et al.*, 2002)

2.10.1 Difusão versus convecção mássica

A difusão é um fenômeno de migração de espécies de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração sob a força motriz de um gradiente de concentração. O transporte dá-se em nível molecular, no qual há movimento aleatório das moléculas, cujo fluxo líquido obedece a segunda lei da termodinâmica. A resistência ao transporte está associada à interação soluto-meio (SHARMA, 2007).

Na convecção mássica, a transferência de massa ocorre em nível macroscópico, cuja força motriz é a diferença de concentração e a resistência ao transporte está associada à interação soluto-meio mais ação externa. Essa ação externa relaciona-se com as características dinâmicas do meio e a geometria do lugar onde ele se encontra (CREMASCO, 2002).

A difusão trata da transferência de matéria regida principalmente por fenômenos que ocorrem em nível molecular. Contudo, a transferência de massa não ocorre somente nesse nível; quantidades de matéria podem ser transportadas por perturbações na mistura em que estão contidos. Tais perturbações ocasionam movimentação do meio de transporte e o soluto será transferido tanto devido ao seu gradiente de concentração quanto em virtude do movimento do meio (BIRD *et al.*, 2002).

A contribuição convectiva avalia o efeito da velocidade do meio na distribuição da concentração do soluto. Se essa velocidade vier a ser causada por agentes mecânicos externos ao que acontece no interior da região de transporte, como por exemplo, um compressor ou uma bomba, tem-se a convecção mássica forçada. Todavia quando o movimento do meio for ocasionado pela combinação do gradiente de concentração do soluto, o qual provoca variação na densidade do meio, e de uma ação volumar, sem a ação de agentes mecânicos, tem-se a convecção mássica livre (BAEHR & STEPHAN, 2006).

Na convecção mássica forçada deve-se considerar a influência do escoamento forçado da mistura na distribuição de concentração do soluto. Saliente-se que essa distribuição depende da distribuição de velocidade da mistura (ou do solvente), a qual independe da distribuição de concentração do soluto (CREMASCO, 2002).

Neste trabalho os fenômenos difusivos envolvidos no processo não foram considerados significativos frente aos fenômenos convectivos, visto que as velocidades de transporte da mistura (sólido/líquido) eram altas. Dessa forma, o escoamento da suspensão salina promove um regime de plena turbulência que pode ser comprovado através do elevado número de Reynolds.

2.10.2 Coeficiente convectivo de transferência de massa

O coeficiente convectivo de transferência de massa é usado no cálculo do fluxo de certo soluto em um fenômeno de transferência de massa numa dada interface (BIRD *et al.*, 2002). O fluxo molar para a convecção mássica está descrito na equação 2,

$$N_{A,Z} = K \cdot (C_A - C_{A\infty}) \quad (2)$$

onde $N_{A,Z}$ é o fluxo molar do soluto A na direção Z, K é o coeficiente global de transferência de massa, C_A é a concentração de A e $C_{A\infty}$ é a concentração considerando diluição infinita (BENNETT & MYERS, 1978).

O coeficiente global de transferência de massa é definido como a mobilidade do soluto no meio governada pela interação soluto-meio mais ação externa. Quanto mais agitado, melhor é a mobilidade do soluto. Essa mobilidade é dificultada pelo tamanho das moléculas, quanto maior a molécula, pior a mobilidade das mesmas. Análise semelhante é feita quanto à ação da pressão, quanto maior a pressão, pior é a mobilidade das moléculas (CREMASCO, 2002).

Conclui-se então que a resistência ao transporte é o inverso da mobilidade que o soluto tem em relação à solução, conforme equação 3,

$$K \equiv \frac{1}{Res} \quad (3)$$

onde Res é a resistência à convecção mássica.

Um dos grandes problemas de transferência de massa é justamente definir este coeficiente. O trabalho para defini-lo adequadamente passa, necessariamente, pelo conhecimento do meio em que está havendo o transporte do soluto (CREMASCO, 2002).

2.10.3 Modelos para o coeficiente convectivo de transferência de massa

As noções prévias do mecanismo de transporte de massa em interfaces foram deduzidas a partir do conceito de filme estacionário de fluido, adjacente a cada um dos lados da interface. Embora se soubesse que não há um filme estável, realmente presente na maioria dos sistemas de transporte de massa, o conceito da Teoria do Filme foi a base da maioria dos modelos de transporte de massa em regime permanente (BENNETT & MYERS, 1978).

Reconheceu-se, que esta teoria possuía aplicação útil, o filme teria que ser muito fino, de modo que a quantidade de soluto no filme fosse pequena em relação à quantidade que passa através dele, ou o gradiente de concentração teria de ser definido rapidamente (TREYBAL, 1981). Segundo Bennett e Myers (1978), esta teoria levava à definição de coeficientes de transporte em termos da difusividade e da espessura do filme.

A equação 4 caracteriza a Teoria do Filme, que é uma proposta de mecanismo de transporte de massa,

$$K \propto \frac{D_{AB}}{Y}, \quad (4)$$

onde K é o coeficiente global de transferência de massa, D_{AB} é o coeficiente de difusão e Y é a espessura da região estagnada (CREMASCO, 2002).

2.10.4 Equação da continuidade em transferência de massa

A equação da continuidade permite analisar pontualmente o fenômeno de transferência de massa por intermédio do conhecimento da distribuição de concentração de um determinado soluto no tempo e no espaço, sujeito ou não a transformações (BIRD *et al.*, 2002).

A equação da continuidade mássica de um certo soluto A é oriunda do balanço de taxa de matéria, a qual flui através das fronteiras de um elemento de volume eleito no meio contínuo e da taxa que varia no interior deste volume de controle. O balanço material para uma dada espécie química A através de um volume de controle apropriado é (BIRD *et al.*, 2002):

$$\left(\begin{array}{c} \text{Taxa de Massa} \\ \text{que Entra} \\ \text{no Volume} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Taxa de Massa} \\ \text{que Sai} \\ \text{do Volume} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Taxa de Produção} \\ \text{de Massa} \\ \text{no Volume} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Taxa de Acúmulo} \\ \text{de Massa} \\ \text{no Volume} \end{array} \right) \quad (5)$$

No caso do estudo da dissolução de NaCl durante o escoamento em salmoura os termos utilizados, com relação ao fluido são: a taxa de massa de sal que entra no volume e a taxa de acúmulo de massa de sal no volume de controle.

2.11 Cinética de Dissolução

Existem poucas informações sobre a cinética de dissolução de sal na literatura aberta, no entanto sabe-se que este estudo foi impulsionado no contexto da lixiviação de sal em cavernas de mineração. Este processo ocorre sob fluxo laminar, isto é, o fluxo e a taxa de dissolução são muito mais lentos do que em taxas de convecção forçada. Os fundamentos da lixiviação de sal no contexto da mineração foram estabelecidos por Durie e Jessen (1964), onde provou-se que a taxa de remoção de sal de uma parede de caverna está relacionada com a concentração de salmoura no corpo principal da caverna

A literatura mostra alguns trabalhos direcionados ao estudo da dissolução de sais em diferentes tipos de fluxo. O coeficiente de liberação de massa de diferentes sais suspensos em um fluxo de líquido foi discutido por Aksel'Rud *et al.* (1992), onde o sistema dissolutivo ocorre em um circuito fechado, sendo a concentração uma função do tempo.

$$-\frac{dm_{sal}}{dt} = K.A.(C^* - C) \quad (6)$$

onde, m_{sal} é a massa que deixa o cristalino (fase sólida), t é o tempo, K é o Coeficiente global de transferência de massa, A é a área total de transferência de massa, C^* é a concentração do ponto de saturação e C é a concentração instantânea da solução de acordo com o tempo. O aparato experimental utilizado pelos autores para determinação do coeficiente de liberação de massa está ilustrado na figura 16.

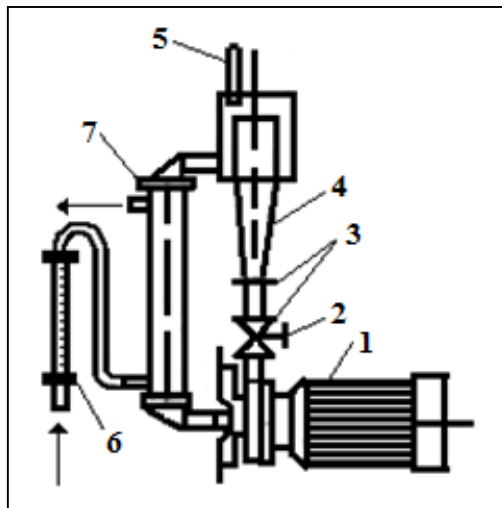


Figura 16 - Aparato experimental para determinação do coeficiente de liberação de massa de partículas suspensas em um fluxo líquido (AKSEL'RUD *et al.*, 1992).

Segundo Aksel`Rud *et al.* (1992) o aparato experimental inclui uma bomba centrífuga elétrica, número (1), que fornece solvente (água destilada) para o reator representado pelo número (4). A vazão de solvente é regulada pela válvula (2), a fim de garantir a circulação das partículas de dissolução. O solvente é resfriado por um trocador de calor coaxial (7), com uma vazão de fluido refrigerante aferida por um rotâmetro (6). A temperatura de circulação é medida pelo termômetro (5). Na parte inferior do reator foram instaladas telas de bronze, indicadas pelo número (3).

Os experimentos foram realizados com diferentes sais e os valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa para cada sal encontra-se na tabela 2.

Tabela 2 - Coeficiente de liberação de massa (K), (AKSEL`RUD *et al.*, 1992).

Sal	K.10 ⁴ (m/s)
KI	3,15
KBr	2,069
K ₂ CR ₂ O ₇	0,868
K ₂ SO ₄	0,731
NaNO ₃	0,881
NaNO ₂	0,458
NaCl	1,00
(NH ₄) ₂ CrO ₇	0,793
KCl	1,338
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,652
NH ₄ NO ₃	1,169
NH ₄ Cl	1,052

As amostras utilizadas para estes experimentos foram partículas cilíndricas com altura aproximadamente igual ao diâmetro $d_e = 9$ mm formadas por prensagem de sais finamente moídos na pressão de $P=10^8$ Pa.

Os valores para os coeficientes de transferência de massa obtidos listados na tabela 2 são referentes ao aparato experimental utilizado e água destilada utilizada como solvente, além disso, várias considerações foram feitas para que fosse possível a determinação deste coeficiente.

Morse e Arvidson (2002) estudaram a dissolução de minerais de carbonato da superfície da terra, considerando o mesmo conceito em torno do coeficiente de transferência de massa Seu modelo consistia na equação 7.

$$-\frac{dm_{calcita}}{dt} = \frac{A}{V} \cdot K \cdot (1 - \Omega)^n , \quad (7)$$

onde, $m_{calcita}$ é o número de moles de calcita, t é tempo, A é a área total do sólido, V é o volume de solução, K é o coeficiente global de transferência de massa, n é uma constante positiva que expressa a ordem da reação e Ω é o estado de saturação.

Finneran e Morse (2009) apresentaram um estudo sobre a cinética de dissolução de calcita em águas salinas com base no modelo proposto.

$$R = K \cdot (1 - \Omega)^n , \quad (8)$$

onde, R é a taxa de dissolução normalizada para a área de superfície de reação, k é o coeficiente de transferência de massa, Ω é o estado de saturação e n é a ordem de reação.

Alkattan *et al.* (1997) estudaram a cinética de dissolução de halita considerando o modelo de massa de acordo com o coeficiente de cada íon.

$$\frac{dm_{Na^+}}{dt} = \frac{dm_{Cl^-}}{dt} = k_t \cdot (C_{sat} - C^*) , \quad (9)$$

onde k_t é o coeficiente de transferência de massa determinado pela relação entre o coeficiente de difusão e o coeficiente de camada limite, demonstrado pela equação 10.

$$k_t = \frac{D}{\delta} , \quad (10)$$

Magalhães *et al.* (2011), realizaram um estudo da cinética de dissolução de NaCl em um tanque de mistura. Este estudo foi baseado no desenvolvimento de uma correlação matemática que determina o coeficiente convectivo de transferência de massa frente à mudança de temperatura e do grau de agitação (Re).

O modelo matemático foi baseado no ganho de sal na solução, conforme mostra a equação 11.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{K \cdot A_p \cdot (C^* - C)}{V} , \quad (11)$$

onde C é a concentração de sal no fluido, C^* é a concentração de saturação do NaCl, K é o coeficiente global de transferência de massa, A_p é a área superficial para uma população de sólidos e V é o volume ocupado pelo fluido.

A área da população de sólidos é uma função direta do incremento na concentração da solução, conforme é dada pela equação 12.

$$A_p = \frac{\pi \cdot Np}{\phi} \left\{ \frac{6 \cdot [m_p - V \cdot (C - C_{inicial})]}{\rho_p \cdot \pi \cdot Np} \right\}^{2/3} , \quad (12)$$

onde, A_p é a área superficial da população, ϕ é o fator de forma esfericidade, m_p é a massa total da população, $C_{inicial}$ é a concentração inicial do fluido, V o volume total da solução, ρ_p é a massa específica do sólido e Np é o número de partículas da população.

O número de partículas é obtido pela razão entre o volume total da amostra e o volume de uma partícula, considerando-a esférica. Fazendo o equacionamento matemático, tem-se a equação 13.

$$Np = \frac{6 \cdot m_p}{\rho_p \cdot \pi \cdot D_p^3} , \quad (13)$$

Este trabalho é continuação direta do trabalho de Patrão, *et al* (2012). Muitas das equações aplicadas aqui são aperfeiçoamentos das equações utilizadas por Magalhães *et al.* (2011) e Patrão, *et al* (2012) e a adequação da unidade e equipamentos utilizados para as novas demandas experimentais. Patrão, *et al* (2012) promoveu um trabalho de ajuste e reconhecimento da unidade experimental. Foram realizados experimentos apenas na concentração de 32 g/L (concentração média de NaCl na água do mar).

Para que o modelo seja capaz de cobrir uma ampla faixa de concentração e vazões, novas séries de experimentos em diferentes concentrações foram realizadas e modelos mais precisos e soluções mais simples foram trabalhadas para otimizar a modelagem estabelecida por estes autores.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada para este estudo contempla duas abordagens necessárias para a elaboração de um modelo matemático capaz de representar o fenômeno físico. O fluxograma descrito na figura 17 representa de forma simplificada a metodologia proposta.

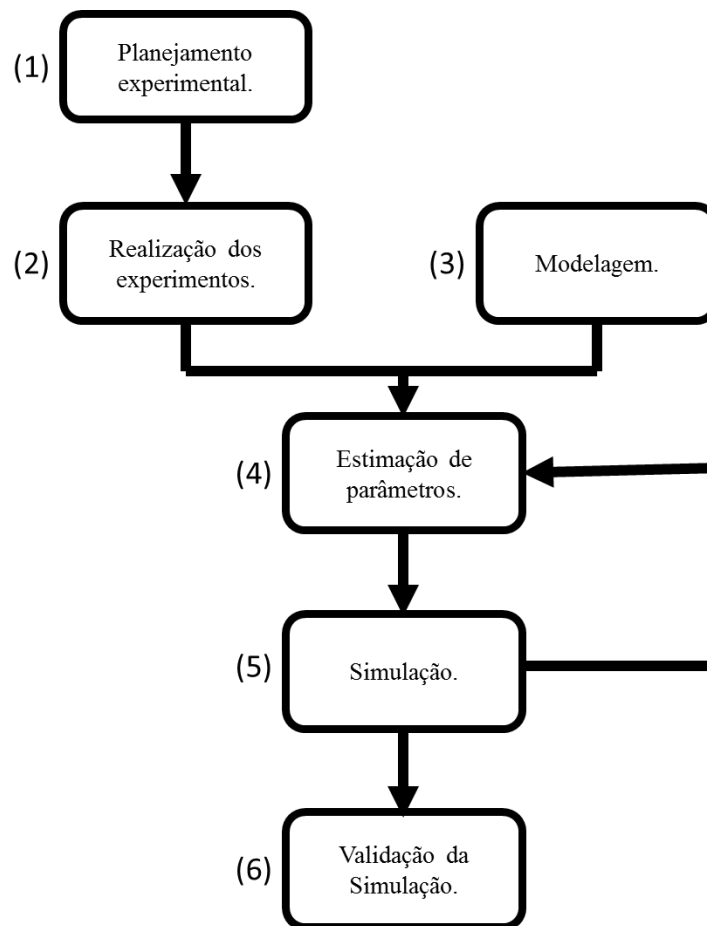


Figura 17- Fluxograma simplificado da metodologia proposta.

O fluxograma de análise desenvolvido começa com uma abordagem experimental (1 e 2) e uma abordagem matemática (3). A parte experimental deste estudo tem objetivo de gerar dados experimentais de perfil de concentração para estimar parâmetros essenciais para a resolução das equações diferenciais que modelam o fenômeno. A abordagem experimental e matemática permitem a estimação do parâmetro K (4), utilizado na modelagem matemática deste fenômeno. As curvas simuladas (5) pelo modelo matemático são confrontadas com os resultados experimentais para determinar se a estimação foi realizada de forma correta. Se as curvas simuladas não se aproximarem dos valores experimentais a estimação é feita novamente até a estimação de um valor coerente para o coeficiente. O processo final desta metodologia é a validação (6) deste modelo utilizando dados experimentais não usados para a estimação de parâmetros.

3.1 Abordagem Experimental

Uma unidade experimental foi construída para estudar a dissolução de partículas salinas em escoamento de salmoura. A figura 18 mostra um esquema básico desta unidade e as figuras 19 e 20 mostram fotos reais da unidade.

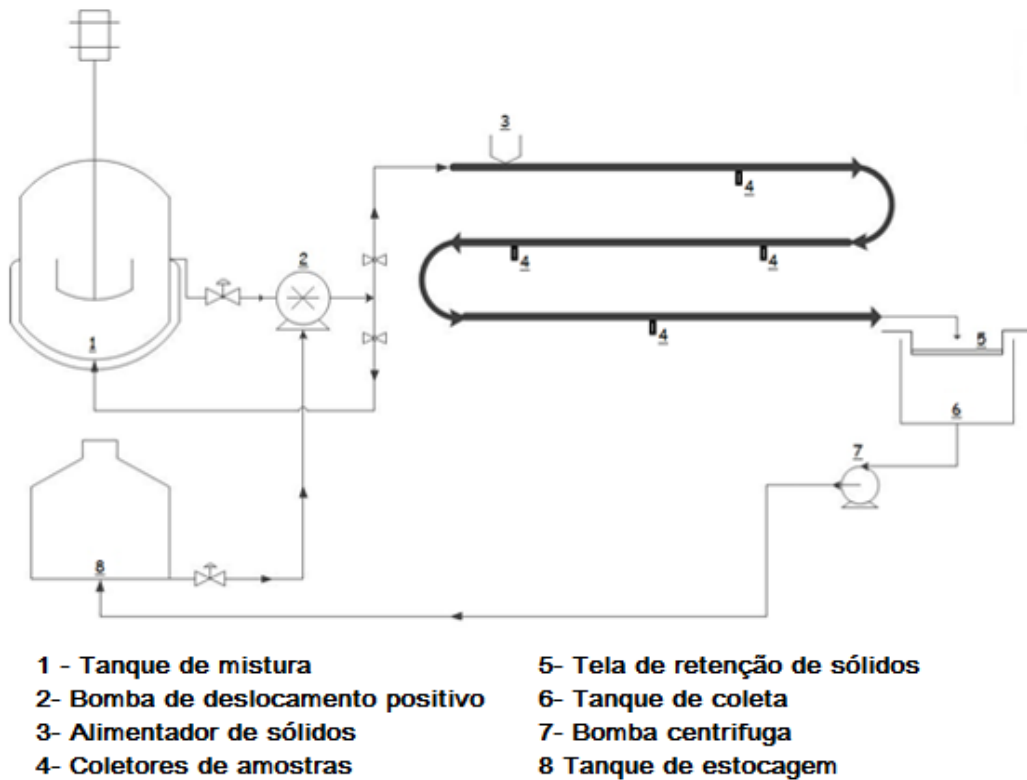


Figura 18 - Esquema básico da unidade de dissolução de sal



Figura 19 - Foto da unidade experimental de escoamento de sais vista lateral parcial.



Figura 20 - Foto da unidade experimental de escoamento de sais vista superior.

O sal suspenso é carregado pela salmoura ao longo da calha (linha escura mais espessa) onde ocorre a dissolução do sal. Durante o escoamento, amostras são retiradas ao longo deste percurso (4). A unidade experimental é composta por um tanque de mistura de 2000L (1) com um agitador mecânico de 1,5 HP. O fluido é bombeado por uma bomba helicoidal de 3 hp (2). A calha é composta por um tubo de PVC de 150mm, com um comprimento total de 29m e uma inclinação de 5°. O tubo é preenchido parcialmente pela mistura durante o escoamento. Várias janelas foram abertas no topo do tubo para inspeção de coleta de amostras. Um alimentador de sólidos modelo, RD100/75Retsch é posicionado no início da calha possibilitando a alimentação da calha pela janela aberta no início da calha. Essa unidade também tem um tanque de coleta de 500L (6) logo após o final da calha. Este tanque recebe a mistura de salmoura e sal da calha e uma bomba de $\frac{3}{4}$ hp permite o transporte desta mistura para um tanque de estocagem (8). Também, há uma tela de retenção de sólidos de abertura MESH 100(5) na entrada do tanque de coleta para a separação do material particulado não solubilizado.

As figuras 21 e 22 são fotos do alimentador de sólidos (RD100/75Retsch ou laboreto).



Figura 21 - Laboreto posicionado em uma das janelas operacionais.



Figura 22 – Representação da calibração do laboreto.

Quatro amostras da fase líquida são coletadas por seringas (4) conectadas à calha nas distâncias 5,5; 13,0; 20,5 e 26,7m. Essas posições foram escolhidas para cobrir a maior faixa possível do escoamento, mas evitando as curvas. O perfil de concentração é gerado através das medidas de concentração destas amostras. As figuras 23 e 24 mostram as tomadas de concentração externa (seringas) e interna (tubo de silicone revestido de tecido e tela com mesh 100).



Figura 23 - Foto do posicionamento das tomadas de concentração.



Figura 24 - Foto da extremidade interna da tomada de concentração.

As amostras coletadas foram adquiridas em alíquotas de 60 ml após tempo suficiente para o sistema atingir regime permanente. O tubo de silicone que permite a retirada de amostras no interior da calha, teve sua ponta coberta por tela com abertura MESH 100 e tecido para evitar a passagem de sólidos da mistura para a amostra coletada.

Na figura 25, tela de retenção de sólidos posicionada sobre o tanque de coleta.



Figura 25 - Tela de recolhimento de sal mesh 100.

Após o procedimento experimental, a salmoura coletada no tanque de estocagem é reconcentrada e bombeada para o tanque de mistura, completando o circuito fechado. O sal utilizado é o cloreto de sódio comercial. O cloreto de sódio foi utilizado por ser o sal predominante em formações do pré-sal. Este sal, por sua vez, foi homogeneizado pelo processo de quarteamento para que diferentes amostras da alíquota total de sal apresentem granulometrias próximas. Partículas com diâmetro superior a 4,75 mm foram separadas para restringir a faixa de granulometria do NaCl. A análise granulométrica deste sal foi feita e amostras foram separadas em sacos com 3 Kg e armazenadas em ambiente livre de umidade. As figuras 26, 27 e 28 mostram partes da sequência de homogeneização e estocagem do sal.



Figura 26 - Foto da massa total de sal.



Figura 27 - Foto da aplicação da técnica de quartejamento.



Figura 28 - Foto da estocagem das amostras.

As figuras 29 e 30 são fotos do equipamento de análise granulométrica com as peneiras em série posicionadas e o sal separado por faixas de granulometria sobre as peneiras após separação pela sequência de peneiras



Figura 29 - Agitador de Peneiras



Figura 30 – Separação por serie de peneiras para análise granulométrica das amostras.

3.1.1 Determinação da concentração de NaCl das amostras de salmoura.

A determinação das concentrações iniciais e das tomadas de concentração foram feitas por dois métodos. O método usado inicialmente foi o método da condutivimetria. Este método tem como vantagens a rapidez da medida e boa precisão em concentrações baixas de salmoura. Para a medida de concentração por este método é preciso, previamente construir uma curva de calibração de condutividade elétrica em função da concentração de

NaCl na solução. A curva de calibração consiste basicamente em formular soluções padrão de NaCl em concentrações conhecidas e medir a condutividade proveniente desta solução. Com valores de condutividade em função da concentração de NaCl é possível traçar uma curva de ajuste para estes pontos. Através de regressão linear é possível determinar a concentração de sal em uma solução através de sua condutividade elétrica dentro da faixa de condutividade da curva de ajuste. A figura 31 ilustra a curva de calibração ajustada com a equação característica desta curva.

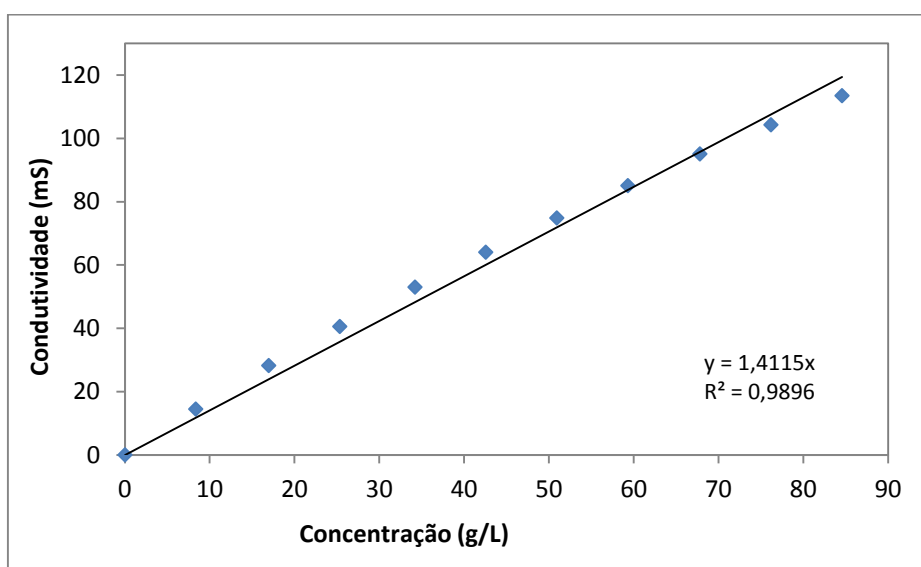


Figura 31- Curva de calibração para determinação da concentração.

Através de um ajuste da equação da reta, pôde-se obter uma correlação que permite determinar a concentração quando conhecida a condutividade.

O processo de gravimetria para determinação de sal em salmoura é uma medida mais simples, direta, porém demorada. Este análise se baseia na evaporação de volume determinado de salmoura. A resíduo deste processo (NaCl) é pesado, assim pode-se determinar a concentração de NaCl na amostra analisada.

Esta análise se baseia no princípio de que a fase líquida coletada nos experimentos é constituída exclusivamente de NaCl solubilizado em água pura. Apesar de, a água usada é potável, vinda de distribuição pública; a concentração de outros componentes químicos nesta água pode ser desprezada. A figura 32 mostra o equipamento utilizado na medição de condutividade.



Figura 32 - Foto do condutivímetro utilizado na determinação da concentração.

A figura 33 mostra resíduos de sal em formas de alumínio após secagem de volume determinado de salmoura em estufa.



Figura 33 – Formas de alumínio e resíduos de sal após tratamento em estufa (método gravimétrico).

3.1.2 Secador

Após o final do experimento o sal não solubilizado ao longo da calha é retido por uma tela com abertura MESH 100. Este sal é recolhido e levado a uma unidade de secagem durante cerca de 1 hora. O valor de massa de sal obtido através desta secagem é usado no balanço de massa global do sistema. A Figura 34 e 35 mostram uma ilustração da unidade.

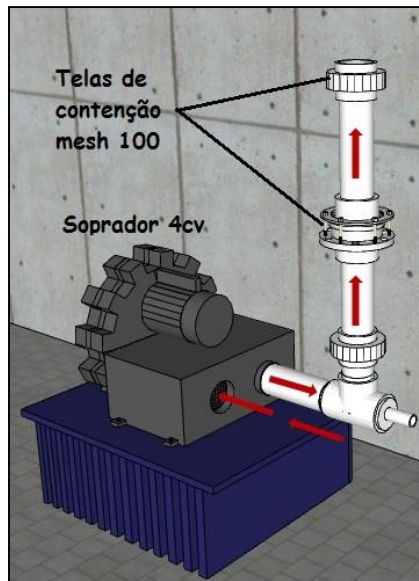


Figura 34 - Esquema da unidade de secagem do sal por convecção.



Figura 35 – Foto da unidade de secagem de sal.

O equipamento consiste em um soprador de ar ligado a um aparato que condiciona o sal úmido entre duas telas de MESH 100. A ar soprado pela secador atravessa o aparato passando através das telas e do sal ainda úmido. O contato com o ar soprado promove a secagem deste sal. De fato, a secagem por este método não é capaz de promover a completa secagem do resíduo adicionado. Neste tipo de secagem a umidade da amostra tende a entrar em equilíbrio, porém este equilíbrio termodinâmico, neste caso, ocorre em umidades muito

baixas. Em testes preliminares feitos com este secador foi constatado que a umidade residual das amostras adicionadas não chegava a 1%, logo a umidade residual depois deste tratamento foi considerada insignificante.

Um estudo feito por Magalhães (2009) na mesma unidade de secagem mostrou que este método de secagem não altera a distribuição granulométrica das amostras usadas. Esta constatação é importante caso haja necessidade de determinar a distribuição granulométrica do sal após os experimentos.

3.1.3 Malha experimental

Para formar um banco de dados, para perfis de concentração em diferentes condições, foi desenvolvido um planejamento experimental fatorial com duas variáveis (vazão de salmoura e de sal particulado) em dois níveis (máximo e mínimo) e um ponto central, com valores intermediários das variáveis. Este planejamento foi feito para diferentes concentrações iniciais de salmoura. Para cada concentração inicial de salmoura um perfil experimental foi reservado para validar o modelo matemático, sendo assim, estes experimentos não entram como dados para a estimação de parâmetros. A malha experimental para a concentração inicial de salmoura de 175 g/L foi modificada ao longo da realização destes experimentos para ter sua eficiência melhorada.

Para assegurar a repetibilidade experimental, os experimentos 10, 13 e 17, assim como todos os experimentos na concentração inicial (C_0) 32g/L foram feitos em triplicata. Os resultados expostos para estes experimentos são apresentados na forma de média aritmética dos dados da triplicata em cada ponto. A tabela 3 mostra a malha experimental proposta.

Tabela 3 – Malha experimental

C	C_0 (g/L)	Q(L/s)	W(g/s)
1	32,0	1,00	24
2	32,0	1,00	48
3	32,0	2,00	24
4	32,0	2,00	48
5	32,0	1,50	36
6	90	1,00	24
7	90	1,00	48
8	90	2,00	24
9	90	2,00	48
10	90	1,50	36
11	175	2,00	40
12	175	2,00	30
13	175	2,00	35
14	175	2,00	20
15	258	2,00	40
16	258	2,00	30
17	258	2,00	35
18	258	2,00	20

3.1.4 Procedimentos de preparo do experimento.

Alguns cuidados adicionais foram tomados para assegurar que os experimentos realizados nesta unidade gerem resultados com o mínimo de interferência de agentes externos.

Antes de cada experimento é assegurado que a calha esteja limpa e sem depósitos salinos. Assim, a calha é limpa com água destilada tantas vezes forem necessárias para que todo possível sal depositado e poeira sejam arrastados ou solubilizados pela água.

Cerca de 10L de água destilada são adicionados no início da calha, a água destilada percorre toda a calha até ser coletada em balde na saída desta calha. A água coletada é novamente alimentada no início da calha completando ciclos fechados de não menos que 5 voltas. A concentração de sal do volume coletado no último ciclo é aferida e por balanço é calculado o sal depositado no último experimento.

3.1.5 Instrumentação complementar.

Foram instalados sensores de temperatura no decorrer da linha nos pontos de tomadas de amostras da unidade. Estes sensores foram instalados para análises futuras do perfil de temperatura ao longo do experimento. Os dados de temperatura podem ser lidos através do painel mostrado na figura 36 Este painel centraliza a leitura dos dados de temperatura lidos pelos sensores.

Os dados de temperatura ainda não foram usados na análise dos dados experimentais. Estes sensores ainda estão em fase de testes e calibração, porém este equipamento será importante em análises futuras.



Figura 36 - Foto do painel de leitura dos sensores de temperatura.

A vazão foi controlada por um inversor de frequência instalado e ajustado para trabalhar com a bomba utilizada. Deste modo, é possível manipular a vazão volumétrica de salmoura que entra na unidade através da interface do inversor de frequência.



Figura 37 - Foto do inversor de frequência instalado.

3.2 Abordagem Matemática

Neste trabalho, o modelo matemático utilizado para a dissolução de NaCl em salmoura é composto por duas equações diferenciais parciais (EDP), obtidas com base na conservação de massa para a fase líquida e sólida. Esta modelagem busca representar o sistema experimental estudado e foi modificada do equacionamento descrito por Magalhães *et al.* (2011). A equação 14 é o balanço de massa para o sal em solução e a equação 15 é o balanço de massa de sal na fase sólida.

As hipóteses adotadas para estas equações diferenciais são:

- Regime transiente.
- Regime plenamente turbulento e adoção da velocidade média e constante.
- Sistema isotérmico.
- Concentração de saturação constante.
- escoamento apenas axial.
- Fluido incompressível.
- escoamento em duas fases
 - Fase líquida- Solução de água e NaCl
 - Fase sólida- Partículas de NaCl na forma sólida.

Como a dissolução salina promove a mudança na concentração do fluido (C) e fração volumétrica de sólidos (ϵ_s) ao longo do escoamento e do tempo, pode-se observar a

dependência dessas variáveis com a posição (z) e com o tempo (t), conforme pode ser observado nas equações seguintes.

$$\frac{\partial}{\partial t} C(z, t) + \bar{v}_z \left(\frac{\partial}{\partial z} C(z, t) \right) = K \cdot a \cdot (C^* - C(z, t)) \quad (14)$$

$$\rho_s \left(\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_s(z, t) + \bar{v}_z \left(\frac{\partial}{\partial z} \varepsilon_s(z, t) \right) \right) = -K \cdot a \cdot (C^* - C(z, t)) \quad (15)$$

onde C é a concentração de sal no fluido, \bar{v}_z é a velocidade média da solução, K é o coeficiente convectivo de transferência de massa e a é a área específica de transferência de massa, C^* é a concentração na saturação do sal nas soluções estudadas, ρ_s é a massa específica de sal e ε_s é a fração volumétrica de sólidos.

As equações que compõem o modelo (equações 14 e 15) são compostas por três diferentes termos em ambas, sendo que:

- O primeiro termo é referente a variação da concentração com o tempo ao longo do escoamento. Este termo é chamado de termo de acúmulo destas equações de balanço. Este é o único termo diferencial no tempo, logo, este termo é diferente de zero apenas durante o regime transiente.
- O segundo termo é um termo relacionado a transferência de massa pelo fenômeno de convecção. Este termo é gerado pela velocidade do sistema (fases).
- O terceiro termo é referente às transferências de massa entre as fases. Este termo é diretamente influenciado pela velocidade de dissolução do sal. Este termo modela o fenômeno de dissolução com base nas equações clássicas da literatura e das equações mencionadas anteriormente na revisão da literatura.

Pode-se fazer uma analogia da descrição destes termos para as diferentes equações que representam as diferentes fases do escoamento (fase líquida e sólida). O coeficiente convectivo de transferência de massa (K) define a taxa com que os íons deixam os cristais e migram para a salmoura.

A área específica das partículas de sal é definida como a área da superfície total para a transferência de massa por unidade de volume, que pode ser representado pela seguinte equação:

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_s(z, t)}{\bar{D}_p} \quad (16)$$

onde, \bar{D}_p é o diâmetro médio de Sauter, definido como (MASSARANI, 2002),

$$\bar{D}_p = \frac{1}{\int_0^1 \frac{dX}{D_p}} \cong \frac{1}{\sum_i \frac{\Delta X_i}{D_{pi}}} \quad (17)$$

onde, X e X_i são, respectivamente, a fração mássica sal e a fração mássica sal pontual para cada peneira.

3.2.1 Resolução numérica

Sistemas como o descrito no item anterior são resolvidos discretizando uma das variáveis independentes, reduzindo desta forma, o sistema de equações diferenciais parciais a um sistema de equações algébrico diferenciais (EAD's).

Nesse trabalho, o procedimento para resolução deste sistema de EDP's foi a discretização por diferenças finitas feita na variável espacial z . Este processo origina um sistema de EAD's em cada célula de discretização e a resolução desse sistema é obtida pela integração das EAD's no tempo ao longo do contorno z . As equações 18 e 19 apresentam, respectivamente, as aproximações por diferenças finitas das derivadas parciais no espaço (z) em relação à concentração de sal no fluido (C) e a fração volumétrica de sólidos (ε_s).

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta z} \quad (18)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{si}}{\partial z} = \frac{\varepsilon_{si} - \varepsilon_{si-1}}{\Delta z} \quad (19)$$

Para $z_{i-1} < z < z_i$, onde

$$C_i = C(z_i, t) \quad (20)$$

$$\varepsilon_{si} = \varepsilon_s(z_i, t) \quad (21)$$

O processo de discretização das EDP's gera o sistema de equações algébrico diferenciais conforme pode ser observado nas equações 22 e 23.

$$\frac{dC_i}{dt} = -\bar{v}_z \left(\frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta z} \right) + k.a. (C^* - C_i) \quad (22)$$

$$\frac{d\varepsilon_{si}}{dt} = -\bar{v}_z \left(\frac{\varepsilon_{si} - \varepsilon_{si-1}}{\Delta z} \right) - \frac{k.a.(C^* - C_i)}{\rho_s} \quad (23)$$

- Condições iniciais:

$$C(z, 0) = C_0 \quad (24)$$

$$\varepsilon_s(z, 0) = \varepsilon_{s0} \quad (25)$$

- Condições de alimentação:

$$C(0, t) = C_0 \quad (26)$$

$$\varepsilon_s(0, t) = \varepsilon_{s0} = \frac{\frac{W}{\rho_s}}{Q + \left(\frac{W}{\rho_s} \right)} \quad (27)$$

onde, W é a vazão mássica de alimentação de sólidos, Q é vazão volumétrica de alimentação de salmoura e ρ_s a densidade do sólido. As vazões mássicas e volumétricas variam de acordo com cada experimento conforme mostrado na tabela 4.

A parâmetro “ a ”, apresentado na equação 28, é necessárias para a resolução do sistema de equações algébrica diferenciais.

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_{si}}{D_p} \quad , \quad (28)$$

Esse sistema é válido para $i = 1, 2, \dots, N$, sujeito às condições iniciais e às condições de alimentação. O número ótimo de pontos de discretização N foi obtido através de exaustivos testes com o programa simulador, verificando-se que números superiores a 30 não influenciam significativamente nos resultados encontrados.

Foram feitos testes de estabilidade com o método de resolução do sistema de equações. O variável z foi discretizada com uma malha de 30 pontos, a partir deste valor, o método de resolução se mostrou instável. Porém, a divisão em 30 pontos foi considerada suficiente para a resolução.

Tabela 4 – Condições iniciais e condições de alimentação para cada variável.

Variáveis	Condições iniciais e Condições de alimentação
C_0 (kg/m ³)	32, 90, 175, 258
C_a (kg/m ³)	32, 90, 175, 258
ε_{s0}	0
ε_{sa}	$(W/\rho_s) / [Q + (W/\rho_s)]$

A resolução deste sistema necessita de um algoritmo específico onde as derivadas parciais na direção axial (z) foram discretizadas por diferenças finitas à esquerda. O sistema algébrico diferencial foi integrado utilizando uma sub-rotina em linguagem computacional usando o “Livermore Solver” um algoritmo baseado no método linear de passos múltiplos.

A subrotina utilizada para esta integração foi o programa LSODE em linguagem Fortran. Os parâmetros internos da subrotina LSODE escolhidos foram: NEQ(1)=6, T=0, ITOL=2, RTOL(1)=1,0.10⁻⁵ e ATOL=1,0.10⁻⁵.

Os dados físico-químicos para a resolução da modelo matemático avaliado estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Dados físico-químicos utilizados no modelo matemático.

Descrição	Parâmetros	Valor	Bibliografia
Massa específica do sal (NaCl)	ρ_s	$2165 \frac{kg}{m^3}$	Lide, 2010.
Massa molar do NaCl	MM	$58,5 \frac{kg}{kmol}$	Perry, 1980
Concentração de saturação de NaCl	C^* (30 °C)	$315,15 \frac{kg}{m^3}$	Experimental

3.2.2 Solução analítica

O sistema de equações diferenciais constituído pelas equações 14 e 15, não possui solução analítica, porém é possível determinar uma solução analítica em condições mais restritas. Ao considerar a hipótese de regime permanente as equações 14 e 15 reduzem-se a:

$$\bar{v}_z \left(\frac{d}{dz} C(z) \right) = K \cdot a \cdot (C^* - C(z)), \quad C(0) = C_0 \quad (29)$$

$$\bar{v}_z \left(\frac{d}{dz} \varepsilon_s(z) \right) = \frac{-K \cdot a \cdot (C^* - C(z))}{\rho_s}, \quad \varepsilon_s(0) = \varepsilon_{s0} \quad (30)$$

Esta hipótese é bem razoável à medida que os experimentos realizados são feitos após tempo suficiente para atingir regime permanente. Deste modo, é possível determinar uma solução analítica apenas para a situação de regime permanente em função da distância percorrida. A solução gerada para concentração em função da posição é encontrada na equação 31.

$$C = \frac{C^* - a_2 a_3 e^{a_1 z}}{1 - a_2 e^{a_1 z}} \quad (31)$$

onde:

$$a_1 = \frac{6K(C^* - C_0 - \rho_s \varepsilon_0)}{\bar{v}_z \rho_s \bar{D}_p} \quad (32)$$

$$a_2 = \frac{(C^* - C_0)}{\varepsilon_s \rho_s} \quad (33)$$

$$a_3 = C_0 + \rho_s \varepsilon_0 \quad (34)$$

onde, C^* é a concentração de saturação; z é a distância; K é a coeficiente global de transferência de massa; C_0 é a concentração inicial da solução; ρ_s é a densidade das partículas salinas; ε_0 é a fração volumétrica de sal inicial $\left(\varepsilon_0 = \frac{W_s}{Q \rho_s} \right)$; W_s é a vazão mássica de sal particulado; Q é a vazão volumétrica de salmoura; \bar{v}_z é a velocidade de escoamento

da mistura; \overline{D}_p é o diâmetro médio de Sauter das partículas. A resolução analítica detalhada encontra-se no Apêndice I.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resultado da Análise Granulométrica

A análise granulométrica das amostras foi realizada para verificar a homogeneidade das mesmas após o processo de quarteamento. A Tabela 6 mostra os resultados do diâmetro médio de Sauter de 12 amostras de sal.

Tabela 6 - Diâmetro médio de Sauter das amostras avaliadas.

Amostra	Diâmetro médio de Sauter (mm)
1	1,72
2	1,82
3	1,71
4	1,82
5	1,86
6	1,80
7	1,66
8	1,62
9	1,64
10	1,62
11	1,61
12	1,60
Média	1,71 ± 0,10

A média dos diâmetros médios de Sauter foi igual a 1,71mm e o desvio médio entre as amostras foi de $\pm 0,10$ mm. O desvio médio foi considerado pequeno, menor que 6% do valor.

O modelo que melhor representou a distribuição da granulometria da amostra foi o Rosen-Rambler-Bennet (RRB), demonstrado pela equação 35 com os parâmetros $n = 2,438$ e $k = 2,176$. O coeficiente de determinação obtido para o modelo linearizado foi de 0,994.

$$Y = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d\#}{k} \right)^n \right], \quad (35)$$

onde, Y é a fração mássica não retida, d# é o diâmetro médio entre as malhas da peneira, n e k são os parâmetros do modelo.

A figura 38 apresenta o gráfico de distribuição granulométrica médio das amostras de sal. A distribuição granulométrica gerada é típica de amostras salinas. O modelo utilizado (RRB) teve coeficiente de determinação alto, mostrando sua adequação a amostra analisada.

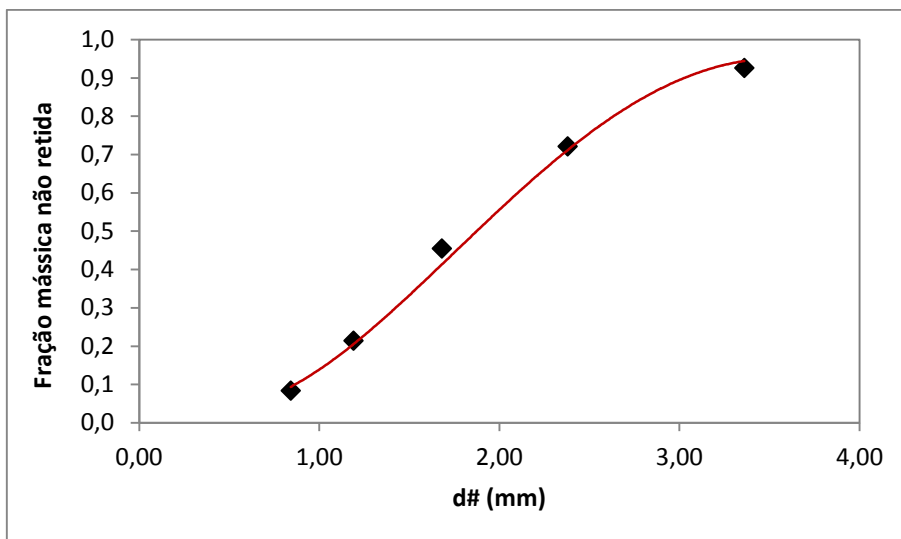


Figura 38 - Análise granulométrica típica das amostras.

4.2 Resultados da Umidade Inicial de Sal

Inicialmente teve-se a preocupação com a quantidade de água presente nas amostras de sal que foram utilizadas nos experimentos, pois sabe-se que o cloreto de sódio adsorve umidade, o que seria um problema na qualidade dos resultados obtidos. Sendo assim, foi realizado um teste em triplicata para quantificar a umidade inicial presente nas amostras de sal.

O teste foi conduzido em estufa, onde a massa de sal ficou presente durante 24 horas na temperatura de 105 graus Celsius. A tabela 7 mostra os resultados obtidos.

Tabela 7- Teste da umidade inicial presente nas amostras salinas.

Massa inicial de sal (g)	Massa final de sal (g)	Massa perdida (%)
3000,21	2978,82	0,71
3000,32	2975,56	0,82
3000,11	2977,13	0,77

Percebe-se na tabela 7 que a quantidade inicial de água na amostra é menor do que 1%. Desta forma, não foi realizada pré-secagem da mesma.

4.3 Resultados Obtidos da Umidade Secagem do Sal Via Processo Convectivo

O método de secagem utilizando o processo convectivo (soprador) para a retirada da umidade do sal, proveniente da dissolução durante o escoamento em salmoura, requer uma avaliação mais profunda. Sendo assim, foram realizados três testes de secagem para avaliar o quanto de água consegue-se retirar utilizando o soprador.

Amostras com sal úmido advindo dos experimentos foram recolhidas e colocadas no soprador durante 45 minutos para a secagem convectiva.

Retirado o sal do soprador, amostras com massas já definidas foram levadas à estufa para secagem a 105 graus Celsius por 24 horas. A comparação dos pesos antes e depois da estufa mostrou o quanto de água ainda continha no sal depois da secagem dinâmica. A tabela 8 mostra os resultados obtidos.

Tabela 8 - Verificação da massa de água ainda presente nas amostras após secagem dinâmica.

Massa inicial de sal (g)	Massa final de sal (g)	Massa perdida (%)
120,31	119,72	0,49
107,17	106,60	0,53
104,22	103,68	0,52

Observa-se que após 24h de secagem, a média das massas perdidas em forma de água em relação ao seu peso original foi de menos de 1%, corroborando a eficácia da secagem convectiva.

4.4 Determinação da Área da Seção Transversal ao Fluxo (A_{esc})

Para a resolução do sistema de EDP's é necessário obter a área de seção transversal ao escoamento. Sendo assim, foi necessário avaliar como esta grandeza se comporta para as duas vazões volumétricas utilizadas nos experimentos executados, visto tratar-se de um escoamento em superfície livre.

Para a vazão volumétrica de 1,0 L/s, obteve-se um perímetro molhado igual a 10,3 cm, conforme está demonstrado na figura 39. Já para a vazão volumétrica de 2,0 L/s, obteve-se um perímetro molhado igual a 13,2 cm, conforme é demonstrado na figura 40.

Considerando-se que a calha segue um modelo circular, a área transversal de escoamento pode ser obtida através da integral abaixo (LEITHOLD, 2002):

$$A_{esc}(H) = 2 \int_0^H \sqrt{R^2 - (H - R)^2} dH \quad (36)$$

Porém a determinação experimental de H é difícil e produz muitos erros, por isto optou-se por uma sequência de cálculos para a sua determinação. Na figura 40 pode-se observar um esquema geométrico para a realização dos cálculos que serão abordados a seguir.

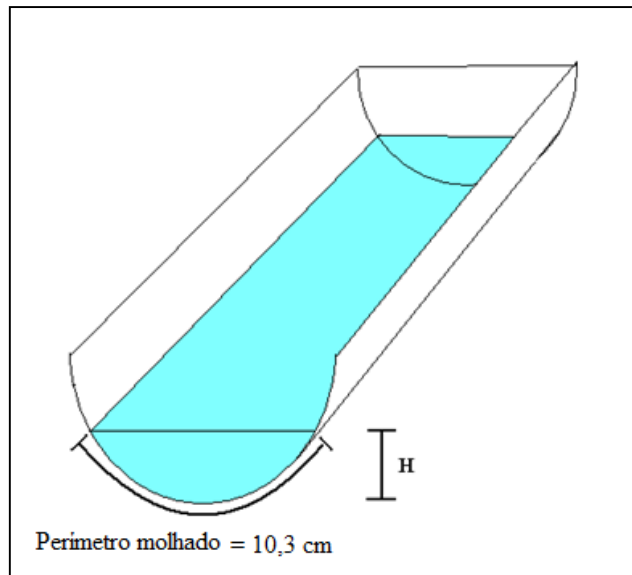


Figura 39 - Perímetro molhado para a vazão de 1,0 L/s.

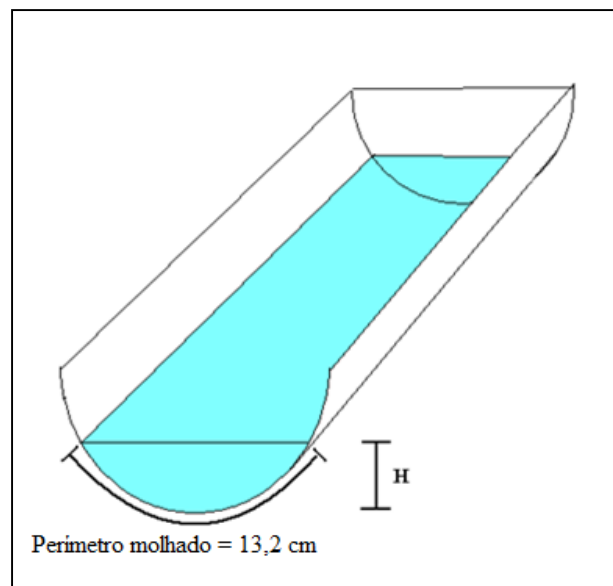


Figura 40 - Perímetro molhado para a vazão de 2,0 L/s.

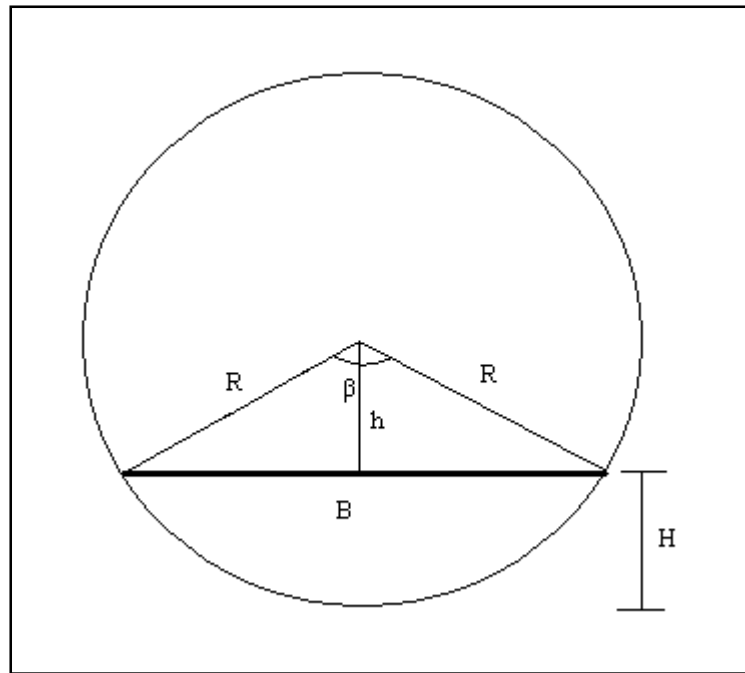


Figura 41 - Esquema geométrico para a realização dos cálculos.

onde:

R = Raio da calha

B = Base do triângulo

H = Altura relativa ao escoamento

h = Altura do triângulo

β = Ângulo do triângulo

O valor do diâmetro da calha foi medido e obteve-se os seguintes valores:

Dcalha = 0,150m

Rcalha = 0,075m

O comprimento da circunferência pode ser obtido através da equação 37.

$$C_{circ} = 2\pi R \quad (37)$$

ou seja, $C_{circ} = 0,471\text{m}$

Após o cálculo do comprimento da circunferência, determina-se o ângulo formado pelo triângulo localizado nas extremidades do perímetro molhado para a vazão volumétrica de 1,0L/s e através de interpolação linear, obtém-se $\beta = 78,73^\circ$.

Para se obter B (Base do triângulo) utiliza-se a Lei dos cossenos demonstrada pela equação 38 (LEITHOLD, 2002).

$$B^2 = R^2 + R^2 - 2.R.R.\cos\beta \quad (38)$$

Com o valor de B, pode-se calcular h (altura do triângulo) utilizando-se o teorema de Pitágoras.

$$R^2 = h^2 + \left(\frac{B}{2}\right)^2 \quad (39)$$

Através da equação 40 pode-se obter H (altura relativa ao escoamento):

$$R = h + H \quad (40)$$

que fornece como resultado $H = 0,017\text{m}$. Logo, o valor da área transversal ao escoamento é $A_{\text{esc}} = 0,001\text{ m}^2$.

Analogamente faz-se a sequência de cálculos para a vazão de 2,0 L/s. Na Tabela 9 estão demonstrados os resultados obtidos da área transversal de escoamento para ambas as vazões. Pode-se observar que esta área é proporcional a vazão volumétrica.

Tabela 9 - Resultados da área transversal ao escoamento.

	Perímetro molhado (m)	H (m)	A_{esc}.10³ (m²)
Vazão (1,0 L/s)	0,103	0,017	1,10
Vazão (2,0 L/s)	0,132	0,027	2,19

A área calculada para a vazão de 1,5 L/s foi de 0,00165 m². Pode ser percebido que, a área de escoamento se mostra dependente linearmente da vazão volumétrica de salmoura. Isto pode ser explicado pelo fato do escoamento ter como principal agente a força gravitacional e a área de escoamento variável. Assim, o aumento da vazão de alimentação da mistura de sal e salmoura aumenta apenas a área de escoamento, a velocidade média se mantém praticamente inalterada.

4.5 Resultados Experimentais

São expostos e discutidos aqui os dados experimentais para as concentrações de 32 g/L, 90 g/L, 175 g/L e 258 g/L (respectivamente, 10,2%, 28,5%, 55,5% e 82,0% da saturação experimental em 30 °C - “315,15 g/L”).

4.5.1 Concentração de 10,2%

Foram realizados 4 experimentos em triplicata com concentração de salmoura a 32g/L (10,2% da saturação). As triplicatas foram feitas com o intuito de comparar os resultados e validar o experimento.

Na tabela 10 são demonstrados os resultados obtidos experimentalmente das tomadas de concentração ao longo da posição na realização do experimento 1 em triplicata. Pode-se

observar que a concentração aumenta com o aumento da distância de escoamento e que há uma grande dissolução de sólidos nos primeiros metros de escoamento. Este fenômeno também é observado nos outros quatro experimentos. Ressalta-se também um pequeno desvio padrão médio no valor de 1,58 g/L. O desvio padrão médio para todos os experimentos feitos em $C_{Alim} = 32\text{g/L}$ foi de 2,52g/L, cerca de 5%.

Tabela 10 - Dados da tomada de concentração ao longo da posição para o experimento 1.

Posição (m)	Conc. (g/L)			Média da triplicata (g/L)	Desvio padrão (δ)
	Exp.1a	Exp.1b	Exp.1c		
5,5	48,7	49,0	49,3	49,0	0,33
13,0	51,3	53,3	55,0	53,2	1,84
20,5	51,7	54,7	55,3	53,9	1,95
26,7	52,0	55,7	56,0	54,6	2,22
Desvio Padrão Médio					1,58 g/L

Os dados apresentados indicam que o processo de dissolução é muito mais efetivo nos primeiros metros do escoamento. Isso acontece porque, ao longo da calha, ocorre uma significativa dissolução das partículas de sal reduzindo assim a área de transferência de massa. Além disso, com a dissolução das partículas ocorre um aumento na concentração da solução salina o que reduz o gradiente de concentração, que é a força motriz do processo de dissolução. Em outras palavras, este comportamento é observado porque a cinética de dissolução do sal decresce com a diminuição da área de troca de transferência de massa e com a redução do gradiente de concentração. Esses dois efeitos combinados geram uma cinética de transferência de massa próxima de zero a partir dos 13m.

A tabela 11 apresenta um resumo dos resultados dos quatro experimentos obtidos através das tomadas de concentração realizadas em triplicata. Pode-se verificar, nos demais experimentos, o mesmo comportamento para a dissolução do sal, ou seja, independente das condições operacionais utilizadas, a maior dissolução do NaCl ocorre nos 13 primeiros metros do escoamento sendo as concentrações seguintes muito próximas.

Tabela 11 - Resultado das tomadas de concentração em cada posição para os 4 experimentos.

Posição (m)	Conc. (g/L)				
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
5,5	49,0	65,6	39,6	43,7	46,0
13,0	53,2	69,6	42,3	50,1	50,6
20,5	53,9	70,6	42,7	51,2	50,9
26,7	54,6	71,4	43,9	53,3	51,4
Desvio Padrão Médio					2,52 g/L

onde, δ é o desvio médio padrão obtido na realização dos experimentos em triplicata.

Os experimentos realizados para a concentração de 10,2% foram todos feitos em triplicata. Este procedimento foi feito a fim de analisar a repetitividade de experimentos na unidade experimental. Partindo do princípio de que o erro entre estes experimentos feitos em triplicata são baixos, pode-se concluir que a unidade não apresenta problemas quanto à boa repetitividade. Deste modo, para diminuir a quantidade de experimentos realizados, as concentrações de 28,5% (90 g/L), 55,5% (175 g/L) e 82,0% (258 g/L) terão apenas uma triplicata feita no ponto de validação para verificar a repetitividade dos experimentos em cada concentração inicial de salmoura.

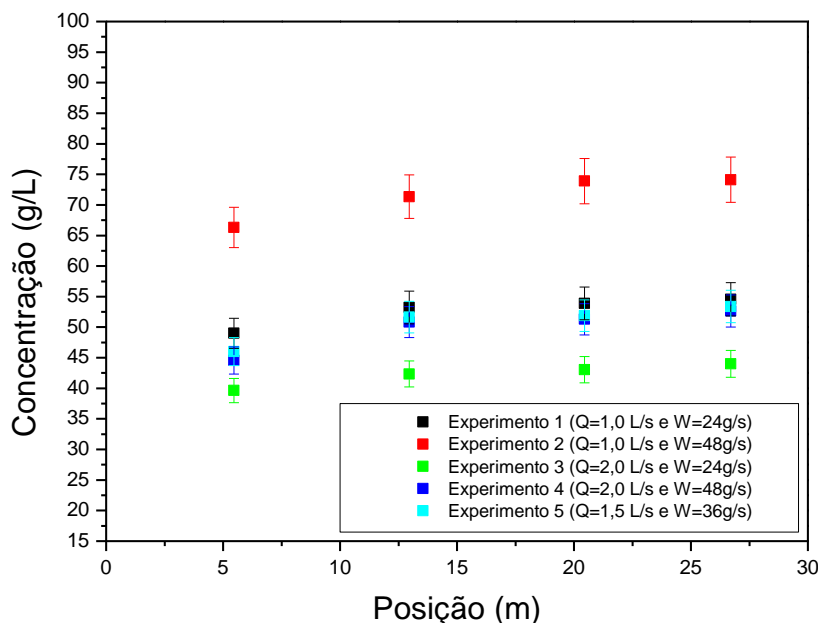


Figura 42 – Concentração em função da posição para experimentos realizados a 32 g/L (10,2%)

A figura 42 apresenta os resultados de concentração da fase líquida em função da posição para experimentos a 32 g/L ou 10,2% da saturação, em forma de gráfico. Nesta figura percebe-se melhor a tendência dos perfis de concentração com mudanças de vazão mássica de sal particulado e vazão volumétrica de salmoura. Nesta figura percebe-se uma aproximação dos perfis dos experimentos 1, 4 e 5. Inicialmente, o planejamento experimental foi feito para cobrir uma ampla faixa de condições operacionais para as variáveis manipuladas, vazão mássica de sal (W), vazão volumétrica de salmoura (Q) e concentração inicial da salmoura (C_{Alim}). Analisando as semelhanças entre os experimentos 1, 4 e 5, que apresentaram resultados parecidos foi percebido que ambos tinham como característica a mesma proporção entre W e Q . Ambos os experimentos tem $W/Q=24g/L$. Testes foram feitos apenas com o intuito de comprovar a tendência de experimentos com proporções W/Q iguais apresentarem perfis de concentração parecidos. Estes testes foram realizados nas concentrações de 32 g/L e 90 g/L em combinações de vazões diferentes das

apresentadas nos Experimentos 1, 4 e 5. Nestes testes de caracterização da unidade foi constatado que perfis de concentração dependem da proporção W/Q, da mesma forma, experimentos com relações W/Q semelhantes apresentam perfis de concentração muito próximos. Esta característica da unidade é coerente já que tanto a vazão de 1,0 L/s quanto 2,0 L/s estão em regime de plena turbulência, neste regime, a diferença de número de Reynolds apresentada não influencia de forma significativa na dissolução de sal. A velocidade de escoamento da mistura também não é significativamente maior na vazão de 2,0 L/s, já que o escoamento característico desta unidade é predominantemente por ação da gravidade, pois o escoamento é feito em calha aberta. O aumento da vazão volumétrica apenas aumenta o volume preenchido da calha e quase não se percebe aumento na velocidade de escoamento.

Tabela 12 - Número de Reynolds para cada condição de vazão volumétrica.

Q (L/s)	Re
1,0	40078
2,0	62545

onde, para o cálculo do Número de Reynolds foi utilizado um diâmetro hidráulico em função da área de escoamento.

4.5.2 Concentração de 28,5%

A partir dos experimentos nesta concentração, começou-se a utilizar o inversor de frequência para controlar a vazão de salmoura que entra na unidade. Usando este inversor, os desvios na vazão volumétrica se tornam praticamente desprezíveis.

A tabela 13 e a figura 43 expõem os resultados de cada tomada de concentração no decorrer da calha para os experimentos 6, 7, 8, 9 e 10 na concentração de salmoura de 28,5%.

Tabela 13 - Resultado das tomadas de concentração em cada posição para os 4 experimentos.

Posição (m)	Conc. (g/L)				
	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9	Exp. 10
5,5	102,5	112,4	97,0	102,0	102,0
13,0	107,9	123,3	103,3	108,7	108,6
20,5	109,1	125,4	105,4	110,0	110,0
26,7	110,9	127,2	107,7	112,2	112,2
Desvio Padrão Médio (Exp.10)					2,25 g/L

Apesar do comportamento de dissolução ser semelhante pode-se perceber algumas diferenças nos perfis de concentração. Nos experimentos em 32 g/L podemos ver um grande ganho de concentração entre a concentração inicial e o primeiro ponto de tomada de concentração, logo após este ponto a concentração aumenta bem pouco e parece estabilizada até

a última tomada de concentração. Nos experimentos em 90 g/L já podemos ver um ganho mais gradual de concentração entre os pontos de coleta de amostras. Isso se deve a cinética de dissolução mais lenta por conta da maior concentração inicial de salmoura. Nestes experimentos a dissolução ocorre de forma mais lenta e experimentos com concentrações iniciais ainda maiores tendem a ter dissolução ainda mais lenta. A equação 41 é o termo referente a transferência de massa entre as fases usada no modelo matemático apresentado anteriormente, essa relação matemática prevê a diminuição do fluxo de massa com o aumento da concentração da solução (C).

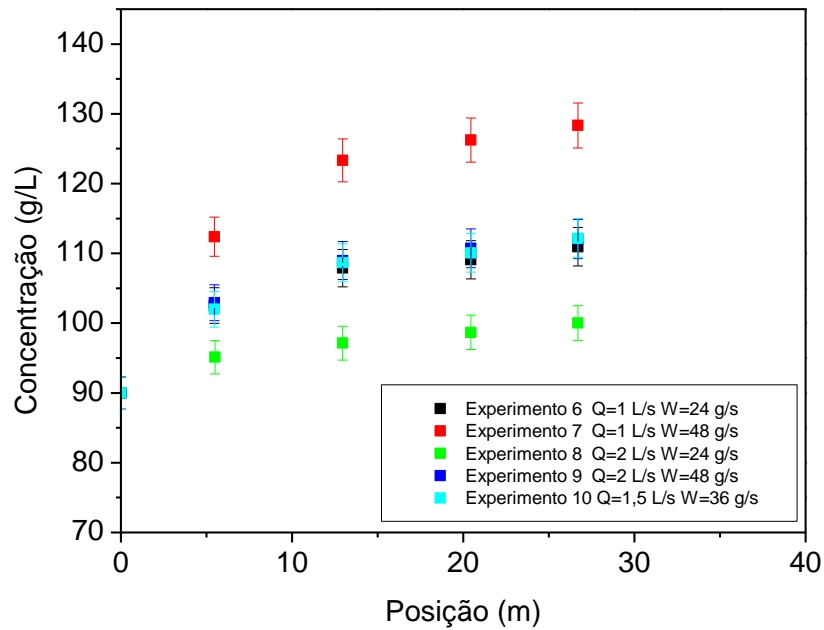


Figura 43 – Concentração em função da posição para experimentos realizados a 90 g/L (28,5%)

$$\frac{dm}{dt} = k \cdot a \cdot (C^* - C(z, t)), \quad C(z, 0) = C_0 \quad (41)$$

Nestes experimentos, da mesma forma que nos experimentos em 32 g/L, experimentos com mesma relação entre W e Q (Experimentos 6, 9 e 10) tem perfis bem semelhantes. Podemos prever, pelos indícios apresentados que este comportamento também deve ocorrer em concentrações maiores.

4.5.3 Concentração de 55,5%

Como visto nos experimentos de concentrações inferiores, experimentos com relações semelhantes de W e Q tem perfis de concentração semelhantes. Assim, para ter experimentos com resultados significativamente diferentes é necessário realizar experimentos com diferentes relações W/Q. Deste modo, para otimizar o trabalho

experimental e para garantir o melhor arraste de partículas na unidade o planejamento experimental foi alterado para os experimentos realizados a partir deste ponto.

A vazão de salmoura de 2,0 L/s foi fixada para todos os experimentos, deste modo o arraste de partículas é mais eficiente. Posteriormente a análise de dados para esta contração mostra que esta medida é interessante para melhorar a precisão do experimento, visto que os perfis de concentração ficam muito próximos nesta contração.

As vazões de sal escolhidas foram de 40, 35, 30 e 20 g/s. Estas vazões foram escolhidas com intuito de usar toda a faixa de operação do alimentador e evitar vazões muito baixas que gerem perfis onde a diferença entre a concentração inicial e final seja muito pequena comprometendo a análise de dados.

Tabela 14 - Resultado das tomadas de concentração em cada posição para os 4 experimentos.

Posição (m)	Conc. (g/L)			
	Exp. 11	Exp. 12	Exp. 13	Exp. 14
5,5	184,7	192,5	184,1	186,5
13,0	191,0	197,2	188,4	192,5
20,5	193,3	199,5	193,3	197,2
26,7	195,5	201,9	196,1	200,3
Desvio Padrão Médio (Exp.13)			1,81 g/L	

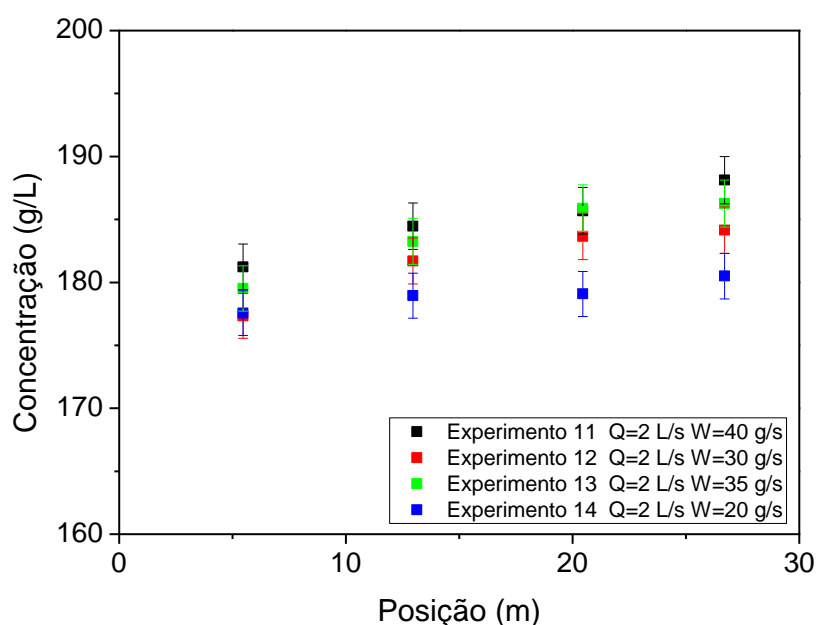


Figura 44 – Concentração em função da posição para experimentos realizados a 175 g/L (55,5%)

Na tabela 14 e figura 44 são apresentados perfis de concentração visualmente diferentes dos vistos nas concentrações de 32 g/L e 90g/L. Os perfis apresentados para esta concentração tem valores mais próximos entre si. A mudança da malha experimental para estes experimentos visou o melhor andamento dos experimentos e a otimização da análise de dados. Os experimentos foram pensados para gerar perfis com gradientes significativos e mais distintos possíveis.

O achatamento e aproximação dos perfis nestes experimentos são devidos a menor cinética de dissolução por conta da maior concentração inicial da salmoura. Experimentalmente é possível perceber que boa parte do sal alimentada no sistema não é solubilizada ao longo da calha, ficando retida na tela logo antes do tanque de coleta.

4.5.4 Concentração de 82,0%

Nos experimentos com concentração inicial de NaCl de 82% da saturação (258 g/L) a concentração mais alta de sal gera perfis ainda mais próximos. A partir desta concentração os valores experimentais de cada ponto passam a ter pouca distinção entre diferentes experimentos.

Tabela 15 - Resultado das tomadas de concentração em cada posição para os 4 experimentos.

Posição (m)	Conc. (g/L)			
	Exp. 15	Exp. 16	Exp. 17	Exp. 18
5,5	261,4	260,5	261	259,8
13,0	263,5	261,5	261,7	260,5
20,5	264,7	262,2	263,3	261,6
26,7	265,5	263,6	264,1	262,1
Desvio Padrão Médio (Exp.17)				1,29 g/L

Como descrito anteriormente, o planejamento experimental para os experimentos de 55,5% e de 82,0% foi modificado para otimizar a análise dos resultados de perfil, isto é, foi utilizado uma vazão de 2,0L/s e vazões distribuídas em toda faixa de funcionamento do alimentador. Este planejamento visa melhorar a precisão dos resultados, melhorando o arraste e homogeneização das partículas no fluxo; tal como, usar toda a faixa de trabalho do alimentador para gerar perfis mais distinguíveis entre si.

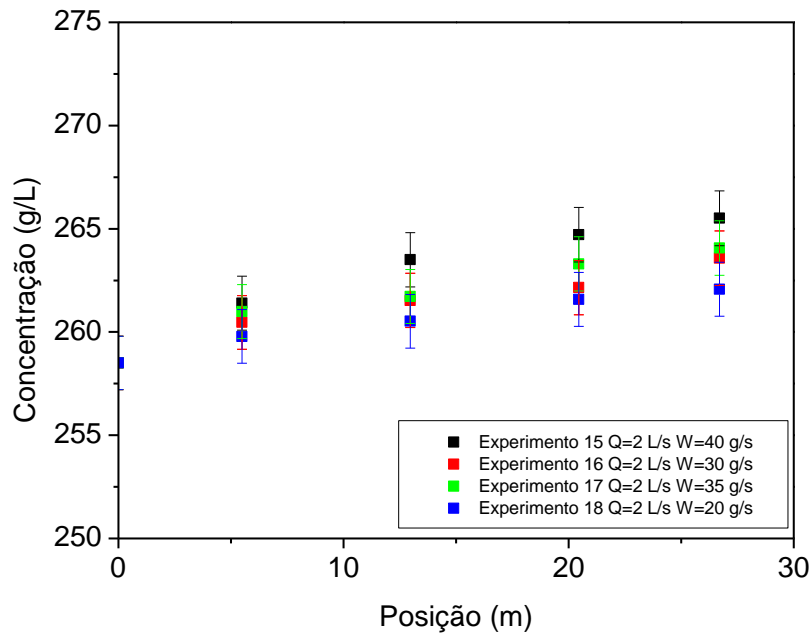


Figura 45 – Concentração em função da posição para experimentos realizados a 258 g/L (82,0%)

4.6 Estimação do Coeficiente Global de Transferência de Massa

A princípio sabe-se que o coeficiente convectivo de transferência de massa (K) é uma função do número de Reynolds e da temperatura, como pode ser observado na equação 42.

$$K = K_0 \cdot f(Re) \cdot f(T), \quad (42)$$

onde, K_0 é uma constante proporcional.

Para o cálculo do número de Reynolds é dada a equação 43 (BIRD *et al.*, 2002).

$$Re = \frac{D \cdot \bar{v}_z \cdot \rho}{\mu}, \quad (43)$$

onde, Re é o número de Reynolds, D é o diâmetro da seção circular, \bar{v}_z é a velocidade média no sentido axial, ρ é a densidade da solução e μ é a viscosidade da solução.

A determinação de v_z pode ser obtida através da equação 44.

$$\bar{v}_z = \frac{Q}{A_{esc}}, \quad (44)$$

onde, Q é a vazão volumétrica da solução e A_{esc} é a área transversal ao escoamento, na qual foi determinada no tópico 5.1.

O cálculo do diâmetro (D) é dado pela correlação de diâmetro hidráulico, como é demonstrado na equação 45.

$$D = \frac{4.A_{esc}}{P}, \quad (45)$$

onde, A_{esc} é a área transversal ao escoamento e P é o perímetro molhado determinado no tópico 5.1.

Observa-se através da tabela 12 que nessas condições o regime é de plena turbulência. No entanto, Bird *et al.* (2002) afirmam que para $Re > 10^4$ observa-se a independência de K em relação ao número de Reynolds. Como visto anteriormente nota-se que a faixa de vazão analisada está em regime de plena turbulência. A diferença entre os valores de número de Reynolds não se reflete significativamente nos perfis experimentais, como visto pela semelhança entre experimentos com vazões diferentes, mas W/Q semelhantes.

Neste estudo notou-se também pouca variação da temperatura durante todo o percurso de escoamento em todos os experimentos realizados. A variação máxima percebida foi por volta de $1,0\text{ }^\circ\text{C}$.

Como neste estudo tanto o regime de escoamento quanto a temperatura pouco influenciam nos perfis gerados, foi considerado que o valor do coeficiente global de transferência de massa (K) não é dependente do Número de Reynolds nem da temperatura, já que o sistema não apresenta gradientes de temperatura perceptíveis nas condições dos experimentos realizados.

O valor do coeficiente global de transferência de massa (K) foi obtido usando os dados dos experimentos 1, 2, 3, 4 (concentração de 10,2%); 6, 7, 8, 9 (concentração de 28,5%); 11, 12 e 14 (concentração de 55,5%). Os experimentos 5 (em 10,2%), 10 (em 28,5%) e 13 (em 55,5%) não utilizados na estimação do coeficiente K , porém estes experimentos foram utilizados na validação do modelo matemático.

Apesar do parâmetro se mostrar independente do Número de Reynolds e o sistema não sofre influência de um gradiente de temperatura, uma análise cuidadosa do comportamento dos perfis em diferentes concentrações mostra que este coeficiente é dependente da concentração da fase líquida. Deste modo, o parâmetro K foi estimado separadamente para cada concentração inicial de salmoura e seu valor pode ser aproximado pela equação 46 para qualquer concentração inicial de salmoura.

$$K = 0,00489(C)^{-0,639} \quad (46)$$

A figura 46 mostra a relação entre K e concentração estimada.

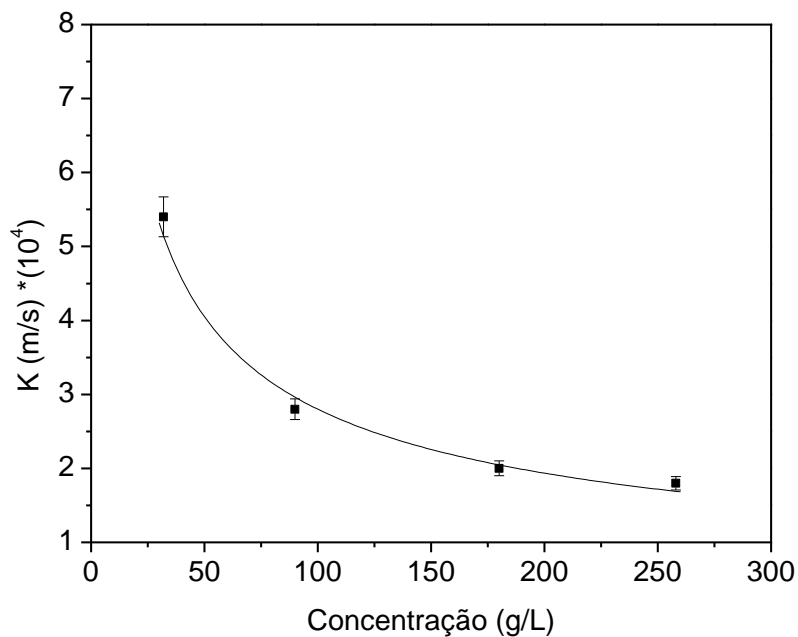


Figura 46 – K em função da concentração da fase líquida.

Pode-se destacar o valor de “K” observado por Aksel’Rud (1992) para uma comparação com este coeficiente estimado neste trabalho. Aksel’Rud (1992) observou o valor de $1,0 \cdot 10^{-4}$ m/s para o NaCl. Os valores estimados aqui variam entre $1,8 \cdot 10^{-4}$ e $5,4 \cdot 10^{-4}$ m/s. Apesar destes valores estarem na mesma ordem de grandeza que o valor de $1,0 \cdot 10^{-4}$ m/s, mesmo em concentrações mais altas este coeficiente neste trabalho se mostra superior. De fato, apesar desta comparação ser válida, podemos destacar diferenças importantes entre estes dois trabalhos. Aksel’Rud, trabalha exclusivamente com fase líquida pura como fluido de alimentação, utiliza área de transferência de massa fixa e matem as partículas de sal em estado de leito fluidizado. Neste modelamento o parâmetro “K”, apesar de ser designado como coeficiente convectivo global, este parâmetro representa muitos fenômenos relacionados com a dissolução e não simplesmente a transferência de massa de forma convectiva. A utilização de área fixa faz com que “K” absorva os efeitos relacionados às mudanças na área de transferência de massa. Em adição à utilização de um modelo com área de transferência de massa variável, este trabalho também cobre uma ampla faixa de concentração inicial do NaCl. As concentrações vão de 32 g/L, cerca de 10,2 % da saturação, até 258 g/L, cerca de 82 % da saturação. Em concentrações muito altas de um sal eletrolítico, como o NaCl, muitas propriedades do fluido mudam drasticamente. Em concentrações muito altas há uma forte influência da força iônica na mobilidade dos íons presentes. Este fenômeno pode explicar a variação de “K” com a concentração, fazendo que a mobilidade destes íons fique prejudicada com o aumento da concentração.

4.7 Simulações do Experimento e Validação do Modelo.

Os resultados obtidos para as simulações dos experimentos, juntamente com os respectivos pontos experimentais são expostos nas figuras 47, 48, 49 e 50. Estas figuras mostram que o modelo matemático é capaz de simular os valores experimentais usados na estimação. Nota-se que a escala para a distância nos gráficos com concentração inicial de salmoura de 10,2% é restringida até 30m, enquanto que os gráficos de outras concentrações tem escala limitada até 60m. Neste valor de concentração o perfil gerado chega a uma zona de convergência muito rapidamente. De fato, o perfil de concentração tem crescimento expressivo até 10m. Para melhorar a visualização desta ascensão inicial a escala foi encurtada. Nos experimentos de concentrações mais elevadas é interessante alongar mais a escala para depois do último valor experimental. Deste modo, pode-se observar as tendências dos perfis além do comprimento disponível na unidade experimental.

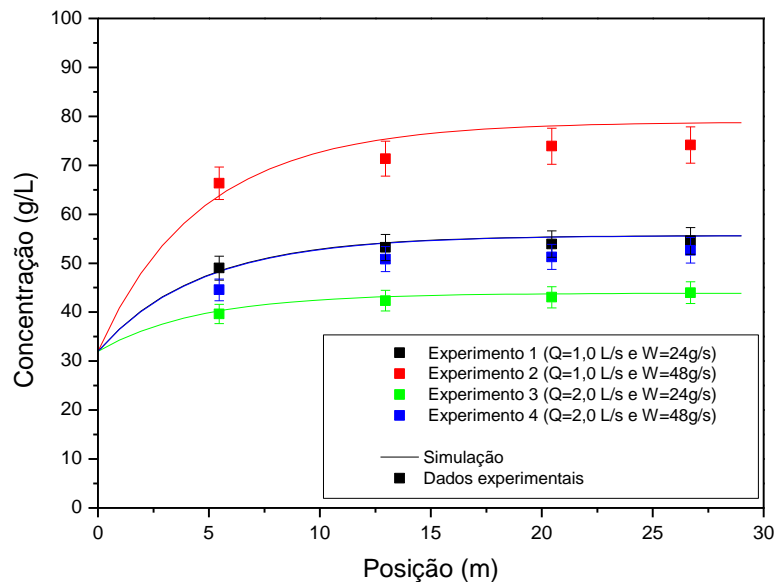


Figura 47 – Simulações e dados experimentais para concentração em função da posição para experimentos realizados a 32 g/L (10,2%)

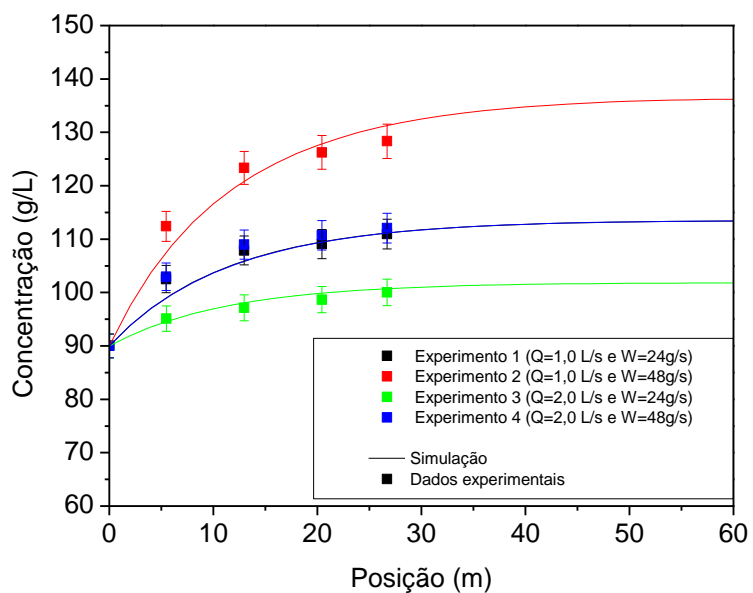


Figura 48 – Simulações e dados experimentais para concentração em função da posição para experimentos realizados a 90 g/L (28,5%)

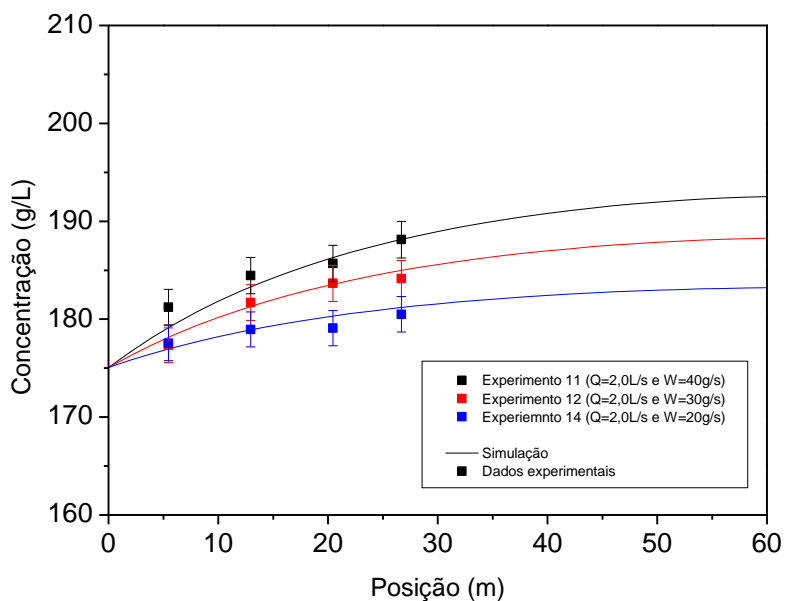


Figura 49 – Simulações e dados experimentais para concentração em função da posição para experimentos realizados a 175 g/L (55,5%)

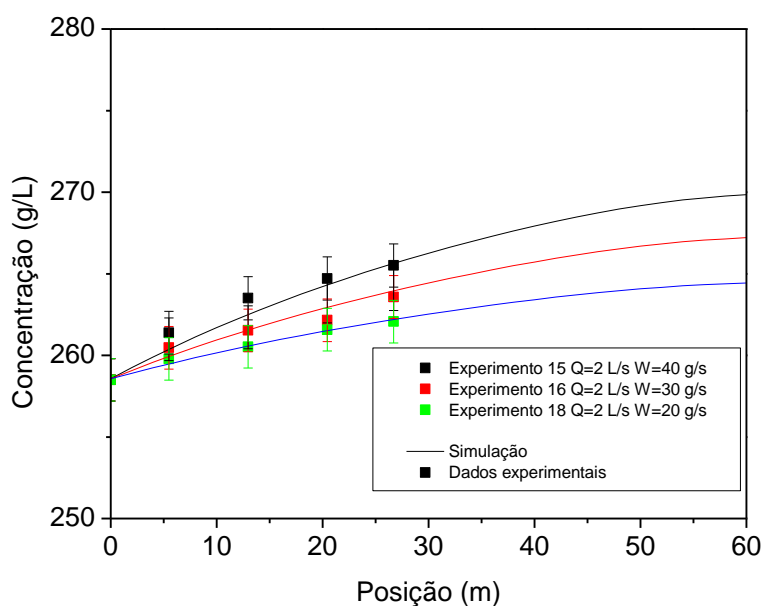


Figura 50 – Simulações e dados experimentais para concentração em função da posição para experimentos realizados a 258 g/L (82,0%)

De forma geral, nos casos onde a concentração inicial de salmoura chega perto da saturação (>85%), uma unidade amplificada seria interessante para uma análise mais completa dos resultados. Para tal, seria necessário um alimentador de sólidos com maior capacidade, para que o aumento da proporção entre sólido/líquido promova um melhor afastamento dos perfis gerados, ou uma extensão maior para a calha de escoamento, partindo do princípio que os perfis de concentração em concentrações iniciais de salmoura altas não chegam a convergência do valor de concentração até o final da calha, que é natural neste fenômeno. Assim, o que se pode observar é o início da ascensão deste perfil e não o perfil completo até sua convergência, onde a concentração em função da distância se estabiliza por conta da completa solubilização do sal particulado homogeneizado no fluxo de salmoura.

4.7.1 Experimentos fora da malha.

Para validar este modelo foram construídas curvas simuladas para os experimentos de validação (exp. 5, 10 13 e 17). Estes experimentos não participaram da malha experimental para estimação do parâmetro K. Estes experimentos foram usados apenas na validação do modelo para verificar se o modelo tende a ajustar curvas simuladas apenas para as condições alimentadas na estimação de parâmetros. Nas figuras 51, 52, 53 e 54 são comparadas as curvas simuladas geradas pela solução analítica (regime permanente) e curvas para diferentes valores de tempo utilizando-se a solução numérica com seus respectivos valores experimentais. Estes experimentos foram realizados no tempo de 60 s. Este tempo foi considerado suficiente para o sistema atingir regime permanente. Esta constatação foi

feita com base na observação da convergência de perfis de concentração de experimentos réplicas, porém com amostras retiradas em diferentes instantes de tempo.

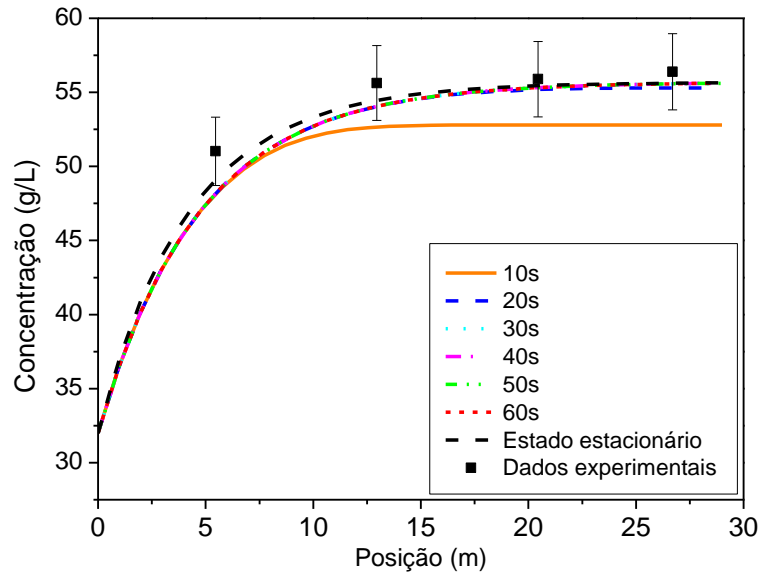


Figura 51 – Simulações numérica e analítica e dados experimentais para experimento de validação na concentração de 32 g/L ou 10,2% (Experimento 5)

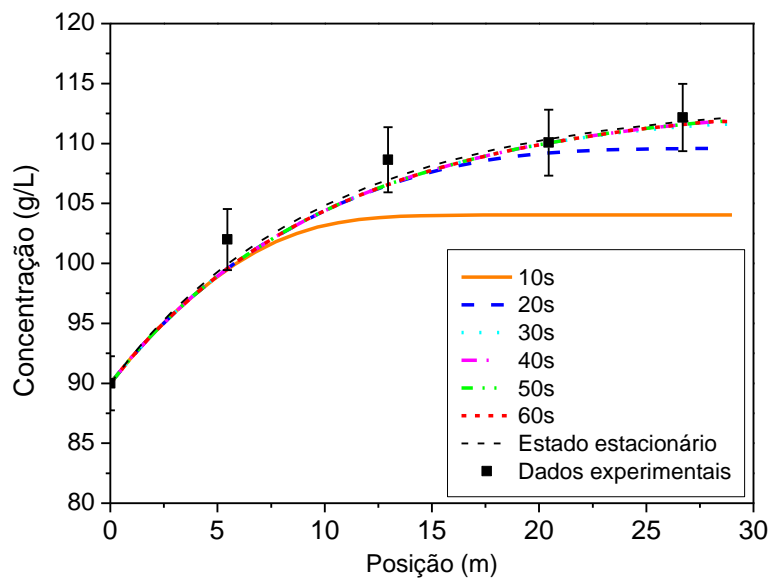


Figura 52 – Simulações numérica e analítica e dados experimentais para experimento de validação na concentração de 90 g/L ou 28,5% (Experimento 10)

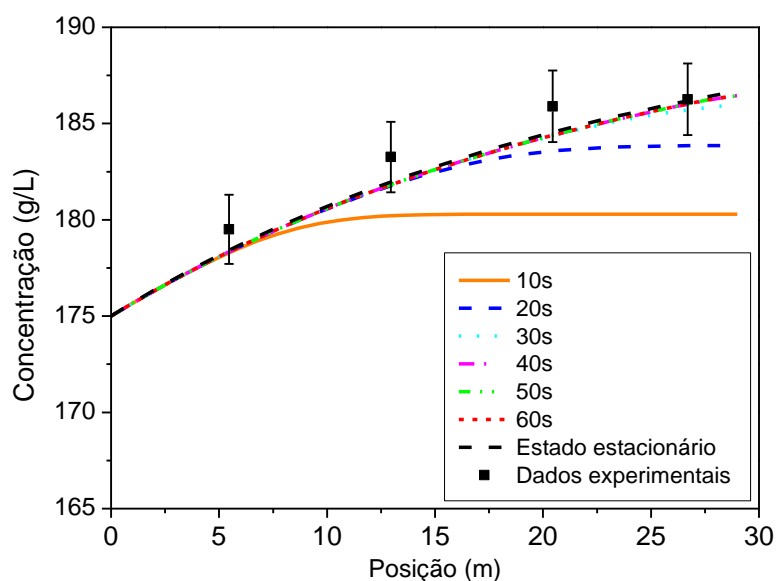


Figura 53 – Simulações numérica e analítica e dados experimentais para experimento de validação na concentração de 175 g/L ou 55,5% (Experimento 13)

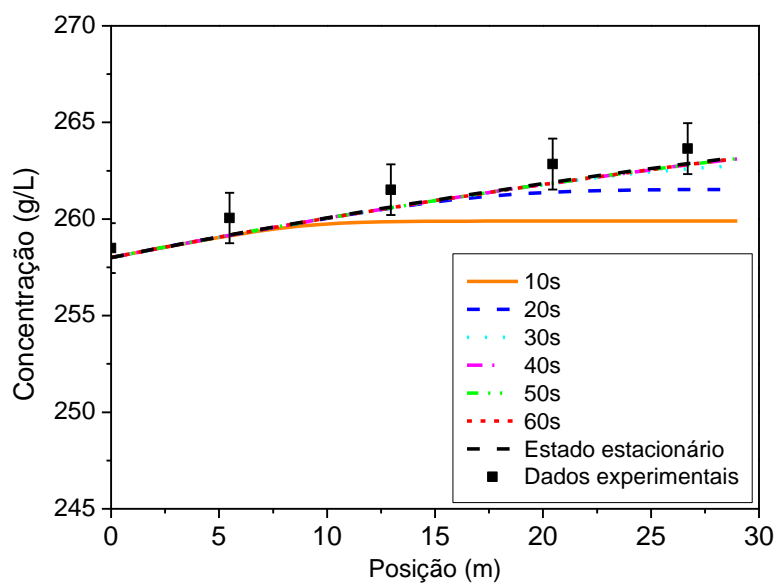


Figura 54 – Simulações numérica e analítica e dados experimentais para experimento de validação na concentração de 258 g/L ou 82,0% (Experimento 17)

As figuras 51, 52, 53 e 54 mostram que o sistema tende a alcançar o regime permanente em cerca de 40 s. As curvas para os instantes 40, 50 e 60 s nestas figuras tem visualização difícil já que estão sobrepostas. O tempo para o alcance do regime permanente também é observado na unidade experimental. Em experimentos de avaliação da unidade é visto que as concentrações das amostras coletadas se estabiliza a partir deste tempo. Assim,

o tempo estipulado de 60s para coleta de amostras no regime permanente se mostra satisfatório. O modelo foi capaz de fornecer valores próximos aos vistos experimentalmente em todas as concentrações. O desvio médio entre o modelo e os valores experimentais para estes experimentos foi de 2,3%. Simulações para diferentes condições operacionais também tendem a ser coerentes.

As tabelas X apresentam os resultados experimentais e de modelo por resolução numérica e analítica para as posição de coleta de amostras.

Tabela 16 – Dados experimentais e das resoluções numérica e analítica para a concentração inicial de 32 g/L ou 10,2%.

Posição	Concentração		
	Experimental	Analítico	Numérico
0,0	32,0	258,0	258,0
5,5	51,0	49,0	48,2
13,0	55,6	54,5	54,0
20,5	55,9	55,4	55,3
26,7	56,4	55,6	55,6

Tabela 17 - Dados experimentais e das resoluções numérica e analítica para a concentração inicial de 90 g/L ou 28,5%.

Posição	Concentração		
	Experimental	Analítico	Numérico
0,0	90,0	258,0	258,0
5,5	102,0	99,9	99,6
13,0	108,7	107,0	106,6
20,5	110,1	110,4	110,0
26,7	112,2	111,8	111,6

Tabela 18 - Dados experimentais e das resoluções numérica e analítica para a concentração inicial de 175 g/L ou 55,5%.

Posição	Concentração		
	Experimental	Analítico	Numérico
0,0	175,1	258,0	258,0
5,5	179,5	178,4	178,3
13,0	183,3	182,0	181,8
20,5	185,9	184,6	184,4
26,7	186,3	186,2	186,0

Tabela 19 – Dados experimentais e das resoluções numérica e analítica para a concentração inicial de 258 g/L ou 82,0%.

Posição	Concentração		
	Experimental	Analítico	Numérico
0,0	258,0	258,0	258,0
5,5	260,1	259,2	259,2
13,0	261,5	260,6	260,6
20,5	262,8	261,9	261,9
26,7	263,6	262,9	262,8

Nestas tabelas podemos comparar os valores das resoluções com os dados experimentais e a diferença entre as duas formas de resolução. Estas tabelas mostram a boa correlação do modelo e suas resoluções para todas as concentrações trabalhadas.

4.8 Simulações de Fração Volumétrica de Sólidos

Através da resolução das equações diferenciais do modelo também é possível fazer simulações de fração volumétrica de sólidos. Apesar de não haver valores experimentais disponíveis para comparação dos valores simulados com valores experimentais, as simulações de fração volumétrica de sólidos pode ser considerada válida à medida que as simulações de perfis de concentração já são consideradas válidas. Essa relação é evidenciada pela equação da continuidade para regime permanente que tem a seguinte forma para este sistema:

$$\frac{\partial C}{\partial z} + \rho_s \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial z} = 0, \quad C(z, 0) = C_0; \quad \varepsilon_s(z, 0) = \varepsilon_{s0} \quad (48)$$

As simulações para a fração volumétrica de sólidos (ε) para todas as concentrações trabalhadas estão expostas nas figuras 55, 56, 57 e 58.

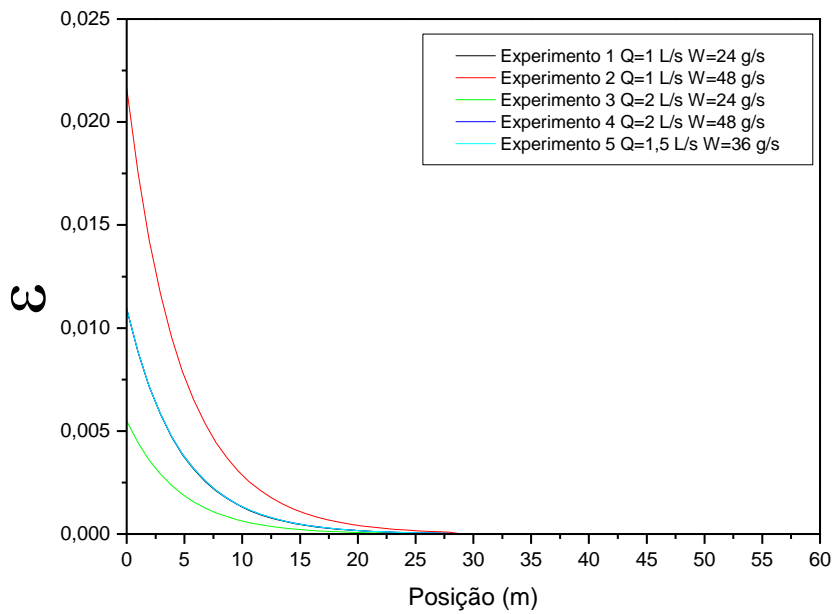


Figura 55 – Simulações de fração volumétrica de sal particulado para experimentos na concentração de 32 g/L (10,2%)

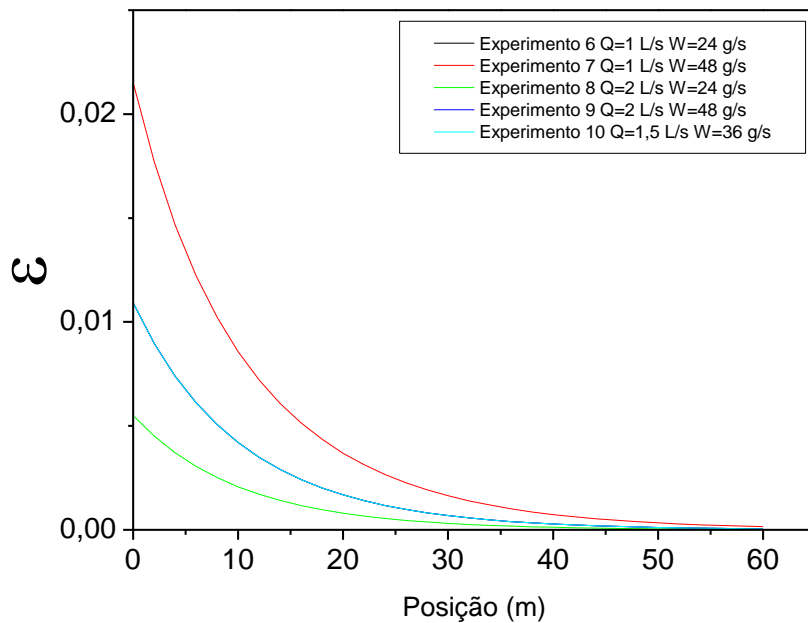


Figura 56 – Simulações de fração volumétrica de sal particulado para experimentos na concentração de 90 g/L (28,5%)

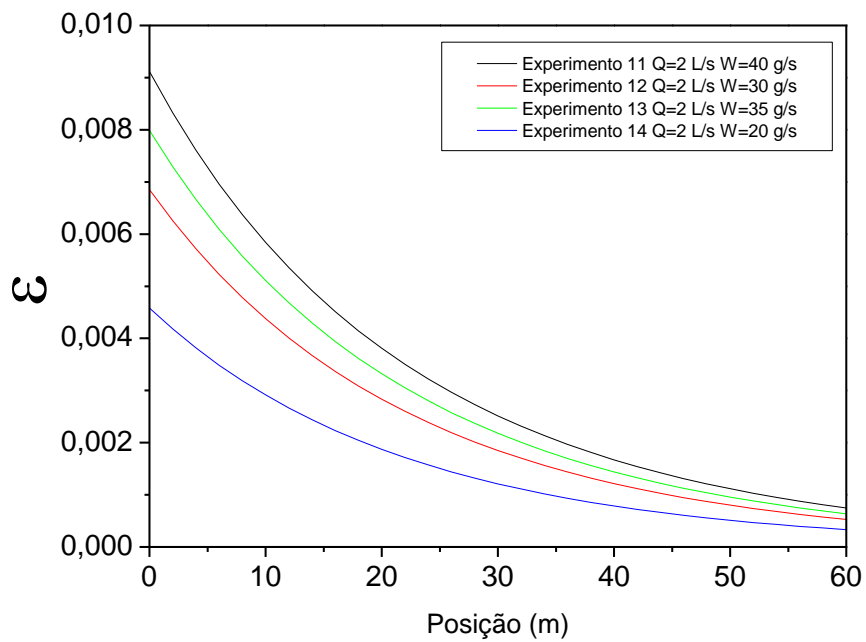


Figura 57 – Simulações de fração volumétrica de sal particulado para experimentos na concentração de 175 g/L (55,5%)

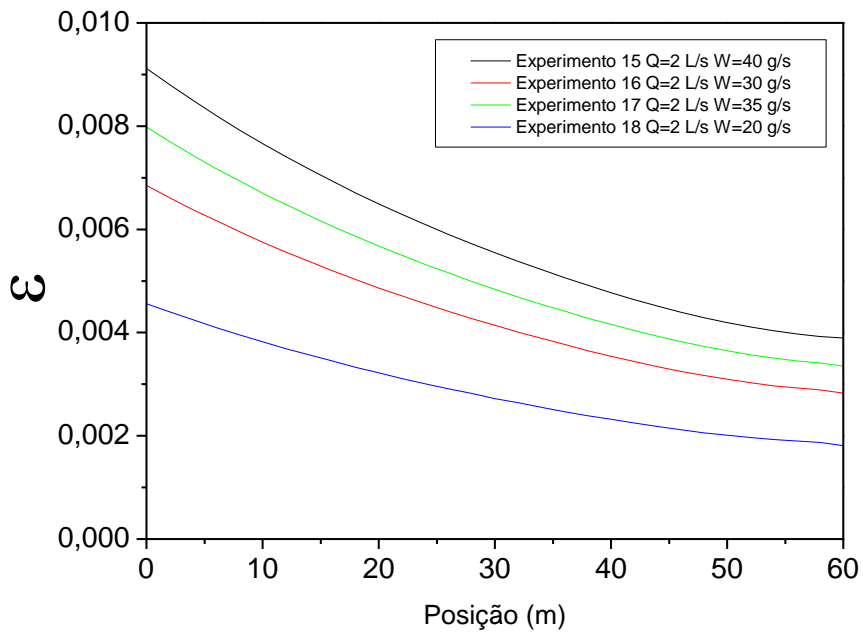


Figura 58 – Simulações de fração volumétrica de sal particulado para experimentos na concentração de 258 g/L (82,0%)

Nas figuras 55, 56, 57 e 58 pode-se observar o comportamento da dissolução de sal em função da posição. Na concentração mais baixa (32 g/L) a fração volumétrica de sólidos

decrece rapidamente nos primeiros metros de calha, isso se deve ao maior potencial de dissolução desta solução diluída de salmoura. A quantidade de sal decrece rapidamente, se estabilizando a partir de aproximadamente 15 m. A partir deste ponto a quantidade de sal disponível para dissolução é tão pequena que o aumento da concentração de salmoura se estabiliza.

Nas concentrações mais altas (28,5%, 55,5% e 82,0%) a dissolução ocorre em velocidade menor, já que o aumento da concentração diminui a cinética de dissolução.

Observa-se que, com exceção das simulações de concentração para concentração de 10,2%, tanto as simulações para a concentração da fase líquida quanto para a fração volumétrica o limite da simulação ocorre em 60 m. A unidade experimental tem calha de 29 m e a última tomada de concentração é em torno de 26 m, porém estas simulações foram feitas para o limite de 60 m para que se possa visualizar melhor a dinâmica dos diferentes experimentos em diferentes concentrações.

Na concentração de 10,2% pode-se observar tanto nas simulações de concentração quanto nas simulações de fração volumétrica a dissolução ocorre principalmente nos primeiros 15 m de calha. Após este trecho a dissolução se torna muito limitada pela pequena concentração de sal particulado presente no sistema.

Nos perfis com concentração inicial de 28,5% já se pode perceber um comportamento crescente mesmo no trecho final da calha. Este comportamento não pode ser adequadamente analisado observando os dados experimentais ou as curvas simuladas até 30 m. No entanto, as curvas simuladas até 60 m mostram que ainda há sal particulado no final do percurso da calha e a concentração ainda está em crescimento. A dissolução passaria a se estabilizar em torno de 40m, onde a quantidade de sal particulado já é bem baixa.

Já nas simulações de 55,5% e 82g / L, mesmo até 60 m de distância não é possível observar quando a quantidade de sal partículas se aproxima de zero. Assim, pode afirmar-se que a concentração da solução afeta diretamente a cinética de dissolução e, conseqüentemente, a concentração da fase líquida aumenta a distância necessária para a dissolução de uma dada quantidade de sal no fluxo. Estender o limite de posição para as simulações com concentrações iniciais de salmoura 55,5 e 82,0% não seria muito útil, uma vez que o intervalo utilizado nessas simulações seria muito divergente do intervalo de distância utilizado para os dados experimentais. De fato, esta extrapolação não é necessária para entender o comportamento destes perfis com o aumento da concentração inicial de salmoura.

4.9 Simulações em Condições Próximas às Reais

Com base nos resultados obtidos nas etapas anteriores, foram simulados casos que se aproximam das condições reais de perfuração. Em situações reais, os fluidos de perfuração comumente usados podem variar de 32 g/L (concentração da água do mar) à valores próximos da saturação, por isso é interessante explorar uma ampla faixa de concentração nos experimentos e simulações. Outras variáveis como vazões de fluido, quantidade de partículas

de sal no escoamento e a distância percorrida pelo fluxo são mais facilmente adaptadas ao modelo proposto.

Com a atual capacidade do modelo matemático proposto foi possível variar parâmetros como:

- Distância máxima de escoamento.
- Concentração inicial de salmoura
- Vazão da fase líquida
- Vazão da fase sólida
- Área transversal de escoamento

Algumas características do fluido de perfuração real como, viscosidade elevada, presença de outros particulados sólidos, sais dissolvidos, aditivos etc não são tratados aqui. Porém, para que estes fatores possam ser adicionados e simulados com eficiência pelo modelo proposto é necessário uma série de experimentos que contemplem o efeito destes fatores na dissolução. Este tratamento experimental pode gerar conhecimento suficiente para aprimorar o modelo matemático e permitir simulações matemáticas mais precisas para dissolução de NaCl em situações reais de perfuração.

As simulações nestas condições são analisadas em grupos. Cada grupo será chamado de estudo de caso; onde, para cada estudo de caso é construída uma figura com curvas para diferentes valores de uma das variáveis trabalhadas. Todas as outras variáveis manipuladas são fixas em cada estudo de caso. Os valores fixos assumidos para todas as simulações são: vazão volumétrica de salmoura de 1000 gpm ou $0,006\text{m}^3/\text{s}$; região anular entre dutos de 17 $\frac{1}{2}$ '' e 13 $\frac{3}{8}$ '' Os parâmetros que variam entre os grupos ou entre as simulações dentro de cada grupo são: distancia total de escoamento de 60 ou 1000m; taxa de penetração de 1, 20, 40, 70 ou 100 m/h e concentrações iniciais de salmoura de 98, 95, 90, 85 ou 80% da saturação experimental (315,15 g/L), respectivamente, 309,2; 299,7; 284,0; 268,2 ou 252,4 g/L.

Estudo de caso 1

No Estudo de caso 1 são fixadas as variáveis concentração inicial de salmoura e distancia total de escoamento em, respectivamente, 80% e 60 m. São geradas curvas para as taxas de penetração (TP) de 1, 40, 70 e 100 m/h.

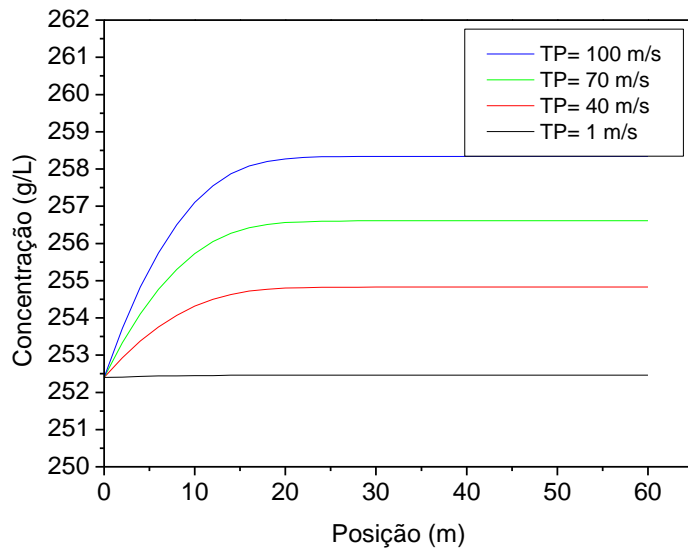


Figura 59 - Simulações numéricas para o primeiro grupo.

Estudo de caso 2

No Estudo de caso 2 são fixadas as variáveis concentração inicial de salmoura e distancia total de escoamento em, respectivamente, 80% e 1000 m. São geradas curvas para as taxas de penetração (TP) de 1, 40, 70 e 100 m/h.

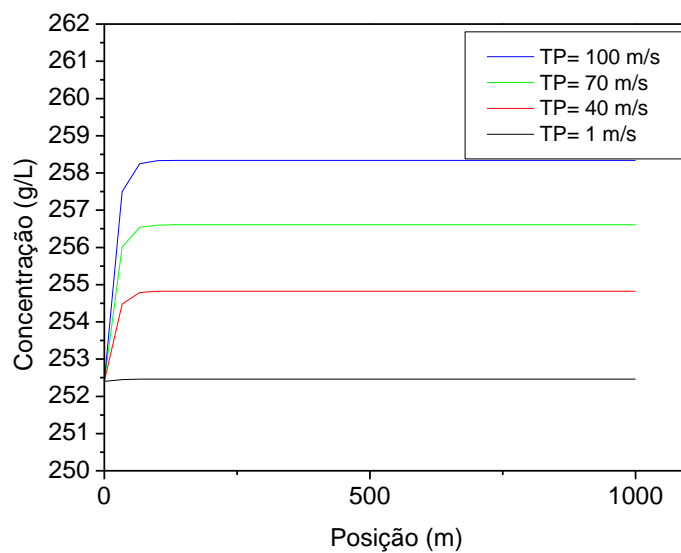


Figura 60 - Simulações numéricas para o segundo grupo.

As curvas em diferentes “TPs” geram diferentes vazões de sal particulado produzido pela broca de perfuração. A mudança desta propriedade ocorre com a mudança da velocidade

da perfuração. Neste estudo podemos observar que o aumento de “TP” aumenta a velocidade de dissolução de sal, por conta do aumento da área de transferência de massa global, e aumenta a concentração final da solução. O Estudo de caso 2 tem condições semelhantes ao Estudo de caso 1; porém este tem distância de escoamento de 1000m, uma distância de escoamento na ordem de grandeza da camada de sal de um poço no pré-sal. Neste estudo de caso temos a visualização da velocidade de dissolução nestas condições. Esta dissolução se mostra bem rápida, já que a concentração se estabiliza já no trecho inicial deste escoamento. No Estudo de caso 1, podemos ver esta dissolução na parte inicial de um escoamento desta dimensão no detalhe.

Estudo de caso 3

No Estudo de caso 3 são fixadas as variáveis concentração inicial de salmoura e distancia total de escoamento em, respectivamente, 98% e 60 m. São geradas curvas para as taxas de penetração (TP) de 1, 40, 70 e 100 m/h.

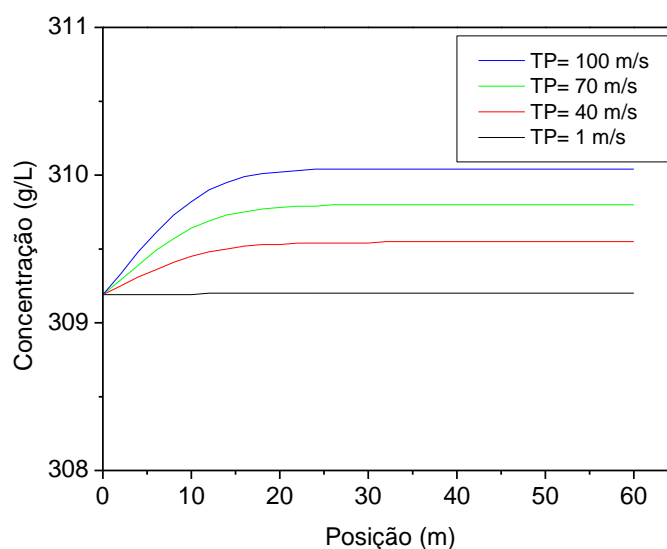


Figura 61 - Simulações numéricas para o terceiro grupo.

Estudo de caso 4

No Estudo de caso 4 são fixadas as variáveis concentração inicial de salmoura e distancia total de escoamento em, respectivamente, 98% e 1000 m. São geradas curvas para as taxas de penetração (TP) de 1, 40, 70 e 100 m/h.

Os Estudos de caso 3 e 4 tem condições semelhantes aos Estudos de caso 1 e 2, porém neste caso a concentração inicial é de 98 % da concentração de saturação. Este valor foi escolhido, já que, uma técnica válida para o controle da dissolução e das propriedades do fluido em um cenário com presença de formação rochosa salina é a utilização de fluido saturado. Este fluido é alimentado na condição de saturação, porém o aumento da

temperatura a medida que este fluido desce pela coluna até a broca aumenta a solubilidade do sal e torna o fluido sub-saturado. Estes Estudos de caso simulam esta condição.

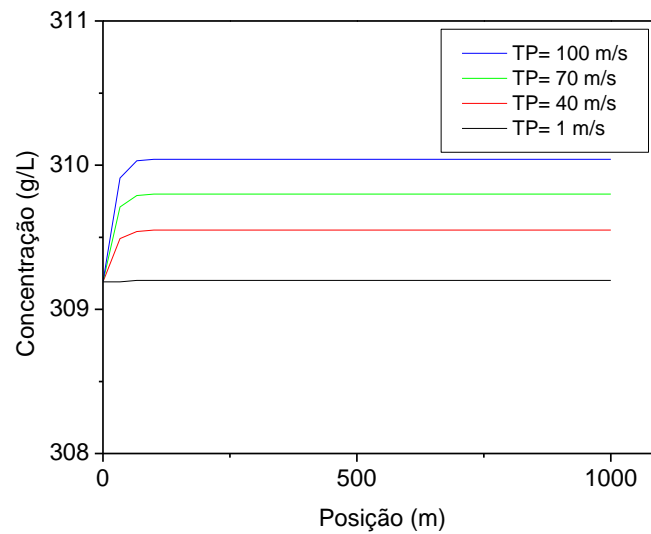


Figura 62 - Simulações numéricas para o quarto grupo.

Nestes casos a velocidade de dissolução é mais lenta por conta da maior concentração da salmoura, porém o Estudo de caso 4 mostra que a dissolução também é bem rápida, ocorrendo no trecho inicial do escoamento.

Estudo de caso 5

No Estudo de caso 5 são fixadas as variáveis taxa de penetração (TP) e distancia total de escoamento em, respectivamente, 20 m/h e 1000 m. São geradas curvas para as concentrações iniciais de salmoura de 98,95,90,85,80 %.

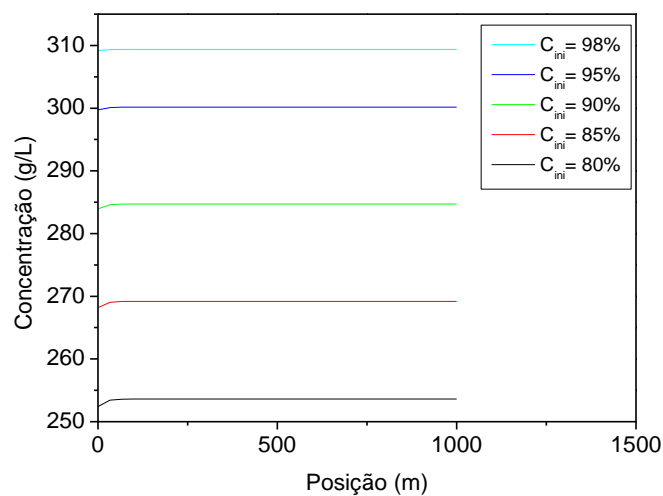


Figura 63 - Simulações numéricas para o quinto grupo.

Estudo de caso 6

No Estudo de caso 6 são fixadas as variáveis taxa de penetração (TP) e distancia total de escoamento em, respectivamente, 100 m/h e 1000 m. São geradas curvas para as concentrações iniciais de salmoura de 98,95,90,85,80 %.

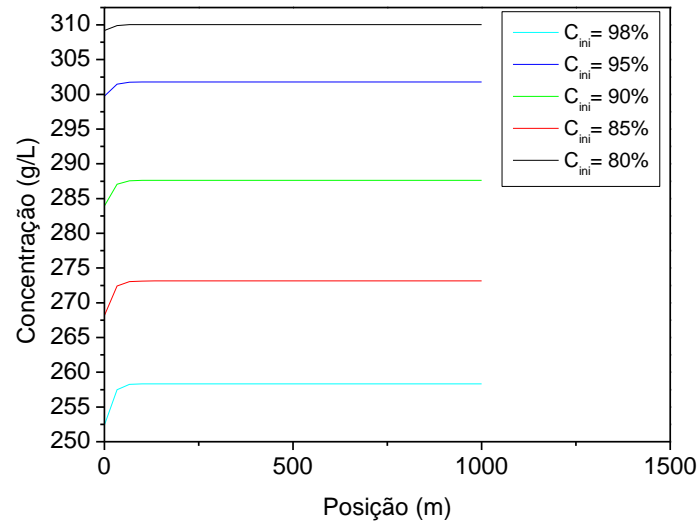


Figura 64 - Simulações numéricas para o sexto grupo.

Os Estudos de caso 5 e 6 mostram as diferenças entre as velocidades de dissolução entre diferentes concentrações iniciais de salmoura. Como já havia sido discutido, esta velocidade tende a diminuir com o aumento da concentração. Estes estudos de caso mostram este comportamento em diferentes condições de “TP”.

5 CONCLUSÕES

A unidade é capaz de gerar dados experimentais com boa repetitividade e com baixos desvios para as triplicatas. O modelo matemático proposto baseado nas equações de conservação de massa para as fases sólida e fluida foi capaz de simular os dados experimentais para a faixa de condições operacionais trabalhadas. A fase fluida era composta por salmoura e a fase sólida por partículas de sal. O valor do coeficiente global convectivo de transferência de massa entre as fases sólida e fluida foi estimado entre 1,8 e $5,4 \cdot 10^{-4}$ m/s. Para este coeficiente foi ajustada uma correlação em função da concentração da fase líquida. O modelo foi resolvido analiticamente (regime permanente) e por métodos numéricos (regime transiente). Em ambos os casos, os resultados obtidos apresentaram desvios inferiores a 2,3% com relação aos dados experimentais.

Em regime plenamente turbulento e em escoamento em calha foi constatado que o aumento da vazão volumétrica de salmoura alimentada não altera a velocidade de dissolução do sal em salmoura, porém a razão W/Q altera os perfis de dissolução encontrados.

O aumento da concentração da fase líquida (salmoura) afeta diretamente a velocidade de dissolução de sal, sendo que soluções mais concentradas tem potencial de dissolução menor.

Simulações em condições mais próximas às encontradas em poços reais podem ser feitas. Porém, para que estas simulações sejam mais adequadas é preciso estudar o comportamento da dissolução em função de propriedades encontradas durante a perfuração de poços.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No desenvolvimento do trabalho não foi avaliado o efeito da temperatura e da dissolução das partículas de sal em fluidos não-Newtonianos. Desta forma, as sugestões para trabalhos futuros que claramente contribuiriam nesta linha de pesquisa, são:

- Monitorar e analisar a temperatura dos fluidos do sistema com os sensores instalados.
- Realizar novos experimentos com mistura de diferentes sais, tais como: KCl, CaCl_2 e NaCl, analisando quais destes sais possuem maior efeito no processo dissolutivo em diferentes condições operacionais.
- Realizar experimentos com fluidos Não-newtonianos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-AAL, H.K. & AGGOUR, M. "Petroleum and gas field processing. Marcel Dekker", Inc. New York Basel, 2003.

AHMED, T. H. "Reservoir Engineering Handbook." Elsevier. Houston, 2000.

AKSEL'RUD, G.A., BOIKO, A.E. & KASHCHEEV, A.E. "Kinetics of the solution of mineral salts suspended in a liquid flow". UDC 532.73-3. SPE (Society of Petroleum Engineers), 1992.

ALKATTAN, M., OELKERS E.H., DANDURAND J.L., SCHOTT J.. Elsevier, "Chemical Geology", 137, 1997, p 201-219

ANDRADE, L. L. "Os Evaporitos de Sergipe (Geologia, Exploração e Industrialização)". Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. Rio de Janeiro, 1980.

BAEHR, H.D. & STEPHAN, K. "Heat and Mass Transfer." 2a ed. Springer, 2006.

BENÍTEZ, J. "Principles and Modern Applications of Mass Transfer Operation." 2ª edição. Wiley, 2009.

BENNETT, C.O. & MYERS, J.E. "Fenômenos de Transporte." Editora McGraw-Hill do Brasil, Ltda., 1978.

BILLO, S. M. "Geology of marine evaporites favorable for oil, gas exploration". Oil and Gas Journal, feb 05, 1996, p 69-73.

BIRD, R.B., STEWART, W.E. & LIGHTFOOT, E.N. "Transport Phenomena." Second Edition. Chemical Engineering Department. University of Wisconsin-Madison, 2002.

BOTELHO F. V. C. "Análise Numérica do Comportamento Mecânico do Sal em Poços de Petróleo". DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, PUC- RJ, 2008.

BOURGOYNE JR, A. T., MILLHEIM, K. K., CHENEVERT, M. E., YOUNG JR, F. S. "Applied drilling engineering". Second printing, Society of petroleum engineers, Richardson, Texas, 1991.

BRAGA, E. R. "Estudo do escoamento de fluidos de perfuração em dutos e em regiões anulares". Dissertação de mestrado, UFRRJ, 2009.

- CHAPMAN, R.E. "Petroleum Geology." Elsevier Science Publishers B.V., 1983.
- COSTA, A. M.; POIATE JR., E.; FALCÃO, J. L. & COELHO L. F. M. "Triaxial Creep Tests in Salt Applied in Drilling Through Thick Salt Layers in Campos Basin". Brazil, IADC/SPE, 92629, 2005.
- CREMASCO, M. A. "Fundamentos de Transferência de Massa." 2a edição. Editora Unicamp, 2002.
- DURIE, R.W & JESSEN, F.W., "Mechanism of the Dissolution of Salt in the Formation of underground Salt Cavities", paper spe 678, soc. Pet. Eng. J., v.4, issue 2, 1964, p. 183-190.
- EIA, "Energy Information Administration. Petroleum: An Energy Profile." DOE/EIA-0545 (Energy Information Administration), v.8, Profile 99, 1999.
- FARMER, P.; MILLER, D.; WOODS, R. "Exploring the Subsalt. Oil Field Review." P. 50-64. Gatwick, 1996.
- FINNERAN, D. W. & MORSE J. W., "Calcite Dissolution Kinetics in saline waters". Elsevier, chemical geology v. 268 issue 1-2, 2009, p 137-146.
- FREITAS, J. T. R. "Ciclos Depositionais Evaporíticos da Bacia de Santos: Uma Análise Cicloestratigráfica a Partir de Dados de 2 Poços e de Traços de Sísmica". Dissertação, UFRGS, 2006.
- HAWKINS, M. *et al.* "Applied Reservoir Engineering". Prentice Hall PTR. Estados Unidos, 1991.
- HERNÁNDEZ, A. C. <ana20cristina.blogspot.com.br/2009/03/gif-letras-numeros-y-simbolos-em-rombos-1795.html> Acesso em: 03 fev 2014 17:52:00
- IEA (International Energy Agency). "Energy Technology Perspectives 2010: Scenarios & Strategies to 2050", 2010.
- LIDE, D. R., CRC Handbook Chemistry and Physics, 90ª Edition, 2010.
- LEITHOLD, L. "O Cálculo com Geometria Analítica", Vol. 1, 3ª Edição, 2002.
- MAGALHÃES, S. C. "Análise da Dissolução Dinâmica de Sal Comercial em Salmoura". Monografia, UFRRJ, 2009.

MAGALHÃES, S. C.; FONSECA, T. F.; DEMAUIR, M.; PINTO, J. C.; CALÇADA, L. A.; SCHEID, C. M. “Determinação do Coeficiente de Transferência de Massa do Cloreto de Sódio em Água em Sistemas Agitados”. ENEMP, 2011.

MASSARANI, G., “Fluidodinâmica em Sistemas Particulados”, Vol. 1, 2ª Edição, 2002.

MEDEIROS, F. A. S. “Análise do Comportamento de Colunas de Revestimento Frente à Movimentação do Sal em Poços de Petróleo”. Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, 1999.

MIELNIK, O. *et al.* “Exploração e produção de petróleo em águas ultra-profundas: nova fronteira para o pós-crise”. Fundação Getúlio Vargas. FGV Projetos. Rio de Janeiro, 2009.

MORSE, J. W. & ARVIDSON R. S., “The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals”. Elsevier, Earth-science reviews 58, 2002, p 51-84.

NASCIMENTO, A. “Exploração de petróleo em camadas do pré-sal no Brasil: um estudo de caso no poço 1-sps-50”. Dissertação de mestrado, UFItajubá, 2010.

OLIVEIRA, J. E.; IDAGAWA, L. S.; NOGUEIRA, E. C. “Evaporitos na Bacia de Campos, Aspectos Geológicos e Problemas de Perfuração”. PETROBRAS/CENPES-475, 1985.

PATRÃO, W. C. F; “Estudo teórico e experimental da dissolução de partículas de NaCl no escoamento em salmoura.” Dissertação de mestrado, UFRRJ, 2012.

PERRY, R. H. & CHILTON, H. C. Chemical Engineering Manual. Fifth edition. Guanabara Dois Editor, São Paulo, 1980.

PETROBRAS, <<http://www.petrobras.com.br/presal>> acesso em: 5 fev. 2013, 15:00:00.

POIATE, E. JR.; COSTA, A. M.; FALCÃO, J. L. “Well Design for Drilling Through Thick Evaporite Layers in Santos Basin”. Brazil, IADC/SPE, 99161, 2006.

RADHAKRISHNAN, K.; HINDMARSH, A. C. “Description and Use of LSODE, the Livermore Solver for Ordinary Differential Equations.” NASA Reference Publication 1327, 1993.

SACHSENHOFER, R. “Handbook of Petroleum Gology Mining.” University of Leoben. School of Petroleum Engineering. Leoben, 2009.

SHARMA, K.R. “Principles of Mass Transfer.” Easter Economy Edition, PHI, 2007.

SILVA, R. A.; OLIVEIRA, T. J. L., MARTINS, A. L. " Previsão de Alargamento de Poços Perfurados em Domos Salinos com Fluido Não-Saturado", ENAHPE, 2006.

SILVA, M. A. M., SCHREIBER, B. C., & SANTOS, C. L. Evaporitos como Recursos Minerais. Brazilian Journal of Geophysics 18, 3, 2000, p 337-350.

SONIA. Formacion de los continentes. <mundoabierto-sonia.blogspot.com.br> Acesso em: 03 fev 2014 17:58:00.

THOMAS, J. E. "Fundamentos de Engenharia de Petróleo." 2ª edição. Editora Interciência, 2004.

TREYBAL, R.E. "Mass-Transfer Operation". 3a ed. McGraw-Hill Book Company, 1981.

TRIGGIA, A. A. *et al.*, "Fundamentos de engenharia de petróleo." Rio de Janeiro: Interciência/PETROBRAS, 2001.

WILLSON, S. M. & FREDRICH J. T. "Geomechanics Considerations for Through and Near Salt Well Design", SPE 95621, 2005.

APÊNDICE I

Solução analítica do modelo matemático.

A resolução analítica neste apêndice parte das equações diferenciais compostas pelas equações 29 e 30 do documento principal, a equação da continuidade para o sistema e equação algébrica para a área de transferência de massa entre as fase.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dz} C(z, t) = \frac{K \cdot a \cdot (C^* - C(z, t))}{\bar{v}_z} \\ \frac{d}{dz} \varepsilon_s(z, t) = \frac{-K \cdot a \cdot (C^* - C(z, t))}{\bar{v}_z \rho_s} \\ \frac{dC(z)}{dz} + \rho_s \frac{d\varepsilon(z)}{dz} = 0 \\ a = \frac{6 \cdot \varepsilon(z)}{D_p} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (1) \\ (2) \\ (3) \\ (4) \end{array}$$

Pode-se rearranjar a equação 3 da seguinte maneira:

$$\frac{dC(z)}{dz} + \rho_s \frac{d\varepsilon(z)}{dz} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{d(C(z) + \rho_s \cdot \varepsilon(z))}{dz} = 0 \quad (6)$$

Integrando-se esta equação 6, temos:

$$C(z) + \rho_s \cdot \varepsilon(z) = \mathbb{C}1 \quad (7)$$

onde, $\mathbb{C}1$ é uma constante que pode ser calculada através das condições de alimentação do sistema, onde:

$$C(0) = C_0 \quad (8)$$

$$\text{e } \varepsilon(0) = \varepsilon_0 \quad (9)$$

, assim:

$$\mathbb{C}1 = C_0 + \rho_s \cdot \varepsilon_0 \quad (10)$$

Tomando novamente a equação 7 e explicitando a variável $\varepsilon(z)$, temos:

$$\varepsilon(z) = \frac{\mathbb{C}1 - C(z)}{\rho_s} \quad (11)$$

Substituindo a equação 11 na equação 4 temos:

$$a = \frac{6(\mathbb{C}1 - C(z))}{\rho_s \overline{D_p}} \quad (12)$$

Substituindo a equação 12 na equação 1, temos:

$$\frac{d}{dz} C(z, t) = \frac{6.K.(\mathbb{C}1 - C(z)).(C^* - C(z, t))}{\bar{v}_z \cdot \rho_s \cdot \overline{D_p}} \quad (13)$$

ou,

$$\frac{d}{dz} C(z, t) = \mathbb{C}2. (\mathbb{C}1 - C(z)). (C^* - C(z, t)) \quad (13)$$

onde,

$$\mathbb{C}2 = \frac{6.K}{\bar{v}_z \cdot \rho_s \cdot \overline{D_p}} \quad (14)$$

Pode-se rearranjar os termos da equação 13 para:

$$\frac{dC(z, t)}{(\mathbb{C}1 - C(z)).(C^* - C(z, t))} = \mathbb{C}2. dz \quad (15)$$

Esta equação diferencial ordinária tem a solução (SPIEGEL *et al.*, 2012):

$$\frac{1}{C^* - C(z, t)} \ln \left(\frac{C^* - C(z, t)}{\mathbb{C}1 - C(z)} \right) - \mathbb{C}3 = \mathbb{C}2. z \quad (16)$$

Utilizando-se a condição de alimentação da equação 8, temos:

$$\mathbb{C}3 = \frac{1}{C^* - C_0} \ln \left(\frac{C^* - C_0}{\mathbb{C}1 - C_0} \right) \quad (17)$$

Através da utilização de propriedades de logaritmo e manipulação algébrica, pode-se chegar a seguinte equação:

$$\frac{C^* - C_0}{\mathbb{C}1 - C_0} = e^{(\mathbb{C}2.z + \mathbb{C}3).(C^* - \mathbb{C}3)} \quad (18)$$

ou, então, arranjando os termos de maneira mais simples com novas constantes (a_1 , a_2 e a_3), temos:

$$C = \frac{C^* - a_2 a_3 e^{a_1 Z}}{1 - a_2 e^{a_1 Z}} \quad (19)$$

onde:

$$a_1 = \frac{6K(C^* - C_0 - \rho_s \varepsilon_0)}{\bar{v}_z \rho_s \bar{D}_p} \quad (20)$$

$$a_2 = \frac{(C^* - C_0)}{\varepsilon_s \rho_s} \quad (21)$$

$$a_3 = C_0 + \rho_s \varepsilon_0 \quad (22)$$

SPIEGEL, M. R.; LIPSCHUTZ, S; LIU, J; “Mathematical Handbook of Formulas and Tables”, McGraw-Hill, Schaum's Outline Series, Fourth Edition, 2012.