

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

## **Modelagem e Simulação do Processo da Precipitação e da Dissolução de Minerais**

Bárbara Thaís Ely

Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli  
Orientador

Porto Alegre, Abril de 2015.

## CIP - CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Ely, Bárbara Thaís

Modelagem e Simulação do Processo da Precipitação e da Dissolução de Minerais / Bárbara Thaís Ely.— Porto Alegre: PPGEQ da UFRGS, 2015.

85 p.: il.

Dissertação (mestrado) —Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2015.

Orientador: de Bortoli, Álvaro Luiz

Dissertação: Engenharia Química  
Meios Porosos, Precipitação, Dissolução, Modelagem

# Modelagem e Simulação do Processo da Precipitação e da Dissolução de Minerais

por

Bárbara Thaís Ely

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção  
do grau de

## Mestre em Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Meios Porosos, Escoamento Reativo

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli

Banca examinadora:

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Eliete B. Hauser  
InsCen/FAMAT/PUC-RS

Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos  
PPGEQ/UFRGS

Prof. Dr. Rudnei da Cunha  
DMPA/UFRGS

Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares  
Coordenador

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus familiares e amigos pelo apoio que foi fundamental durante esta etapa da minha vida.

Agradeço aos meus pais, Elisete e Leonardo, pela educação e dedicação. À minha madrinha, Adriana, e à minha prima, Larissa, pelo acolhimento. Ao meu namorado, Robson, que dividiu comigo, diariamente, momentos de estudo e de trabalho.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de fazer parte do curso de mestrado.

Agradeço ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador, Prof. Álvaro Luiz de Bortoli, pelos ensinamentos e pela dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos integrantes do Grupo de pesquisa em Modelagem e Simulação em Dinâmica de Fluidos e Combustão (GMS/DFC), principalmente à Elisângela, pela ajuda e pela paciência.

## Sumário

LISTA DE FIGURAS . . . . .	vii
LISTA DE TABELAS . . . . .	ix
LISTA DE SÍMBOLOS . . . . .	x
RESUMO . . . . .	xii
ABSTRACT . . . . .	xiii
<b>1 INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos . . . . .	3
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .</b>	<b>4</b>
2.1 Meios Porosos . . . . .	4
2.2 Migração de Fluidos . . . . .	10
2.3 Precipitação e Dissolução de Minerais . . . . .	18
<b>3 EQUAÇÕES GOVERNANTES . . . . .</b>	<b>27</b>
3.1 Lei de Darcy . . . . .	27
3.2 Aproximação de Boussinesq . . . . .	28
3.3 Equações para o Escoamento em um Meio Poroso com Precipitação e Dissolução de Minerais . . . . .	29
3.4 Equações Governantes Adimensionais . . . . .	31
3.5 Equação da Pressão . . . . .	33
3.6 Números Adimensionais . . . . .	34
3.7 Modelo Geoquímico . . . . .	36
3.8 Processo Iterativo . . . . .	37
<b>4 PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO . . . . .</b>	<b>46</b>

4.1	Método de Discretização das Equações . . . . .	46
4.2	Método de Solução Numérica por Runge-Kutta . . . . .	52
<b>5</b>	<b>RESULTADOS NUMÉRICOS . . . . .</b>	<b>56</b>
5.1	Efeitos da Porosidade e da Permeabilidade no Fluxo . . . . .	56
5.1.1	Geração da Malha, Condições Iniciais e de Contorno . . . . .	56
5.1.2	Resultados para o Fluxo na Fratura . . . . .	58
5.2	Escoamento em um Meio Poroso com Precipitação e Dissolução de Minerais . . . . .	61
5.2.1	Geração da Malha, Condições Iniciais e de Contorno . . . . .	61
5.2.2	Resultados do Escoamento em Meio Poroso com Precipitação e Disso- lução de Minerais . . . . .	64
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>75</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .</b>	<b>77</b>

## Lista de Figuras

Figura 2.1	Representação dos processos de migração primária e secundária ([65]). . . . .	12
Figura 2.2	Convecção em um aquífero inclinado ([7]). . . . .	13
Figura 2.3	Convecção termohalina próxima a um domo de sal ([7]). . . . .	14
Figura 3.1	Fluxograma do Processo Iterativo . . . . .	44
Figura 4.1	Malha computacional utilizada para o método de diferenças finitas. . . . .	47
Figura 4.2	Ilustração das primeiras derivadas de $f$ por diferenças finitas progressivas, para trás e centrais. . . . .	51
Figura 5.1	Domínio computacional. . . . .	57
Figura 5.2	Condições de contorno. . . . .	57
Figura 5.3	Perfis de velocidade para diferentes números de Darcy . . . . .	58
Figura 5.4	Perfis de velocidade comparados com os dados de Mansoor e Dawood [43] . . . . .	59
Figura 5.5	Curvas do número de Nusselt ao longo do duto comparadas com dados de Keyhani <i>et al.</i> [33]. . . . .	60
Figura 5.6	Domínio para o escoamento reativo . . . . .	61
Figura 5.7	Principais condições de contorno do problema . . . . .	64
Figura 5.8	Volume dos minerais e porosidade do meio versus distância ao longo da fratura para $pH = 7$ . . . . .	65
Figura 5.9	Volume dos minerais e porosidade do meio versus distância ao longo da fratura para $pH = 13, 44$ . . . . .	66
Figura 5.10	Volume dos minerais versus distância ao longo da fratura comparados com os dados de Soler [62] para $pH = 13, 44$ . . . . .	68
Figura 5.11	Volume ocupado pelos minerais e porosidade versus comprimento da fratura para $pH = 13, 44$ . . . . .	69
Figura 5.12	Volume dos minerais versus distância ao longo da fratura comparados com os dados de Soler [62] para $pH = 12, 5$ . . . . .	70

Figura 5.13	Volume dos minerais e porosidade versus distância ao longo da fratura para $pH = 12,5$ . . . . .	71
Figura 5.14	$pH$ versus distância ao longo da fratura. . . . .	71
Figura 5.15	Comparação da concentração ( $\log C_i$ ) versus $pH$ . . . . .	74



## Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Parâmetros utilizados no cálculo dos Números Adimensionais. . .	35
Tabela 3.2	Dados termodinâmicos das espécies químicas. . . . .	39

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Atividade Iônica ( $mol/L$ )
$C$	Concentração ( $kg/L$ )
$C_{\infty}$	Concentração na corrente livre do fluido ( $kg/L$ )
$C_w$	Concentração próximo à parede ( $kg/L$ )
$c_p$	Calor específico à pressão constante ( $J/kg \cdot K$ )
$D$	Coefficiente de difusividade mássica ( $m^2/s$ )
$Da$	Número de Darcy
$E_a$	Energia de ativação da reação química ( $J/mol$ )
$g$	Aceleração da gravidade ( $m/s^2$ )
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs ( $kJ/mol$ )
$Gr$	Número de Grashof
$H$	Entalpia específica ( $J/kg$ )
$\Delta H^0$	Entalpia padrão de formação da reação ( $kJ/mol$ )
$He$	Parâmetro de liberação de calor adimensional
$I$	Força iônica ( $mol/L$ )
$k$	Constante da taxa da reação química ( $1/s$ )
$k^0$	Constante da taxa de reação na temperatura de referência ( $1/s$ )
$K$	Permeabilidade específica ( $m^2$ )
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio
$l$	Número de estágios para o método de Runge-Kutta
$L$	Comprimento ( $m$ )
$M$	Número das espécies químicas
$\bar{M}_i$	Concentração molar da espécie $i$ ( $mol/L$ )
$N$	Número de reações químicas
$P$	Pressão ( $Pa$ )
$Pr$	Número de Prandtl

$R$	Constante dos gases ideais ( $J/mol \cdot K$ )
$R_i$	Termo fonte para a reação química $i$
$Re$	Número de Reynolds
$\Delta S^0$	Entropia padrão ( $J/mol \cdot K$ )
$Sc$	Número de Schmidt
$T$	Temperatura ( $K$ )
$T_\infty$	Temperatura na corrente livre do fluido ( $K$ )
$T_w$	Temperatura na parede ( $K$ )
$t$	Tempo ( $s$ )
$u$	Velocidade ( $m/s$ )
$z_i$	Carga iônica
$\alpha$	Taxa de difusão térmica ( $m^2/s$ )
$\beta$	Coefficiente de expansão volumétrica
$\Delta$	Diferença entre estado final e inicial
$\delta$	Constante da taxa de reação química adimensional
$\gamma$	Coefficiente de atividade
$\kappa$	Condutividade térmica ( $J/K \cdot m \cdot s$ )
$\mu$	Viscosidade dinâmica ( $kg/m \cdot s$ )
$\rho$	Massa específica ( $kg/m^3$ )
$\rho_{f0}$	Massa específica de referência do fluido ( $kg/m^3$ )
$\phi$	Porosidade
$\nu$	Viscosidade cinemática ( $m^2/s$ )

## RESUMO

A compreensão de processos físicos e químicos que conduzem à formação de petróleo ou de gás no solo são necessários para uma exploração eficiente da energia. Por isso, há um grande interesse em prever os efeitos e a migração de fluidos no solo. Neste trabalho é desenvolvido um modelo matemático para o escoamento reativo em meios porosos. O domínio é um canal poroso (rocha) com uma fratura, onde ocorrem as reações de precipitação ou dissolução de dois minerais carbonatados, a calcita e a dolomita. Através da implementação do modelo são realizadas algumas simulações, também descritas neste estudo. O modelo matemático é baseado em equações não lineares do tipo Navier-Stokes, que inclui a equação da quantidade de movimento, da temperatura e das concentrações das espécies químicas. As equações desenvolvidas no trabalho são inovadoras e são obtidas através da junção de alguns trabalhos importantes. Para modelar o fluxo são utilizadas a lei de Darcy e a aproximação de Boussinesq e para obter o valor da taxa de cada reação é realizado um processo iterativo. O conjunto de equações é discretizado pelo método de diferenças finitas centrais e o sistema é resolvido através do método de Runge-Kutta simplificado. O modelo é aplicado em diferentes situações variando o valor do pH com o objetivo de avaliar a influência dessa propriedade no escoamento reativo. O processo de mudança da porosidade e da permeabilidade que ocorre nas bacias sedimentares pode implicar na formação de hidrocarbonetos e de aquíferos. Devido a isso, o número de Darcy e a porosidade, também, são analisadas na fratura do canal poroso. Os resultados obtidos são razoáveis quando comparados com dados da literatura. O tema abordado neste trabalho é instigante porque abrange fenômenos químicos, termodinâmicos e de transporte, com parâmetros difíceis de serem obtidos experimentalmente. O modelo desenvolvido possui uma contribuição relevante porque pode ser utilizado para qualquer outro mineral, desde que suas propriedades químicas e termodinâmicas sejam consideradas.

## ABSTRACT

The understanding of physical and chemical processes leading to the formation of oil or gas in the soil are necessary for efficient energy exploration. Therefore, there is great interest in predicting the effects and the migration of fluids in the soil. In this work is developed a mathematical model for the reactive flow in porous media. The domain is a porous channel (rock) with a fracture, where occur the precipitation and dissolution reactions of two carbonate minerals, calcite and dolomite. Through the implementation of the model are performed some simulations, also described in this study. The mathematical model is based on non-linear equations of Navier-Stokes that includes the equation of momentum, temperature and concentrations of chemical species. The equations developed in this work are innovative and are obtained at the junction some important works. To model the flow are used the Darcy's law and the Boussinesq approximation and to obtain the value of the rate of each reaction is realized an iterative process. The set of equations is discretized by central finite difference method and the system is solved by the simplified Runge-Kutta method. The model is applied in different situations, by varying the pH with the aim of evaluating the influence of this property in the reactive flow. The process of changes of the porosity and permeability that occurs in the sedimentary basins can induce in the hydrocarbon and aquifers formation. Because of this, the number of Darcy and the porosity also are analyzed in the fracture of the porous channel. The results are reasonable compared with the literature data. The theme addressed in this study is instigating because it covers chemical, thermodynamic and transport phenomena, with difficult parameters to be obtained experimentally. The model developed has an important contribution because it can be used for any other mineral, since its chemical and thermodynamic properties are considered.

# 1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo é apresentada uma breve introdução de estudos que envolvem o problema de diferentes escoamentos reativos em meios porosos, bem como os objetivos a serem desenvolvidos no trabalho.

O grande interesse em prever os efeitos de um fluido em um meio poroso é devido a sua ampla aplicação em diversas áreas, dentre elas estão os problemas geofísicos, a hidrologia de águas subterrâneas, a engenharia de petróleo e a ambiental [2].

O solo terrestre é constituído por bacias sedimentares, que por sua vez são meios porosos onde um fluido em movimento pode induzir a precipitação ou dissociação de minerais. Os processos hidrogeoquímicos são resultados de reações destes minerais com a água, bem como do transporte de sólidos em solução [32].

Uma lenta mudança química, física ou biológica que acontece nas bacias sedimentares, envolvendo reações de espécies orgânicas e inorgânicas, é chamada de diagênese. Esta transformação ocorre a temperatura moderada e a pressão elevada em determinados pontos, o que acarreta na fragmentação da bacia, causando uma mudança na permeabilidade e na porosidade do meio. O fluido nos poros pode ser abordado de duas maneiras: como uma única fase ou como múltiplas fases [73].

A circulação convectiva e lenta que ocorre na camada sedimentar, bem como o aquecimento e o resfriamento instantâneos do fluido produzem zonas de intensa transformação [21]. A transferência de calor por convecção em meios porosos com fluido saturado vem ganhando uma atenção significativa ao longo das últimas décadas. Este interesse tem sido promovido pelas inúmeras aplicações, por exemplo, em leitos empacotados, em isolamentos para edifícios, em reatores catalíticos, no armazenamento de grãos, entre outros [15]. O meio poroso também é de interesse

em estudos da propagação de poluentes no subsolo, de coletores de energia solar e de sistemas de energia geotérmica.

A produção literária sobre o fluxo convectivo em meios porosos é abundante. Grande parte destas pesquisas podem ser encontradas em livros de Nield e Bejan [6], Vafai [67], Bejan e Kraus [5].

A teoria de fluidos não-Newtonianos tem recebido grande atenção nos últimos anos, porque as propriedades de fluidos viscosos tradicionais não conseguem descrever com precisão as características de muitos fluidos reológicos. As equações governantes para tais fluidos são complicadas e não-lineares apresentando desafios interessantes para os engenheiros, físicos, cientistas da computação, matemáticos e modeladores [15].

As pesquisas realizadas ao longo dos últimos 10 anos também colocaram em dúvida a suposição de equilíbrio local entre meio e fluido [20], aplicado em estudos do petróleo gerado em rochas metamórficas e em muitos outros campos da geociência.

Devido às interações que podem ocorrer entre o fluido e o sólido, o fenômeno de transferência de calor e de massa em um meio poroso é mais complexo do que um problema convectivo normal [55]. Por isso, este processo reativo exige uma metodologia elaborada que requer conhecimento aprofundado dos mesmos para a sua simulação. Características e propriedades de dois minerais naturais, dolomita e calcita, são frequentemente utilizados na implementação de modelos que envolvem um escoamento subterrâneo.

Desde a década de 1960, importantes avanços foram feitos em estudos experimentais sobre a estabilidade da calcita em águas subterrâneas naturais ou na água do mar a temperatura ambiente e a pressão atmosférica. No entanto, poucos estudos investigaram interações água e calcita em condições considerando a diagê-

nese, ou seja, a alta temperatura e alta pressão. Estas condições são normalmente encontradas em rochas reservatórias de petróleo e de gás [78].

O conhecimento das taxas de dissolução de minerais contribui para o entendimento de processos que ocorrem no solo, bem como, da porosidade em aquíferos e em reservatórios de petróleo, do transporte e sequestro de  $CO_2$ , da formação de depósitos minerais, da qualidade e quantidade de água potável, entre outros fenômenos e características geoquímicas [10].

## 1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um modelo matemático e simular um escoamento reativo em meios porosos. O modelo é analisado em uma situação que envolve a precipitação e/ou dissolução de minerais, sendo que a calcita e a dolomita são os principais minerais.

Os objetivos específicos deste estudo são:

- Desenvolver e implementar um modelo para a migração de fluidos em meios porosos com espécies dissolvidas ou precipitadas.
- Utilizar alguns mecanismos desenvolvidos pelo Grupo de Modelagem e Simulação em Dinâmica de Fluidos e Combustão (GMS/DFC).
- Validar o modelo através da aplicação em problemas encontrados na literatura.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é apresentada uma breve descrição de alguns tópicos relevantes encontrados na literatura sobre meios porosos. Após, assuntos como migração do fluido, precipitação e dissolução de minerais são apresentados brevemente.

### 2.1 Meios Porosos

O meio poroso é constituído de uma matriz sólida interligada por vazios (poros) os quais permitem o fluxo de um ou mais fluidos. A relação do espaço vazio com o volume total é chamada de porosidade, neste trabalho denotado por  $\phi$ . O fluxo de um fluido ocorre entre poros interconectados no meio, que é chamado de porosidade efetiva. Meios porosos naturais têm porosidades inferior ou igual a 0,6 [27] [6].

Os poros possuem uma distribuição irregular quanto à sua forma e tamanho. O fluxo neste tipo de meio requer atenção quanto à distância entre o modelador do problema e a estrutura real do fluxo, Se a distância for pequena, o solucionador observa somente um ou dois canais, abertos ou fechados. Neste caso, para descrever o que ocorre em cada ponto do fluido pode ser utilizada a transferência de calor convectivo e a mecânica de fluidos convencional. Já, quando a distância for grande, o observador vê muitos canais e cavidades, dificultando a representação deste caminho. Para auxiliar a modelagem podem ser utilizados volumes médios e parâmetros como permeabilidade e condutividade [6] [5].

Ao longo dos anos, a análise do fluxo de fluidos em meios porosos tem evoluído analiticamente e experimentalmente. Pesquisadores avaliaram o comportamento do fluido em diferentes meios porosos. Baseado nesses estudos foram de-

envolvidas leis e correlações que podem ser utilizadas analiticamente em outros experimentos semelhantes [1].

O fluxo de fluidos em rochas subterrâneas, geralmente, não é descrito a nível microscópico, onde são considerados detalhes da molécula e da geometria do poro. Em escala macroscópica ocorrem alterações de maneira constante em relação ao espaço e ao tempo. Estas quantidades, então, definem o fluxo e são regidas por leis derivadas a partir de equações com uma média de um parâmetro, como volume ou área. Através de uma abordagem espacial, a variável macroscópica é considerada como uma média de um volume elementar representativo ("representative elementary volume") suficientemente grande, cujo valor é assumido no centro do volume. Este volume elementar representativo possui uma escala de comprimento muito maior que a escala do poro, mas consideravelmente menor do que o comprimento da escala do domínio do fluxo [34].

Henry Darcy estudou a hidrologia do abastecimento de água de Dijon (cidade francesa) e seus experimentos realizados com fluxos unidirecionais em estado estacionário em um meio uniforme revelaram uma proporcionalidade entre a taxa de fluxo e a diferença de pressão aplicada, sendo definida como [6]:

$$u = -\frac{K}{\mu} \cdot \nabla P \quad (2.1)$$

onde  $K$  é a permeabilidade,  $\nabla P$  é o termo que corresponde a perda de carga através do meio poroso e  $\mu$  é a viscosidade dinâmica do fluido.

A permeabilidade,  $K$ , depende do tamanho do poro, da porosidade, e também da geometria. Uma estimativa pode ser dada pela relação de Carman-Kozeny, derivada de um trabalho que envolveu um leito empacotado de partículas esféricas uniformes [6] [27]. Se a permeabilidade é determinada pela geometria do meio, então calcula-se  $K$  em termos dos parâmetros geométricos. Assim, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas neste aspecto. Por exemplo, no caso de partículas ou fibras, introduz-se uma medida efetiva ou diâmetro  $D_p$  da fibra. Assim, a partir

da teoria de Carman-Kozeny, tem-se

$$K = \frac{D_p^2 \phi^3}{180(1 - \phi)^2} \quad (2.2)$$

onde  $D_p$  é o diâmetro da partícula e  $\phi$  a porosidade.

A permeabilidade é um parâmetro de difícil determinação e aplicação. Isso é devido à sua grande variação ao longo do espaço e do tempo em ambientes naturais. Em muitos estudos geológicos a permeabilidade foi considerada como um parâmetro dependente do tempo. Além disso, pode variar conforme a precipitação ou dissolução de um mineral [34].

A lei de Darcy foi verificada através de resultados de muitas experiências, com o auxílio de modelos determinísticos ou estatísticos. Na literatura podem ser encontradas expressões originadas de Darcy influenciada pela variação da viscosidade com a temperatura [35].

Os fenômenos de transporte de fluidos em um meio poroso referem-se aos processos relacionados ao transporte dinâmico de massa e de calor. Estes processos são encontrados em diversos ramos da ciência e da tecnologia, tais como: hidrologia, geomecânica, petróleo, engenharia mecânica, química e civil, entre outros. Nas últimas décadas, o fluxo de fluidos em meios porosos têm sido estudados tanto experimentalmente quanto teoricamente [27].

Vários trabalhos têm sido realizados para analisar o fluxo em meios porosos. Mansoor e Dawood [43] estudaram o fluxo em um canal ondulado e em um duto simples. Eles mostraram o efeito do número de Darcy nos perfis de velocidade. Kaviani [31] analisou o fluxo laminar em um canal poroso delimitado por duas placas paralelas a temperatura constante.

A grande maioria dos estudos existentes sobre a convecção natural em uma cavidade porosa assume que o sistema é isotérmico e estável ou com paredes com fluxo de calor constante. No entanto, em muitas aplicações de engenharia ocorre,

frequentemente, a convecção natural acionada pelas fronteiras verticais aquecidas com temperaturas diferentes uma da outra, não sendo necessário que a parede esteja inteiramente em uma temperatura elevada ou com o fluxo de calor constante [3].

A transferência de calor no meio poroso tem sido estudada a mais de um século. Considerando um equilíbrio térmico local entre o fluido e a fase sólida, são utilizados modelos de mistura para a condução de calor em meios porosos. Por isso, a temperatura do fluido e da matriz sólida assumem valores iguais, localmente [67]. Em um modelo considerado em estado de desequilíbrio, é necessário determinar o coeficiente de transferência de calor entre a fases sólida e a líquida.

A transferência simultânea de calor e de massa ocasionada a partir da geometria irregular do meio poroso possui muitas aplicações em engenharia e em geofísica [15]. Nakayama e Koyama [49] estudaram a convecção livre sobre uma placa plana vertical inserida em um meio poroso estratificado termicamente. Gorla *et al.* [22] consideraram os efeitos da dispersão térmica e da estratificação com convecção mista sobre uma superfície vertical em um meio poroso. Liao e Pop [40] apresentaram uma descrição completa de camadas limites sobre uma placa plana vertical, inserida em um meio poroso.

O número de Nusselt é uma medida adimensional da taxa de transferência de calor que ocorre a partir dos limites de fronteira para onde se encontra a maior parte do fluido. Keyhani *et al.* [33] analisaram o fluxo entre duas placas paralelas, parcialmente preenchidas com um meio poroso. Esse estudo demonstrou que o número de Nusselt é constante para diferentes valores da porosidade e da permeabilidade (número de Darcy). Bejan [5] também demonstrou que o número de Nusselt local permanece constante na região de escoamento totalmente desenvolvida ao longo do canal poroso. O número de Nusselt local é obtido a partir da equação:

$$Nu = \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=1} \quad (2.3)$$

Outros números adimensionais podem ser representados na equação da energia. Dentre eles, o número de Prandtl,  $Pr$ , que é a razão entre a difusividade da quantidade de movimento e a difusividade térmica do fluido. Para a transferência de massa, destaca-se o número de Schmidt,  $Sc$ , uma relação entre a difusão da quantidade de movimento e da difusividade da massa [50].

Horton e Rogers [26] propuseram um número crítico de Rayleigh,  $Ra_C = 4\pi^2$ , como um critério para o surgimento da convecção natural em um meio poroso. Esta teoria foi confirmada por resultados experimentais. A difusão em uma interface foi obtida a fim de induzir a convecção de uma forma estratificada em um sistema, bem como simular a formação de padrões simétricos em sistemas instáveis. O trabalho numérico sobre o surgimento da convecção em um sistema, no qual a propagação térmica é conduzida através de uma reação exotérmica na superfície limítrofe inferior de um modelo, sugere que o número crítico de Rayleigh,  $Ra_C$ , é afetado pelo número de Lewis, com base na difusividade do reagente, bem como na velocidade adimensional da reação.

O fluxo impulsionado pela densidade é caracterizado pelo modelo influenciado pelas variações de densidade do fluido no sistema. Este tipo de fluxo surge em meios porosos com aplicações altamente relevantes como a intrusão de água do mar em aquíferos, o fluxo em torno de domos de sal usados como repositórios, a propagação de ondas de calor em formato de plumas densas que emanam de aterros e a produção de calor geotérmico. Nestas situações, se os efeitos da densidade são negligenciados, os resultados podem ser severamente afetados, mesmo que a diferença de densidade seja pequena. Como as equações resultantes são difíceis de resolver numericamente, por causa da sua natureza não linear, então frequentemente são utilizados modelos simples. A simulação de um fluxo impulsionado pela densidade ainda apresenta problemas de precisão, mesmo com os softwares e os recursos computacionais mais avançados [4].

Em meios porosos naturais, tais como em processos no solo ou nos aquíferos, surgem reações complexas do ciclo biogeoquímico de muitos elementos. A modelagem do escoamento reativo permite realizar uma análise quantitativa da interação dos processos e fornece uma integração entre o conhecimento adquirido tanto por meio de experimentos de laboratório como por observações em campo. Porém, para alcançar um resultado satisfatório em simulações, ainda permanece um obstáculo existente no desafio de incorporar o efeito da heterogeneidade espacial no comportamento do sistema [68].

A transferência radioativa em meios porosos, também é um importante mecanismo de aplicação na engenharia, presente em trocadores de calor de alta temperatura e em sistemas de isolamento. Além disso, um interesse considerável tem sido demonstrado na interação da radiação com a convecção na transferência de calor e de massa entre fluidos. Isto é devido ao papel importante da radiação térmica quando a transferência de calor por convecção é pequena, particularmente em problemas de convecção livre que envolvem absorção de fluidos emissores [45].

Muitas pesquisas foram desenvolvidas acerca da convecção do fluido em meios porosos. Dentre elas destaca-se a de Wood e Hwett [73], que desenvolveu um modelo representativo da transferência e da acumulação de hidrocarbonetos. Eles sugeriram que a transferência de massa causada pelo movimento convectivo do fluido através dos poros é induzida por gradientes geotérmicos. No estudo foi considerado que a cimentação e a dissolução em reservatórios subterrâneos estão associadas com o movimento do fluido. O fluido move-se através de regiões de altas e de baixas temperaturas e isso pode alterar a solubilidade do sólido. O fluxo resultante depende da densidade que pode variar conforme a temperatura e a salinidade.

A magnitude das propriedades da migração de hidrocarbonetos na bacia sedimentar, geralmente, é obtida a partir da teoria desenvolvida em engenharia de reservas de petróleo. Assim, assume-se que os hidrocarbonetos migram como uma fase separada e seguem as leis de Darcy. Esta suposição tem sido debatida ao

longo dos anos e foram propostos modelos alternativos simplificados. Em processos que envolvem hidrocarbonetos leves, a dissolução e a difusão em água devem ser consideradas ao se realizar o balanço de massa do sistema [57].

## 2.2 Migração de Fluidos

O fluxo em rochas fragmentadas forma zonas com variações hidrotérmicas que possui interações químicas do fluido com a fase sólida e trocas de calor entre a fratura e o soluto. Neste processo hidrodinâmico, conhecido como transporte reativo, ocorre a difusão e a migração das espécies químicas em razão de forças advectivas que causam dispersão das mesmas [8].

Existem diversos tipos de escoamentos reativos e mesmo que cada um represente um fenômeno físico diferente, a forma de suas equações governantes são muito semelhantes. As principais diferenças estão nos dados de entrada, nas escalas e nas aproximações matemáticas. Para solucionar as equações específicas de um fluxo reativo podem ser utilizadas as reações das espécies presentes, a dinâmica do fluido e as propriedades físico-químicas. As condições de contorno e as iniciais que definem tanto a geometria do sistema como a transferência de massa, de momento e de energia também podem colaborar na solução do problema [34] [50].

O fluxo de um fluido contendo espécies químicas reativas governa uma ampla gama de fenômenos físicos de interesse teórico e prático para diversas áreas como a geologia e a combustão [9]. Muitos estudos foram desenvolvidos a partir da análise da migração do fluido, das deformações sedimentares históricas e das alterações no formato dos minerais [36]. Lasaga e Rye [37] avaliaram os efeitos das reações químicas juntamente com o fluxo do fluido, com a difusão e com o gradiente de temperatura em rochas metamórficas. Rabinowicz *et al.* [54] utilizaram dados de uma reserva de óleo no Mar do Norte e desenvolveram um modelo relacionando-o com a diagênese e com a migração de hidrocarbonetos.

O entendimento de aspectos geofísicos e geoquímicos dos processos envolvidos é muito limitado, devido não só a complexidade dos sistemas, mas também devido à quantidade limitada de dados cinéticos. Além disso, a distribuição de fases, o tamanho dos sedimentos e o espaço dos poros de uma região geológica não podem ser determinados com certa precisão [9]. Alguns pesquisadores utilizaram dados termodinâmicos disponíveis. Mas é importante, também, avaliar as características da interação química rocha-fluido através do acoplamento de propriedades do transporte do fluido com a cinética das reações [37] [63]. Para modelar o processo que acontece entre rocha e fluido, geralmente, é considerado equilíbrio local, baseado em dados de experimentos laboratoriais que atingem o equilíbrio relativamente rápido [36].

Alguns exemplos de trabalhos com modelos que utilizaram a cinética e o equilíbrio químico em meios porosos podem ser encontrados em Lensing *et al.* [38] que acoplaram reações redox microbianas com a química inorgânica, e em Marzel *et al.* [44] que modelaram a cinética da sorção juntamente com o equilíbrio químico. Esta abordagem também foi utilizada pelo Sevougian *et al.* [59] para modelar arenito em uma matriz com baixo  $pH$ , uma prática de engenharia em que a injeção de ácidos em ambientes subterrâneos aumentam a porosidade e a permeabilidade.

A migração e deposição de partículas são as principais causadoras de danos que ocorrem no meio poroso, como a redução da permeabilidade durante a exploração em reservatórios de petróleo. Portanto, devem ser feitas as considerações apropriadas para modelar o transporte das partículas na predição da migração do fluido [13].

O fluxo das águas subterrâneas através do subsolo pode ser descrito tridimensionalmente por uma combinação da Lei de Darcy com a equação da continuidade e com equações de estado do meio poroso. Dado tempo suficiente, o fluxo se ajusta a um estado de equilíbrio para uma determinada configuração. Combinando a lei de Darcy com a conservação de massa resulta em uma equação tridi-



dimensional para o fluxo constante de águas subterrâneas, apresentada a seguir [7]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{K_x}{\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{K_y}{\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{K_z}{\mu} \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) = 0 \quad (2.4)$$

onde  $K_x$ ,  $K_y$  e  $K_z$  é a permeabilidade ao longo do eixo  $x$ ,  $y$ , e  $z$ ,  $\mu$  a viscosidade e  $\Phi$  o potencial hidráulico.

A migração, também, pode ser entendida como o deslocamento subterrâneo do petróleo a partir da rocha geradora até uma região de acumulação. Existe uma grande necessidade na geologia do petróleo em predizer os efeitos da migração de hidrocarbonetos. Reservatórios de óleo são encontrados, muitas vezes, a uma distância de 150 km de suas rochas geradoras [7]. Muitos pesquisadores afirmaram que os gases de petróleo são, essencialmente, de origem inorgânica. Porém, esta concepção já foi muito contestada e na literatura não há muitos estudos que consigam provar essa especulação [48]. Técnicas de modelagem quantitativa combinadas com dados experimentais provaram ser bem sucedidas na análise de fluxo e de transporte em bacias sedimentares [7]. A Figura 2.1 demonstra os principais processos de migração [65].

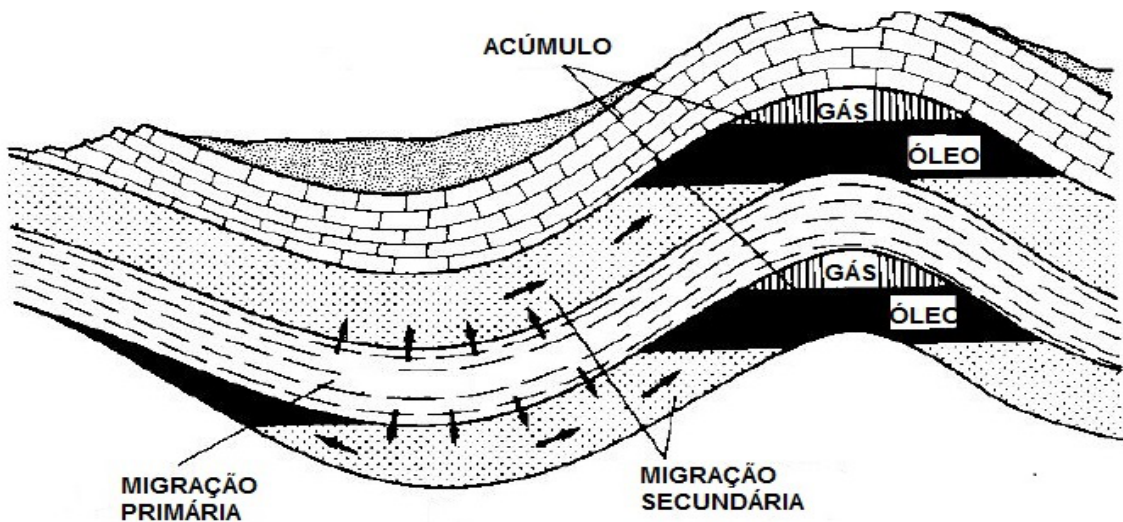


Figura 2.1: Representação dos processos de migração primária e secundária ([65]).

Na migração primária, etapa inicial do processo, ocorre a expulsão de partículas de granulação fina da rocha geradora com baixa permeabilidade. A pressão é um dos principais fatores responsáveis pelo fenômeno proposto. A compactação e as transformações tectônicas podem causar um aumento na pressão dos poros e juntamente com a expansão termodinâmica da água e de fases orgânicas resultam na expulsão da água, na formação e migração do petróleo [66].

Na migração secundária ocorre o deslocamento do fluido através de falhas, fraturas ou rochas carreadoras permeáveis. Quando o movimento é interrompido por alguma barreira muito pouco permeável, dá-se a acumulação de hidrocarbonetos, chamada de aprisionamento ("trapping"). O petróleo acumulado, por sua vez, pode dar continuidade ao processo (migração terciária), escoando através da rocha selante [58].

Além disso, no caso de aquíferos inclinados, podem ser desenvolvidas células alongadas de convecção, como mostra a Figura 2.2. Estas células podem redistribuir hidrocarbonetos e localizar alterações diagenéticas em regiões descendentes e ascendentes do fluxo, onde os gradientes térmicos são mais íngremes.

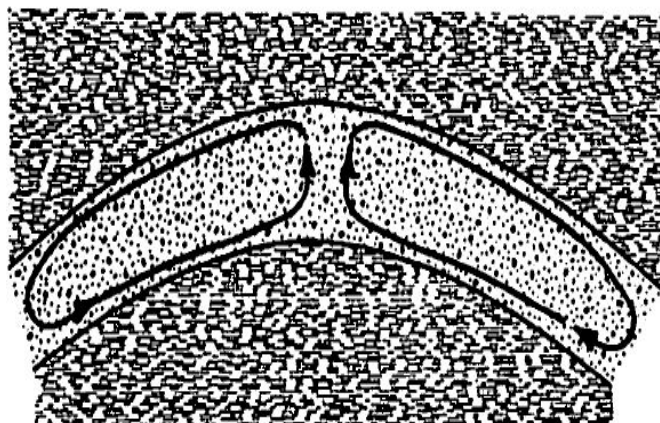


Figura 2.2: Convecção em um aquífero inclinado ([7]).

Quando há variações na concentração e na temperatura de um soluto específico alterando sua densidade, pode resultar em uma convecção chamada termohalina. A Figura 2.3 mostra o fluxo convectivo próximo a um domo subterrâneo de sal. O fluxo pode subir ao longo do domo devido ao calor conduzido pelo sal, ou descer devido à dissolução do sal na água subterrânea [7].

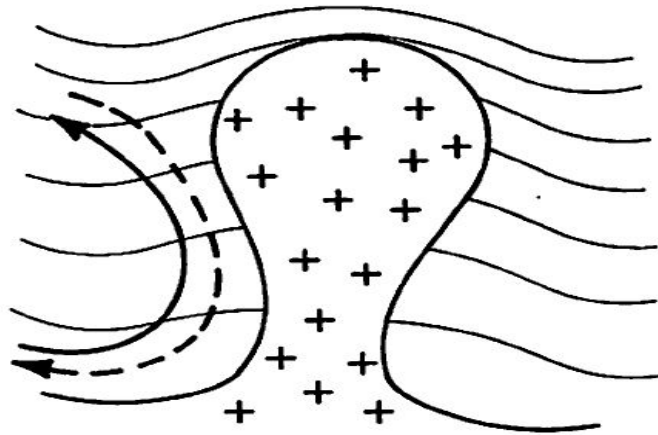


Figura 2.3: Convecção termohalina próxima a um domo de sal ([7]).

Há, basicamente, cinco tipos de fenômenos físicos que alteram a densidade de espécies e o transporte de energia. Dois deles se referem às propriedades do comportamento oscilatório e à convecção. Os demais se referem às reações químicas, ao transporte difusivo e ao radioativo [50].

As emissões atmosféricas de gases que provocam o efeito estufa podem ser reduzidas, por exemplo, injetando-se o gás carbônico em formações geológicas permeáveis [25]. Essas estruturas podem ser aquíferos, jazidas de petróleo, de gás e de carvão. O gás carbônico pode ser retido de 3 maneiras [74]:

- O  $CO_2$  pode ser aprisionado como um gás ou um fluido supercrítico sob uma rocha de baixa permeabilidade. Esse processo é conhecido como aprisionamento hidrodinâmico.

- O dióxido de carbono pode ser dissolvido na água subterrânea. Esse método, chamado de aprisionamento da solubilidade, pode aumentar a acidez da água, o que ocasiona, também, um aumento na solubilidade de muitos minerais componentes da rocha hospedeira.
- O  $CO_2$  pode reagir diretamente ou indiretamente com minerais conduzindo a precipitação de minerais carbonados secundários. Esse fenômeno, conhecido como aprisionamento do mineral, é muito atrativo porque pode deter o gás  $CO_2$  por um longo período de tempo.

A convecção natural é um dos principais mecanismos que auxilia na transferência de massa do  $CO_2$  para um líquido, ou óleo, durante o armazenamento do gás em aquíferos ou reservatórios de petróleo. O fenômeno da convecção natural surge devido à densidade da água com gás carbônico dissolvido ser superior à da água pura.

Andres e Cardoso [2] realizaram uma pesquisa importante para entender o comportamento do  $CO_2$  armazenado em aquíferos salinos. A determinação do início da convecção natural em sistemas de  $CO_2$  e água do mar no subsolo é crucial para estabelecer as escalas de tempo definidas para possíveis cenários do escoamento, englobando a dissolução completa do gás carbônico e a dissolução ou precipitação dos minerais em um longo período. Pelos resultados eles concluíram que podem ocorrer diversos tipos de escoamento do  $CO_2$  que, por fim, fica armazenado em aquíferos salinos. O movimento depende do quão intensa é a reação entre a solução aquosa com  $CO_2$  e a rocha porosa. Em sistemas fracamente reativos, o transporte de  $CO_2$  irá ocorrer ao longo de toda a profundidade do reservatório, mas com reações mais fortes, o segmento mais fundo do reservatório estará inativo.

Em reservatórios salinos profundos, a taxa de reação pode variar significativamente. As rochas naturais possuem uma ampla gama de taxas de reações geoquímicas que dependem da mineralogia. E mesmo dentro da mesma mineralogia,

as taxas geoquímicas globais, que consideram os fatores que influenciam na reação, podem variar consideravelmente em várias ordens de grandeza [51].

A interação sólido-soluto pode ser, geralmente, denominada como *sorção*, enquanto os termos *adsorção* e *absorção* podem ser diferenciados pelo grau que a molécula de sorbato está livre para migrar e interagir na fase adsorvente. Chiou *et al.* [12] sugeriram que o termo *partição* se refere à distribuição de uma espécie química em duas fases, enquanto que *adsorção* é a interação da molécula de um fluido com a fração do mineral adsorvente. No entanto, muitas vezes, na literatura, são utilizados vários termos para se referir ao processo de sorção, como a *partição* e a *adsorção*, sendo que estes termos não envolvem nenhum mecanismo.

A sorção de um componente químico em um sólido a partir de uma solução aquosa pode ser vista como o resultado de uma reação reversível (sorção-dessorção), que atinge uma condição final de equilíbrio. A capacidade de sorção no solo pode depender de uma série de propriedades, dentre elas pode-se citar: distribuição granulométrica, capacidade de troca iônica, *pH*, teor de matéria orgânica e constituintes minerais. Estas propriedades podem afetar muito ou pouco na sorção, dependendo das características químicas [61]. O processo de sorção, geralmente, é estudado através da representação gráfica do equilíbrio entre a concentração de um composto em um sorvente e a sua concentração em fase gasosa ou em solução a uma temperatura determinada. As isotermas resultantes desta análise de sorção são frequentemente não-lineares.

Nas últimas décadas têm sido desenvolvidos procedimentos precisos para estimar o comportamento e o destino de poluentes químicos no ambiente. O interesse por esse assunto se justifica pela consciência de que as substâncias químicas podem causar sérios riscos para a saúde do homem e para outros organismos vivos [61].

A existência de poluentes orgânicos na camada superficial do solo e sua migração para águas subterrâneas são problemas de preocupação ambiental que requerem o conhecimento da sorção característica de poluentes, bem como o conhecimento do tipo de solo e suas características. Em um sistema aquático, o tempo de residência de um poluente e sua distribuição na água, dependem da sua capacidade de se juntar a partículas em suspensão e se acumular nos sedimentos. A sorção de um produto químico orgânico em forma de um sólido natural é um processo muito complicado que envolve muitas propriedades absorventes, além das propriedades físico-químicas do componente químico [61]. Estas propriedades são, especialmente, a quantidade relativa do mineral e do material orgânico no solo e suas respectivas composições associadas às suas características físicas. Além disso, diferentes regiões do solo pode conter diferentes quantidades da matéria orgânica, mesmo em pequena escala.

A modelagem e a simulação são importantes para prever a migração do fluido em escoamentos reativos em meios porosos. Os modelos podem ser considerados como um conjunto de equações que representam um fenômeno dinâmico total. Já a simulação tenta reproduzir numericamente o comportamento dinâmico de um sistema e prever a sequência de fenômenos que ocorre [34].

Alguns aspectos que ocorrem no escoamento reativo em rochas fragmentadas são difíceis de tratar em uma simulação, dentre eles, incluem-se [75]:

1. A presença de uma fase gasosa juntamente com fases sólidas e líquidas, bem como, o transporte e a cinética das espécies envolvidas.
2. O efeito da temperatura nas propriedades e nas reações.
3. A cinética da interação química rocha-fluido.

Um modelo numérico ideal possui as seguintes características: é rápido e eficiente computacionalmente, preciso, robusto, flexível; não ocupa um grande

espaço na memória do computador e rápido para produzir resultados [50]. A representação de um sistema físico inclui a forma matemática das equações, o método de discretização utilizado, bem como quaisquer outras condições necessárias para descrever o problema.

Muitos trabalhos são desenvolvidos a partir de pacotes de softwares comerciais. Dentre eles, destaca-se o OS3D/GIMRT, um pacote para simulação numérica do transporte reativo de multicomponentes em meios porosos. O software é baseado em uma representação contínua de transporte (OS3D) e de reações (GIMRT) no meio poroso. O código resolve um conjunto de equações diferenciais não-lineares utilizando o método de diferenças finitas [64]. Outro exemplo é o TOUGHREACT, um programa de simulação numérica do transporte de reagentes químicos desenvolvido através da introdução de processos geoquímicos no simulador TOUGH2 [76]. Uma ampla gama de dados termodinâmicos e químicos do subsolo são considerados sob condições geoquímicas de pressão, temperatura, força iônica e  $pH$ .

Simunek e Soares [60] desenvolveram um modelo bidimensional com o método de elementos finitos, UNSATCHEM-2D, para simular o equilíbrio iônico e a cinética química em solos saturados. O código soluciona o transporte do soluto e de calor acoplados com o transporte por difusão de gás  $CO_2$ . Um dos modelos mais avançados de simulação do fluxo e do transporte através de meios porosos e fraturados é o HydroGeoSphere (e seu antecessor FRAC3DVS) [46].

### 2.3 Precipitação e Dissolução de Minerais

A convecção natural de fluidos nas bacias sedimentares, geralmente, é causada pelo gradiente de temperatura, mas também pode ser causada pelas variações nas concentrações dos componentes químicos presentes no fluxo. Portanto, o escoamento é conduzido pelos gradientes de temperatura e de concentração das espécies químicas, simultaneamente. A circulação e a interação entre os fluidos em

rochas sedimentares, frequentemente, induzem a precipitação ou a dissolução de minerais em consequência das grandes mudanças de suas propriedades termodinâmicas [8] [21] [53].

Os mecanismos da cinética da dissolução de minerais têm sido motivo de muita polêmica nas últimas décadas. Três questões fundamentais dominam este debate: i) A concorrência entre os processos de transporte e as reações intersuperficiais que podem controlar o intemperismo (desagregação e decomposição de rochas). ii) a questão de que as leis da taxa devem ser formuladas em termos das espécies dissolvidas ou das espécies de superfície. iii) E o papel das lixiviações na cinética da dissolução [69].

As interações geoquímicas na água subterrânea promovem a transferência de massa entre minerais, compostos orgânicos, gases e solução [21]. A transferência de massa resulta de um desequilíbrio termodinâmico entre esses diferentes componentes. A lei de ação das massas é aplicada em todas as reações geoquímicas e permite quantificar uma reação com base na termodinâmica, ou seja, através do ganho ou da liberação de energia associados à transferência de massa entre reagentes e produtos. A convecção térmica é um mecanismo de transferência de massa entre os elementos dissolvidos na solução [8] [53].

Sabe-se que em processos geotérmicos, além da convecção natural, podem ocorrer as reações de precipitação e de dissociação de minerais. Um modelo para descrever a taxa desse tipo de fluxo em bacias sedimentares, tendo como exemplo um carbonato, foi apresentado na pesquisa de Bethke [7]:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_r = k(C_{eq} - C) \quad (2.5)$$

onde  $k$  é a constante da taxa de reação química e  $C_{eq}$  é a concentração do soluto em equilíbrio com a solução.



A dissolução de um mineral pode ocorrer devido à transferência de massa da fase sólida para a solução. A taxa de dissolução depende da concentração dos reagentes e dos produtos em função do tempo. No caso de minerais insolúveis essa taxa é lenta, já para minerais solúveis é relativamente rápida [10]. Os minerais podem sedimentar devido a dois mecanismos: transporte por difusão de sólidos a partir de rochas adjacentes e precipitação de minerais por fluxo dos fluidos através da fratura [8].

A hipótese de equilíbrio só pode ser utilizada quando é assumido que a reação teve tempo suficiente para alcançar o equilíbrio. Por exemplo, reações entre espécies dissolvidas ou entre gases e líquidos podem ocorrer tão rapidamente que são consideradas estarem em equilíbrio. Porém, a precipitação e a dissociação dos minerais ocorrem de forma mais lenta, causando um desequilíbrio, pois algumas reações podem acontecer antes e outras depois. Assim, há dois casos a serem avaliados para considerar o equilíbrio: o tempo de residência da água no fluxo e o tempo que a reação demora para ocorrer, ou seja, para o reagente se converter em produto. As taxas de precipitação variam com o grau de saturação na solução, já as taxas de dissolução variam com a insaturação [32]. A taxa de reação também depende da temperatura e pode ser definida pela equação de Arrhenius:

$$k = k^0 \exp \left[ - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2.6)$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação da reação,  $k^0$  é o valor da taxa de reação na temperatura de referência  $T_0$  e  $R$  a constante universal dos gases ideais. A equação expressa que com o aumento da temperatura a taxa de dissolução aumenta exponencialmente [75].

Uma dissolução pode se referir a alterações completas ou parciais na composição de um mineral devido à lixiviação dos seus componentes. A lixiviação é um processo de extração ou solubilização de um componente químico de um sólido

(rocha) em um líquido. A reação direta de um sistema água-rocha resulta na dissolução das espécies, já a reação inversa implica na precipitação [75].

While *et al.* [70] mediram as taxas de dissolução de alguns íons, em função do  $pH$ , presentes na lava vulcânica de uma determinada região. Seus resultados demonstraram que a taxa de dissolução inicial é rápida e depois a velocidade permanece em estado estacionário durante períodos mais longos. Eles concluíram que as taxas dos elementos  $SiO_{2(aq)}$  e  $K^+$  são quase independentes do  $pH$ , ao passo que as taxas de  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , e  $Mg^{2+}$  diminuem com o aumento do  $pH$ .

O fluxo e o transporte de contaminantes da água subterrânea através de meios porosos fraturados é um dos campos mais atuantes e desafiadores da hidrogeologia. A modelagem preditiva nesse tipo de ambiente é particularmente difícil devido à sua geometria indefinida e suas características que incluem o comprimento de suas fraturas, o espaçamento, a orientação e a distribuição dos poros. O escoamento entre esses poros também é incerto, uma vez que nem todas as fraturas são condutoras [78]. Na literatura, podem ser encontrados modelos de transporte sofisticados que acoplam a difusão, a dispersão, as reações químicas e o fluxo para quantificar e desenvolver os fenômenos que ocorrem em um escoamento reativo. Nestes modelos são consideradas as mudanças de pressão e de temperatura, bem como, a composição dos minerais, e são baseados em conjuntos acoplados de equações diferenciais não-lineares [21].

Vários modelos de fluxos da água subterrânea existem para simular o escoamento em jazidas consideradas ácidas, ou seja, com  $pH$  baixo. Porém, muitos desses modelos não consideram que os sistemas possuem fraturas [46]. MacQuarrie e Mayer [42] fornecem uma visão global de várias abordagens para a simulação do transporte reativo em um meio fraturado. Eles identificam a necessidade de métodos quantitativos mais avançados e de modelos conceituais que consigam prever como o escoamento reativo pode se comportar sob estresse ambiental. Eles observaram que os modelos que consideram pequenas fraturas em seus meios, disponíveis atualmente

na literatura, são muito limitados em relação aos processos reativos que envolvem interações entre água e rocha.

Nos últimos anos, os fluxos mais complexos, com reações químicas, consideram os efeitos da cinética da reação na interface do fluido com o sólido. As reações interfaciais foram decifradas para prevenir o prolongamento, em um período extenso, do movimento das reações químicas, obtendo-se assim as curvas de dispersão independentes do tempo e as taxas indicadoras de crescimento, sendo estas menores do que a taxa de crescimento inicial dependente da densidade sem presença de reação [2].

O aumento da concentração de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) na atmosfera instigou muitos pesquisadores, que propuseram o bombeamento do gás para aquíferos ou através de meios com reações de dissolução e de precipitação de minerais que podem sequestrar o gás. As taxas de velocidades de reação do mineral como função da concentração de  $CO_2$  são, portanto, de grande interesse. Por exemplo, a precipitação da magnesita tem sido explorada no contexto de armazenamento de um aquífero salino profundo. Para este e muitos outros estudos, o efeito do  $CO_2$  na dissolução, não tem sido atribuída como um efeito direto, mas sim, como indireto sobre o  $pH$  [10].

Geralmente a atividade iônica é a medida utilizada para a determinação da concentração aparente de um mineral. Por exemplo, quando um sal é dissolvido em água, forma-se uma solução eletrolítica, porque os átomos que se dissociam na solução são, basicamente, íons envolvidos por moléculas de água. Estas interações, conhecidas como forças inter-iônicas, são funções da concentração do soluto [32].

As reações geoquímicas são regidas pelas mudanças de energia entre reagentes e produtos, expressa como a energia livre de Gibbs que pode ser definida da seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq} \quad (2.7)$$

onde  $\Delta G$  é a energia livre de Gibbs da reação e  $\Delta G^0$  a energia livre de Gibbs padrão,  $T$  a temperatura e  $K_{eq}$  é a constante de equilíbrio, que pode ser substituída pelo produto de atividade iônica ( $IAP$ ), quando o meio não está em equilíbrio.

Os parâmetros  $IAP$  e  $K_{eq}$  possuem formas similares, mas possuem significados diferentes. O  $IAP$  corresponde às atividades instantâneas dos íons e o  $K_{eq}$  corresponde às atividades dos íons no estado de equilíbrio ( $\Delta G = 0$ ). Uma importante relação entre o parâmetro de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) e o de desequilíbrio ( $IAP$ ) é o índice de saturação ( $SI$ ), que indica o estado de saturação de uma solução em relação a uma determinada fase mineral. Este índice auxilia na estimativa de reações que ocorrem em sistemas geofísicos e é definido como [32] [34]:

$$SI = \log \left( \frac{IAP}{K_{eq}} \right) \quad (2.8)$$

Há três situações possíveis envolvendo o valor do índice de saturação:

- $SI = 0$ ,  $IAP = K_{eq}$ : Fase mineral em equilíbrio termodinâmico com a solução.
- $SI > 0$ ,  $IAP > K_{eq}$ : Mineral precipitado. Equilíbrio se desloca no sentido da reação de precipitação.
- $SI < 0$ ,  $IAP < K_{eq}$ : Solução insaturada. Equilíbrio desloca-se no sentido da reação de dissolução da fase mineral.

Em soluções concentradas há um desvio da idealidade, ou seja, a atividade e a concentração podem ser muito diferentes, e as interações com o soluto iônico tornam-se importantes [32]. Na maioria das reservas de águas subterrâneas o coeficiente de atividade tende a diminuir com o aumento da força iônica.

Os minerais mais importantes e abundantes de uma rocha sedimentar são os carbonatados, dentre eles, a calcita e a dolomita. Um importante estudo que

envolveu estes minerais primários foi feito por Soler [62] no qual foi determinado um modelo para simular um depósito de resíduos radioativos no solo a temperatura ambiente. O objetivo do seu trabalho é avaliar os possíveis efeitos da dissolução e da precipitação de minerais em uma rocha fraturada com variações de porosidade e de permeabilidade, e o impacto destes processos no depósito.

Soler [62] utilizou em suas simulações o programa GIMRT [64], parte de um pacote de software de simulação numérica do transporte reativo de multicomponentes em meios porosos. O programa GIMRT resolve numericamente as equações diferenciais de reação e de transporte em uma ou duas dimensões, fazendo uso de um passo e de uma abordagem implícita global, ou seja, resolvendo os termos de transporte e de reação simultaneamente. As reações minerais são promovidas pela interação entre soluções hiper-alcálicas derivadas da degradação do cimento (um dos principais componentes do sistema de barreira no depósito) e a rocha hospedeira. Em seus cálculos são considerados, no total, 19 minerais ( $N_m = 19$ ), sendo 4 primários, e 41 espécies em solução ( $N_{tot} = 41$ ). A lei da taxa das velocidades de reação dos minerais implementadas em GIMRT são da forma:

$$r_m = \pm(\log[Q_m/K_m])A_mk_m f(\Delta G) \quad (2.9)$$

onde  $r_m$  é a taxa líquida de precipitação ( $r_m > 0$ ) ou de dissolução ( $r_m < 0$ ) do mineral por unidade de volume da rocha,  $Q_m$  é o produto da atividade de iônica (IAP),  $K_m$  é a constante de equilíbrio da reação,  $A_m$  é a área de superfície por unidade de volume mineral na rocha,  $k_m$  é a constante da taxa de precipitação ou de dissolução e  $f(\Delta G)$  é a função que descreve a dependência da taxa em estado de saturação da solução. O índice  $m$  significa mineral.

A qualidade dos reservatórios é um dos critérios mais importantes quando o objetivo é avaliar o potencial de reservar petróleo ou gás em bacias sedimentares. Com o aumento da profundidade, a porosidade e a permeabilidade do meio diminuem, geralmente, devido ao aumento da pressão. No entanto, há relatos de elevadas porosidades e permeabilidades em rochas reservatórias profundas de algu-

mas bacias sedimentares [30]. Muitos mecanismos foram propostos para justificar estas anormalidades tais como: 1) a dissolução do feldspato e da calcita; 2) excesso de pressurização devido à compactação rápida de alguns elementos; 3) um tempo curto considerado ocasionando em uma compactação insuficiente. Na prática, uma combinação de todos estes mecanismos podem contribuir para a elevada porosidade e permeabilidade das rochas reservatórias [78].

A calcita é o mineral mais comum em rochas sedimentares, preenchendo o espaço entre os poros, assim como o feldspato e o quartzo. A dissolução da calcita pode contribuir de forma significativa para a formação da porosidade e da permeabilidade secundária e pode, por conseguinte, afetar na qualidade do reservatório [21] [47].

A produção, o transporte e a dissolução do carbonato desempenham um papel importante no ciclo global do carbono. Por exemplo, esses processos afetam a concentração do carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) no oceano, promovendo uma mudança na pressão de  $CO_2$  ( $p_{CO_2}$ ), em escalas de tempo glaciais [29].

A decomposição ou dissolução simples de um mineral em seus íons componentes é chamada de dissolução congruente. De outro modo, a dissolução é chamada de incongruente quando há formação de minerais secundários [77]. Em minerais primários, como a calcita, ocorre a dissolução simples em água até que o equilíbrio é atingido.

Plummer *et al.* [52] estudaram a reação de dissolução da calcita e apresentaram três mecanismos de acordo com a faixa de  $pH$ . Em um  $pH$  inferior a 3,5, a velocidade de dissolução é diretamente proporcional à atividade dos íons do hidrogênio e não depende de  $p_{CO_2}$ . Na faixa de  $pH$  3,5 a 5,5, a taxa de dissolução depende tanto do  $pH$  como do  $p_{CO_2}$ , sendo crucial a concentração de  $H_2CO_3$ . Em um  $pH$  acima de 6,5, a água ( $H_2O$ ) foi envolvida na reação de dissolução [10].

Os dados sísmicos são fundamentais para a exploração e caracterização de reservatórios de petróleo. Ultimamente, a quantidade de reservatórios fáceis de serem encontrados está diminuindo, enquanto que a necessidade de petróleo e de gás está aumentando. Há muitas dificuldades para encontrar pequenos reservatórios, com muitos riscos e custos maiores. A partir de dados sísmicos, não é necessário simplesmente informações sobre a geometria estrutural e sobre o volume (em massa) da rocha reservatória, mas também é almejado caracterizar suas propriedades detalhadas, a fim de quantificar e minimizar os riscos. A análise física da rocha combinada com as características sísmicas tornaram-se uma estratégia fundamental para a interpretação sísmica quantitativa. Atualmente, as imagens sísmicas são amplamente utilizados por geólogos para delinear estruturas geológicas do subsolo [24].

No próximo capítulo, é apresentado o conjunto de equações governantes para o escoamento com reações em meio poroso, assim como o procedimento de adimensionalização das equações.

### 3 EQUAÇÕES GOVERNANTES

As equações governantes para o escoamento reativo em meio poroso são apresentadas neste capítulo, assim como as equações na forma adimensional e os valores dos principais parâmetros utilizados na solução do problema.

O modelo matemático para o fluxo do fluido no meio poroso considerando o processo de precipitação e de dissociação de minerais baseia-se nas equações reativas de Navier-Stokes: continuidade, quantidade de movimento, energia, pressão e concentração das espécies químicas. Para modelar o fluxo utiliza-se a Lei de Darcy e a aproximação de Boussinesq, que considera as variações de densidade do fluido causadas pelas variações de temperatura e de concentração do mesmo.

Na seguinte seção, são apresentadas algumas considerações sobre a Lei de Darcy, bem como, importantes relações e equações que podem ser consideradas em diversos problemas que tratam de fluxos em meios porosos.

#### 3.1 Lei de Darcy

A capacidade em permitir o fluxo do fluido em um meio poroso pode ser obtida através da Lei de Darcy, uma relação empírica baseada nos experimentos de um fluxo unidimensional da água, em estado estacionário, através de um meio uniforme de areia empacotada [79]. Estas experiências demonstraram que a permeabilidade depende da geometria do meio e que a diferença de pressão aplicada é linearmente proporcional ao fluxo.

A Lei de Darcy é aplicada quando o número de Reynolds é muito pequeno, tendo como base o tamanho do poro (ou diâmetro das partículas) [67]. A velocidade de Darcy é considerada como um processo contínuo no meio, ignorando



os detalhes da estrutura porosa, e é escrita da seguinte forma:

$$u = -\frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (3.1)$$

onde  $u$  é a velocidade ao longo do eixo  $x$ , o termo  $\frac{\partial P}{\partial x}$  é o gradiente de pressão na direção do fluxo [6].

Esta relação auxilia na descrição da variação de algumas propriedades em rochas sedimentares porosas, onde a permeabilidade ( $K$ ) depende da geometria do meio e não da natureza do fluido.

Muitos autores usam uma extensão da equação (3.1), no formato tridimensional, para a convecção em meios porosos. Esta equação é obtida por analogia à de Navier-Stokes e é escrita da seguinte maneira:

$$\rho_f \left[ \frac{\partial V}{\partial t} + (V \cdot \nabla) V \right] = -\nabla P - \frac{\mu}{K} v \quad (3.2)$$

onde  $\rho_f$  é a massa específica do fluido,  $V$  é a velocidade.

A permeabilidade pode variar muito de um meio natural para outro. Por exemplo, para a areia a permeabilidade é da ordem de  $10^{-7}$  e para o couro fica em torno de  $10^{-10}$ . Pesquisadores da área de interesse geofísico, normalmente, utilizam o número de Darcy como unidade para a permeabilidade, sendo igual a  $0,987 \times 10^{-12} m^2$  [6].

## 3.2 Aproximação de Boussinesq

Em fluxos com transferência de calor, as propriedades dos fluidos são, normalmente, funções da temperatura. Por exemplo, a densidade depende da temperatura ( $\rho = \rho(T)$ ) e isso também é válido para outras grandezas termodinâmicas, como para a viscosidade dinâmica ( $\mu = \mu(T)$ ), para o coeficiente de expansão térmica ( $\beta = \beta(T)$ ), para o calor específico ( $c_p = c_p(T)$ ), e também para a difusividade ( $\alpha = \alpha(T)$ ). Essas dependências são quantificadas apenas empiricamente [23].

As variações podem ser pequenas e ainda podem ser causadas pelo movimento do fluido. Se as variações da densidade não são grandes, a densidade pode ser considerada constante, mesmo em termos de uma convecção instável, e pode ser tratada como variável somente no termo gravitacional. Isso é chamado de aproximação de Boussinesq, a qual assume que a densidade varia linearmente com a temperatura [16].

Na aproximação de Boussinesq, assume-se que as propriedades permanecem constantes dentro de certos intervalos de temperatura. Além disso, a densidade é expandida em uma série de Taylor de primeira ordem, em torno de uma temperatura de referência [23]. A partir desta, a densidade devido à flutuação térmica resulta em um novo termo fonte nas equações de movimento:

$$\rho(T) = \rho_{\infty} g \beta (T - T_{\infty}) \quad (3.3)$$

onde  $\beta$  é o coeficiente de expansão volumétrica,  $\rho$  é a massa específica,  $g$  a gravidade e  $T$  a temperatura.

A aproximação de Boussinesq representa uma importante ferramenta na análise e na simulação numérica para a transferência de calor; por isso as pesquisas deste tipo dão orientações cruciais quando se trata de uma convecção natural.

### 3.3 Equações para o Escoamento em um Meio Poroso com Precipitação e Dissolução de Minerais

O ponto de partida para realizar um estudo de um fenômeno físico é a definição do modelo matemático, ou seja, desenvolver o conjunto de equações diferenciais parciais e definir as condições de contorno aplicadas no problema [16].

Algumas considerações são realizadas em relação ao fluxo, com o objetivo de que o escoamento seja semelhante ao natural. O fluxo é considerado laminar,

transiente e incompressível. O fluido saturado está termodinamicamente em equilíbrio com a matriz sólida. O meio poroso é considerado homogêneo e termicamente isotrópico e a dissipação viscosa é desprezível. A porosidade do meio varia de acordo com as variações do conteúdo mineral.

Assim, as equações governantes do modelo são as seguintes [19]:

- Continuidade:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (3.4)$$

- Quantidade de movimento ao longo do eixo  $x$ :

$$\phi \rho_{f_0} \frac{\partial u}{\partial t} + \rho_{f_0} \left( u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = -\phi^2 \left( \frac{\partial P}{\partial x} - \frac{\mu}{K} u \right) + \phi^2 \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (3.5)$$

- Quantidade de movimento ao longo do eixo  $y$ :

$$\begin{aligned} \phi \rho_{f_0} \frac{\partial v}{\partial t} + \rho_{f_0} \left( u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) &= -\phi^2 \left( \frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\mu}{K} v \right) + \phi^2 \mu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \\ &+ \phi^2 \rho_f g \end{aligned} \quad (3.6)$$

- Energia:

$$\phi \frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\phi}{\rho_{f_0} c_p} \kappa \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \phi \frac{H}{c_p} \sum_{i=1}^N R_i \quad (3.7)$$

- Concentração das Espécies:

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial x} + v \frac{\partial C_i}{\partial y} = \phi D \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \right) \pm \phi R_i \quad (3.8)$$

onde

$$\rho_f = \rho_{f_0} \left[ 1 - \beta_T \Delta T - \sum_{i=1}^M \beta_{C_i} \Delta C_i \right], \quad (3.9)$$

$u$  e  $v$  são as componentes da velocidade ao longo dos eixos coordenados  $x$  e  $y$ , respectivamente;  $\phi$  é a porosidade do meio,  $\rho_{f_0}$  a massa específica de referência do

fluido,  $t$  o tempo,  $P$  a pressão do fluido,  $\mu$  a viscosidade dinâmica,  $K$  a permeabilidade do meio,  $\rho_f$  a massa específica do fluido,  $g$  a aceleração gravitacional,  $T$  a temperatura do meio poroso,  $c_p$  o calor específico do fluido a pressão constante,  $\kappa$  a condutividade térmica,  $H$  a entalpia,  $N$  o número de reações,  $R_i$  o termo fonte de reação química (geração ou consumo) da reação  $i$ ,  $C_i$  a concentração da espécie  $i$ ,  $D$  o coeficiente de difusividade mássica,  $\beta_T$  e  $\beta_{C_i}$  são, respectivamente, os coeficientes de expansão volumétrica devido às mudanças na temperatura e de expansão devido às variações na concentração da espécie química  $i$  e  $M$  o número das espécies químicas.

A equação da energia pode ser utilizada, também, na forma de entalpia. Substituindo a definição  $H = \int \rho_{f_0} c_p dT$  na equação (3.7), obtém-se:

$$\phi \frac{\partial H}{\partial t} + \left( u \frac{\partial H}{\partial x} + v \frac{\partial H}{\partial y} \right) = \frac{\phi \kappa}{\rho_{f_0}} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \phi H \sum_{i=1}^N R_i \quad (3.10)$$

### 3.4 Equações Governantes Adimensionais

As equações e as condições de contorno podem ser adimensionalizadas pela divisão de todas as variáveis dependentes e independentes por quantidades constantes adequadas [11]. O conjunto de equações governantes é escrito na forma adimensional a fim de reduzir o número de variáveis e facilitar a implementação. Isso permite uma comparação de fenômenos físicos semelhantes em diferentes escalas de tempo e de comprimento. Para obter as equações na forma adimensional as relações utilizadas são dadas por:

$$x^* = \frac{x}{L}, \quad y^* = \frac{y}{L}, \quad t^* = \frac{tV}{L}, \quad (3.11)$$

$$u^* = \frac{u}{V}, \quad v^* = \frac{v}{V}, \quad P^* = \frac{P}{\rho_{f_0} V^2}, \quad (3.12)$$

$$T_i^* = \frac{T_i - T_\infty}{T_w - T_\infty}, \quad C_i^* = \frac{C_i - C_\infty}{C_w - C_\infty}, \quad H^* = \frac{H}{c_p T}. \quad (3.13)$$

onde  $V$ ,  $T_\infty$ ,  $C_\infty$  são, respectivamente, a velocidade, a temperatura e a concentração na corrente livre do fluido,  $L$  é o comprimento característico,  $T_w$  e  $C_w$  a temperatura e a concentração na parede (na interface matriz sólida e fluido). Os asteriscos são utilizados para denotar variáveis adimensionais.

Substituindo as relações dadas em (3.11), (3.12) e (3.13) nas equações (3.5), (3.6), (3.10) e (3.8), são obtidas as equações governantes adimensionais. Os asteriscos são suprimidos das equações apresentadas a seguir, para facilitar a escrita das mesmas:

- Quantidade de movimento ao longo do eixo  $x$ :

$$\phi \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\phi^2 \left( \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{u}{ReDa} \right) + \frac{\phi^2}{Re} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (3.14)$$

- Quantidade de movimento ao longo do eixo  $y$ :

$$\begin{aligned} \phi \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = & -\phi^2 \left( \frac{\partial P}{\partial y} + \frac{v}{ReDa} \right) + \frac{\phi^2}{Re} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \\ & -\phi^2 \left( Gr_T T + Gr_{C_i} \sum_{i=1}^M C_i \right) \end{aligned} \quad (3.15)$$

- Entalpia:

$$\phi \frac{\partial h}{\partial t} + u \frac{\partial h}{\partial x} + v \frac{\partial h}{\partial y} = \frac{\phi}{RePr} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \phi He \sum_{i=1}^N R_i \quad (3.16)$$

- Concentração das espécies:

$$\phi \frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial x} + v \frac{\partial C_i}{\partial y} = \frac{\phi}{ReSc} \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \right) \pm \phi R_i \quad (3.17)$$

onde  $Re = V \cdot L/\nu$  é o número de Reynolds,  $Da = K/L^2$  é o número de Darcy,  $Gr_T = g\beta_T(T - T_\infty)L/V^2$  e  $Gr_C = g\beta_C(C - C_\infty)L/V^2$  são os números de Grashof e Grashof modificado, respectivamente;  $Pr = \nu/\alpha$  é o número de Prandtl,  $\alpha =$

$\kappa/\rho \cdot c_p$  é a difusividade térmica,  $Sc = \nu/D$  é o número de Schmidt,  $\nu$  a viscosidade cinemática e  $He = H \cdot C/c_p \cdot T$  é o parâmetro de liberação de calor para a equação da entalpia.

### 3.5 Equação da Pressão

A equação da pressão é determinada a partir da derivação das equações (3.14) e (3.15) em relação a  $x$  e a  $y$ , respectivamente, resultando na equação demonstrada abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} = & -\frac{1}{\phi} \frac{\partial B}{\partial t} - \frac{1}{\phi} \left( u \frac{\partial B}{\partial x} + v \frac{\partial B}{\partial y} \right) - \frac{1}{ReDa} B \\ & + \frac{1}{Re} \left( \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 B}{\partial y^2} \right) - \left( Gr_T \frac{\partial T}{\partial y} + Gr_{C_i} \sum_{i=1}^N \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

onde

$$B = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \quad (3.19)$$

A pressão é somente atualizada no problema porque esta não possui grandes variações como a velocidade. Então, para atualizar o campo de pressões na resolução de escoamentos incompressíveis, deve ser utilizada a equação (3.18), que representa uma equação de Poisson bidimensional escrita em coordenadas cartesianas. A equação de Poisson fornece valores da pressão que permitem determinar um campo de velocidades  $u$  e  $v$  satisfazendo as equações da continuidade e de quantidade de movimento, simultaneamente. Ou seja, a equação de Poisson faz uma relação entre as equações da quantidade de movimento em  $x$  e em  $y$  com a equação da continuidade, se tornando de grande importância para obter valores para a pressão [18].

### 3.6 Números Adimensionais

O escoamento depende das propriedades do fluido e da geometria do domínio. Para garantir que o comportamento do escoamento no modelo seja válido para o escoamento real no meio natural é utilizado o conceito de similaridade de escoamentos [18] [34] [16]. Ou seja, as geometrias do modelo e do meio em que ocorre a precipitação e a dissolução dos minerais devem ser similares, sendo diferentes apenas pela escala de medidas.

Os parâmetros adimensionais aparecem como taxas ou coeficientes no conjunto das equações na forma adimensional. Assim, as medições das velocidades adimensionais, por exemplo, sobre o modelo é correspondente aos mesmos valores adimensionais no escoamento real que ocorre no meio natural [18]. Para a implementação do conjunto das equações adimensionais é necessário determinar valores para os números adimensionais. A interpretação física das taxas adimensionais utilizadas é demonstrada a seguir, juntamente com o valor de cada uma.

- O número de Reynolds é a razão entre as forças inerciais e as forças viscosas que agem sobre o fluido:  $Re \approx 60$ . Nesse caso é considerado o escoamento como laminar, pois a precipitação e a dissolução dos minerais são processos lentos e não tendem a formar vórtices [11] [18].
- O número de Darcy relaciona a permeabilidade do meio com o comprimento do domínio:  $Da = K/L^2$ . No problema varia entre  $Da = 10^4$  e  $Da = 10^{-4}$ , dependendo do meio considerado no problema, ou seja, com permeabilidade baixa ou alta.
- O número de Grashof representa o efeito da convecção natural, relacionando a força de empuxo e a força viscosa opoente que agem sobre o fluido [11] [23]. É considerada a convecção natural devido às variações da temperatura (número de Grashof) e devido às variações da concen-

tração de cada componente químico (número de Grashof modificado), respectivamente:  $Gr_T = 0,04$  e  $Gr_C = 0,06$ . Nesse caso, supõe-se que as modificações devido às concentrações são mais significativas que as mudanças devido à temperatura.

- O número de Prandtl é a razão entre a difusividade molecular da quantidade de movimento e a difusividade molecular térmica do fluido [23], ou seja, descreve a força relativa da difusão para que libere calor.  $Pr \approx 2$ . O coeficiente depende somente do estado do fluido [11] [18].
- O número de Schmidt é uma medida da efetividade relativa dos transportes difusivos de movimento (viscosidade) e de massa :  $Sc \approx 370$ . A taxa tem por objetivo caracterizar o fluxo onde ocorre processos de difusão de momento e de massa, simultaneamente [11].

Os principais parâmetros utilizados para obter os valores das taxas adimensionais são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados no cálculo dos Números Adimensionais.

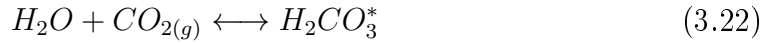
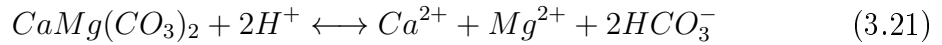
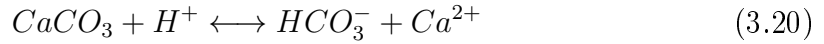
Parâmetro	Valor	Unidade	Referências
$\rho$	2,7	$g/cm^3$	Bolton <i>et al.</i> [9] e Genthon <i>et al.</i> [21]
$V$	$4 \times 10^{-6}$	$m/s$	Soler [62] e Fontaine <i>et al.</i> [17]
$\mu$	1	$g/m \cdot s$	Bethke [7]
$c_p$	4186	$J/kg \cdot K$	Bolton <i>et al.</i> [9]
$\kappa$	2	$W/K \cdot m$	Genthon <i>et al.</i> [21]
$D$	$10^{-9}$	$m^2/s$	Soler [62]

Na próxima seção são apresentadas as reações químicas utilizadas no problema, bem como algumas relações realizadas para a equação da concentração (3.17) para cada espécie química considerada.



### 3.7 Modelo Geoquímico

No total, são cinco reações químicas, ocorrendo paralelamente e envolvendo dez componentes químicos. As reações do sistema de interação entre água e rocha são reversíveis, sendo que a forma direta da reação resulta na dissolução dos constituintes que formam o mineral, enquanto que a reação inversa implica na precipitação da espécie química [77]. Como base, então, são aplicadas as reações de precipitação/dissolução dos minerais calcita e dolomita, em meio aquoso. As reações químicas utilizadas na resolução do problema são demonstradas a seguir:



onde  $H_2CO_3^*$  representa por convenção:  $H_2CO_3^0 + CO_{2(g)}$  [10] [21].

As concentrações dos componentes químicos são, individualmente, relacionadas com um termo fonte reativo, mostrado abaixo. Cada termo é aplicado na equação (3.17) relacionando uma determinada espécie química de acordo com as reações (3.20), (3.21), (3.22), (3.23) e (3.24) resultando em uma equação diferente para cada componente químico:

$$R1 = \delta_1 C_1^* C_2^* = \delta_1 [H^+] [CaCO_3] \quad (3.25)$$

$$R2 = \delta_2 (C_1^*)^2 C_9^* = \delta_2 [H^+]^2 [CaMg(CO_3)_2] \quad (3.26)$$

$$R3 = \delta_3 C_5^* C_6^* = \delta_3 [H_2O] [CO_2] \quad (3.27)$$

$$R4 = \delta_4 C_7^* = \delta_4 [H_2CO_3^*] \quad (3.28)$$

$$R5 = \delta_5 C_4^* = \delta_5 [HCO_3^-] \quad (3.29)$$

onde  $\delta_i = k_i L/V$  é a constante da taxa de reação química no formato adimensional e  $k_i$  é a constante da taxa de reação, tendo um valor diferente para cada espécie química e que pode ser obtida a partir de cálculos realizados, mostrados na seção seguinte.

### 3.8 Processo Iterativo

O equilíbrio termodinâmico pode ser determinado pela equação (3.30):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq} \quad (3.30)$$

Considere a condição de equilíbrio no sistema:  $\Delta G = 0$ . Um sistema em equilíbrio não apresenta alterações em suas propriedades ao longo do tempo e possui estabilidade em relação a pequenas perturbações. E, através da equação (3.30), pode ser determinada a constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) que pode ser utilizada como constante da reação ( $k$ ). Porém, as reações de dissolução de minerais, geralmente, não estão em equilíbrio, e isso faz com que a cinética química se torne um importante fator para estimar as concentrações das espécies [47]. A constante de equilíbrio para uma reação de dissolução pode ser chamada de produto da solubilidade ( $K_{SP}$ ) e pode ser determinada da mesma maneira que a constante de equilíbrio.

A constante de taxa da reação ( $k$ ) pode ser obtida a partir de uma associação com a atividade química de cada componente (concentração aparente do soluto). Para o problema em questão é utilizado o valor da taxa de dissolução/precipitação, determinada através de um cálculo iterativo. Estes cálculos são realizados devido às diferenças entre o valor tabelado da taxa de reação e o valor real que deve ser utilizado.

As taxas de reações químicas encontradas na literatura são obtidas através de experimentos realizados em laboratório e considerados como se estivessem no estado de equilíbrio. Entretanto, sabe-se que as reações que envolvem minerais

ocorrem lentamente, existindo um desequilíbrio no sistema [32]. Por isso, considera-se que a taxa varia de acordo com a atividade química de cada espécie, tornando-se, assim, semelhante ao ambiente natural onde ocorrem as reações.

A velocidade de dissolução de minerais altamente solúveis é relativamente rápida. Por outro lado, as taxas de dissolução dos minerais insolúveis são mais lentas [10]. As taxas de dissolução também podem auxiliar para determinar o tempo de formação do mineral no solo [32].

Para calcular as taxas das reações ( $k$ ), é necessário conhecer os coeficientes de atividade ( $\gamma_i$ ) de cada espécie, calculados pela equação de Davies, sendo esta função da força iônica ( $I$ ). A força iônica é calculada pelas molaridades dos íons ( $\bar{M}$ ), e estas molaridades são dependentes do valor da atividade do componente ( $a$ ), que deve ser definida para iniciar os cálculos. Por isso, deve-se realizar um processo iterativo fazendo uma consideração inicial.

São listados a seguir, os passos do processo iterativo para calcular o valor utilizado para a taxa de reação ( $k_i$ ) de cada componente:

1. Calcular a constante de equilíbrio pela equação (3.31), obtida através da equação (3.30):

$$\log k = \frac{-\Delta G^0}{2,303RT} = \frac{-\Delta H^0 + T\Delta S^0}{2,303RT} \quad (3.31)$$

onde  $\Delta H^0$  é a entalpia padrão de formação da reação e  $\Delta S^0$  é a entropia padrão da reação. O fator 2,303 no denominador da equação representa o fator de conversão entre o logaritmo na base 10 e logaritmo na base  $e$ .

A equação (3.31) é derivada a partir de princípios da termodinâmica e demonstra que a constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) está relacionada diretamente com as variações da energia livre de Gibbs da reação, como demonstra a equação (3.30). Os valores de  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  são quantidades determinadas através de experimentos e encontram-se disponíveis na literatura [32], considerando que os reagentes e produtos

estão no seu estado normal, ou seja, todos possuem o valor da atividade igual à unidade. A variação da entalpia e da entropia para cada reação é calculada da seguinte maneira:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_{f_{produtos}}^0 - \sum \Delta H_{f_{reagentes}}^0 \quad (3.32)$$

$$\Delta S^0 = \sum S_{produtos}^0 - \sum S_{reagentes}^0 \quad (3.33)$$

Os valores da entalpia de formação e da entropia dos componentes químicos utilizados neste trabalho estão demonstrados na Tabela 3.2. As quantidades termodinâmicas  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  são dependentes da temperatura e da pressão. Lembrando, também, que deve ser aplicado nos cálculos os coeficientes estequiométricos para cada espécie química de acordo com a reação.

Tabela 3.2: Dados termodinâmicos das espécies químicas.

Espécies	$S^\circ(J/mol \cdot K)$	$\Delta H_f^\circ(kJ/mol)$	Referência
$CaCO_3$	91,7	-1207,4	
$Ca^{2+}$	-56,2	-543,0	
$HCO_3^-$	98,4	-689,9	
$H_2O$	70,0	-285,8	
$CO_2$	213,7	-393,5	Kehew [32]
$H_2CO_3$	184,7	-699,7	
$CO_3^{2-}$	-50,0	-675,2	
$CaMg(CO_3)_2$	155,2	-2324,5	
$Mg^{2+}$	-137,0	-467,0	

O valor da temperatura utilizado na equação (3.31) é a ambiente (298K) porque os valores de entalpia e de entropia tabelados são definidos para esta temperatura. Para relacionar a taxa de reação com outro valor de temperatura, pode ser utilizada a equação de van't Hoff, mostrada abaixo:

$$\log k_{T_2} = \log k_{T_1} + \frac{\Delta H^0}{2,303RT} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.34)$$

onde  $k_{T_2}$  é a constante de equilíbrio na temperatura desejada,  $k_{T_1}$  é o valor da constante na temperatura de referência ( $298K$ ),  $T_1$  é a temperatura de referência e  $T_2$  é a temperatura utilizada no problema.

Então, com o valor de  $k$  obtido na equação (3.31), substitui-se na equação (3.34) e calcula-se um novo valor para  $k$  de acordo com a temperatura desejada.

**2.** Relacionar a constante de reação com as concentrações (atividades) dos componentes.

Com o novo valor de  $k$ , pode-se estabelecer uma relação com as atividades das espécies:

$$k = \frac{a_{\text{produtos}}}{a_{\text{reagentes}}} \quad (3.35)$$

onde  $a$  é a atividade química.

A atividade pode ser definida através da equação (3.36):

$$a_i = \gamma_i \cdot \bar{M}_i \quad (3.36)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente de atividade e  $\bar{M}$  é a molaridade da espécie  $i$ .

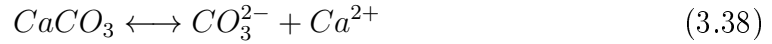
Assim, a equação (3.35) pode ser substituída por:

$$k_i = \frac{(\gamma_i \bar{M}_i)_{\text{produtos}}}{(\gamma_i \bar{M}_i)_{\text{reagentes}}} \quad (3.37)$$

O coeficiente de atividade pode ser compreendido como uma correção para soluções não ideais, aquelas em que estão presentes as forças inter-iônicas de atração. Sendo assim, a atividade das espécies dissolvidas é frequentemente menor do que a sua concentração. Toda água considerada como natural é uma solução com variação da magnitude dos eletrólitos, portanto, apresentam esse comportamento não ideal.

Em soluções diluídas  $\gamma_i$  é aproximadamente igual a um, então,  $a_i \approx \overline{M}_i$ . Porém, em soluções concentradas a atividade e a concentração molar podem ser muito diferentes.

Considerando como exemplo a reação da calcita:



A solubilidade é definida como sendo igual às concentrações de todas as formas do elemento relevante na solução. No caso da reação da calcita o  $\text{Ca}$  é o componente relevante. Assim, calculando a molaridade de  $\text{Ca}^{2+}$ , tem-se a solubilidade da calcita. A equação que relaciona as atividades dos produtos e dos reagentes com a constante da taxa de reação é a seguinte:

$$k = \frac{(a_{\text{CO}_3^{2-}})(a_{\text{Ca}^{2+}})}{a_{\text{CaCO}_3}} = (\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \overline{M}_{\text{CO}_3^{2-}})(\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \overline{M}_{\text{Ca}^{2+}}) \quad (3.39)$$

O valor da atividade de uma espécie pura sólida é igual a unidade, por isso  $a_{\text{CaCO}_3} = 1$ .

Para começar a iteração é necessário fazer uma pressuposição dos coeficientes de atividade. Inicialmente, é considerado  $\gamma = 1$  para todas as espécies. Pela estequiometria da reação da calcita nota-se que um mol de  $\text{CO}_3^{2-}$  está para um mol de  $\text{Ca}^{2+}$ , e assim considera-se que  $\overline{M}_{\text{CO}_3^{2-}} = \overline{M}_{\text{Ca}^{2+}}$ , então:

$$k = \overline{M}_{\text{Ca}^{2+}}^2 \quad (3.40)$$

### 3. Calcular a força iônica da solução.

Os efeitos das interações iônicas podem ser estimados através da determinação da força iônica da solução,  $I$ , que pode ser definida pela equação 3.41:

$$I = \frac{1}{2} \sum \overline{M}_i z_i^2 \quad (3.41)$$

onde  $I$  é a força iônica e  $z_i$  a carga da espécie iônica  $i$ .

Aplica-se na relação (3.41) o valor da concentração molar (molaridade) obtido pela equação (3.40). A força iônica é uma quantidade necessária para estimar os coeficientes de atividade, que leva em consideração tanto a concentração como a carga da espécie [32].

Considerando a reação da calcita, a força iônica pode ser calculada da seguinte maneira:

$$I = \frac{1}{2}((2^2)\overline{M}_{Ca^{2+}} + (1^2)\overline{M}_{CO_3^{2-}}) \quad (3.42)$$

Desvios do comportamento ideal são menos relevantes em solutos sem cargas. Para estas espécies, os coeficientes de atividade podem ser calculados de acordo com a equação seguinte:

$$\gamma = 10^{0,1I} \quad (3.43)$$

Os valores obtidos pela equação (3.43) são, normalmente, próximos à unidade. Para águas subterrâneas  $\gamma$  tende a decrescer com o crescimento da força iônica [32].

#### 4. Calcular um novo valor para o coeficiente de atividade.

Aplica-se a equação de Davies (3.44) para atualizar o coeficiente de atividade [32]:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad (3.44)$$

onde  $A \approx 0,5$ .

A equação (3.44) é usada para calcular os coeficientes de atividade para íons onde a força iônica é superior a  $0,1 \text{ mol/L}$  e inferior a  $0,5 \text{ mol/L}$ .

#### 5. Obter um novo valor para a molaridade ( $\overline{M}$ ).

Com o valor do coeficiente de atividade corrigido, calcula-se uma nova molaridade para a espécie química. Por exemplo para o  $Ca^{2+}$ :

$$\overline{M}_{Ca^{2+}} = \sqrt{\frac{k}{\gamma_{Ca^{2+}}\overline{M}_{Ca^{2+}}}} \quad (3.45)$$

A equação (3.45) é obtida através da relação mostrada a seguir:

$$k = (\gamma_{CO_3^{2-}}\overline{M}_{CO_3^{2-}})(\gamma_{Ca^{2+}}\overline{M}_{Ca^{2+}}) = (\gamma_{Ca^{2+}}\overline{M}_{Ca^{2+}})^2 \quad (3.46)$$

Este valor retificado da molaridade é utilizado para recalculer a força iônica e assim por diante. A Figura 3.1 representa o fluxograma do processo iterativo. O processo de iteração é realizado até alcançar um resultado constante da molaridade para cada espécie química, ou seja, valores com uma pequena ou nenhuma mudança entre seus valores sucessivos. O critério de parada é o erro absoluto entre o resultado da iteração atual com o resultado da iteração anterior. A tolerância deste erro é de  $10^{-20}$ .



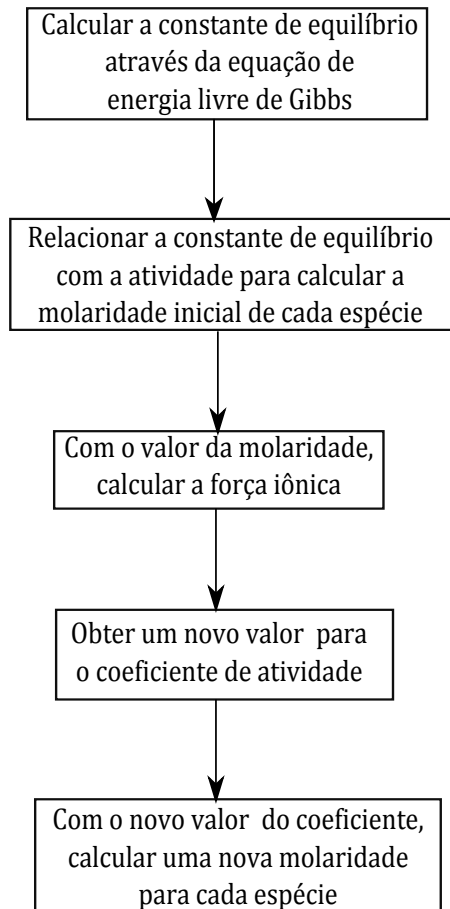


Figura 3.1: Fluxograma do Processo Iterativo

A solubilidade dos minerais é maior quanto maior for a influência do ácido carbônico, porque quanto mais ácido for o meio, maior a solubilidade, tanto a pressão atmosférica quanto a pressões mais altas. Isto pode ser definido pelo cálculo do  $pH$ , uma propriedade importante que influencia no equilíbrio das reações e pode ser determinado pelas concentrações ou pelas atividades de  $H^+$ . Em soluções aquosas as concentrações das espécies  $H^+$  e  $OH^-$  são, geralmente, muito pequenas tornando-se difíceis de serem avaliadas. Em função disso é calculado o  $pH$  como indica a equação a seguir [32]:

$$pH = -\log_{10}[a_{H^+}] \quad (3.47)$$

onde  $a_{H^+}$  é a atividade química do íon  $H^+$ .

Esta relação também pode ser escrita da forma:

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (3.48)$$

O procedimento empregado na solução do conjunto das equações desenvolvidas neste capítulo é apresentado no capítulo a seguir.

## 4 PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO

Neste capítulo é apresentada a definição de alguns conceitos relacionados à discretização do conjunto de equações diferenciais parciais do problema referente ao escoamento em meio poroso com precipitação e dissolução de minerais.

### 4.1 Método de Discretização das Equações

Após a definição do modelo matemático, deve ser escolhido um método de discretização adequado, isto é, aproximar as equações diferenciais com um sistema de equações algébricas, para as variáveis no espaço e no tempo  $(x, t)$  [16]. Essa aproximação ou discretização é necessária para resolver numericamente as equações por meio da utilização do computador, pois não é possível considerar uma determinada região como contínua se o método numérico obtém a solução em pontos descontínuos. Existem diferentes aproximações, originando os métodos de diferenças finitas ou de volumes finitos, por exemplo [18].

As posições onde se encontram as variáveis a serem determinadas, são definidas pela malha numérica, que é uma representação geométrica do domínio do problema a ser resolvido, dividindo-se o domínio em um número finito de subdomínios. As malhas podem ser classificadas como: estruturadas, blocos estruturados e não estruturadas [16] [18]. Por isso, as malhas são reproduzidas de acordo com a variação do fenômeno aplicado no estudo e do domínio de interesse. Geralmente, no método de aproximação por diferenças finitas, a grade é estruturada, onde cada nodo da malha pode ser considerado como sendo a origem do sistema de coordenadas  $(x_0$  e  $y_0)$ , e seus eixos coincidem com as linhas da grade. Então, um determinado ponto possui as coordenadas  $(x_0 + i\Delta x, y_0 + j\Delta y)$ , onde a origem do sistema de

coordenadas é representado por  $(x_0, y_0)$ . Para um problema bidimensional, com espaçamento uniforme, tem-se a seguinte malha:

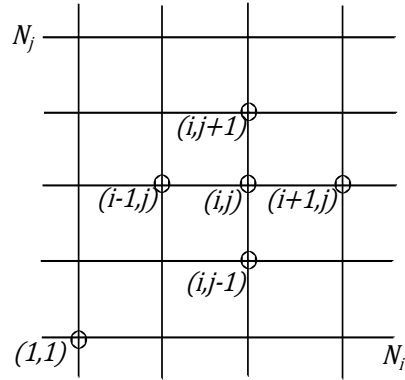


Figura 4.1: Malha computacional utilizada para o método de diferenças finitas.

A malha possui pontos gerados quando as linhas horizontais ( $x$ ) cruzam com as verticais ( $y$ ), ou seja, na sua intersecção. Nas direções  $x$  e  $y$ , os pontos são separados entre si por uma distância  $\Delta x$  e  $\Delta y$ , respectivamente, podendo ser igualmente espaçados ou não. Assim, cada nó ou ponto possui uma variável desconhecida sendo função de uma equação algébrica, uma relação entre o valor da variável naquele ponto e em algum outro nó vizinho [16].

No caso da malha bidimensional, cada nodo é identificado por dois índices  $(i, j)$ . Já, para o caso tridimensional, um dado ponto é identificado pelos índices  $(i, j, k)$ .

Os termos diferenciais da equação de derivadas parciais devem ser representados por expressões algébricas para serem manipuladas pelo computador. Para obter as expressões é aplicado o método de diferenças finitas nas equações diferenciais. Para o problema em questão, este método produz resultados satisfatórios, sendo de fácil implementação. Seu principal objetivo é substituir as derivadas parciais por diferenças finitas [16] [18].

A derivada de uma função contínua  $f(x)$  em um ponto  $x$  é dada por:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (4.1)$$

onde  $h$  é um incremento finito e pequeno como, por exemplo, um  $\Delta x$ .

A aproximação por diferenças finitas, pode ser entendida como o inverso do processo para a determinação do limite, utilizado para obter a derivada  $\frac{\partial f}{\partial x}$ , dado pelo lado direito da equação 4.1.

A ordem da discretização por diferenças finitas é obtida de duas formas: por expansão em série de Taylor ou por interpolação polinomial. A metodologia de cálculo, baseada na técnica de expansão em série de Taylor é produzida a seguir. Considere que uma função  $f$  seja contínua em um determinado intervalo com derivadas de ordem  $N$  contínuas no mesmo intervalo. Assim, para qualquer  $x$  que pertence ao intervalo, tem-se:

$$f(x) = f(x_0) + h \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{x_0} + \frac{h^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_{x_0} + \dots + R_N \quad (4.2)$$

sendo  $h = \Delta x = x - x_0$  e  $R_N$  o resto, definido como:

$$R_N = \frac{h^N}{N!} \left( \frac{\partial^N f}{\partial x^N} \right)_{x_0} \quad (4.3)$$

Suponha um problema com malha unidimensional que possui espaçamentos uniformes. A primeira derivada da função  $f$  no ponto  $x_i = i\Delta x$  pode ser definida pela expansão em série de Taylor, ou seja, isolando-se a primeira derivada da equação (4.2) e dividindo todos os termos pelo espaçamento ( $\Delta x$ ), obtém-se:

$$\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_i = \frac{f(i\Delta x) - f(x_i)}{\Delta x} + \left[ -\frac{\Delta x}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_i - \dots \right] \quad (4.4)$$

Generalizando, a primeira derivada pode ser dada por:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f(i\Delta x) - f(x_i)}{\Delta x} + \text{Erro} \quad (4.5)$$

onde o *Erro* é representado pelos termos restantes da expansão:

$$Erro = \left[ -\frac{\Delta x}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_i - \dots \right] \quad (4.6)$$

É dado o nome de *erro local de truncamento* (ELT) para o conjunto dos termos da equação (4.6), que aparecem devido à substituição de um processo infinito por um finito, isto é, utilizando um número finito de termos na expansão por série de Taylor. O *Erro* (equação 4.6) demonstra a diferença entre o valor exato da derivada e sua aproximação numérica [18].

Para simplificar a notação, a expressão (4.4) pode ser escrita de forma:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_i = \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (4.7)$$

A equação (4.7) representa uma aproximação por diferenças finitas de primeira ordem denominada de diferença ascendente (para frente) [14]. A partir da expansão em séries, pode ser obtida outra forma de aproximação por diferenças finitas, demonstrada na equação (4.8):

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_i = \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (4.8)$$

A relação mostrada na equação (4.8) também é uma discretização de primeira ordem para a primeira derivada da função. Porém, nesse caso, é utilizado um ponto que fica atrás de  $x_i$ . Por isso, a expressão (4.8) é denominada de diferença descendente (para trás) [14].

Além disso, pode ser realizada uma aproximação de segunda ordem ( $O(\Delta x^2)$ ) para a primeira derivada de  $f$ . Considera-se, então, as seguintes expressões das expansões em série de Taylor:

$$f(x_i + \Delta x) = f(x_i) + (\Delta x) \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_i + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_i + O(\Delta x)^3 \quad (4.9)$$

$$f(x_i - \Delta x) = f(x_i) - (\Delta x) \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_i + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_i + O(\Delta x)^3 \quad (4.10)$$

As expressões (4.9) e (4.10) podem ser combinadas a fim de eliminar a segunda derivada da função  $f$  para obter uma discretização de segunda ordem, apresentada na equação (4.11):

$$f(x_i + \Delta x) - f(x_i - \Delta x) = 2(\Delta x) \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_i + O(\Delta x)^3 \quad (4.11)$$

A expressão (4.11) pode ser apresentada, também, da seguinte forma:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad (4.12)$$

A equação (4.12) é chamada de aproximação por diferenças centrais por utilizar os pontos  $x_{i-1}$  e  $x_{i+1}$  para calcular a primeira derivada da função.

As derivadas de ordem superior a unidade (1) podem ser determinadas da mesma forma como foram obtidas as expressões para as primeiras derivadas. Assim, a aproximação por diferenças finitas de segunda ordem para a segunda derivada, pode ser obtida manipulando-se as expressões (4.9) e (4.10), porém eliminando a primeira derivada de  $f$ .

$$f(x_i + \Delta x) + f(x_i - \Delta x) = 2f(x_i) + (\Delta x)^2 \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_i + O(\Delta x)^4 \quad (4.13)$$

Os termos, podem ser reorganizados, resultando em:

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_i = \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x)^2 \quad (4.14)$$

Portanto, a discretização por diferenças finitas para derivadas de segunda ordem, pode ser representada pela equação (4.14).

A Figura 4.1 ilustra geometricamente as derivadas por aproximações em diferenças ascendentes, descendentes e centrais. A inclinação (primeira derivada) da função  $f$  é aproximada pela inclinação das retas. Sendo que, quanto menor o espaçamento ( $\Delta x$ ), mais próxima da derivada será a inclinação das retas [18].

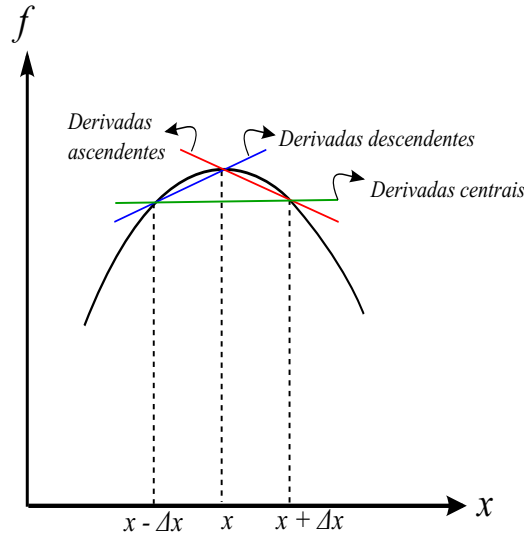


Figura 4.2: Ilustração das primeiras derivadas de  $f$  por diferenças finitas progressivas, para trás e centrais.

Considere, então, um domínio com duas dimensões. De forma geral, as derivadas espaciais de primeira e de segunda ordem nas direções  $x$  e  $y$  são aproximadas através da discretização por diferenças finitas centrais, como mostrado a seguir:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{(i,j)} = \frac{f_{(i+1,j)} - f_{(i-1,j)}}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad (4.15)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{(i,j)} = \frac{f_{(i,j+1)} - f_{(i,j-1)}}{2\Delta y} + O(\Delta y)^2 \quad (4.16)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{(i,j)} = \frac{f_{(i+1,j)} - 2f_{i,j} + f_{(i-1,j)}}{\Delta x^2} + O(\Delta x)^2 \quad (4.17)$$



$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_{(i,j)} = \frac{f_{(i,j+1)} - 2f_{(i,j)} + f_{(i,j-1)}}{\Delta y^2} + O(\Delta y)^2 \quad (4.18)$$

onde

$$\Delta x = \frac{x_{i+1,j} - x_{i-1,j}}{2}, \Delta y = \frac{y_{i,j+1} - y_{i,j-1}}{2}. \quad (4.19)$$

Para exemplificar, a aplicação do método de diferenças finitas no problema de escoamento reativo em estudo, a equação (3.14) é discretizada em uma malha uniforme, através do método de diferenças centrais:

$$\begin{aligned} \phi_{i,j} \frac{\partial u}{\partial t} \Big|_{i,j} + u_{i,j} \left[ \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{2\Delta x} \right] + v_{i,j} \left[ \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j-1}}{2\Delta y} \right] &= \phi_{i,j}^2 \left[ \frac{p_{i+1,j} - p_{i-1,j}}{2\Delta x} + \frac{u_{i,j}}{ReDa} \right] \\ + \frac{\phi_{i,j}^2}{Re} \left[ \left( \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{\Delta x^2} \right) + \left( \frac{u_{i,j+1} - 2u_{i,j} + u_{i,j-1}}{\Delta y^2} \right) \right] & \quad (4.20) \end{aligned}$$

O mesmo procedimento de discretização é realizado para todas as outras equações adimensionais utilizadas na resolução do problema.

Devido ao escoamento ser considerado como transiente, deve-se calcular a solução das derivadas parciais em intervalos sucessivos de tempo até o instante final, a partir de valores iniciais das grandezas. Ou seja, as variáveis possuem valores definidos no instante inicial ( $t_0$ ), para começar a implementação do conjunto de equações adimensionais, e o instante final ( $t_f$ ) é atingido pelo incremento  $\Delta t$  a cada renovação das variáveis. Todas as variáveis são conhecidas em um determinado instante ( $t^n$ ), sendo necessário determinar seus valores em um dado  $t^{n+1}$  obtidos em cada laço realizado através de passos sucessivos.

## 4.2 Método de Solução Numérica por Runge-Kutta

A aproximação das equações diferenciais dá origem a uma série de equações algébricas. Cada ponto da malha possui uma equação algébrica que contém o valor da variável naquele nodo e os seus valores nos nodos vizinhos. Além

disso, as equações adimensionais do escoamento não são lineares, sendo necessário uma linearização no processo da solução numérica.

Para a resolução das equações algébricas existem diversos métodos, podendo ser de forma explícita ou implícita. O método de Runge-Kutta simplificado é utilizado para obter as soluções numéricas. A escolha deste método é devido ao baixo número de operações e a sua alta precisão no sentido temporal, através da seleção de seus coeficientes [14].

O método de Runge-Kutta envolve a avaliação de derivadas em vários pontos entre  $t^n$  e  $t^{(n+1)}$  e é um dos métodos explícitos mais populares usado para integrar equações diferenciais [56]. O método necessita de somente uma condição em um ponto para começar a integração e para atingir uma alta precisão é necessário utilizar múltiplos estágios, em que os valores intermediários da solução e suas derivadas são geradas e usadas dentro dos limites de um único intervalo de tempo [39]. A fim de expandir a região de estabilidade pode ser usado mais de dois estágios [14]. O método mais encontrado na literatura é o método clássico de Runge-Kutta de 4 estágios [39], indicado a seguir, porém este esquema pode ocasionar problemas de memória do computador:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (4.21)$$

onde

$$k_1 = f(t_n, y_n) \quad (4.22)$$

$$k_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_1\right) \quad (4.23)$$

$$k_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_2\right) \quad (4.24)$$

$$k_4 = f(t_n + h, y_n + hk_3) \quad (4.25)$$

O método pode ser apresentado de forma geral como [56]:

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^p w_i k_i \quad (4.26)$$

onde  $p$  é a ordem do método e

$$k_i = hf \left( t_n + c_i h, y_n + \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} k_j \right) \quad (4.27)$$

sendo  $a, b$  e  $c$  constantes e  $h$  um incremento finito e pequeno.

O método de Runge-Kutta simplificado utilizado na resolução do problema possui o seguinte esquema:

$$u_{i,j}^{(0)} = u_{i,j}^{(n)} \quad (4.28)$$

$$u_{i,j}^{(l)} = u_{i,j}^{(0)} - \alpha_l \Delta t u_{i,j}^{(l-1)} \quad (4.29)$$

$$u_{i,j}^{(n+1)} = u_{i,j}^{(l)} \quad (4.30)$$

onde  $n$  e  $n+1$  referem-se ao intervalo de tempo na sequência da integração principal,  $l$  é o número de estágios ( $l = 1, 2, 3, 4$  ou  $5$ ), isto é, o número de passos de tempo intermediários no esquema [28].

Os coeficientes ( $\alpha$ ) dos estágios são dados por:

3 estágios:  $\alpha_1 = 1/2$ ,  $\alpha_2 = 1/2$  e  $\alpha_3 = 1$ .

4 estágios:  $\alpha_1 = 1/4$ ,  $\alpha_2 = 1/3$ ,  $\alpha_3 = 1/2$  e  $\alpha_4 = 1$ .

5 estágios:  $\alpha_1 = 1/4$ ,  $\alpha_2 = 1/6$ ,  $\alpha_3 = 3/8$ ,  $\alpha_4 = 1/2$  e  $\alpha_5 = 1$

São utilizados 3 estágios na implementação do método de Runge-Kutta, neste trabalho. O método de Runge-Kutta simplificado é utilizado nas equações adimensionais da quantidade de movimento no eixo  $x$  (3.14) e no eixo  $y$  (3.15) e da concentração das espécies (3.17). Na equação da pressão (3.18) é utilizado o método de Gauss-Seidel.

As equações do tipo *stiff* apresentam termos da derivada que variam muito rapidamente em diferentes faixas de integração e são de difícil resolução. Geralmente, elas ocorrem em escoamentos reativos, onde há reações lentas e rápidas

acontecendo ao mesmo tempo, dificultando sua implementação computacional. Para resolver problemas deste tipo pode ser utilizado o método de Rosenbrock, conhecido também como método de Runge-Kutta semi-implícito [56] [39].

## 5 RESULTADOS NUMÉRICOS

Inicialmente, neste capítulo, são apresentadas a malha, as condições iniciais e as condições de contorno aplicadas no problema. Em seguida, são apresentados resultados numéricos do efeito da porosidade e da permeabilidade no fluxo. Os resultados obtidos através da simulação numérica para o escoamento em meio poroso com precipitação e dissolução de minerais também são apresentados. Para a validação do código computacional, a cada equação implementada é realizada uma comparação com dados encontrados na literatura.

O código utilizado para resolver as simulações numéricas foi desenvolvido em Fortran90, e faz parte de um conjunto de rotinas do grupo GMS/DFC - Grupo em Modelagem e Simulação em Dinâmica de Fluidos e Combustão. É importante ressaltar, também, que em todos os problemas tratados a porosidade varia de acordo com o modelo e não com a malha.

### 5.1 Efeitos da Porosidade e da Permeabilidade no Fluxo

Nesta seção, apresenta-se os resultados do efeito da porosidade e da permeabilidade (número de Darcy) no perfil de velocidade e no número de Nusselt de um fluxo laminar em um meio poroso. As concentrações das espécies químicas não são avaliadas neste caso, porque não há reações.

#### 5.1.1 Geração da Malha, Condições Iniciais e de Contorno

O domínio utilizado, inicialmente, considera somente o fluxo na fratura, sem interações entre a rocha e a fratura e sem reações químicas, como mostrado na Figura 5.1:

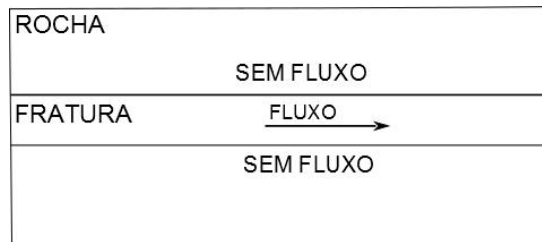


Figura 5.1: Domínio computacional.

A geometria do problema possui o formato de um retângulo de  $30 \times 1$ . A malha possui  $101 \times 51$  pontos. Para resolver o conjunto de equações diferenciais pelo método de diferenças finitas é necessário definir as condições iniciais e de contorno. As condições iniciais são indicadas a seguir:

- $t = 0$  :

$$\begin{aligned}
 u &= 0, \\
 v &= 0, \\
 P &= 0, \\
 T &= 1, \quad \forall(x, y).
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

As principais condições de contorno são mostradas na Figura 5.2:

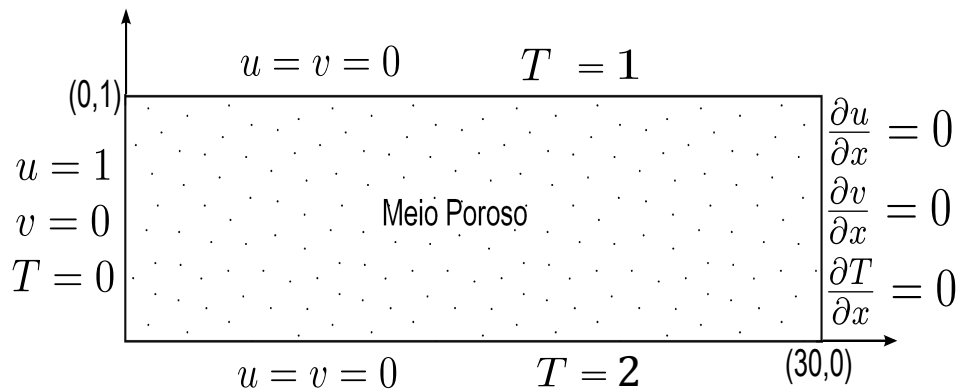


Figura 5.2: Condições de contorno.

A temperatura é considerada maior na parte inferior do domínio, considerando o gradiente geotérmico existente no processo.

### 5.1.2 Resultados para o Fluxo na Fratura

Obteve-se o perfil de velocidade e o número de Nusselt ao longo do canal poroso com diferentes valores para a porosidade e para a permeabilidade (número de Darcy). O modelo é aplicado em três problemas, ilustrados a seguir.

#### ★ Aplicação 1

Primeiramente, os valores da porosidade são  $\phi = 0,9$ ,  $\phi = 0,4$  e  $\phi = 0,1$  para  $Da = 10^4$ ,  $Da = 10^{-2}$  e  $Da = 10^{-4}$ , respectivamente, e o gráfico obtido é mostrado na Figura 5.3

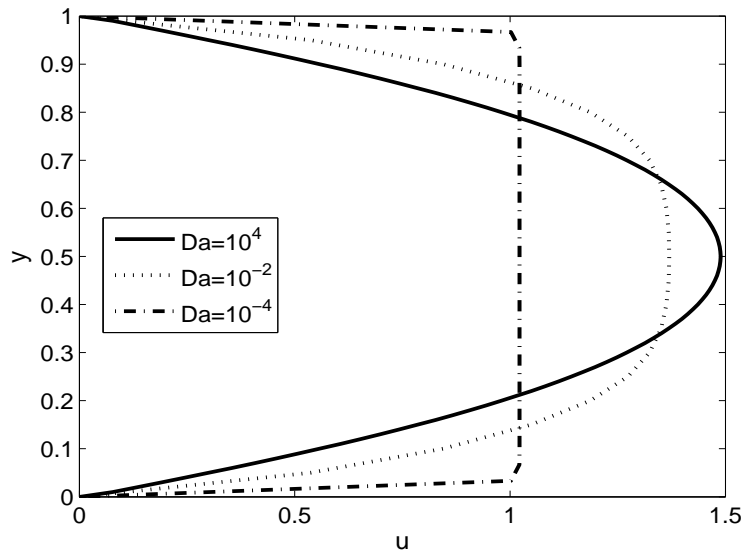


Figura 5.3: Perfis de velocidade para diferentes números de Darcy

A Figura 5.3 mostra que para alta permeabilidade o perfil de velocidade é semelhante ao fluxo em um meio não poroso. Para baixos valores do número de

Darcy, a velocidade diminui no meio do canal, tornando-se uniforme ao longo do duto entre a parte superior e inferior do canal. Para um valor intermediário do número de Darcy ( $Da = 10^{-2}$ ) a curva possui um comportamento quase equivalente ao da curva de maior permeabilidade ( $Da = 10^4$ ).

### ★ Aplicação 2

Os resultados obtidos na primeira aplicação foram comparados com um estudo de Mansoor e Dawood [43], mostrado na Figura 5.4. Porém, nesse caso são utilizados valores diferentes para alguns números adimensionais, sendo semelhantes aos utilizados no trabalho de Mansoor e Dawood [43]:  $Pr = 0,7$ ,  $Re = 200$  e  $\phi = 0.9$ . Eles simularam o fluxo em um canal poroso e parcialmente ondulado e mostraram o efeito da permeabilidade (número de Darcy) no perfil de velocidade.

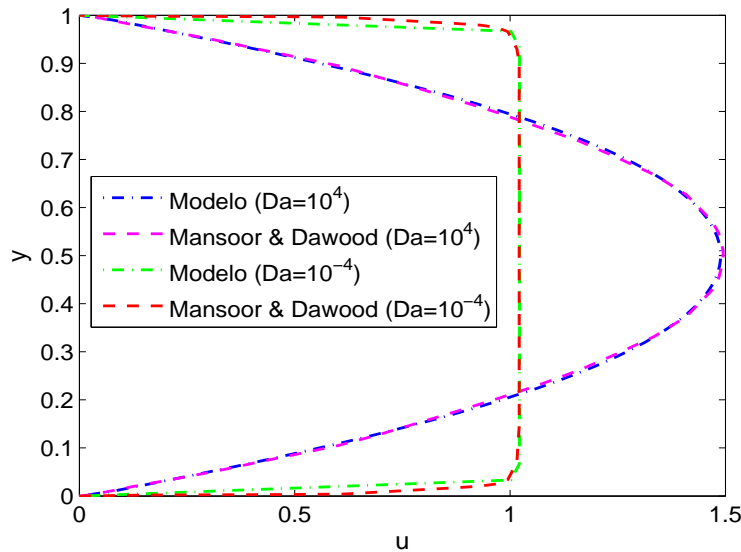


Figura 5.4: Perfis de velocidade comparados com os dados de Mansoor e Dawood [43]

A Figura 5.4 demonstra que os resultados obtidos através da implementação do modelo são similares aos resultados do trabalho de Mansoor e Dawood [43] para os dois valores da permeabilidade.



### ★ Aplicação 3

Para analisar o comportamento da temperatura no meio poroso, é calculado o número de Nusselt, obtido pela equação (2.3). Os resultados do número de Nusselt foram obtidos para dois valores do número de Darcy, a fim de avaliar o efeito da permeabilidade no fluxo, e são apresentados na Figura 5.5.

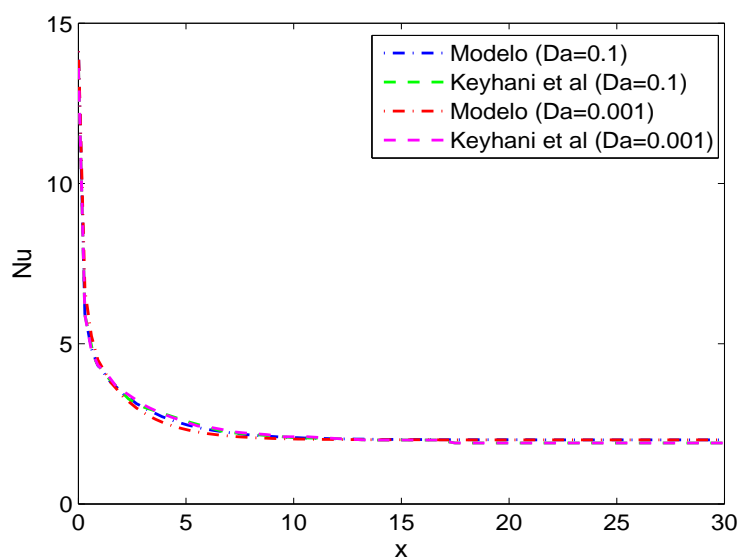


Figura 5.5: Curvas do número de Nusselt ao longo do duto comparadas com dados de Keyhani *et al.* [33].

Para a validação numérica, os resultados foram comparados com o trabalho de Keyhani *et al.* [33] considerando  $\phi = 0,5$  e  $Re = 50$ . Eles consideraram o fluxo entre duas placas paralelas preenchidas parcialmente com um meio poroso. A Figura 5.5 mostra o efeito da permeabilidade no número de Nusselt local ao longo do duto. Na entrada do canal, nota-se que o número de Nusselt diminui até o fluxo tornar-se totalmente desenvolvido; nesta região ocorre o equilíbrio térmico local. As curvas resultantes da simulação do modelo são satisfatórias comparadas às curvas obtidas pelo estudo de Keyhani *et al.* [33].

## 5.2 Escoamento em um Meio Poroso com Precipitação e Dissolução de Minerais

Nesta seção são especificadas a geração da malha e a geometria do domínio, bem como as condições iniciais e as condições de contorno utilizadas no problema de escoamento em um meio poroso com precipitação e dissolução de minerais. São apresentados, também, os resultados numéricos do modelo desenvolvido neste trabalho comparados com dados disponíveis na literatura.

### 5.2.1 Geração da Malha, Condições Iniciais e de Contorno

O domínio possui o formato de um retângulo de  $6 \times 1$ . Porém, neste caso, a interação química entre a rocha e a fratura é considerada. Os espaçamentos da malha  $dx$  e  $dy$  são 0,1 e 0,05, respectivamente. A malha, então, possui  $61 \times 21$  pontos.

A geometria utilizada para simular o processo de precipitação e dissolução de minerais em um meio poroso é baseada no estudo feito por Soler [62] e é apresentada na Figura 5.6. O fluxo é simulado considerando a presença de elementos dissolvidos para a formação ou dissolução da calcita e da dolomita.

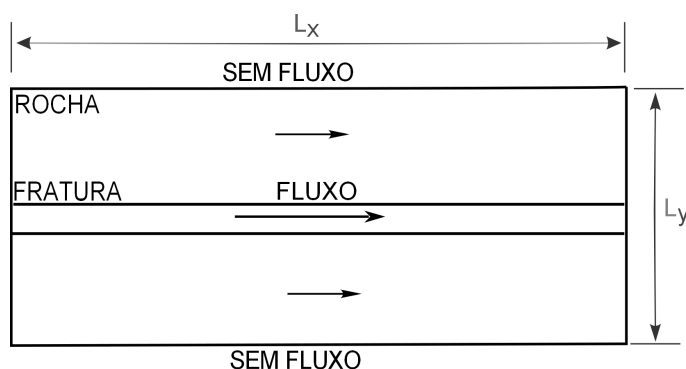


Figura 5.6: Domínio para o escoamento reativo

O método de diferenças finitas, utilizado para resolver o conjunto de equações diferenciais, necessita de condições de contorno e de condições iniciais. Assim, tem-se as seguintes condições iniciais:

- $t = 0$  :

$$\begin{aligned}
 u &= v = P = 0, \\
 T &= 1, \\
 C_H &= 1 \times 10^{-7}, \\
 C_{CaCO_3} &= 0,75, \\
 C_{Ca} &= 0,01, \\
 C_{HCO_3^-} &= 0,001, \\
 C_{CO_2} &= 0,06, \\
 C_{H_2O} &= 0,01, \\
 C_{H_2CO_3^{-2}} &= 1 \times 10^{-5}, \\
 C_{CO_3^{2-}} &= 0,006, \\
 C_{CaMg(CO_3)_2} &= 0,05, \\
 C_{Mg} &= 0,005, \quad \forall(x, y).
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

As condições do tipo Dirichlet e do tipo Neumann são utilizadas para definir os contornos. A condição de contorno de Neumann usada neste caso é a aproximação da derivada de primeira ordem. Para a condição de Dirichlet é especificado a solução nos pontos dos contornos. Dessa forma, as principais condições de contorno para as variáveis do problema são:

- $t > 0, x = 0, y > 0$  :

$$\begin{aligned}
 u &= 1, \\
 v &= 0, \\
 \frac{\partial P}{\partial x} &= \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \\
 C_{CaCO_3} &= 0,80, \\
 C_{CaMg(CO_3)_2} &= 0, \quad \forall(x, y).
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

- $t > 0, x = 6, y > 0$  :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial u}{\partial x} &= \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \\
 P &= 1, \\
 \frac{\partial T}{\partial x} &= 0, \\
 C_{CaCO_3} &= 0,75, \\
 C_{CaMg(CO_3)_2} &= 0,05, \quad \forall(x, y).
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

- $t > 0, y = 0, x > 0$  :

$$\begin{aligned}
 u &= v = 0, \\
 \frac{\partial P}{\partial y} &= 0, \\
 T &= 2, \\
 \frac{\partial C_{CaCO_3}}{\partial y} &= 0, \\
 \frac{\partial C_{CaMg(CO_3)_2}}{\partial y} &= 0, \quad \forall(x, y).
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

- $t > 0, y = 1, x > 0$  :

$$\begin{aligned}
 u &= v = 0, \\
 \frac{\partial P}{\partial y} &= 0, \\
 T &= 1, \\
 \frac{\partial C_{CaCO_3}}{\partial y} &= 0, \\
 \frac{\partial C_{CaMg(CO_3)_2}}{\partial y} &= 0, \quad \forall(x, y).
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

As principais condições de contorno do problema estão representadas na Figura 5.7.

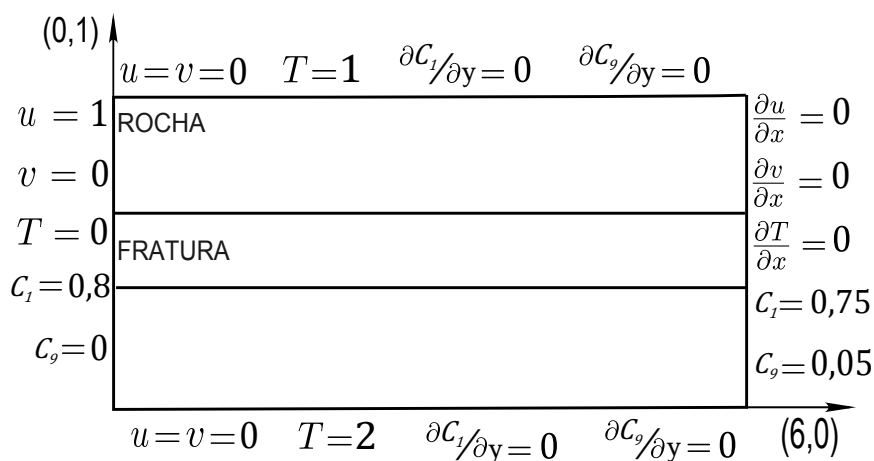


Figura 5.7: Principais condições de contorno do problema

### 5.2.2 Resultados do Escoamento em Meio Poroso com Precipitação e Dissolução de Minerais

Algumas soluções numéricas foram obtidas a fim de validar o procedimento numérico do modelo apresentado. No problema, são considerados diferentes valores para a porosidade. Na rocha, a porosidade possui valor de  $\phi = 0,01$  e na fratura  $\phi = 0,2$ . Aqui, o modelo é aplicado em três casos diferentes, mostrados a seguir.

**\* Caso 1**

Inicialmente, é analisado o comportamento das concentrações dos minerais calcita e dolomita no  $pH$  neutro ( $pH = 7,0$ ). Os resultados são mostrados apenas na fratura onde a variação dos minerais é significativa, porque o fluido se desloca, preferencialmente, através da região de maior porosidade.

A Figura 5.8 relaciona o volume, em porcentagem, ocupado pela calcita e pela dolomita e, também, a porosidade ao longo da fratura para  $pH = 7$ , no tempo  $t = 57$  anos. O volume da calcita começa a diminuir entre um e dois metros a partir da entrada, onde o mineral dolomita aparece. Em outras palavras, a dissolução da dolomita ocorre quando a calcita precipita. Nota-se que no primeiro metro do lado esquerdo do domínio, a dolomita não surge. A porosidade aumenta até em torno de um metro da entrada devido às mudanças que ocorrem no mineral. Em consequência deste efeito, a permeabilidade tem uma redução significativa também.

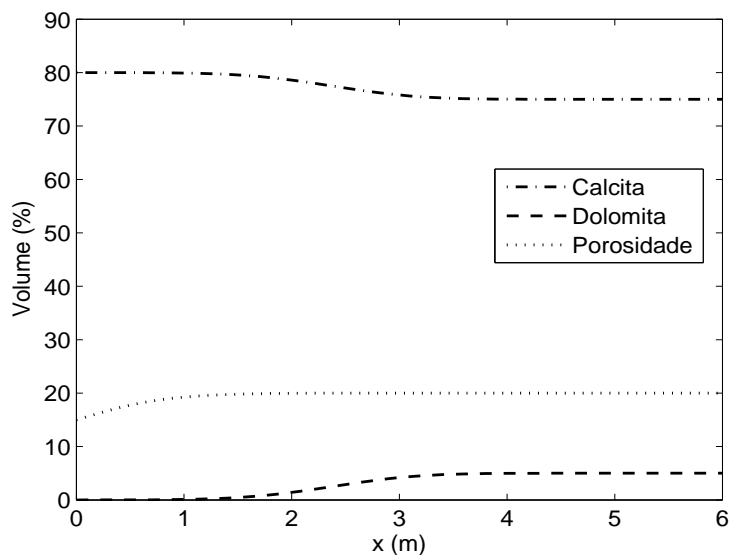


Figura 5.8: Volume dos minerais e porosidade do meio versus distância ao longo da fratura para  $pH = 7$ .

\* **Caso 2**

Outro teste é realizado para  $pH = 13,44$  no tempo  $t = 57$  anos, a fim de avaliar a influência dessa propriedade no fluxo reativo. O resultado desta simulação é mostrado na Figura 5.9. O gráfico mostra que durante os primeiros quatro metros de distância, a partir da entrada do domínio, a dolomita não apareceu. Em torno de quatro metros da entrada, o volume ocupado pela calcita começa a diminuir, onde surge a dolomita. Para  $pH = 13,44$ , a mudança no volume dos dois minerais ocorre numa extensão maior do que no caso anterior ( $pH = 7$ ).

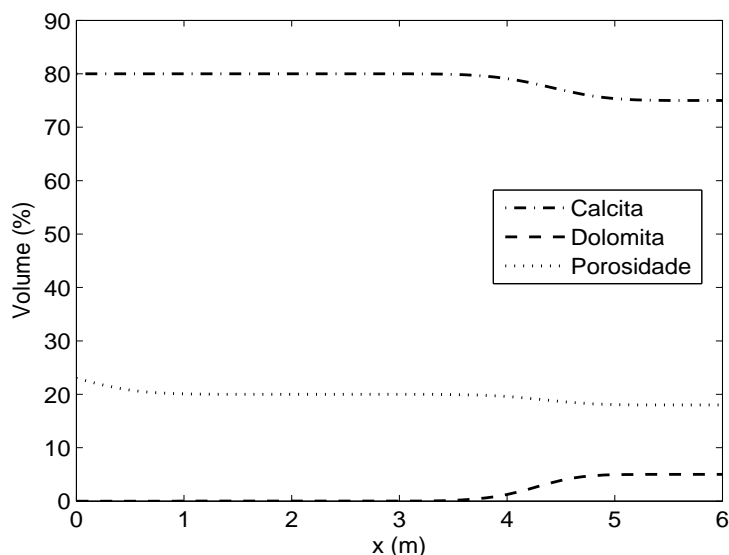


Figura 5.9: Volume dos minerais e porosidade do meio versus distância ao longo da fratura para  $pH = 13,44$ .

As Figuras 5.8 e 5.9 são muito similares. No entanto, a diferença mais significativa é no comprimento da fratura onde ocorrem as variações das espécies. Para  $pH$  mais elevado a dissolução e a precipitação da dolomita e da calcita, respectivamente, ocorrem longe da região de entrada do fluido. A permeabilidade, também, diminui com a diminuição da porosidade e isto reduz a velocidade do fluxo.

Em ambos os casos, a calcita começa com um valor de 80 % (em volume) na entrada do fluido e diminui cerca de 5 %, onde a dolomita começa a emergir e atinge cerca de 5 %. Os resultados do fluxo reativo para alto  $pH$  encontrados neste trabalho são semelhantes aos dados de Soler [62].

No estudo de Soler [62] foi considerado um depósito de resíduos de baixa e intermediária radioatividade no solo de Zurique (Suíça) a temperatura ambiente (25°C). Ele gerou um modelo e realizou cálculos que simulam a interação entre soluções muito alcalinas e uma rocha fraturada com o auxílio de um pacote no software GIMRT. Nesta região (fratura) de alta permeabilidade e com variação de porosidade, ocorre o transporte de solutos e reações químicas induzindo a precipitação de alguns minerais e dissociação de outros, na qual a advecção é considerada, e na rocha a difusão é o mecanismo de transporte dominante. Dois casos diferentes foram considerados nos seus cálculos, para  $pH$  13,44 e para  $pH$  12,5, ambos em água subterrânea com Cloreto de Sódio ( $NaCl$ ).

Para comparação com os resultados de Soler [62], é necessário modificar algumas condições iniciais e de contorno. A alteração é feita no volume ocupado pela calcita e no  $pH$ , como indicado a seguir:

- $t = 0$  :

$$\begin{aligned} C_H &= 1 \times 10^{-13,44}, \\ C_{CaCO_3} &= 0,45, \\ C_{CaMg(CO_3)_2} &= 0,05, \quad \forall(x, y). \end{aligned} \tag{5.7}$$

- $t > 0, x = 0, y > 0$  :

$$\begin{aligned} C_{CaCO_3} &= 0,50, \\ C_{CaMg(CO_3)_2} &= 0, \quad \forall(x, y). \end{aligned} \tag{5.8}$$



- $t > 0, x = 6, y > 0$  :

$$C_{CaCO_3} = 0,45, \quad (5.9)$$

$$C_{CaMg(CO_3)_2} = 0,05, \quad \forall(x, y).$$

A porosidade na fratura é alterada para  $\phi = 0,5$  porque depende da variação dos minerais, como indica a relação 5.10 utilizada no problema.

$$\phi = 1 - C_{CaCO_3} - C_{CaMg(CO_3)_2} \quad (5.10)$$

A Figura 5.10 mostra o conteúdo mineral ao longo da fratura em contato com uma solução de alto  $pH$  ( $pH = 13,44$ ) no tempo  $t = 57$  anos.

Nos primeiros quatro metros de comprimento da fratura, a partir da entrada do domínio, tem-se calcita. Aproximadamente a quatro metros da entrada, surge a dolomita. Ou seja, a dolomita está completamente dissolvida onde a calcita precipita.

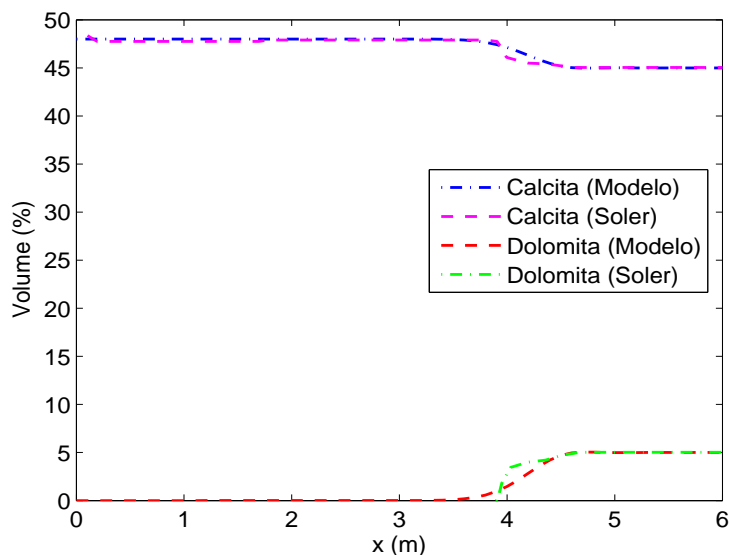


Figura 5.10: Volume dos minerais versus distância ao longo da fratura comparados com os dados de Soler [62] para  $pH = 13,44$ .

Para comparar o efeito da porosidade é utilizado o mesmo valor de Soler [62], ou seja, com porosidade na fratura 10 % ( $\phi = 0,1$ ). Assim, os valores do volume ocupado pela calcita e pela dolomita são modificados, devido à relação (5.10). Soler [62] não utilizou somente a calcita e a dolomita como minerais principais, por isso a sua relação entre os minerais e a porosidade são um pouco diferentes. A Figura 5.11 mostra o resultado desta comparação.

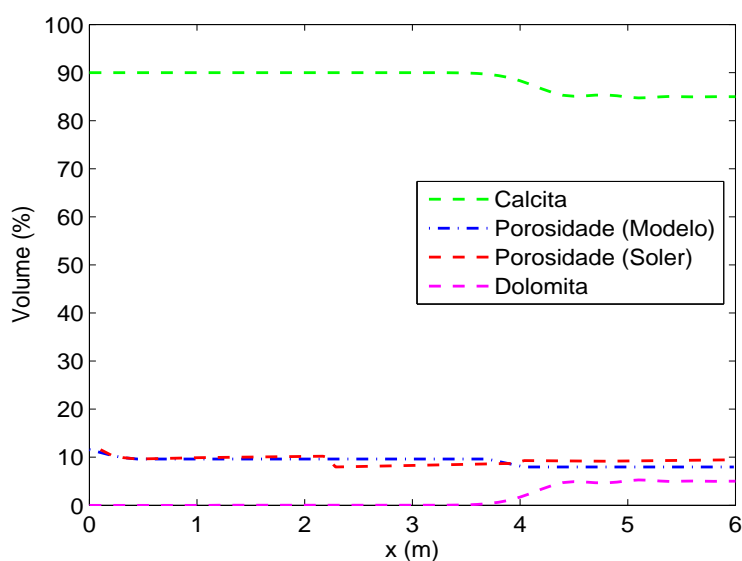


Figura 5.11: Volume ocupado pelos minerais e porosidade versus comprimento da fratura para  $pH = 13,44$ .

Observa-se que na mesma posição da fratura que ocorre a variação do conteúdo mineral, a porosidade diminui. As mudanças na porosidade são causadas pela dissolução e/ou precipitação dos minerais, ou seja, dependendo das reações que ocorrem, as espécies químicas podem ocupar um espaço maior, preenchendo os espaços vazios (poros) do meio. Há uma leve queda da porosidade logo na entrada do domínio, provocando uma canalização no fluxo, e outra queda em torno de quatro metros de comprimento da fratura.

\* **Caso 3**

Outra simulação é realizada, para  $pH = 12,50$ , conforme Caso 2 do trabalho de Soler [62]. Na simulação, é considerado um tempo maior de contato com a solução alcalina, ou seja,  $t \approx 475$  anos. O resultado obtido é comparado com os dados de Soler [62], mostrados na Figura 5.12.

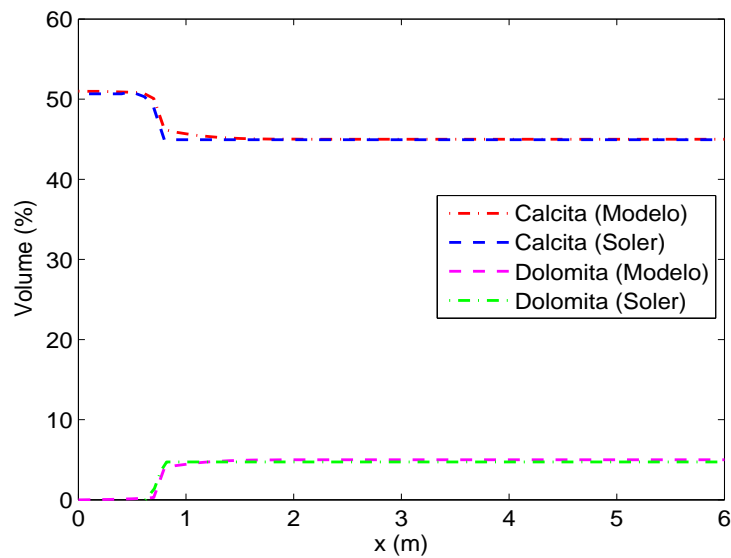


Figura 5.12: Volume dos minerais versus distância ao longo da fratura comparados com os dados de Soler [62] para  $pH = 12,5$ .

Percebe-se que a extensão da área de alteração do conteúdo mineral é muito menor do que no caso anterior ( $pH = 13,44$ ), devido à variação da porosidade na entrada da fratura. Cerca de um metro a partir da entrada do domínio ocorre a dissolução da dolomita e a precipitação da calcita.

A variação da porosidade é representada na Figura 5.13. A redução da porosidade na entrada da fratura provoca uma canalização do escoamento, atenuando o fluxo do fluido através do sistema.

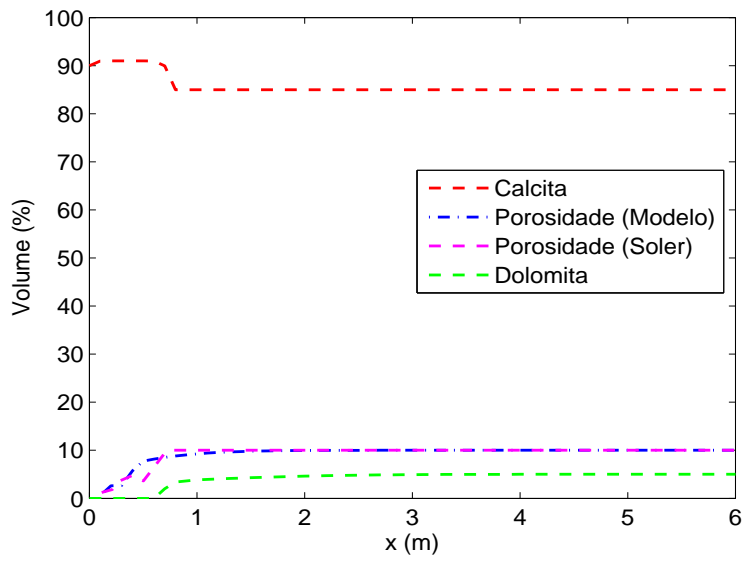


Figura 5.13: Volume dos minerais e porosidade versus distância ao longo da fratura para  $pH = 12,5$ .

O comportamento do  $pH$  na solução ao longo do comprimento da fratura após um tempo determinado ( $t \approx 475$  anos) é mostrado na Figura 5.14.

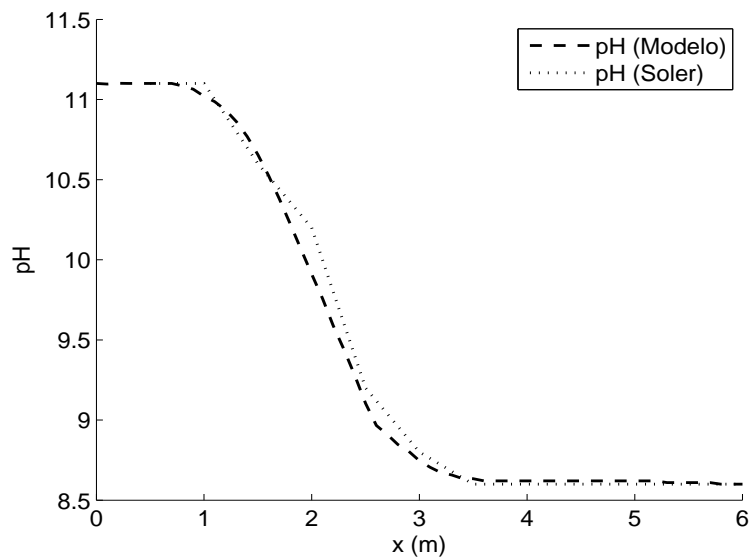


Figura 5.14:  $pH$  versus distância ao longo da fratura.

Mesmo que o valor inicial do  $pH$  seja em torno de 12,5, o  $pH$  diminui para 11 na entrada da fratura, e ao longo do seu comprimento vai diminuindo. Observa-se que nos primeiros três metros a partir da entrada do domínio há uma queda no  $pH$ , permanecendo constante e em torno de 8,5 nos últimos metros de comprimento. A curva obtida através da simulação numérica corresponde ao resultado apresentado por Soler [62].

Resumindo, em todos os casos tratados, a velocidade do fluxo na fratura diminui, devido à diminuição na porosidade do meio. Porém, a alteração da porosidade e da velocidade são mais acentuadas no caso de  $pH = 12,5$ . Assim, neste caso, a extensão da área onde ocorrem as mudanças dos minerais ao longo do comprimento da fratura é mais limitada: aproximadamente a 1 m da entrada do fluido na fratura após 475 anos. Enquanto que, para o caso de  $pH$  mais elevado ( $pH = 13,44$ ), as alterações minerais ocorrem num comprimento maior da fratura (4 m) depois de apenas 57 anos. Uma das principais reações que acontecem nas situações consideradas é a dissolução da dolomita, que está inicialmente presente na rocha e é substituída, parcialmente ou totalmente, pela calcita.

O código rodou até atingir um tempo final ( $t_f$ ) determinado para cada caso, o que demorou em torno de 1 hora em uma máquina Core i5 3337U, de 1.80 GHz e 4 GB de RAM, para o caso do  $pH = 7$  e do  $pH = 13,44$  e cerca de 8 horas para o caso do  $pH = 12,5$ .

Os índices de saturação (SI) das principais reações (calcita e dolomita), são calculados a partir das equações (5.11) e (5.12), demonstradas abaixo. As equações são baseadas em um estudo de Wojtowicz [71], o qual utilizou o produto da solubilidade ( $K_s$ ) do carbonato de cálcio para obter o SI.

$$SI_{cal} = pH + \log[Ca^{2+}] + \log[HCO_3^-] + \log K_2/K_{s1} + \log \gamma_{Ca^{2+}} + \log \gamma_{HCO_3^-} \quad (5.11)$$

$$SI_{dol} = pH + \log[Ca^{2+}] + \log[Mg^{2+}] + \log[HCO_3^-] + \log K_2/K_{s2} \\ + \log \gamma_{Ca^{2+}} + \log \gamma_{Mg^{2+}} + \log \gamma_{HCO_3^-} \quad (5.12)$$

onde

$$K_{s1} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}], \quad (5.13)$$

$$K_{s2} = [Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}], \quad (5.14)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]}, \quad (5.15)$$

$SI_{cal}$  é o índice de saturação da calcita e  $SI_{dol}$  o da dolomita,  $K_{s1}$  e  $K_{s2}$  são as constantes do produto da solubilidade da reação da calcita e da dolomita, respectivamente e  $K_2$  é a segunda constante de ionização do ácido carbônico.

Na região onde a dolomita surge nos gráficos o índice de saturação obtido foi  $SI_{dol} < 0$ , o que indica a dissolução do mineral. E onde a calcita diminui o seu volume o  $SI_{cal} > 0$ , indicando a precipitação.

Testes realizados em laboratório em um trabalho de Wojtowicz [72] com soluções insaturadas mostraram que a precipitação de carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) não ocorre no intervalo de  $pH$  7,5 a 8,0. No entanto, quando a alcalinidade aumenta, a precipitação do componente ocorre em um intervalo de  $SI$  0,5 a 1,1.

Com o objetivo de avaliar o comportamento de outras espécies na implementação do modelo, uma simulação é realizada variando o valor do  $pH$  em função das concentrações do íon carbonato e do gás carbônico. A Figura 5.15 mostra o valor de  $\log C_{CO_3^{2-}}$  e de  $\log C_{CO_2}$  em relação ao  $pH$  comparados com os resultados do trabalho de Lower [41].

Lower [41] estudou o equilíbrio de carbonatos em águas naturais, que incluem o oceano, lagos de água doce, lagoas e riachos. Ele realizou cálculos de equilíbrio entre íons dissolvidos na água e plotou gráficos com diagramas entre concentrações logarítmicas destes íons e o  $pH$  do ambiente. Lower [41] concluiu que as variações locais na alcalinidade da água do mar são devido a variações no carbonato.

Na Figura 5.15 nota-se que com o aumento do  $pH$  o  $\log(C_{CO_2})$  diminui e que o  $\log(C_{CO_3^{2-}})$  aumenta. Ou seja, a concentração do gás carbônico diminui e a

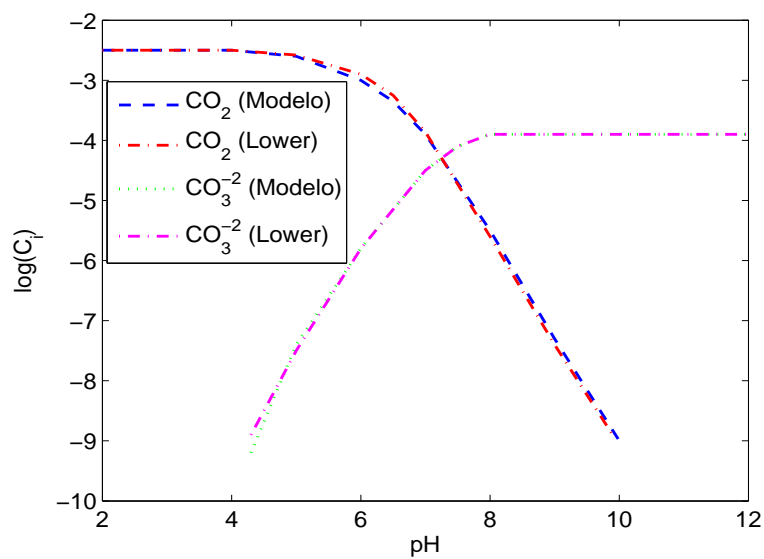


Figura 5.15: Comparação da concentração ( $\log C_i$ ) versus  $pH$ .

concentração do íon carbonato aumenta com o aumento do  $pH$ . As curvas obtidas comparam adequadamente com o estudo da água do mar de Lower [41].

## 6 CONCLUSÕES

Escoamentos reativos em meios porosos estão presentes em muitas pesquisas. Porém, este assunto é, ainda, considerado como um tema desafiante para os pesquisadores, porque os problemas que envolvem fenômenos físicos acoplados aos químicos são complexos, com parâmetros difíceis de serem obtidos e encontrados na literatura.

O objetivo principal deste trabalho foi de desenvolver um modelo matemático de um escoamento reativo em meios porosos para simular um processo de dissolução e precipitação de minerais, sendo avaliado na formação ou dissolução de dois minerais carbonatados, a calcita e a dolomita. O modelo para o fluxo reativo é bidimensional e laminar e seu domínio é um canal poroso com uma fratura, onde ocorrem as reações químicas. Esta fratura pode ser ocasionada por uma fragmentação na rocha sedimentar provocando variações na porosidade e na permeabilidade do meio.

O conjunto de equações do modelo é composto pela equação da continuidade, quantidade de movimento em  $x$  e em  $y$ , energia, pressão e concentrações dos componentes minerais. A lei de Darcy e a aproximação de Boussinesq são utilizadas para modelar o fluxo. Para calcular a constante da taxa de reação é realizado um processo iterativo. O procedimento de solução baseia-se no método das diferenças finitas centrais e para obter as soluções numéricas foi utilizado o método de Runge-Kutta.

As principais contribuições do trabalho desenvolvido são: um modelo elaborado que envolve reações de precipitação e dissolução em um meio poroso podendo ser utilizado para qualquer mineral como referência; definir as características do fluido e do meio onde pode ser favorável a formação de petróleo; simular as



mudanças da calcita e da dolomita em determinadas condições do meio poroso, analisando seus comportamentos.

É importante ressaltar, também, que o tema abordado neste trabalho é recente. Existem poucas pesquisas que envolvam escoamentos reativos em meios porosos. Assim como, são poucos os experimentos laboratoriais descritos na literatura. E, muitos dos experimentos computacionais são realizados através de pacotes prontos. Neste estudo, o código foi elaborado através da implementação de cada equação. As equações também são novas e foram desenvolvidas a partir da união de alguns estudos encontrados em livros e em artigos importantes.

As simulações foram geradas com o objetivo de validar o código. Dentre elas, destacam-se os 3 casos mostrados no problema do escoamento com precipitação e dissolução de minerais modificando o valor do pH em cada caso. A variação do volume da calcita, da dolomita e a porosidade do meio são demonstradas. Bem como, o comportamento do pH na fratura e de outras espécies. Outras três aplicações foram ilustradas no problema do escoamento sem reação, variando a permeabilidade e avaliando o perfil de velocidade e o número de Nusselt no meio poroso.

Os resultados obtidos através do modelo desenvolvido e de sua implementação são apresentados e comparados favoravelmente com os dados encontrados na literatura. Os testes realizados neste trabalho, podem ser utilizados em um estudo futuro, considerando a compactação de sedimentos no subsolo, bem como, adicionado de dados sísmicos.

## Referências Bibliográficas

- [1] AHAMED, T.; MCKINNEY, P.D. *Advanced Reservoir Engineering*. 1. ed. Massachusetts: Elsevier, 2005.
- [2] ANDRES, J.; CARDOSO, S. Onset of convection in a porous medium in the presence of chemical reaction. *Physical Review E*, American Physical Society, v. 83, n. 4, p. 046312-1 a 046312-6, 2011.
- [3] BASAK, T.; ROY, S.; PAUL, T.; POP, I. Natural convection in a square cavity filled with a porous medium. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 49, p. 1430 – 1441, 2006.
- [4] BASTIAN, P.; JOHANNSEN, K.; LANG, S.; WIENERS, C.; REICHENBERGER, V.; WITTUM, G. High-accuracy simulation of density driven flow in porous media. *High Performance Computing in Science and Engineering*, p. 500 – 511, 2002.
- [5] BEJAN, A.; KRAUS, A. D. *Heat Transfer Handbook*. New York: Wiley, 2003.
- [6] BEJAN, A.; NIELD, D. *Convection in porous media*. 3. ed. New York: Springer, 2006.
- [7] BETHKE, C. M. Modeling subsurface flow in sedimentary basins. *Geologische Rundschau*, v. 78, p. 129 – 154, 1989.
- [8] BJØRLYKKE, K. Fluid flow in sedimentary basins. *Sedimentary Geology*, v. 86, n. 1, p. 137 – 158, 1993.
- [9] BOLTON, E.W.; LASAGA, A.C.; RYE, D.M. A model for the kinetic control of quartz dissolution and precipitation in porous media flow with spatially variable permeability: Formulation and examples of thermal convection. *Journal of Geophysical Research*, v. 101, p. 22157–22187, 1996.

- [10] BRANTLEY, S.; KUBICKI, J.; WHITE, A. A. *Kinetics of water-rock interaction*. New York: Springer, 2007.
- [11] ÇENGEL, Y.A., GHAJAR, A.J. *Transferência de Calor e Massa: uma Abordagem Prática*. Porto Alegre: Mcgraw Hill, 2009.
- [12] CHIOU, C.T.; PORTER, P.E., SCHMEDDING, D.W. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/ Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *Environmental Science and Technology*, v. 17, p. 227 – 231, 1983.
- [13] CIVAN, F. *Reservoir formation damage: Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation*. Houston: Gulf Publishing Company, 2000.
- [14] DE BORTOLI, A. L.; QUADROS, R. S. *Fundamentos de cálculo numérico para engenheiros*. Porto Alegre: FBN 361.985, 2009.
- [15] EL-SAYED, M.F.; EL DABE, N.T.M.; GHALY, A.Y.; SAYED, H.M. Effects of Chemical Reaction, Heat, and Mass Transfer on Non-Newtonian Fluid Flow Through Porous Medium in a Vertical Peristaltic Tube. *Transport in Porous Media*, 2011.
- [16] FERZIGER, J.; PÉRIC, M. *Computational methods for fluid dynamics. Numerical methods: Research and development*. New York: Springer, 2002.
- [17] FONTAINE, F. J.; RABINOWICZ, M.; BOULÉGUE, J. Permeability changes due to mineral diagenesis in fractured crust: implications for hydrothermal circulation at mid-ocean ridges. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 184, p. 407 – 425, 2001.
- [18] FORTUNA, A. O. *Técnicas computacionais para dinâmica dos fluidos: conceitos básicos e aplicações*. São Paulo: EDUSP, 2000.

- [19] FRANCISQUETTI, E. P. Desenvolvimento de um modelo convectivo-difusivo-reativo para migração de fluidos e combustão em meios porosos. Porto Alegre, RS, Brasil, 2013. Exame de Qualificação.
- [20] GARRELS, R.M.; THOMPSON, M.E.; SIEVER, R. Stability of some carbonates at  $25^{\circ}C$  and one atmosphere total pressure. *American Journal Science*, v. 258, p. 402 – 418, 1960.
- [21] GENTHON,P.; SCHOTT,J.; DANDURAND,J.L. Carbonate diagenesis during thermo-convection: Application to secondary porosity generation in clastic reservoirs. *Chemical Geology*, v. 142, p. 41 – 61, 1997.
- [22] GORLA, R.S.R.; BAKIER, A.Y.; BYRD, L. Effects of thermal dispersion and stratification on combined convection on a vertical surface embedded in a porous medium. *Transport in Porous Media*, v. 25, p. 275 – 282, 1996.
- [23] GRIEBEL, M.; DORNSHEIFER, T.; NEUNHOEFFER, T. *Numerical Simulation in fluid dynamics: a practical introduction*. Philadelphia: Society for Industrial Mathematics, 1997.
- [24] HOANG, P. Rock physics depth trend analysis using seismic stacking velocity. 2006.
- [25] HOLLOWAY, S. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, v. 38, p. 193 – 198, 1997.
- [26] HORTON, C. W.; ROGERS, F.T.J. Convection Currents in a Porous Medium. *Journal of Applied Physics*, v. 16, p. 367 – 370, 1945.
- [27] INGHAM, D.B.; POP, I. *Transport Phenomena in porous media*. Oxford: Pergamon, 2002.
- [28] JAMESON, A.; SCHMIDT, W.; TURKEL, E. Numerical solution of the euler equations by finite volume methods using runge-kutta time-stepping schemes. 1981.

- [29] JANSSEN, H.; ZEEBE, R. E.; WOLF-GLADROW, D. A. . Modeling the dissolution of settling  $CaCO_3$  in the ocean. *Global biogeochemical cycles*, v. 16, n. 2, p. 51 – 84, 2002.
- [30] JIA, J. H. The study of depositional sequence and reservoir of Cretaceous Bashijiqike Formation in Kuqa foreland basin. *Frontiers in Earth Science (in Chinese)*, v. 7, n. 3, p. 133 – 143, 2000.
- [31] KAVIANY, M. Laminar flow through a porous channel bounded by isothermal parallel plates. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 28, p. 851 – 858, 1985.
- [32] KEHEW, A. *Applied chemical hydrogeology*. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- [33] KEYHANI, M.H.; KARIMI, G.; NAZARI, M. Heat transfer enhancement in channel partially filled with porous material. *2nd WSEAS Int. Conference on Applied and Theoretical Mechanics*, p. 269 – 274, 2006.
- [34] KUHN, M. *Reactive flow modeling of hydrothermal systems*. New York: Lecture Notes in Earth Sciences. Springer, 2004.
- [35] LAGE, J. L. *The fundamental theory of flow through permeable media: from Darcy to turbulence; Transport Phenomena in Porous Media (eds. D.B. Ingham and I. Pop III)*. Oxford: Elsevier, 1998. 1 - 30 p.
- [36] LASAGA, A. C. Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, v. 89, p. 4009–4025, 1984.
- [37] LASAGA, A. C.; RYE, D. M. Fluid flow and chemical reaction kinetics in metamorphic systems. *American Journal of Science*, v. 293, p. 361–404, 1993.

- [38] LENSING, H.J.; VOGT, M.; HERRLING, B. Modeling of biologically mediated redox processes in the subsurface. *Journal of Hydrology*, v. 159, p. 125 – 143, 1994.
- [39] LEVEQUE, R. *Finite difference methods for ordinary and partial differential equations: Steady-state and time-dependent problems*. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2007.
- [40] LIAO, S.J.; POP, I. Explicit analytic solution for similarity boundary-layer equations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 47, p. 75 – 85, 2004.
- [41] LOWER, S.K. Carbonate equilibria in natural waters. Chem1 Environmental Chemistry. *Simon Fraser University*, 1999.
- [42] MACQUARRIE, K.T.B.; MAYER, K.U. Reactive transport modeling in fractured rock: a state of the science review. *Earth-Science Reviews*, v. 72, p. 189 – 227, 2005.
- [43] MANSOOR, F. S.; DAWOOD, A. S. Numerical Investigation of Heat Transfer and Fluid Flow Characteristics inside Wavy Channels Fully Filled with Porous Media. *Mechanical Engineering Research*, v. 3, p. 13 – 27, 2013.
- [44] MARZEL, P.; SECO, A.; FERRER, J.; GAMBALDÓN, C. Modeling multiple reactive solute transport with adsorption under equilibrium and nonequilibrium conditions. *Advances in Water Resources*, v. 17, p. 363 – 374, 1994.
- [45] MOHAMMED, R. A. Double-Diffusive Convection-Radiation interaction on unsteady MHD flow over a vertical moving porous plate with heat generation and Soret effects. *Applied Mathematical Sciences*, n. 13, p. 629 – 651, 2009.

- [46] MOLSON, J.; AUBERTIN, M.; BUSSIÉRE, B. Reactive transport modeling of acid mine drainage within discretely fractured porous media: Plume evolution from a surface source zone. *Environmental Modelling and Software*, v. 38, p. 259 – 270, 2012.
- [47] MORSE, J .W.; ARVIDSON, R. S. . The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth Science Reviews*, v. 58, p. 51 – 84, 2002.
- [48] MUSKAT, M. *The flow of homogeneous fluids through porous media*. United States of America: J. W. Edwards, Inc., 1946.
- [49] NAKAYAMA, A.; KOYAMA, H. Effect of thermal stratification on free convection within a porous medium. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, p. 282 – 285, 1987.
- [50] ORAN, E.; BORIS, J. *Numerical simulation of reactive flow*. New York: Cambridge University Press, 2005.
- [51] PHILLIPS, O. M. . *Geological Fluid Dynamics: Sub-surface Flow and Reactions*. New York: Cambridge University Press, 2009.
- [52] PLUMMER, L.; WIGLEY, T. . The dissolution of calcite in  $CO_2$  saturated solutions at  $25^\circ C$  and 1 atmosphere total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 40, n. 2, p. 191–202, 1976.
- [53] RABINOWICZ, M.; DANDURAND, J. L.; SCHOTT, J. Chemical transport and dissolution/precipitation of crystalline solution during hydrothermal convection. *Journal of Geophysical Research*, v. 100, p. 6041 – 6055, 1995.
- [54] RABINOWICZ, M.; DANDURAND, J.L.; JAKUBOWSKI, M.; SCHOTT, J.; CASSAN, J.P. Convection in a north sea oil reservoir: Inferences on diagenesis and hydrocarbon migration. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 74, p. 387 – 404, 1985.

- [55] RASHAD, A.; EL-KABEIR, S. Heat and mass transfer in transient flow by mixed convection boundary layer over a stretching sheet embedded in a porous medium with chemically reactive species. *Journal of porous media*, v. 13, n. 1, 2010.
- [56] RICE, R. G.; DO, D. D. *Applied mathematics and modeling for chemical engineers*. United States of America: John Wiley and Sons, 1995.
- [57] SCHNEIDER, F. Modeling multiphase flow of petroleum at the sedimentary basin scale. *Journal Geochemical Exploration*, v. 78 - 79, p. 693 – 696, 2003.
- [58] SCHOWALTER, T. T. Mechanism of secondary hydrocarbon migration and entrapment. *AAPG Bulletin*, v. 63, p. 723 – 760, 1979.
- [59] SEVOUGIAN, S.D.; LAKE, L.W.; SCHECHTER, R.S. KGEOFLOW: A new reactive transport simulator for sandstone matrix acidizing. *Society of Petroleum Engineers Production and Facilities*, February, p. 13 – 19, 1995.
- [60] SIMUNEK, J.; SUARES, D. L. Two-dimensional transport model for variably saturated porous media with major ion chemistry. *Water Resources Research*, v. 30, p. 1115 – 1133, 1994.
- [61] SITE, A.D. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/ Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 30, n. 1, p. 187 – 439, 2001.
- [62] SOLER, J.M. Reactive transport modeling of the interaction between a high-pH plume and a fractured marl: the case of Wellenberg. *Applied geochemistry*, v. 18, p. 1555–1571, 2003.



- [63] STEEFEL, C.I.; MACQUARRIE, K.T.B. Approaches to modeling reactive transport in porous media. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 34, p. 83–125, 1996.
- [64] STEEFEL, C.I.; YABUSAKI, S.B. OS3D/GIMRT, Software for modeling multi-component multidimensional reactive transport user's manual. *Battelle Memorial Institute, Pacific Northwest Laboratory*, 1996.
- [65] TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. . *Petroleum Formation and Occurrence*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 1985.
- [66] TRINDADE, L. A. F. Overview of petroleum migration processes and associated compositional modifications. *Geochimica Brasiliensis*, v. 7, p. 43 – 61, 1993.
- [67] VAFAI, K. *Handbook of porous media*. 2. ed. New York: Taylor and Francis, 2005.
- [68] VELBEL, M. A. Constancy of silicate-mineral weathering-rate rates between natural and experimental weathering: implications for hydrologic control of differences in absolute rates. *Chemical Geology*, Elsevier, v. 105, p. 89 – 99, 1993.
- [69] WEHRLI, B.; WIELAND, E.; FURRER, G. Chemical mechanisms in the dissolution kinetics of minerals; the aspect of active sites. *Aquatic Sciences*, v. 52, n. 1, p. 3 – 31, 1990.
- [70] WHITE, A.F.; CLAASSEN, H.C.; BENSON, L.V. The effect of dissolution of volcanic glass on the water chemistry in a tuffaceous aquifer. *US Geology Survey Water-Supply Paper*, v. 1535-Q, p. Q1 – Q34, 1980.
- [71] WOJTOWICZ, J.A. A Revised and Updated Saturation Index Equation. *Journal of the Swimming Pool and Spa Industry*, v. 3, n. 1, p. 28 – 34, 2001.

- [72] WOJTOWICZ, J.A. Factors Affecting Precipitation of Calcium Carbonate. *Journal of the Swimming Pool and Spa Industry*, v. 3, n. 1, p. 18 – 23, 2001.
- [73] WOOD, J.; HEWETT, T. Fluid convection and mass transfer in porous sandstones: A theoretical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, n. 10, p. 1707 – 1713, 1982.
- [74] XU, T.; APPS, J.; PRUESS, K. Numerical simulation of  $CO_2$  disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Applied Geochemistry*, v. 19, p. 917 – 936, 2004.
- [75] XU, T.; PRUESS, K. Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rocks: 1. Methodology. *American Journal of Science*, v. 301, p. 16 – 33, 2001.
- [76] XU, T.; SONNENTHAL, E.; SPYCHER, N. PRUESS, K. TOUGHREACT - A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and  $CO_2$  geological sequestration. *Computers and Geosciences*, v. 32, p. 145 – 165, 2006.
- [77] YADAV, S.; CHAKRAPANI, G. . Dissolution kinetics of rock-water interactions and its implications. *Current Science*, v. 90, n. 8, p. 932 – 937, 2006.
- [78] YU, B.; DONG, H.; RUAN, Z. Mechanism for calcite dissolution and its contribution to development of reservoir porosity and permeability in the Kela 2 gas field. *Science in China Series D: Earth Sciences*, v. 51, n. 4, p. 567 – 578, 2008.
- [79] ZENG, Z.; GRIGG, R. A criterion for non-Darcy flow in porous media. *Transport in Porous Media*, v. 63, n. 1, p. 57 – 69, 2006.