

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATEMÁTICA APLICADA

**Um Modelo Convectivo-Difusivo-Reativo
para Migração de Fluidos e Combustão
em Meios Porosos**

por

Elisângela Pinto Francisquetti

Tese submetida como requisito parcial
para a obtenção do grau de
Doutor em Matemática Aplicada

Prof. Dr. Álvaro Luiz De Bortoli
Orientador

Porto Alegre, Março de 2015.

CIP - CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Pinto Francisquetti, Elisângela

Um Modelo Convectivo-Difusivo-Reativo para Migração de Fluidos e Combustão em Meios Porosos / Elisângela Pinto Francisquetti.—Porto Alegre: PPGMAp da UFRGS, 2015.

112 p.: il.

Tese (doutorado) —Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2015.

Orientador: De Bortoli, Álvaro Luiz

Tese: Matemática Aplicada

Meios porosos, combustão, simulação numérica.

Um Modelo Convectivo-Difusivo-Reativo para Migração de Fluidos e Combustão em Meios Porosos

por

Elisângela Pinto Francisquetti

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada do Instituto de Matemática da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial e obrigatório para seguir a construção da tese.

Doutor em Matemática Aplicada

Linha de Pesquisa: Dinâmica de Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Luiz De Bortoli

Banca examinadora:

Professora Dra. Rosemaira D. Coppetti
PRPGP/UFSM

Professor Dr. Nilson R. Marcílio
PPGEQ/UFRGS

Professor Dr. Paulo R. A. Zingano
PPGMAp/UFRGS

Tese apresentada em
20/03/2015.

Carlos Hoppen
Coordenador

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus, sem Ele nada seria possível.

Agradeço aos meus pais, em especial, à minha mãe que é um exemplo de mulher para mim e que sem o seu apoio, confiança, dedicação eu não poderia ter realizado este projeto, pois abriu mão de muitas coisas em meu favor e nunca conseguirei retribuí-la, pois o que fizeste por mim não tem preço. Te amo muito mãe.

Agradeço ao meu esposo, Paulo Antonio Bagatini, por ter sido paciente em muitos momentos da minha ausência e que com certeza tem me apoiado e incentivado nesta jornada.

Agradeço aos líderes que tive, em especial à Pra Nadia Zatti que me acompanhou em todos os momentos desta caminhada, com incentivo, oração e muito amor.

Também agradeço aos professores que tive ao longo da minha vida, principalmente ao professor Dr. Álvaro Luiz de Bortoli que acreditou em mim e por isso este trabalho se tornou possível e que com toda certeza é um exemplo de profissional para mim. Aprendi muito neste tempo em que trabalhamos juntos e certamente, seus ensinamentos me acompanharão ao longo da minha vida.

Quero agradecer aos colegas e amigos que fiz ao longo deste projeto.

Agradeço ao Programa de Pós Graduação em Matemática Aplicada da UFRGS pela oportunidade e à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos os que tornaram este projeto possível!

Conteúdo

AGRADECIMENTOS	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
SIGLAS	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos Específicos	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Meios Porosos	5
2.2 Escoamentos Reativos	7
2.2.1 Escoamento Reativo em Meio Poroso sem Combustão	11
2.2.2 Combustão em Meio Poroso	19
3 EQUAÇÕES GOVERNANTES DO ESCOAMENTO REATIVO EM MEIO POROSO	27
3.1 Equações Governantes	27
3.1.1 Lei de Darcy	27
3.1.2 Equações para Precipitação/Dissolução de Minerais	30
3.1.3 Equações para a Combustão em Meio Poroso	35
4 PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO	38
4.1 Aproximação das Equações em Diferenças Finitas	38

4.2	Método de Solução	45
4.2.1	Método de Gauss-Seidel	45
4.2.2	Método de Runge-Kutta Simplificado	47
4.2.3	Interpolação de Lagrange	48
4.3	Estimativa do Erro de Discretização	50
5	RESULTADOS NUMÉRICOS	54
5.1	Efeitos da Porosidade e da Permeabilidade em uma Cavidade Quadrada	54
5.1.1	Geração da Malha e Condições de Contorno	54
5.1.2	Resultados para o Problema da Cavidade	56
5.2	Solução do Escoamento em Meio Poroso com Precipitação/Dissolução de Minerais	61
5.2.1	Geração da Malha	62
5.2.2	Aplicação das Condições de Contorno e Iniciais	63
5.2.3	Resultados do Escoamento Reativo no Meio Poroso	65
5.2.4	Estimativa do Erro de Discretização	73
5.3	Solução do Escoamento em Meio Poroso com Combustão	76
5.3.1	Problema Bidimensional	76
5.3.2	Problema Tridimensional	87
5.3.3	<i>Quadtree</i> em Meio Poroso	91
6	CONCLUSÕES	97
6.1	Contribuições	97
6.2	Sugestões de Trabalhos Futuros	98
	BIBLIOGRAFIA	100

Lista de Figuras

Figura 2.1	Exemplos de materiais porosos naturais: A) areia da praia, B) arenito, C) calcário, D) pão de centeio, E) madeira, F) pulmão humano [1].	6
Figura 2.2	Representação do desenvolvimento da cinética de uma reação até atingir o equilíbrio.	16
Figura 2.3	Exemplos de materiais para utilização em queimadores porosos: zircônia (a), alumina (b) e carboneto de silício (c).	19
Figura 2.4	Esquema do fluxo através de um meio poroso.	22
Figura 2.5	Mecanismos de transferência de calor em um queimador poroso.	22
Figura 2.6	Esquemas de queimadores de (a) fluxo axial, (b) fluxo radial, (c) fluxo esférico.	24
Figura 4.1	Malha computacional utilizada no método de diferenças finitas.	38
Figura 4.2	Pontos utilizados no cálculo da derivada primeira de f por diferenças finitas progressivas, para trás e centrais.	42
Figura 4.3	Fluxograma do código computacional desenvolvido.	50
Figura 5.1	Domínio e condições de contorno para o problema da cavidade.	55
Figura 5.2	Comparação da velocidade u ao longo da linha $P_1 - P_2$ da cavidade.	57
Figura 5.3	Comparação da velocidade v ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade.	57
Figura 5.4	Velocidade v ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade para vários valores de Da	58
Figura 5.5	Velocidade u ao longo da linha $P_1 - P_2$ da cavidade para vários valores de Da	59
Figura 5.6	Velocidade v ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade (direção x) para $Da = 10^{-4}$	60
Figura 5.7	Perfis de temperatura ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade para valores de Darcy (Da) entre 10^{-4} e 10^{-1} para $Pr = 8$, $Gr_T = 0.04$, $Re = 100$, $Sc = 10$ e $\phi = 0.6$	60
Figura 5.8	Perfis de temperatura ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade para valores de Darcy (Da) entre 1 e 10^4 e Gr_T variando entre 0.04 a 0.16 para $Pr = 8$, $Re = 100$, $Sc = 10$ e $\phi = 0.4$	61

Figura 5.9	Perfis de concentração ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade para $\gamma = 0.5$, $\gamma = 1$ e $\gamma = 1.5$ para $Pr = 8$, $Re = 100$, $Sc = 10$, $Da = 1$ e $\phi = 1$	62
Figura 5.10	Representação da malha computacional usada na solução do escoamento em meio poroso com reações de precipitação/dissolução.	63
Figura 5.11	Representação das principais condições de contorno para o problema do escoamento no meio poroso com precipitação/dissolução de minerais. O segmento \overline{AB} indica a linha central utilizada para a representação dos resultados numéricos.	65
Figura 5.12	Linhas de corrente e amplificação do campo de velocidade para o fluxo no equilíbrio.	67
Figura 5.13	Comparação de pCO_2 , pH e temperatura para os dados apresentados por Genthon et al. [2] para $Re = 50$, $Pr = 8$, $Sc = 10$, $Da = 1$, $Gr_C = 0,06$, $Gr_T = 0,02$, $\phi = 0,6$ e $He = 10$	68
Figura 5.14	Isolinhas de pCO_2 para $Re = 50$, $Pr = 8$, $Sc = 10$, $Da = 1$, $Gr_C = 0,06$, $Gr_T = 0,02$, $\phi = 0,6$ e $He = 10$	69
Figura 5.15	Isolinhas do pH para $Re = 50$, $Pr = 8$, $Sc = 10$, $Da = 1$, $Gr_C = 0,06$, $Gr_T = 0,02$, $\phi = 0,6$ e $He = 10$	69
Figura 5.16	Isolinhas da temperatura para $Re = 50$, $Pr = 8$, $Sc = 10$, $Da = 1$, $Gr_C = 0,06$, $Gr_T = 0,02$, $\phi = 0,6$ e $He = 10$	70
Figura 5.17	Concentração de $CaCO_3$ ao longo da linha central do domínio (\overline{AB}) para $Re = 50$, $Pr = 8$, $Sc = 10$, $Da = 1$, $Gr_C = 0,06$, $Gr_T = 0,02$, $\phi = 0,6$ e $He = 10$	71
Figura 5.18	Distribuição de pH ao longo da linha central do domínio (\overline{AB}) para $Re = 50$, $Pr = 8$, $Sc = 10$, $Da = 1$, $Gr_C = 0,06$, $Gr_T = 0,02$, $\phi = 0,6$ e $He = 10$	72
Figura 5.19	Solução obtida a partir da malha mais fina com o erro de discretização ao longo da linha central.	74
Figura 5.20	Gráfico do erro de discretização da malha mais fina.	74
Figura 5.21	À esquerda, a solução para a malha refinada para pCO_2 é apresentada para duas malhas: 25×25 e 51×51 . Do lado direito, solução para a malha refinada para pCO_2 para as malha de 51×51 e 75×75	75

Figura 5.22	Linhas de contorno para a temperatura (à esquerda) para três malhas: 25×25 , 51×51 , 75×75 ; e valor extrapolado. A solução da malha refinada com barras do erro de discretização é apresentada à direita	75
Figura 5.23	Representação da malha computacional bidimensional usada na solução do escoamento em meio poroso com combustão.	77
Figura 5.24	Representação das condições de contorno do problema de combustão no meio poroso. O segmento \overline{AB} indica a linha central utilizada na representação gráfica dos resultados.	79
Figura 5.25	Fração de massa do combustível (CH_4) e do dióxido de carbono no estado estacionário ao longo da linha central na direção x da cavidade. Gráfico superior utilizando a reação global da combustão do metano e gráfico inferior para o mecanismo de 2 etapas.	81
Figura 5.26	Fração de massa do vapor d'água e do oxigênio no estado estacionário ao longo da linha central na direção x . Gráfico superior utilizando a reação global da combustão do metano e gráfico inferior para o mecanismo de 2 etapas.	82
Figura 5.27	Fração de massa do monóxido de carbono no estado estacionário ao longo da linha central na direção x utilizando o mecanismo de 2 etapas.	83
Figura 5.28	Temperatura do gás e do sólido no estado estacionário ao longo da linha central do domínio na direção x . Gráfico superior utilizando a reação global da combustão do metano e gráfico inferior para o mecanismo de 2 etapas.	84
Figura 5.29	Distribuição da temperatura do gás.	85
Figura 5.30	Campo de frações de massa do metano.	85
Figura 5.31	Campo de frações de massa do vapor d'água.	85
Figura 5.32	Geometria do queimador tridimensional para a combustão pré-misturada, onde \overline{AB} representa a linha central do domínio.	88
Figura 5.33	Fração de massa do combustível (CH_4) e do dióxido de carbono no estado estacionário ao longo da linha central na direção x	90
Figura 5.34	Fração de massa do vapor d'água e do oxigênio no estado estacionário ao longo da linha central na direção x	90
Figura 5.35	Fração de massa do monóxido de carbono no estado estacionário ao longo da linha central na direção x	91

Figura 5.36 <i>Exemplo de uma malha quadtree.</i>	92
Figura 5.37 Malha <i>quadtree</i> com refinamento na região de $x = 0,35$ a $0,45$. .	93
Figura 5.38 Fração de massa do combustível (CH_4) e do dióxido de carbono ao longo da linha central na direção x do queimador.	94
Figura 5.39 Fração de massa do vapor d'água e do oxigênio ao longo da linha central na direção x do queimador.	95
Figura 5.40 Temperatura do gás e do sólido ao longo da linha central do domínio na direção x do queimador.	96

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Regimes de combustão no estado estacionário para gás em meio poroso inerte. Dados extraídos de Dillon [3].	21
Tabela 3.1	Parâmetro A da Equação de Davies	33
Tabela 5.1	Resultados dos erros de discretização para pH , T e pCO_2	73
Tabela 5.2	Comparação do erro de discretização entre os métodos de Gauss-Seidel e Runge-Kutta para $r_{21} = 1,3093$, $r_{32} = 1,3228$ onde $x = 3,5097$ e $y = 0,5000$	87

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Atividade
A	Fator de frequência
C	Concentração
c_p	Calor específico à pressão constante ($J/(kgK)$)
D	Coefficiente de difusividade mássica (m^2/s)
Da	Número de Darcy
\overline{Da}	Número de Damköhler
E	Energia de ativação da reação química (cal/mol)
\vec{g}	Aceleração gravitacional (m/s^2)
Gr	Número de Grashof
h	Entalpia específica (J/kg)
h_v	Coefficiente de transferência de calor
He	Parâmetro de liberação de calor
I	Força iônica
K	Permeabilidade específica (m^2)
l, L	Comprimento (m)
m	Massa (kg)
M	Massa molar
N	Número de reações químicas
P	Pressão (Pa)
Pr	Número de Prandtl
R	Constante dos gases ideais ($cal/mol K$)
Re	Número de Reynolds
s	Número de estágios
Sc	Número de Schmidt
T	Temperatura (K)
t	Tempo (s)

s	Número de estágios para o método de Runge-Kutta
\vec{v}	Vetor velocidade (m/s)
V	Velocidade de corrente livre
y	Fração de massa
Ze	Número de Zel'dovich
z_i	Carga iônica

Letras Gregas

α	Difusividade térmica (W/mK)
$\bar{\alpha}$	Parâmetro de liberação de calor adimensional
β	Coefficiente volumétrico de expansão
γ	Coefficiente de atividade
Γ	Razão das condutividades térmicas
κ	Condutividade térmica ($J/(smK)$)
μ	Viscosidade dinâmica ($kg/(ms)$)
ν	Viscosidade cinemática (m^2/s)
ϕ	Porosidade
Φ	Limitador de fluxo
ρ	Densidade (kg/m^3)
τ	Tortuosidade
$\dot{\omega}$	Taxa de reação química
Ω	Índice de saturação

Subscritos

∞	Referente às condições no ar ambiente
C_i, C	Referente à concentração
eq	Referente à condição de equilíbrio
F	Referente ao combustível
g	Referente ao gás
i	Referente à espécie i
O	Referente ao oxidante
P	Referente aos produtos de combustão
s	Referente ao sólido
T	Referente à temperatura
u	Referente ao estado inicial não queimado

Sobrescrito

n	Referente ao tempo
-----	--------------------

SIGLAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
GCI	Índice de Convergência da Malha
IAP	Produto de Atividade dos Íons
LICC	Laboratório Integrado de Computação Científica
pH	Potencial Hidrogeniônico
PPGMAp	Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada
SOR	Método de Sobre Relaxação Sucessiva
SUR	Método de Sub-relaxação Sucessiva
TVD	Total Variation Diminishing
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

Neste trabalho desenvolveu-se um modelo matemático para o escoamento reativo em meios porosos. O modelo foi verificado em duas situações problemas: escoamento com precipitação e/ou dissolução de minerais, onde a calcita é o principal mineral; e combustão em meio poroso. O modelo baseia-se em um conjunto de equações diferenciais não lineares constituído da equação da quantidade de movimento, equação da temperatura, equações das concentrações das espécies (minerais) e equações de frações de massa das espécies (combustão). O conjunto foi discretizado pelo método de diferenças finitas centrais com TVD (*Total Variation Diminishing*) para o caso da combustão. O sistema foi resolvido através dos métodos de Gauss-Seidel e de Runge-Kutta simplificado. Os testes realizados em ambos os casos mostraram-se satisfatórios quando comparados com dados da literatura.

ABSTRACT

This work develops a mathematical model for reactive flow in porous media. The model is verified in two problem situations: flow with precipitation and/or dissolution of minerals, where calcite is the principal mineral, and combustion in porous media. The model is based on a set of nonlinear differential equations consisting of the quantity of momentum equation, temperature equation, equations of species concentrations (minerals) and equations of mass fractions of species (combustion) equation. The set is discretized by the central finite difference method with TVD (*Total Variation Diminishing*) in the event of combustion. The system is solved by the Gauss-Seidel and the simplified Runge-Kutta. The tests performed in both cases were satisfactory when compared to data found in the literature.

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, apresenta-se uma breve introdução do problema de fluxo reativo em meios porosos, bem como os objetivos específicos e gerais da tese desenvolvida.

A migração de fluidos em bacias sedimentares (depressões na superfície que com o tempo foram sendo preenchidas com sedimentos de matéria orgânica, substâncias químicas e rochas [4]), está muitas vezes relacionada com recursos econômicos, como por exemplo: exploração do petróleo, reservas de gases e minérios metálicos. Existe uma forte necessidade na geologia do petróleo em prever os efeitos da migração de hidrocarbonetos. O problema físico de produção de óleo e gás em fontes subterrâneas é um problema de fluxo de fluido em meios porosos, no qual os poros contêm hidrocarbonetos [5]. Reservas de óleo, às vezes, são encontradas a mais de 150 quilômetros da rocha originária, outras são separadas verticalmente de suas fontes por quilômetros de xisto (nome genérico de vários tipos de rochas metamórficas facilmente identificáveis por serem fortemente laminadas) pressurizados. A exploração mineral eficiente necessita do conhecimento das condições hidrológicas do presente e do passado, bem como o entendimento dos processos físicos que levam à formação do óleo [6, 7].

A formação de petróleo é um importante processo de mudança de fase, onde o principal efeito da geração de petróleo é a transformação de sólidos (betume) para um estado líquido, o que altera a porosidade do meio. O excesso de porosidade na rocha fonte causado pela transformação de fase do petróleo gera altas pressões. Minerais de carbonato constituem aproximadamente 20% da rocha sedimentar Fanerozóica (Éon geológico que abrange os últimos 543 milhões de anos, que é o período no qual a abundância de vida é maior), e pelo menos 60% das reservas mundiais de petróleo conhecidas ocorrem em reservas de carbonatos [8]. Sendo assim, a exploração de reservas geotérmicas necessita de modelos de transporte reativos eficientes e poderosos [9].

O estudo de fluxos em meios porosos ganhou atenção especial nas últimas décadas. Uma das razões deste grande interesse é a sua aplicação em muitas áreas, como: reatores químicos, problemas geofísicos, migração de mistura, transporte de contaminantes através do solo, qualidade de águas subterrâneas, eliminação de resíduos, depósitos de minerais, diagênese sedimentar, interação fluido/rocha em sistemas hidrotérmicos, convecção natural, separação de processos em indústrias químicas, produção de óleo, dentre outros. Destacam-se, ainda, as aplicações em engenharia civil, engenharia agrícola, e em muitas indústrias, como a difusão e fluxo de fluidos através de materiais cerâmicos como tijolos, além de extração de energia geotérmica, trocadores de calor, contaminantes químicos através do solo, entre outros [10, 11, 6, 12, 13, 14, 15].

O conjunto de transformações físico-químicas das rochas onde os sedimentos são transformados em rochas sedimentares através do soterramento dos materiais, fazendo com que a temperatura e pressão aumentem, é chamado de *diagênese* [16, 17, 18]. Este é o maior processo de mudança de porosidade em bacias sedimentares e é conduzido principalmente pela temperatura e pressão durante o depósito de sedimentos, o que leva à estratificação vertical da bacia, fazendo com que a porosidade e a permeabilidade decresçam do topo para o fundo da bacia [2, 7]. Experimentos mostraram que a porosidade é uma função da distância da parede da estrutura ao meio poroso.

O fluxo de fluidos em camadas sedimentares induz a reações de precipitação e/ou dissolução dos carbonatos, pois existem grandes variações nas suas propriedades termodinâmicas e os efeitos de salinidade ou de umidade são responsáveis por alterações na densidade dos geo-fluidos. Além disso, o fluxo de água em bacias sedimentares e o transporte de sólidos em solução também podem gerar dissolução e/ou precipitação, o que influencia as características das rochas do reservatório, que muitas vezes altera a porosidade e a permeabilidade da reserva [19, 12, 20, 2, 21].

O transporte reativo em Ciências da Terra tornou-se uma área de pesquisa altamente multidisciplinar, englobando áreas como geoquímica, geologia, física, matemática, química, hidrologia e engenharia. As circulações de fluidos são responsáveis por muitas transformações minerais, como mencionado anteriormente. Estes fenômenos são analisados via modelos sofisticados de transporte que incluem fluxo, difusão, dispersão e reações químicas. Tais modelos consideram as mudanças na temperatura, pressão e composição mineral e do fluido e são baseadas em um conjunto de equações diferenciais não-lineares [22, 9, 23].

O problema de fluxo reativo é complexo, começando pelas dificuldades numéricas para resolver o conjunto de equações diferenciais parciais não-lineares que descrevem o problema [24]. Além disso, o fenômeno de transferência de calor e massa em meios porosos é mais complicado do que uma convecção térmica [25], devido, por exemplo, às interações que podem ocorrer entre o sólido e o fluido.

Muitos trabalhos são desenvolvidos a partir de softwares comerciais como o FLUENT [26, 27] para a parte do escoamento e o GIMRT para o transporte reativo [28], o TOUGHREACT [29, 15], o MINTEQ/A2 para a especiação geoquímica [30, 31], WATEQ4F para especiação química de águas naturais [32] o VODE, o GRI 1.2 e o CHEMKIN para os mecanismos cinéticos químicos [33, 34], o PREMIX [33, 35, 36] para a combustão pré-misturada. Diante da complexidade e importância, tanto científica quanto econômica dos problemas que envolvem fluxos reativos em meios porosos, visa-se a simulação de forma eficiente destes problemas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um modelo matemático para o escoamento reativo em meios porosos. O modelo foi verificado em duas situações:

- primeiro para o escoamento com precipitação e/ou dissolução de minerais, tendo como mineral principal a calcita;
- o segundo caso é a combustão pré-misturada em meios porosos.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos principais deste trabalho, tendo em vista a modelagem de fluxos reativos em meios porosos foram:

1. desenvolver um modelo para migração de fluidos reativos em meio poroso;
2. estender o modelo para combustão em meio poroso;
3. validar os modelos através de suas aplicações em problemas encontrados na literatura;
4. utilizar os mecanismos reduzidos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa GMS/RFD Grupo de Modelagem e Simulação em Dinâmica de Fluidos Reativos na modelagem da combustão em meio poroso;
5. utilizar a técnica *quadtree* no problema da combustão;
6. divulgar o trabalho em periódicos da área.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, apresenta-se uma breve introdução sobre meios porosos com os principais conceitos a serem entendidos. Em seguida, uma breve revisão bibliográfica sobre fluxos reativos, cinética química e combustão é apresentada.

2.1 Meios Porosos

Um meio poroso é um material que consiste de uma matriz sólida com espaços vazios, denominados de poros e através dos quais um fluido pode escoar. A fração do volume total do meio que é ocupado pelo espaço vazio é chamada de *porosidade*, ϕ . Portanto $(1 - \phi)$ corresponde à fração ocupada pelo sólido. Supõe-se que a matriz sólida é rígida, que sofre pequenas deformações. A interconectividade do espaço vazio permite o fluxo de um ou mais fluidos através do material. A situação mais simples, denominada de *fluxo unifásico*, é aquela em que o vazio é saturado por um único fluido. Já em *fluxos bifásicos*, o espaço vazio é preenchido por um gás e um líquido, por exemplo. Nesta definição de porosidade, assume-se que todo o espaço vazio está interligado, mas se alguns poros forem separados, então é importante definir a *porosidade efetiva*, que é a razão entre o espaço vazio conectado e o volume total [1, 2, 37].

Na Figura 2.1 apresenta-se alguns exemplos de meios porosos naturais, como areia da praia, arenito, calcário, pão de centeio, madeira, pulmão humano. Em meios porosos naturais a distribuição dos poros é irregular quando se trata da forma e do tamanho; e tem porosidades menores que 0,6; e no caso de sistemas geotérmicos, mais de 90% da energia interna está contida na matriz rochosa [37, 38].

Outra propriedade de um meio poroso é a chamada *tortuosidade* que não tem uma definição simples e geral, mas é um termo usado para descrever a inter-

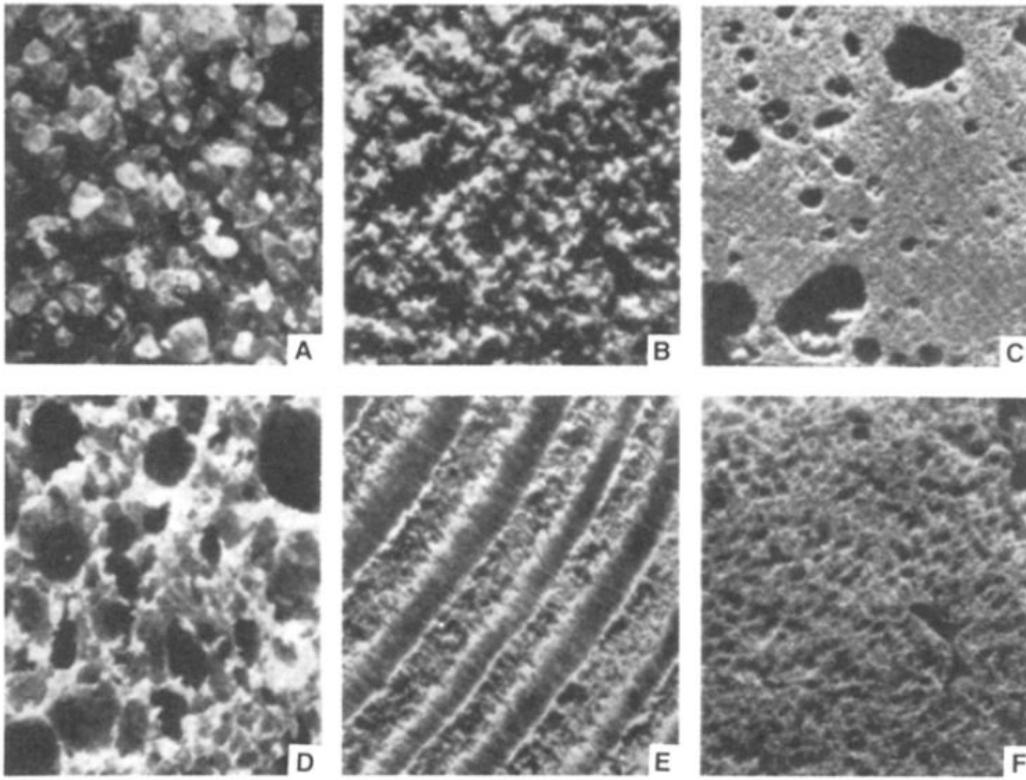


Figura 2.1: Exemplos de materiais porosos naturais: A) areia da praia, B) arenito, C) calcário, D) pão de centeio, E) madeira, F) pulmão humano [1].

ligação do espaço poroso e a sinuosidade, visto que estes são processos de transporte que ocorrem através do meio poroso [39, 40, 41].

As leis governantes em variáveis macroscópicas, normalmente, começam a ser derivadas com as equações padrão médias para regiões contendo muitos poros. As médias podem ser tomadas espacialmente ou estatisticamente. No primeiro caso (espacial), a variável macroscópica é definida como uma média apropriada dentro de um volume elementar representativo suficientemente grande, onde o valor da variável é assumido no centro do volume. O volume elementar representativo é muito maior que a escala do poro, mas muito menor que a escala do domínio do fluxo macroscópico. Na abordagem estatística a média é um conjunto de possíveis estruturas dos poros que são macroscopicamente equivalentes.

Segundo Bejan [1], um modelo contínuo para meios porosos foi construído baseado no conceito de volume elementar representativo, onde as médias não são sensíveis à escolha do volume elementar. Desta forma, é feita uma distinção entre a média tomada em relação ao elemento de volume V_m do meio e aquela que é tomada em relação ao elemento de volume, V_f , do fluido. Assim, por exemplo, a média da velocidade do fluido sobre V_m é denotada por $\mathbf{v} = (u, v, w)$. Esta velocidade tem recebido vários nomes, mas aqui a chamaremos de *velocidade de Darcy*. Tomando uma média da velocidade do fluido ao longo do volume V_f , obtém-se a velocidade média intrínseca \mathbf{V} , que se relaciona com \mathbf{v} por

$$\mathbf{v} = \phi \mathbf{V}, \quad (2.1)$$

conhecida como relação de *Dupuit-Forchheimer*.

Meios porosos são normalmente *heterogêneos*, ou seja, as propriedades variam muito de um ponto para outro na estrutura. No caso de campos de óleos, eles são chamados de *campos de óleos fraturados*, que consistem de um conjunto de blocos de meio poroso separados por uma rede de fraturas. Embora tais reservatórios sejam governados pelas mesmas equações com propriedades variando lentamente, eles apresentam algumas propriedades específicas adicionais, que podem ser estudadas pela técnica chamada de *homogeneização*. Esta técnica é uma ferramenta para estudar as propriedades médias de soluções de equações diferenciais parciais com coeficientes periódicos.

2.2 Escoamentos Reativos

O escoamento de fluxos reativos envolve muitos fenômenos físicos, que interagem entre si ao longo do tempo em diferentes escalas espaciais. Entre eles, pode-se citar:

- a) o fluxo em chamas e detonações: há um acoplamento muito importante entre as reações químicas e o calor liberado durante estas reações. Estes

processos devem ser considerados simultaneamente com o escoamento do fluido;

- b) o fluxo na atmosfera solar: as reações entre fótons, elétrons, e espécies atômicas neutras e ionizadas ocorrem na presença de fortes campos eletromagnéticos.

Os fluxos em lasers químicos, oceanos terrestres, e estrelas também são exemplos de fluxo reativos. Há diferenças físicas nestes exemplos de fluxos citados, mas a forma de suas equações governantes é muito semelhante. Conseqüentemente, os procedimentos numéricos adotados nas suas resoluções tornam-se semelhantes. O grau e o tipo de acoplamento dos processos físicos envolvidos varia muito. A radiação, muitas vezes, é um efeito de transporte de calor muito importante, e não pode ser desconsiderada. Em outros casos, as reações podem ser dissociadas do fluxo de fluido [42, 43].

O objetivo da modelagem dos fluxos reativos não é obrigatoriamente produzir uma cópia exata de um sistema, mas de tentar reproduzir características importantes do mesmo. Assim, os modelos podem ser classificados em três níveis:

Modelos Fundamentais: descrevem as propriedades do comportamento de um sistema através de hipóteses físicas básicas.

Modelos Empíricos: são ajustes de dados para uma determinada fórmula matemática ou dados usados diretamente de uma tabela.

Modelos Fenomenológicos: são baseados em uma fórmula ou algoritmo que represente a compreensão de forma intuitiva e qualitativa de uma situação física. Desta forma, ele deve ser calibrado com uma teoria mais básica ou através de experimentos. A fórmula de Arrhenius para as reações químicas é um bom exemplo destes modelos.

Entre as dificuldades encontradas na modelagem do transporte reativo pode-se destacar as incertezas dos parâmetros físicos e químicos, dados de campo

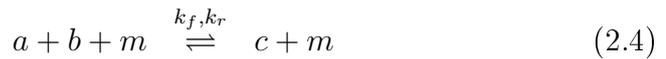
esparços, incertezas na composição do fluido, transição de fases, entre outras, o que acaba gerando limitações nos modelos [19, 44].

As equações reativas de Navier-Stokes para descrever uma chama, por exemplo, não são resolvidas para o comportamento individual das partículas, mas assume-se que o meio é um contínuo e o fluido num meio macroscópico [43].

O estudo dos vários termos das equações que modelam os fluxos reativos mostram que há basicamente cinco tipos de processos físicos que podem alterar a densidade das espécies e o transporte de energia, onde três deles se referem às reações das espécies, transporte difusivo e transporte reativo e dois deles referem-se à convecção e propriedades de comportamento oscilatório [43]:

A convecção descreve o movimento da quantidade de fluido no espaço. Os efeitos convectivos são representados matematicamente por fluxos de quantidades conservadas através dos volumes; como por exemplo, $\nabla \cdot (v\rho)$, $\nabla \cdot (vP)$, $\nabla \cdot (v\rho v)$. Na convecção assume-se que quantidades como densidade, velocidade e energia são funções da posição.

As reações entre as espécies são chamadas de fenômenos locais pois não dependem dos gradientes espaciais. Há três tipos de reações a serem consideradas: reações unimoleculares, bimoleculares e moleculares [43], que geralmente, são escritas como



onde a , b , c , d e m são as diferentes espécies químicas, e k_f e k_r representam as taxas de reação direta e reversa, respectivamente.

As expressões para as taxas de reação de combustão são escritas normalmente em função da temperatura expressa na *forma de Arrhenius* ou

forma de Arrhenius modificada [45], que são respectivamente,

$$Ae^{-E/RT} \quad (2.5)$$

ou

$$AT^\beta e^{-E/RT}, \quad (2.6)$$

onde A é o fator de frequência, β é uma constante empírica, T é a temperatura absoluta, E é a energia de ativação, R é a constante universal do gases [36].

Os efeitos de difusão são, geralmente, representados como um divergente do fluxo, como por exemplo $\nabla \cdot (\mu \Delta v)$, onde μ é a viscosidade dinâmica do fluido e v a sua velocidade. O transporte difusivo expressa a transferência de massa, movimento ou energia devido à presença de gradientes de concentração, velocidade ou temperatura.

O transporte de radiação é representado pelo termo $\nabla \cdot q$ na equação da energia, onde q é o fluxo de calor. O fenômeno de transporte de radiação descreve a troca de energia e propriedades do material de um sistema como fótons, que são emitidos e absorvidos.

O comportamento oscilatório é descrito indiretamente nas equações do fluxo reativo. Uma onda é um termo aplicado para qualquer frente ou descontinuidade que se move através do sistema. Os principais tipos de onda são as ondas de choque, mas ondas gravitacionais também podem ocorrer na modelagem de fluxos reativos.

Uma solução específica das equações de um fluxo reativo requer condições iniciais para o conjunto de variáveis, bem como condições de contorno que descrevam a geometria do sistema, trocas de massa, movimento e energia que ocorrem no sistema. As implicações destas condições influenciam na técnica de solução a ser utilizada. Especificar condições de contorno que sejam simples, matematicamente tratáveis e fisicamente precisas e estáveis, muitas vezes, torna-se uma tarefa difícil.

Também, é uma tarefa muito difícil obter soluções analíticas para o conjunto de equações governantes da maioria dos fluxos reativos. Quando a teoria não fornece uma solução, e há o desejo de se estudar as propriedades gerais do sistema, comparações entre os sistemas tornam-se muito úteis. Como exemplo, considere dois sistemas com o mesmo tamanho, as mesmas condições de fluido ou até mesmo fluidos diferentes. Em muitos casos, os comportamentos dos sistemas são semelhantes. Assim, métodos de *análise dimensional* são extremamente importantes. Eles produzem taxas de quantidades físicas que descrevem o sistema e são chamados de *números adimensionais*. A taxa adimensional que relaciona as forças viscosas e inerciais é o chamado *número de Reynolds*, por exemplo.

O modelo de simulação numérica envolve, basicamente três etapas:

- determinar o modelo computacional e numérico;
- construção do modelo de simulação numérica;
- utilização do modelo de simulação numérica.

Um modelo numérico ideal é computacionalmente rápido e eficiente, necessita de pouca memória computacional, apresenta boa precisão numérica e física, é robusto, flexível e de fácil alteração, rápido para produzir resultados úteis e bem documentado.

Neste trabalho, o escoamento reativo em meio poroso com precipitação/dissolução de minerais e combustão são os fluxos reativos de interesse. Assim, as duas próximas seções apresentam uma breve revisão bibliográfica com alguns conceitos ou dados relevantes. Os dois problemas serão tratados devido à semelhança física e dos sistemas de equações resultantes.

2.2.1 Escoamento Reativo em Meio Poroso sem Combustão

Nesta seção, trata-se de aspectos importantes sobre o escoamento reativo, principalmente sobre a convecção natural em meio poroso. Resultados encontrados na literatura para este tipo de escoamento são apresentados.

O gradiente de temperatura é frequentemente a principal causa de convecção natural de fluidos na atmosfera, mas sabe-se que esta também pode ser causada pelas alterações nas concentrações das espécies químicas envolvidas. A circulação de fluidos em camadas sedimentares normalmente leva à precipitação ou dissolução de minerais devido às grandes variações de suas propriedades termodinâmicas. O fluxo é dirigido, simultaneamente, pelos gradientes de temperatura e concentração de componentes químicos. A convecção térmica é um mecanismo para o transporte de massa de materiais dissolvidos. A quantificação de fenômenos baseia-se no desenvolvimento de modelos de transporte sofisticados que acoplam o fluxo, difusão, dispersão e reações químicas. Estes modelos consideram as mudanças de temperatura, pressão e composição dos minerais, e são baseados em conjuntos de equações diferenciais não-lineares acoplados [46, 19, 2, 23].

A convecção de fluido em meios porosos foi investigada por muitos pesquisadores. Entre eles menciona-se Wood e Hewett [47], que apresentaram um modelo teórico para a convecção de fluido e transferência de massa em arenito. Eles apresentaram o argumento que a cimentação e dissolução em reservas de arenito estão rigorosamente associados com o movimento de fluidos, que surgem normalmente em meios porosos da escala geológica. A partir disto, o mecanismo proposto por eles é a transferência de massa pelo movimento de convecção livre do fluido induzido por gradientes geotérmicos. Rabinowicz et al. [7] apresentaram um modelo para convecção e o relacionaram com a diagênese e migração de hidrocarbonetos usando dados da reserva de óleo do Mar do Norte. Wood e Hewett [48] examinaram os efeitos de uma convecção fraca em uma reserva de rocha porosa com relação à transferência de massa.

A convecção livre de um fluido Newtoniano ao longo de uma placa vertical incorporada em uma camada dupla de meio poroso foi investigada por Beithou et al. [11], para o caso da temperatura da parede e fluxo de calor constantes. Neste estudo, o meio poroso foi considerado com duas camadas porosas com permeabilidades diferentes. Os resultados mostraram que o uso da variável permeabilidade

é vantajosa para obter maior taxa de transferência de calor ao invés de usar uma camada porosa simples. Os efeitos de uma reação química de primeira ordem na estabilidade da flutuação da camada limite difusiva em um meio poroso foram examinados por Andres e Cardoso [49]. Eles mostraram que a relação \overline{Da}/Ra^2 , onde \overline{Da} é o número de Damköhler e Ra o número de Rayleigh, governa a interação entre o fluxo do fluido e a cinética química. Este parâmetro é uma medida da taxa de difusão e reação comparada com a convecção.

Entre os trabalhos com convecção natural que não seguem a lei de Darcy, El-Amin et al. [14] investigaram a convecção natural ao longo de uma placa vertical em um meio poroso saturado com fluido, considerando os efeitos de geração de calor por dissipação viscosa, utilizando o método de elementos finitos. Eles concluíram que os efeitos da dissipação viscosa não parecem ter influência significativa nas características do sistema de transferência de calor. Chamkha et al. [12] apresentam uma solução numérica para a transferência de massa e calor acoplado por convecção natural para um fluxo de fluido não Newtoniano passando por uma placa vertical incorporada em um meio poroso, na presença dos efeitos das reações químicas e dissipação viscosa. Mansour e Gorla [50] também trabalharam com convecção natural, mas consideraram, além dos efeitos da dissipação viscosa, o efeito da radiação ao longo de uma parede vertical permeável e concluíram que a dispersão térmica e a radiação aumentaram as taxas de transferência de calor.

Além do fenômeno da convecção natural, as reações de precipitação e/ou dissolução mineral ocorrem no escoamento em meio poroso, principalmente quando se trata de processos geotérmicos. Por outro lado, difusão, e migração devido às forças advectivas que levam à dispersão das espécies químicas no espaço e no tempo são exemplos de processos de transporte hidrodinâmico. Desenvolvimentos modernos consideram os processos de transporte geoquímico e hidrodinâmicos interdependentemente, devido à relação entre a geoquímica e a hidrologia [9].

No estudo de fluxos em fraturas rochosas, sabe-se que o mecanismo que forma as zonas de alterações hidrotérmicas ao longo da fratura é uma combinação

de alguns fatores, como transporte de fluido, soluto e calor na fratura com o meio geológico, as trocas de calor e solutos entre a fratura e a matriz rochosa, e ainda as interações químicas dos componentes do fluido com a fase sólida. Neste processo, encontra-se o chamado transporte reativo, que é a difusão, advecção e dispersão de calor e soluto, e precipitação e dissolução de minerais que estão presentes nas interações citadas, o que influencia diretamente a qualidade das reservas [19, 44].

As fraturas irão sedimentar-se por dois mecanismos [19]:

- transporte por difusão de sólidos a partir de rochas adjacentes e precipitação de minerais na fratura;
- precipitação de minerais por fluxo de fluidos através da fratura.

O processo de transferência de massa da fase sólida em solução está envolvido na dissolução de um mineral. A taxa de dissolução é afetada por várias substâncias, incluindo matéria orgânica. Além disso, a taxa de dissolução de alguns minerais é dependente da taxa de transporte de reagente e produtos e envolve, obrigatoriamente, transferência de massa da fase sólida para a solução. Com base nos princípios gerais da teoria de transferência de massa, é possível obter as equações da camada limite para a difusão, que são análogas às equações de Prandtl da camada limite hidrodinâmica [46, 51, 52].

Em transferência de massa existem dois tipos de reações químicas [12]:

- homogênea é a que ocorre uniformemente ao longo de uma fase;
- heterogênea ocorre em uma região restrita ou dentro de uma fronteira de uma fase.

A dissolução, alteração completa ou parcial da composição de um mineral, pode ocorrer devido à lixiviação (processo de extração de uma substância presente em componentes sólidos através da sua dissolução num líquido). Este é um termo utilizado em vários campos da ciência, tal como a geologia, ciências do solo,

metalurgia e química. A dissolução simples de um mineral em seus íons componentes é chamada de *dissolução congruente*. Por outro lado, quando há formação de minerais secundários a dissolução é chamada de *incongruente* [53].

Alguns minerais primários como a calcita sofrem a dissolução congruente em água até que o equilíbrio é atingido. Assim que o equilíbrio é atingido, sua reação de dissolução torna-se irreversível [53]. Quando se trata da dissolução da calcita, sabe-se que a sua dissolução em sistemas naturais é afetada por vários parâmetros. Sjöberg e Rickard [54] apresentaram uma análise de resultados experimentais com atenção especial à dependência da temperatura da reação numa faixa de 1 a 62°C e concluíram que existem três regimes para a dissolução da calcita em termos do pH que são:

Dependência de H^+ : é controlado por processos de transferência de massa. Em temperaturas menores a absorção de H^+ na superfície da calcita torna-se mais importante.

Independência de H^+ (25°C): este regime é caracterizado por cinéticas mistas. Dois processos estão envolvidos: difusão de produto através da camada limite e uma reação química de primeira ordem, provavelmente envolvendo água. O controle do transporte aumenta com o aumento da temperatura.

Regime de transição: é caracterizado por uma cinética química mais complexa.

Qinjie et al. [8] investigaram a dissolução da calcita experimentalmente em água pura à 10 MPa usando o método da coluna de fluxo contínuo com a temperatura variando entre 50° e 250°. Os resultados indicaram que a dissolução da calcita não somente aumenta com a temperatura, mas tem um rápido aumento entre 150° e 200° com fluxo constante. Sabe-se, também, que a porosidade e a permeabilidade de um reservatório de arenito, por exemplo, diminuem geralmente com o aumento da profundidade [21].

Bethke [6] em seu trabalho apresentou um modelo para fluxos em bacias sedimentares onde a taxa de precipitação e dissolução do carbonato é descrita por

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{rxn} = k_{rxn}(C_{eq} - C) \quad (2.7)$$

onde k_{rxn} é a taxa para a reação química e C_{eq} é a concentração do soluto em equilíbrio.

Um sistema está em equilíbrio quando suas propriedades não sofrem alterações ao longo do tempo. A Figura 2.2 mostra um esquema em estado de equilíbrio para a concentração. Termodinamicamente, um sistema está em equilíbrio quando a energia de Gibbs $\Delta_r G$ para a reação é igual a zero [6, 55].

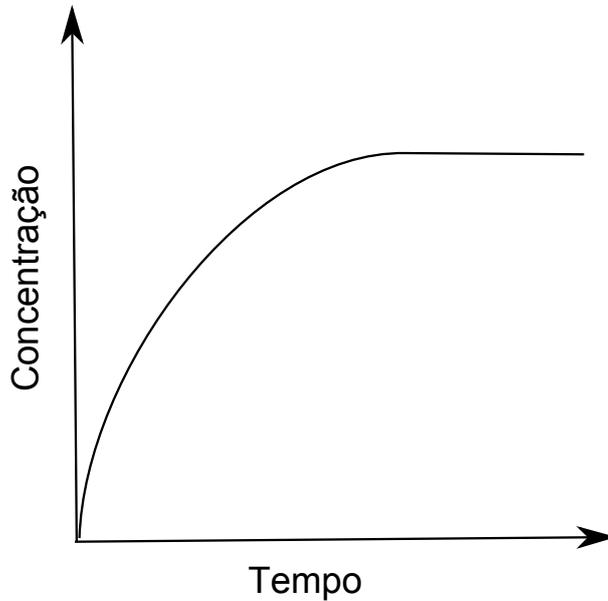


Figura 2.2: Representação do desenvolvimento da cinética de uma reação até atingir o equilíbrio.

Em 2001, Xu e Pruess [15] apresentaram uma modelagem muito abrangente com métodos numéricos para fluxos de fluido multifásico não-isotérmico e transporte geoquímico. Eles implementaram o simulador numérico TOUGHREACT com uma modelagem inovadora para sistemas geoquímicos complexos. Neste modelo, a fase gasosa é ativa durante o fluxo, transporte químico e reação. São apresentadas técnicas especiais para o fluxo reativo e transporte em fraturas rochosas.

As reações químicas são tratadas por uma aproximação da solução, que tanto pode ser tratado por um processo iterativo ou não. A precipitação ou dissolução mineral podem estar sujeitas às condições de equilíbrio local ou restrições cinéticas. Um dos pontos fortes do modelo apresentado é que ele pode ser aplicado em domínios geológicos de uma, duas ou três dimensões.

A maneira mais comum para quantificar a dissolução mineral é medir a taxa de aumento das concentrações dos solutos como função do tempo. Além disso, as taxas de dissolução de minerais altamente solúveis e insolúveis, tendem a ser rápidas e lentas, respectivamente [56, 16].

A forma geral da lei da taxa de reação para a dissolução e precipitação cineticamente controlada é dada por [15]

$$r_m = f(S_1) \operatorname{sgn} \left[\log \left(\frac{Q_m}{K_m} \right) \right] A_m k_f \sigma(a_i) \left| 1 - \left(\frac{Q_m}{K_m} \right)^{\mu|n} \right| \quad (2.8)$$

onde m é o índice mineral, $f(S_1)$ representa a área da superfície em diferentes saturações de água, $\operatorname{sgn}[\log(Q_m/K_m)]$ determina o sinal da expressão (quando r_m é negativo indica dissolução, e valores positivos indicam a precipitação), A_m é a área da superfície reativa, $\sigma(a_i)$ é função das atividades dos íons individuais em solução, k_f é uma taxa que depende da temperatura, K_m é a constante de equilíbrio para a reação mineral-água escrita para o mineral m , Q_m é o produto da atividade iônica. Os parâmetros μ e n são determinados experimentalmente.

A dependência da taxa de reação com a temperatura pode ser expressa pela equação de Arrhenius como [57, 15]:

$$k = k_j^0 \exp \left[-\frac{E_{a,j}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (2.9)$$

onde $E_{a,j}$ é a energia de ativação da reação, k_j^0 é o valor da taxa na temperatura de referência T_0 e R é a constante dos gases. A taxa de dissolução aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. Os efeitos de aquecimento fazem com que haja uma alteração na solubilidade dos carbonatos na água do mar, facilitando a formação de coberturas de carbonatos [58].

Em cinética química heterogênea, a reação pode ser entendida como vários processos físicos e químicos diferentes que podem ser descritos separadamente. Para a dissolução, estes processos podem ser resumidos nos seguintes passos [55]:

- difusão do reagente;
- absorção dos reagentes;
- migração de reagentes;
- reação química entre o sólido e o reagente absorvido;
- migração de produtos para fora do local da reação;
- dessorção dos produtos (é o processo inverso da sorção que é a ação da absorção e adsorção ocorrendo simultaneamente recebe o nome dessorção);
- difusão dos produtos para longe da superfície da solução.

Zhao et al. [59] apresentaram um modelo conceitual para investigar as interações entre advecção, difusão/dispersão e cinética química dos solutos e demonstraram que estes processos controlam o equilíbrio químico dentro da zona de fratura permeável e que existem três tipos de padrões de reações químicas em rochas permeáveis. Para espécies aquosas, a possibilidade de precipitação dos minerais é controlada pela condição de estar ou não em equilíbrio químico. A espécie aquosa está saturada no fluido, se esta é resultado de uma reação química e atinge o equilíbrio químico. Portanto, a sua concentração atinge o valor máximo no ambiente natural. Em muitos casos, a solubilidade de uma espécie aquosa é diretamente proporcional à temperatura do ambiente. Em um sistema hidrotérmico resfriado, a espécie aquosa saturada torna-se supersaturada, gerando, assim, um dos processos que causam precipitação mineral. O transporte de uma espécie aquosa saturada, dentro do poro, a partir de uma zona de alta para baixa temperatura, descreve outro processo de precipitação.

Em seguida, alguns aspectos importantes sobre a combustão no meio poroso são apresentadas.

2.2.2 Combustão em Meio Poroso

Combustão em meios porosos oferece muitas vantagens comparada à combustão de chama livre, principalmente pelas diferenças nos mecanismos de transferência de calor [60]. Para aplicações em combustão, o material poroso deve resistir a altas temperaturas e, por isso, alumina, cerâmica, carboneto de silício e zircônia são usadas nestas aplicações, conforme mostra a Figura 2.3. Um dos mecanismos essenciais da combustão é a formação de NO_x , que é geralmente térmico e depende principalmente da temperatura da chama e da disponibilidade de oxigênio. Além disso, o controle de processos físicos de combustão, evitando altas temperaturas, é essencial para a redução de formação de NO_x (poluente). Assim, a combustão em meios porosos é uma maneira de alterar os mecanismos físicos e químicos da combustão, já que a temperatura de chama, por exemplo, é menor.



Figura 2.3: Exemplos de materiais para utilização em queimadores porosos: zircônia (a), alumina (b) e carboneto de silício (c).

Aquecedores domésticos podem ser melhorados e reduzidos em tamanho utilizando o conceito de combustão em meios porosos. Além disso, queimadores porosos podem ser usados em aplicações domésticas e industriais. A combustão em queimadores porosos pode ser usada em turbinas a gás, por exemplo. Em processos de fabricação, tal como de vidro temperado, as perdas de calor para o ambiente podem ser reduzidas entre 20 e 30%. Queimadores porosos são usados em secagem

de papéis e pinturas, onde um fluxo de calor radiativo uniforme pode ser obtido usando materiais porosos inertes [37].

Experimentos confirmam que queimadores irradiantes porosos tem mais vantagens do que queimadores de chama livre convencionais. As principais vantagens de um queimador poroso são [61]:

- eliminação de posições quentes (*hot spots*) no dispositivo de transferência de calor como resultado da condução de calor e radiação;
- menor emissão de NO_x devido a menor temperatura da chama;
- aquecimento uniforme;
- projeto compacto;
- ampla taxa de potência;
- baixo ruído;
- maior eficiência que se deve ao pré-aquecimento da mistura de ar e gás.

Geralmente, existem dois tipos de combustão: o que gera chama a baixa velocidade ou deflagração, e a alta velocidade ou detonação. Para a combustão em meios porosos inerte, a diferença entre deflagração e detonação não é muito clara. Pesquisadores identificaram seis modelos de combustão baseado na velocidade da onda [62, 63]. Estes regimes são listados na tabela (2.1).

Quando as reações químicas liberam ou absorvem uma grande quantidade de energia, a cinética das reações é fortemente acoplada a convecção por meio da pressão e densidade. Isto acontece em simulação de chamas e detonações. Quando a energia liberada ou emitida pelas reações químicas é pequena ou quando os reagentes estão altamente diluídos, existe apenas um *feedback* (realimentação) entre a dinâmica de fluido e a química. Desta forma, o maior efeito da química nestes casos pode ser através de uma mudança da densidade, o que gera mudança na pressão [43].

A formação de produtos depende, principalmente, do tipo de combustível e dos mecanismos físicos e químicos da combustão. Diferentes estratégias foram

Tabela 2.1: Regimes de combustão no estado estacionário para gás em meio poroso inerte. Dados extraídos de Dillon [3].

Regime	Velocidade da Onda (m/s)	Mecanismos de Propagação da Chama
Baixa velocidade	0 - 10^{-4}	condutivo, interfase de troca de calor
Alta velocidade	0,1 - 10	alta convecção
Combustão rápida	10 - 100	convectivo, baixos gradientes de pressão
Velocidade do som	100 - 300	convectivo, com gradiente de pressão
Detonação a baixa velocidade	500 - 1000	auto-ignição sob interação de onda de choque
Detonação normal	1500 - 2000	detonação sob calor e perdas de pulso

desenvolvidas para controlar a poluição, as quais podem ser classificadas em três categorias chamadas de processos de pré-, in- e pós-combustão [61].

O fluxo é turbulento devido a pequenos vórtices que são gerados pela matriz porosa sólida, como apresentado na Figura 2.4. A área de superfície por unidade de volume da matriz porosa é muito grande, da ordem de $10^4 m^{-1}$. As propriedades termofísicas do meio poroso, tal como a condutividade térmica e capacidade calorífica, podem ser determinadas de acordo com a aplicação.

Como a transferência de calor aumenta dentro do meio poroso há a redução da temperatura, e assim a formação de NO_x diminui. A pressão através do meio poroso pode ser controlada pela permeabilidade do material poroso. A Figura 2.5 ilustra os mecanismos de transferência de calor no meio poroso. A transferência de calor por radiação para dentro do meio poroso é maior do que em chamas gasosas; por isso a transferência de calor aumenta dentro do meio, reduzindo a temperatura da chama. Na Figura 2.5 está representado o espalhamento, que é uma

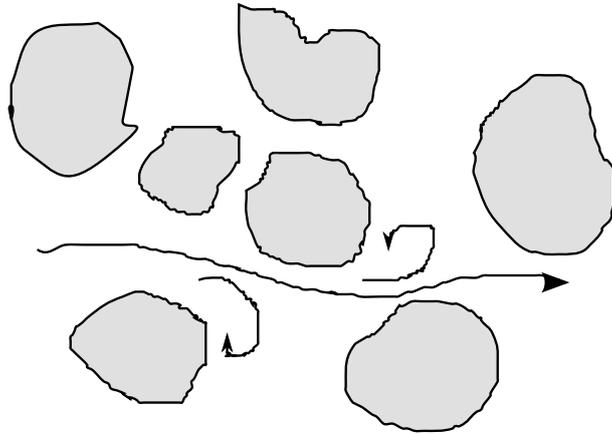


Figura 2.4: Esquema do fluxo através de um meio poroso.

das propriedades radiativas do material. O aumento da condutividade térmica do meio poroso, por exemplo, faz com que a condução de calor da zona de pré e pós chama aumente. Veja a Figura 2.5 onde a condução ocorre em duas direções. Já a propriedade de advecção indica o movimento do campo de fluxo. Estes mecanismos podem ser controlados usando diferentes materiais porosos, ou trocando a topologia do material [61].

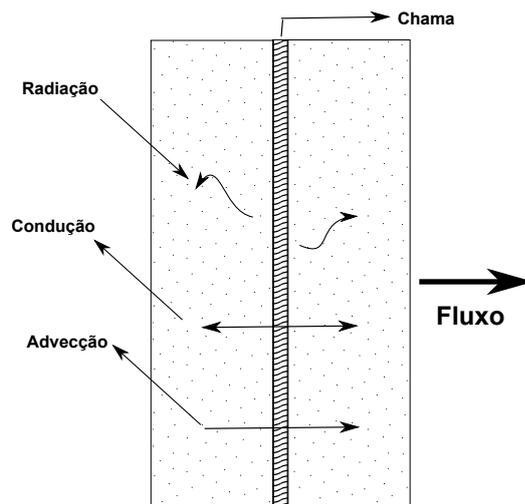


Figura 2.5: Mecanismos de transferência de calor em um queimador poroso.

A propagação da chama em meios porosos tem sido estudada por muitos autores como Korzhavin [64], Lyamin [65] e Badkin et al. [62]. Os experimentos

realizados por esses pesquisadores consistem de tubos cheios de material poroso e uma mistura homogênea com combustível e oxidante. As misturas que vem sendo estudadas são misturas de hidrocarbonetos e ar, como metano-ar e propano-ar. A motivação para a maioria destas pesquisas é melhorar a tecnologia do queimador.

Os queimadores porosos são ideais para tais aplicações. Obtém-se combustão super-adiabática em meio poroso sempre que o calor é recirculado a partir dos produtos quentes para os reagentes não queimados. Temperaturas adiabáticas elevadas ocorrem em aplicações metalúrgicas, incluindo o processo de síntese de auto-propagação em alta temperatura [61].

Muitos trabalhos foram realizados em queimadores de fluxo axial, onde a mistura combustível/ar na camada porosa e a chama, normalmente, estabilizam na saída. Assim, a radiação na saída do queimador é maximizada. Materiais porosos metálicos e cerâmicos são normalmente usados, onde a combustão acontece nos poros entre a matriz sólida. A temperatura da superfície do material é aproximadamente de 1100°C e não existe chama visível.

O esquema das configurações de três queimadores porosos é ilustrado na Figura 2.6. No queimador de placa plana, Figura 2.6 (a), o ar flui axialmente através de uma área constante preenchida com uma camada porosa de espessura L . Nos queimadores cilíndricos e esféricos, Figura 2.6 (c), o ar flui radialmente através de uma matriz anular porosa. As propriedades termofísicas do ar (densidade, condutividade térmica e calor específico) são assumidas como sendo funções da temperatura e da concentração das espécies. Geralmente, a queda de pressão através do queimador poroso não é alta e seu efeito sobre as propriedades termofísicas pode ser negligenciado. O desenvolvimento de queimadores porosos, bem como o estudo da combustão pré-misturada em meios porosos inertes, vem aumentando devido a seus baixos índices de emissão, além de oferecerem flexibilidade e capacidade para operar à baixas taxas de equivalências, e por terem velocidade de chama efetiva maior do que em chamas laminares [33, 66, 34, 67, 68].

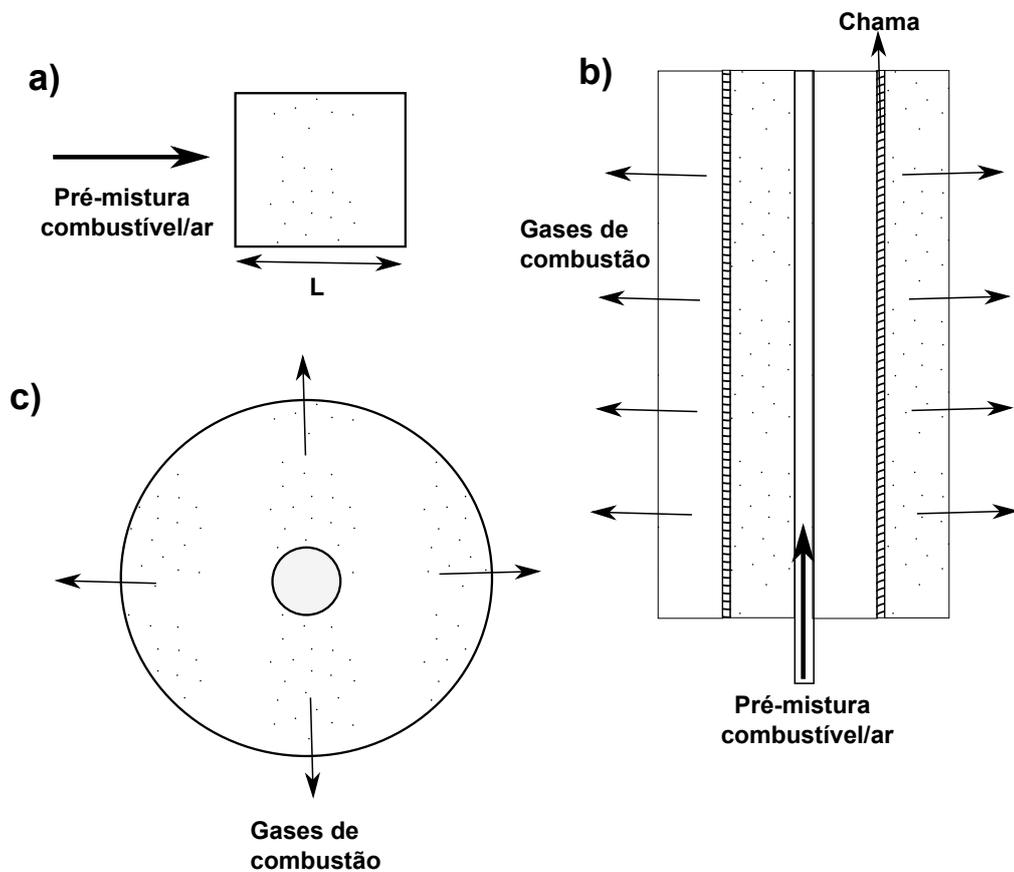


Figura 2.6: Esquemas de queimadores de (a) fluxo axial, (b) fluxo radial, (c) fluxo esférico.

Os queimadores porosos recirculam calor da zona de pós-chama para a de pré-chama através da radiação sólido-sólido e condução, o que leva a chamas com excesso de entalpia. O mecanismo de estabilização de chamas pré-misturadas dentro de meios porosos é complexo e um fenômeno muito importante do ponto de vista de segurança dos queimadores [33, 67, 68]. Takeno et al. [69] introduziram o conceito do uso de meio poroso em zona de radiação em uma chama pré-misturada para obter a recirculação interna de calor.

Uma das dificuldades encontradas na combustão em meios porosos é a estabilização da chama dentro do meio, além da durabilidade dos materiais que tendem a rachar. Como exemplo destes materiais tem-se espumas cerâmicas porosas,

que apesar de terem boa resistência à temperatura, tendem a rachar devido às forças de expansão [34].

De maneira geral, queimadores porosos podem ser classificados em dois grupos [70]:

- queimadores com chamas estáveis e queima dentro da matriz porosa;
- queimadores com estabilização da chama próxima ou na superfície do material poroso, com parte da combustão fora da matriz porosa.

Existem diferentes configurações para os queimadores porosos, mas a que se revela promissora consiste em duas seções com diferentes propriedades. Isto se deve ao fato da velocidade de chama da matriz porosa ser determinada por várias propriedades do meio poroso como diâmetro do poro, porosidade, condutividade do sólido entre outras [33].

O processo de combustão pré-misturada no meio poroso pode ser resumido da seguinte forma [34]:

- o combustível pré-misturado entra na matriz porosa;
- o combustível é aquecido na matriz devido à radiação e condução;
- o combustível pré-aquecido passa para a zona de reação;
- os produtos de reação por convecção são conduzidos à saída do meio poroso;
- os produtos de combustão aquecem as vizinhanças por convecção, condução e radiação;
- a condução e radiação tendem a pré-aquecer os gases não queimados, elevando a velocidade de queima;
- os limites de flamabilidade da mistura são ampliados.

O processo de combustão em meios porosos é bastante complexo, pois requer o acoplamento da transferência de energia e cinética química que ocorrem localmente no meio. As equações da energia para a fase sólida e gasosa, normalmente

são tratadas separadamente. Ainda deve-se considerar os efeitos de transferência de calor por radiação e condução, bem como as interações entre a fase gasosa, que são incluídas na equação da energia do sólido [34].

No próximo capítulo, o conjunto de equações governantes para fluxos reativos em meio poroso é apresentado, bem como o procedimento para a adimensionalização das mesmas.

3 EQUAÇÕES GOVERNANTES DO ESCOAMENTO REATIVO EM MEIO POROSO

Neste capítulo, apresentam-se as equações governantes para o fluxo de fluido em meio poroso com reações de precipitação e/ou dissolução e para a combustão laminar pré-misturada. O modelo é baseado nas equações de Navies-Stokes para ambos os casos. Para a modelagem do primeiro caso é usada a aproximação de Boussinesq e a Lei de Darcy, que não serão consideradas no caso da combustão. Outra diferença encontra-se nas equações de difusão, onde para o caso da combustão são utilizadas as equações na forma da fração de massa ao invés das equações de concentrações. A razão entre concentração e fração de massa é função da densidade.

3.1 Equações Governantes

A Lei de Darcy e a Lei de Archie são relações que descrevem o transporte de propriedades em rochas sedimentares porosas. A Lei de Archie define uma relação da lei da potência entre a porosidade e condutividade elétrica da água salgada que preenche as rochas, enquanto que a Lei de Darcy, de uma maneira geral, define a permeabilidade ou a capacidade de permitir o fluxo do fluido [71].

Nesta seção, breves considerações sobre a Lei de Darcy são apresentadas, juntamente com as principais equações e relações que podem ser consideradas em diversos exemplos de tratamento de fluxos em meios reativos, dependendo da situação-problema.

3.1.1 Lei de Darcy

Henry Darcy (1856) investigou o abastecimento de água de Dijon (cidade francesa na região administrativa de Borgonha) e seus experimentos com fluxos

unidirecionais em estado estacionário em um meio uniforme revelaram que existe uma proporção entre a taxa de fluxo e a diferença de pressão aplicada, que pode ser escrita como [1]

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

onde $\frac{\partial P}{\partial x}$ é o gradiente de pressão na direção do fluxo e μ é a viscosidade dinâmica do fluido, K é a permeabilidade específica, que não depende da natureza do fluido mas da geometria do meio [1, 5, 72].

Em três dimensões, a equação (3.1) é escrita de forma generalizada

$$u = \mu^{-1} \mathbf{K} \cdot \nabla P, \quad (3.2)$$

onde, agora, a permeabilidade \mathbf{K} é um tensor de segunda ordem. Para o caso de um meio isotrópico a permeabilidade é um escalar e a equação (3.2) é simplificada para

$$\nabla P = -\frac{\mu}{K} \mathbf{v}. \quad (3.3)$$

A Lei de Darcy é uma relação empírica baseada em observações experimentais em fluxo de água unidimensional a alta velocidade através de meio arenoso [73]. A equação de Darcy, equação (3.2), é linear em relação à velocidade de escoamento \mathbf{v} , e conserva-se quando \mathbf{v} é suficientemente pequeno. Na prática, suficientemente pequeno significa que o número de Reynolds Re_p do fluxo, baseado no diâmetro do poro característico ou da partícula, é da ordem da unidade ou menor. À medida que \mathbf{v} aumenta, a transição para o arraste não linear é suave; não existe transição brusca quando Re_p aumenta de 1 para 10. A quebra da linearidade deve-se ao fato da forma como ocorre o arraste devido aos obstáculos sólidos. Desta forma, é sugerida uma modificação na equação (3.3) que deve ser substituída por

$$\nabla P = -\frac{\mu}{K} \mathbf{v} - c_F K^{-1/2} \rho_f |\mathbf{v}| \mathbf{v}. \quad (3.4)$$

onde c_F é uma constante de arraste na forma adimensional, com valor que varia com a natureza do meio poroso e pode ser pequeno como 0, 1 no caso de fibra de metal. A equação (3.4) é conhecida como *equação de Forchheimer* [1].

Uma alternativa para a equação de Darcy é a *equação de Brinkman*. Omitindo os termos inerciais, ela assume a forma

$$\nabla P = -\frac{\mu}{K}\mathbf{v} + \tilde{\mu}\nabla^2\mathbf{v}. \quad (3.5)$$

Logo, existem dois termos viscosos: o primeiro é usualmente o termo de Darcy e o segundo é análogo ao termo Laplaciano que aparece na equação de Navier-Stokes. O coeficiente $\tilde{\mu}$ é a viscosidade efetiva. No processo mediado para um meio poroso isotrópico, $\tilde{\mu} = 1/\varphi\tau^*$, onde τ^* é a quantidade chamada de tortuosidade do meio (2,5 - 50), mas $\tilde{\mu}/\mu$ depende da geometria do meio.

Em materiais naturais a permeabilidade K varia muito; como por exemplo para o cascalho limpo, a permeabilidade varia entre 10^{-7} e 10^{-9} m². Trabalhos de interesse geofísico, normalmente, utilizam o número de *Darcy* como unidade para a permeabilidade, que é igual a $0,987 \times 10^{-12}$ m².

Se a permeabilidade K 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 raio hidráulico de Carman-Kozeny, tem-se

$$K = \frac{D_{p2}^2\phi^3}{180(1-\phi)}, \quad (3.6)$$

onde

$$D_{p2} = \frac{\int_0^\infty D_p^3 h(D_p) dD_p}{\int_0^\infty D_p^2 h(D_p) dD_p} \quad (3.7)$$

e $h(D_p)$ é a função da distribuição de diâmetros D_p . A constante 180 da equação (3.6) foi ajustada experimentalmente [1]. Geralmente, a migração de hidrocarbonetos em meios porosos é governada pela Lei de Darcy [74].

A seguir é apresentado o conjunto de equações para a modelagem do fluxo de fluido em um meio poroso, considerando que podem ocorrer reações de dissolução e/ou precipitação. Desta forma, este conjunto é composto pela equação

da continuidade, quantidade de movimento, energia e concentração. A hipótese de Boussinesq é empregada para considerar as mudanças de densidade do fluido devido às mudanças de temperatura e da concentração dos componentes do fluido.

Para a convecção em meios porosos, muitos autores usam uma extensão da equação (3.3) da seguinte maneira

$$\rho_f \left[\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} \right] = -\nabla P - \frac{\mu}{K} \mathbf{v}, \quad (3.8)$$

que, quando a relação de Dupuit-Forchheimer (2.1) é utilizada, torna-se

$$\rho_f \left[\phi^{-1} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \phi^{-2} (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla P - \frac{\mu}{K} \mathbf{v}. \quad (3.9)$$

Esta equação foi obtida via analogia com a Equação de Navier-Stokes.

3.1.2 Equações para Precipitação/Dissolução de Minerais

Considere que o meio poroso é homogêneo e termicamente isotrópico, e que o fluxo é laminar, instável e incompressível. O fluido saturado no meio está em equilíbrio termodinâmico local com a matriz sólida e a porosidade e permeabilidade do meio são uniformes em todo o domínio. As propriedades termofísicas do meio poroso são assumidas como sendo constantes; e a dissipação viscosa e pressão são consideradas desprezíveis.

Assim, as equações que descrevem o escoamento reativo com a aproximação de Boussinesq podem ser escritas como:

Continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (3.10)$$

Quantidade de movimento

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho \vec{v}) + \vec{\nabla} \cdot (\phi \rho \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\phi \vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot (\phi \mu \vec{\nabla} \vec{v}) - \phi \frac{\mu}{K} \vec{v} + \phi \rho \vec{g} [\beta_T \delta T + \beta_C \delta C] \quad (3.11)$$

onde o termo de resistência inercial, $I_R = C_2 \rho |\vec{v}| \vec{v} / 2$, é desprezado.

Energia

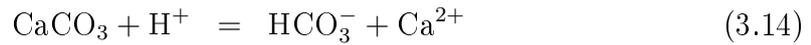
$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi\rho c_p T) + \vec{\nabla} \cdot (\phi\rho\vec{v}c_p T) = \vec{\nabla} \cdot (\phi\kappa\vec{\nabla}T) + h_v(T_s - T) - \phi \sum_{i=1}^N h_i\dot{\omega}_i W_i \quad (3.12)$$

Concentração das Espécies

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi C_i) + \vec{\nabla} \cdot (\phi\vec{v}C_i) = \vec{\nabla} \cdot (\phi D\vec{\nabla}C_i) + \phi\dot{\omega}_i W_i \quad (3.13)$$

onde t é o tempo, ϕ a porosidade do meio, \vec{v} o vetor velocidade, p a pressão do fluido, h_v o coeficiente de transferência de calor volumétrico, T temperatura do meio poroso, N é o número de reações químicas, T_s é a temperatura do sólido, c_p o calor específico, κ a condutividade térmica, W_i a massa molecular da espécie i , C_i a concentração da espécie i , ρ a densidade do fluido, K permeabilidade do meio, μ a viscosidade dinâmica, $\dot{\omega}_i$ taxa de reação química, \vec{g} a aceleração devido a gravidade, β_T o coeficiente volumétrico de expansão térmica, β_C o coeficiente de expansão volumétrica, D o coeficiente de difusividade mássica, $\delta_T = T - T_\infty$, $\delta_C = C - C_\infty$ e T_∞ e C_∞ a temperatura e concentração na corrente livre, respectivamente [12].

O conjunto de reações químicas considerado é o seguinte:



onde H_2CO_3^* representa por convenção $\text{H}_2\text{CO}_3^0 + \text{CO}_{2(g)}$ [2]. Genthon et. al [2] apresentam um sistema com oito reações, que aqui é reduzido para quatro reações sem perda significativa de precisão nos resultados.

Os minerais altamente solúveis têm taxas de dissolução relativamente rápida. Por outro lado, as velocidades de dissolução dos minerais insolúveis são lentas [56].

Para uma reação da forma $A + B \leftrightarrow C$, a taxa de dissolução é descrita como [75, 44, 76]:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A][B] \left(1 - \frac{[C]}{[A][B]K_{eq}}\right) = k_f[A][B] \left(1 - \frac{IAP}{K_{eq}}\right), \quad (3.18)$$

onde k_f é a taxa da reação direta, K_{eq} é a constante de equilíbrio, e IAP é o produto das atividades dos íons.

$\log\left(\frac{IAP}{K_{eq}}\right)$ é conhecido como índice de saturação (Ω) e indica o estado de saturação da solução com respeito à fase mineral; e existem três situações possíveis [77, 9, 55]:

- a) $IAP < K_{eq}$, $\Omega < 0$ - indica a tendência de dissolução [53];
- b) $IAP > K_{eq}$, $\Omega > 0$ - indica a tendência de precipitação;
- c) $\Omega = 0$, $IAP = K_{eq}$ - indica que a fase mineral está em equilíbrio termodinâmico com uma solução.

A principal tarefa para calcular os índices de saturação é determinar as atividades. Muitas vezes a concentração é usada para cálculos termodinâmicos mas, mais rigorosamente, esta não é a forma verdadeira, pois para soluções concentradas existe uma diferença entre a concentração (eficaz) real de componentes dissolvidos e sua concentração aparente, geralmente menor do que a concentração verdadeira. Isto acontece porque o eletrólito atua como se fosse parcialmente ionizado. Em outras palavras, os componentes dissolvidos tornaram-se menos eficazes do que o esperado, quando as concentrações são consideradas. Assim, a concentração aparente do soluto é chamada de *atividade*, a qual é diferente da concentração real devido as interações com o soluto iônico [77].

A relação entre a concentração e atividade é definida como:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{M_i} \quad (3.19)$$

Tabela 3.1: Parâmetro A da Equação de Davies

Temperatura °C	A
0	0,4913
25	0,5092
60	0,5450
100	0,5998

onde a_i é a atividade, \overline{M}_i a concentração molar e γ_i o coeficiente de atividade. Em soluções concentradas a atividade e a concentração podem ser muito diferentes, mas em soluções diluídas γ_i é aproximadamente igual a um e, portanto, $a_i \approx \overline{M}_i$.

É necessário calcular os efeitos de iterações iônicas que são determinados pela chamada *força iônica* (I) da solução, a qual é definida como segue [77]

$$I = \frac{1}{2} \sum \overline{M}_i z_i^2, \quad (3.20)$$

onde \overline{M}_i é a molaridade das espécies i e z_i a carga do íon.

Finalmente, a equação de Davies [77] é usada para calcular os coeficientes de atividade, e é dada por

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right), \quad (3.21)$$

onde o valor do parâmetro A é dependente da temperatura, como mostra a tabela 3.1. O método de Lagrange [78, 79] é usado para interpolar os valores do parâmetro A da tabela 3.1.

A equação (3.21) é usada para calcular os coeficientes de atividade para íons onde a força iônica é menor do que 0,5 mol/L. Para o cálculo dos coeficientes de atividade é utilizado um método iterativo.

As concentrações de H^+ e OH^- em soluções aquosas são geralmente números muito pequenos e, assim, são difíceis de serem avaliados. Em 1909 o dinamarquês Soren Sorensen propôs uma medida mais prática chamada de **pH**, que é o símbolo para a grandeza físico-química do potencial hidrogeniônico que indica

a acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma solução aquosa. Matematicamente, para íons H^+ ,

$$pH = -\log_{10}[a_{H^+}] \quad (3.22)$$

onde a_{H^+} é o valor da atividade. Assim, a relação (3.22) pode ser substituída por

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (3.23)$$

A mesma ideia pode ser usada para as concentrações de íons de OH^- que são representadas por **pOH**, embora este símbolo quase não seja utilizado. As soluções ácidas terão pH abaixo de 7, as alcalinas acima de 7 e as neutras iguais a 7.

Conforme a concentração do íon de H^+ decresce, o pH e a concentração do íon de OH^- crescem. Da mesma forma, à medida que decresce a concentração do íon de OH^- , cresce o pOH e a concentração do íon H^+ .

Note que as variações de pH, por menores que sejam, correspondem a variações importantes na concentração de H^+ . O aumento de uma unidade de pH, por exemplo, indica um decréscimo de 10 vezes na concentração de H^+ [80, 81, 82].

Gases atmosféricos são pouco solúveis em água, exceto o CO_2 . A Lei de Henry descreve a solubilidade dos gases, a qual estabelece uma proporcionalidade entre a pressão parcial P_i do gás i sobre a solução e sua concentração na solução. Sendo assim, se um gás simples é produzido, e a reação atinge o equilíbrio, a constante de equilíbrio pode ser formulada pela substituição da concentração do referido gás por sua pressão parcial. Como exemplo, considere o seguinte processo:



A constante de equilíbrio pode ser substituída, neste caso, pela pressão parcial do $CO_{2(g)}$, denominada de pCO_2 , ou seja,

$$K = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}. \quad (3.25)$$

Como as atividades de CaO e CaCO₃ são iguais a 1, pois são sólidos puros, a Equação (3.25) torna-se:

$$K = pCO_2. \quad (3.26)$$

Logo, a pressão parcial do gás CO₂ é igual a constante de equilíbrio [83, 84].

3.1.3 Equações para a Combustão em Meio Poroso

Para o modelo de combustão, considera-se a combustão laminar pré-misturada de uma mistura estequiométrica de metano e ar em um meio poroso de zircônia em uma geometria bidimensional. O material poroso é inerte, a radiação da fase gasosa é desprezada. O fluxo que interage com a matriz sólida através da transferência de calor é proporcional à diferença de temperatura entre o gás e o sólido. Com estas hipóteses, o conjunto de equações para a equação da quantidade de movimento, equação da energia para a fase gasosa e sólida, e difusão são [33, 66, 67]

Continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (3.27)$$

Quantidade de movimento

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi \rho_f \vec{v}) + \vec{\nabla} \cdot (\phi \rho_f \vec{v} \vec{v}) = -\phi \vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot (\phi \mu \nabla \vec{v}) + \phi \frac{\mu}{K} \vec{v} \quad (3.28)$$

Energia para a fase gasosa

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi \rho_f h) + \vec{\nabla} \cdot (\phi \rho_f \vec{v} h) = \vec{\nabla} \cdot (\phi \kappa_f \nabla T_g) - h_v(T_s - T_f) + \phi \sum_{i=1}^N \dot{\omega}_i M_i h_i \quad (3.29)$$

Energia para a fase sólida

$$\frac{\partial}{\partial t}[(1 - \phi) \rho_s c_s T_s] = \vec{\nabla} \cdot [(1 - \phi) \kappa_s \nabla T_s] + h_v(T_f - T_s) \quad (3.30)$$

Difusão das espécies

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi y_i) + \vec{\nabla} \cdot (\phi \vec{v} y_i) = \vec{\nabla} \cdot (\phi D \vec{\nabla} \rho y_i) + \phi \dot{\omega}_i M_i \quad (3.31)$$

onde \vec{v} é o vetor velocidade, ρ_f a densidade do fluido, ρ_s a densidade do sólido, ϕ a porosidade do meio poroso, p a pressão, K a permeabilidade, μ a viscosidade, h a entalpia do fluido, κ_s a condutividade térmica do sólido, κ_f a condutividade térmica do fluido, M_i a massa molar da espécie i , c_s calor específico do sólido, h_v coeficiente de transferência de calor volumétrico entre o sólido e o gás, T_f a temperatura do fluido, T_s a temperatura do sólido e N é o número de reações químicas. A variável $y_i = [y_F, y_O, y_P]^T$ representa as frações de massa do combustível, do oxidante e dos produtos, respectivamente; D é o coeficiente de difusão, e $\dot{\omega}_i$ a taxa de reação.

O mecanismo de um passo da reação global para a combustão completa do combustível é utilizado de acordo com Turns [85], no caso o metano:



onde a taxa de reação é dada por

$$\omega = -A y_F^m y_O^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.33)$$

com $A = 1,3 \times 10^8$, $E/\bar{R} = 24.358$ K, $m = -0,3$ e $n = 1,3$, onde E é a energia de ativação da reação química e R é a constante do gases ideais.

O mecanismo de duas etapas para a combustão completa do metano é representado pelas seguintes equações [85]:



As taxas destas reações são dadas, respectivamente por

$$\omega_1 = 5 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{47800}{RT}\right) \quad (3.36)$$

$$\omega_2 = 2,24 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{40700}{RT}\right). \quad (3.37)$$

Para determinar a equação da pressão, inicialmente, as equações (3.11) são derivadas em relação a x e y [86], respectivamente, e assim, obtém-se

$$\phi \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = -\frac{\partial^2}{\partial x \partial t}(\phi \rho u) - u \frac{\partial^2}{\partial x^2}(\phi \rho u) - v \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}(\phi \rho u) + \frac{\partial^3}{\partial x^3}(\phi \rho u) + \frac{\partial^3}{\partial x \partial y^2}(\phi \rho u) + \phi \frac{\mu}{K} \frac{\partial u}{\partial x} \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} \phi \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} = & -\frac{\partial^2}{\partial y \partial t}(\phi \rho v) - u \frac{\partial^2}{\partial y \partial x}(\phi \rho v) - v \frac{\partial^2}{\partial y^2}(\phi \rho v) + \frac{\partial^3}{\partial y \partial x^2}(\phi \rho v) + \frac{\partial^3}{\partial y^3}(\phi \rho v) \\ & + \phi \frac{\mu}{K} \frac{\partial v}{\partial y} - \phi \rho \vec{g} \left[\beta_T \frac{\partial}{\partial y} \delta T + \beta_C \frac{\partial}{\partial y} \delta C \right]. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Somando (3.38) e (3.39), obtém-se:

$$\begin{aligned} \phi \left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} \right) = & -\frac{\partial M}{\partial t} - \left(u \frac{\partial M}{\partial x} + v \frac{\partial M}{\partial y} \right) + \left(\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 M}{\partial y^2} \right) \\ & - \frac{\phi \mu}{K} M + \phi \rho \vec{g} \left[\beta_T \frac{\partial}{\partial y} \delta T + \beta_C \frac{\partial}{\partial y} \delta C \right] \end{aligned} \quad (3.40)$$

onde

$$M = \frac{\partial}{\partial x}(\phi \rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\phi \rho v). \quad (3.41)$$

Assim, a equação de Poisson (3.40) representa a equação a ser resolvida para atualizar o campo de pressões. A equação da pressão para o caso da combustão é obtida através deste procedimento utilizando, neste caso, as equações (3.28).

A seguir, o procedimento adotado para a solução do conjunto de equações obtidas neste capítulo é apresentado.

4 PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO

Neste capítulo, apresenta-se os principais conceitos referentes à discretização do conjunto de equações diferenciais parciais do problema de dissolução e/ou precipitação de minerais, bem como para a combustão em meio poroso.

4.1 Aproximação das Equações em Diferenças Finitas

Para a resolução numérica de equações utilizando o computador é necessário a discretização destas equações, obtendo a solução em pontos (x, t) . Para tal são geradas malhas que variam conforme o fenômeno em estudo e o domínio de interesse, que são constituídas por pontos discretos. Inicialmente, considere uma malha com espaçamentos uniformes no plano bidimensional. Os pontos da malha localizam-se na intersecção das linhas horizontais com as verticais, com espaçamentos Δx e Δy , nas direções x e y , respectivamente, e não necessariamente iguais [87, 88].

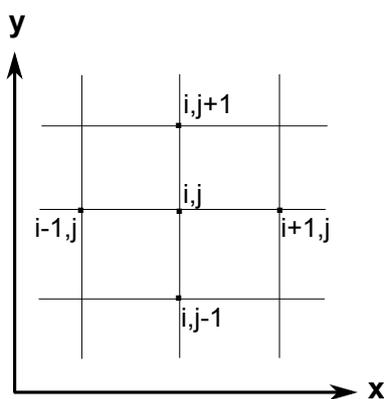


Figura 4.1: Malha computacional utilizada no método de diferenças finitas.

O método de diferenças finitas é um método numérico aplicado à resolução de equações diferenciais. A idéia básica deste método é substituir as derivadas por diferenças finitas [89, 90], as quais são obtidas via truncamento de séries de

Taylor ou interpolação polinomial, por exemplo. Além disso, este método é de fácil implementação e produz resultados satisfatórios para os problemas estudados neste trabalho.

No método de discretização de diferenças finitas a grade é normalmente localmente estruturada, ou seja, cada ponto da grade pode ser considerado a origem do sistema de coordenadas, onde os eixos coincidem com as linhas da grade. Cada nodo da grade é identificado por um conjunto de índices, (i, j) para o caso bidimensional. Portanto, um dado ponto (i, j) possui coordenadas $(x_0 + i\Delta x, y_0 + j\Delta y)$, onde o ponto (x_0, y_0) representa a origem do sistema de coordenadas [87, 88].

As soluções das equações diferenciais não são exatas, e existem três motivos a serem considerados [87]:

- o processo de discretização devido ao truncamento da série de Taylor;
- o erro devido aos cálculos feitos pelo computador;
- a aproximação numérica das condições de contorno.

A definição de derivada para uma função f contínua é dada por [87, 91, 89, 90]:

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

As aproximações por diferenças finitas podem ser pensadas como o inverso do processo da determinação do limite (4.1), ou seja, uma aproximação para a derivada de primeira ordem de f ($\frac{df}{dx}$) pode ser dada pelo lado direito de (4.1).

Aqui, vamos considerar as aproximações por diferenças finitas baseadas na expansão da série de Taylor de uma função f . Para isto, supõe-se que f seja contínua no intervalo $[a, b]$ de interesse e que possua derivadas até ordem M contínuas nesse mesmo intervalo. Pelo Teorema de Taylor, para todo $x \in [a, b]$, tem-se,

$$f(x) = f(x_0) + (\Delta x) \frac{df}{dx} \Big|_{x_0} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \frac{d^2 f}{dx^2} \Big|_{x_0} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \frac{d^3 f}{dx^3} \Big|_{x_0} + \dots + R_M \quad (4.2)$$

onde $\Delta x = x - x_0$ e R_M é o resto, e é definido por

$$R_M = \frac{(\Delta x)^M}{M!} \left. \frac{d^M f}{dx^M} \right|_{\eta}, \quad \eta \in [a, b]. \quad (4.3)$$

Considere uma malha unidimensional uniforme, ou seja, igualmente espaçada com $\Delta x = x_i - x_{i-1}$. A primeira derivada da função f no ponto $x_i = i\Delta x$ pode ser determinada expandindo $f(x_i + \Delta x)$ em série de Taylor em torno de x_i e dividindo todos os termos por Δx , o que resulta em

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i = f(x_i) + (\Delta x) \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i + \left[\frac{(\Delta x)^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_i - \frac{(\Delta x)^3}{3!} \left. \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} \right|_i - \dots \right]. \quad (4.4)$$

Logo, a primeira derivada de f é dada por

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_i = \frac{f(i + \Delta x) - f(x_i)}{\Delta x} + ERRO, \quad (4.5)$$

com

$$ERRO = \left[-\frac{(\Delta x)}{2!} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_i - \frac{(\Delta x)^2}{3!} \left. \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} \right|_i - \dots \right]. \quad (4.6)$$

O conjunto dos termos de (4.6) chama-se de erro local de truncamento, que aparece devido à utilização de um número finito de termos na expansão da série de Taylor. A expressão (4.6) indica uma diferença entre o valor exato da derivada e sua aproximação numérica, a qual varia com a redução do espaçamento Δx , ou seja, com o refinamento da malha.

Se escrevermos $f_{i\pm k}$ para $f(x_i \pm k\Delta x)$, pode-se simplificar a expressão (4.4),

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

onde $\mathcal{O}(\Delta x)$ significa da ordem de Δx .

Esta expressão é uma equação de diferenças finitas para a aproximação de primeira ordem para a primeira derivada de f , utilizando diferenças progressivas.

Expandindo $f(x - \Delta x)$ em série de Taylor em torno do ponto x_i obtém-se uma segunda aproximação por diferenças finitas,

$$f(x_i - \Delta x) = f(x_i) - (\Delta x) \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_i + \mathcal{O}(\Delta x)^3. \quad (4.8)$$

Portanto,

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i = \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x) \quad (4.9)$$

que é uma aproximação por diferenças para trás de primeira ordem de f .

Uma aproximação de $\mathcal{O}(\Delta x)^2$ para derivada primeira de f é obtida por manipulação algébrica das seguintes expansões em série de Taylor:

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

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

As expansões (4.10) e (4.11) devem ser combinadas de forma a eliminar as derivadas de segunda ordem de f . Desta forma, obtém-se

$$f(x_i + \Delta x) - f(x_i - \Delta x) = 2(\Delta x) \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i + \mathcal{O}(\Delta x)^3. \quad (4.12)$$

ou ainda,

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x)^2. \quad (4.13)$$

A aproximação dada em (4.13) é chamada de diferenças centradas.

A Figura 4.2 mostra a representação geométrica das definições de derivadas por aproximações em diferenças finitas, onde a inclinação da reta L , K e O está próxima à inclinação de f em (x_i) , mas note que quanto menor o espaçamento Δx , maior será a inclinação das respectivas retas.

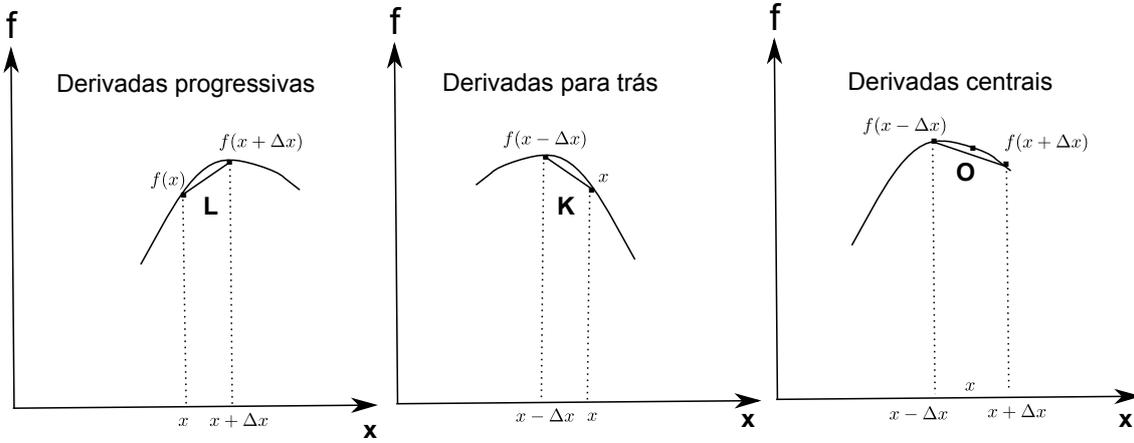


Figura 4.2: Pontos utilizados no cálculo da derivada primeira de f por diferenças finitas progressivas, para trás e centrais.

De forma semelhante às anteriores, a aproximação para as derivadas de segunda ordem são obtidas combinando os termos de (4.10) e (4.11), mas agora a derivada primeira de f deve ser eliminada. Assim, obtém-se

$$f(x_i + \Delta x) + f(x_i - \Delta x) = 2f(x_i) + (\Delta x)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \Big|_i + \mathcal{O}(\Delta x)^4. \quad (4.14)$$

Organizando os termos, resulta

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \Big|_i = \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}(\Delta x)^2. \quad (4.15)$$

Logo, a expressão (4.15) é a aproximação por diferenças finitas para derivadas de segunda ordem.

Para a implementação do conjunto de equações adimensionais, inicia-se em $t = 0$ com valores das variáveis de interesse pré-estabelecidos. O tempo final é alcançado pelo incremento Δt em cada passo do laço externo. Num dado $t^{(n)}$ todas as variáveis são conhecidas e, portanto, é necessário determiná-las em $t^{(n+1)}$.

Para discretizar o termo temporal usa-se o método de Euler, o qual emprega diferença de primeira ordem do tipo

$$\left[\frac{\partial q}{\partial t} \right] = \frac{q_{i,j}^{n+1} - q_{i,j}^n}{\Delta t} \quad (4.16)$$

Generalizando, considere um domínio tridimensional. Neste caso, as derivadas espaciais de primeira e segunda ordens nas direções x , y e z são discretizadas através do esquema de diferenças finitas centrais como

$$\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)_{(i,j,k,n)} = \frac{q_{(i+1,j,k,n)} - q_{(i-1,j,k,n)}}{2\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (4.17)$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial y}\right)_{(i,j,k,n)} = \frac{q_{(i,j+1,k,n)} - q_{(i,j-1,k,n)}}{2\Delta y} + \mathcal{O}(\Delta y^2) \quad (4.18)$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)_{(i,j,k,n)} = \frac{q_{(i,j,k+1,n)} - q_{(i,j,k-1,n)}}{2\Delta z} + \mathcal{O}(\Delta z^2) \quad (4.19)$$

$$\left(\frac{\partial^2 q}{\partial x^2}\right)_{(i,j,k,n)} = \frac{q_{(i+1,j,k,n)} - 2q_{(i,j,k,n)} + q_{(i-1,j,k,n)}}{\Delta x^2} + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (4.20)$$

$$\left(\frac{\partial^2 q}{\partial y^2}\right)_{(i,j,k,n)} = \frac{q_{(i,j+1,k,n)} - 2q_{(i,j,k,n)} + q_{(i,j-1,k,n)}}{\Delta y^2} + \mathcal{O}(\Delta y^2) \quad (4.21)$$

$$\left(\frac{\partial^2 q}{\partial z^2}\right)_{(i,j,k,n)} = \frac{q_{(i,j,k+1,n)} - 2q_{(i,j,k,n)} + q_{(i,j,k-1,n)}}{\Delta z^2} + \mathcal{O}(\Delta z^2) \quad (4.22)$$

onde

$$\Delta x = \frac{x_{i+1,j,k,n} - x_{i-1,j,k,n}}{2}, \quad \Delta y = \frac{y_{i,j+1,k,n} - y_{i,j-1,k,n}}{2}, \quad \Delta z = \frac{z_{i,j,k+1,n} - z_{i,j,k-1,n}}{2}. \quad (4.23)$$

Para utilizar o esquema com diferenças finitas não precisa-se armazenar a solução para todos os valores de tempo, mas apenas os dois mais recentes.

Para exemplificar a aplicação do método de diferenças finitas, considere a equação de Laplace $\nabla^2 f = 0$ a ser discretizada em uma malha uniforme, através do método de diferenças centrais de segunda ordem [87, 86]:

$$\left.\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right|_{i,j} + \left.\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right|_{i,j} = \frac{f_{i+1,j} - 2f_{i,j} + f_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} + \frac{f_{i,j+1} - 2f_{i,j} + f_{i,j-1}}{(\Delta y)^2} + \mathcal{O}[(\Delta x)^2, (\Delta y)^2]. \quad (4.24)$$

que é a aproximação mais usada na discretização das equações de Laplace e de Poisson.

Para a equação do calor (ou equação de difusão)

$$u_t = bu_{xx}, \quad (4.25)$$

resulta, por exemplo,

$$\frac{u_{i,j}^{n+1} - u_{i,j}^n}{\Delta t} = b \frac{u_{i+1,j}^n - 2u_{i,j}^n + u_{i-1,j}^n}{(\Delta x)^2}, \quad (4.26)$$

e de forma semelhante para as outras equações.

Para o problema da combustão no meio poroso as aproximações da derivada de primeira ordem na direção x da fração de massa podem apresentar oscilações pois o fluido move-se da esquerda para a direita no domínio de solução. No método de diferenças finitas, esquemas centrados são preferidos por não serem dissipativos. Esses esquemas são mais sensíveis a oscilações para números de Peclet ($ReSc$) de malha elevado. Para evitar oscilações (numéricas) da fração de massa adota-se um limitador de fluxo, o qual limita as derivadas espaciais a valores realísticos. Os limitadores de fluxo são usados em esquemas de alta ordem devido a choques, quando ocorrem descontinuidades ou mudanças bruscas na solução. Portanto, aplica-se o método de diferenças finitas TVD (*Total Variation Diminishing*). A propriedade TVD garante que a variação total da solução de uma equação não cresça na direção progressiva do tempo [92, 93].

Para um esquema TVD as aproximações de primeira e segunda ordens usando o método de diferenças finitas para $\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)_{(i,j,k,n)}$, respectivamente, são dadas por

$$f_{i,j,k,n}^{low} \cong \frac{f_{i,j,k,n} - f_{i-1,j,k,n}}{\Delta x} \quad (4.27)$$

$$f_{i,j,k,n}^{high} \cong \frac{f_{i+1,j,k,n} - f_{i-1,j,k,n}}{2\Delta x} \quad (4.28)$$

Logo, uma aproximação para a derivada de primeira ordem em x torna-se

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{i,j,k,n} \cong f_{i,j,k,n}^{low} - \Phi(r_i)(f_{i,j,k,n}^{low} - f_{i,j,k,n}^{high}) \quad (4.29)$$

onde $\Phi(r_i)$ é chamado de limitador de fluxo de Van Leer e é dado por [94]:

$$\Phi(r_i) = \frac{r_i + |r_i|}{1 + r_i}, \quad (4.30)$$

com

$$r_i = \frac{f_{i,j,k,n} - f_{i-1,j,k,n}}{f_{i+1,j,k,n} - f_{i,j,k,n}} \quad (4.31)$$

Para a resolução do sistema de equações são necessárias condições de contorno e condições iniciais para cada problema, que serão tratadas nos próximos capítulos.

4.2 Método de Solução

A aproximação em diferenças finitas fornece uma equação algébrica em cada nodo da grade que contem, além do valor da variável, também seus valores nos nodos vizinhos. As equações que simulam o fluxo possuem termos não lineares; sendo assim o processo de solução numérica requer uma linearização.

Existem diversos métodos para a solução das equações de escoamento, tanto explícitos quanto implícitos, tendo cada um suas vantagens e desvantagens. Para os problemas em estudo, empregou-se o método de *Gauss-Seidel* e *Runge-Kutta simplificado*.

4.2.1 Método de Gauss-Seidel

O método de Gauss-Seidel ou método de deslocamento sucessivos é um método eficaz para sistemas de médio porte, economizando tempo computacional [95, 96].

Considere o sistema

$$Ax = b, \quad \text{ou} \quad \sum_{j=1}^n a_{ij}x_j = b_i, \quad (4.32)$$

onde A é a matriz do sistema. No método iterativo de *Gauss-Seidel*, o sistema (4.32) é equivalente $X = CX^m + D$ por separação dos elementos da diagonal. Para a sua solução, calcula-se x^{k+1} com os valores já determinados nesta iteração. Tomando D como a matriz diagonal principal de A , L como a matriz triangular inferior e U a triangular superior, tem-se que $A = D + L + U$. Assim,

$$x^{(k+1)} = -D^{-1}(Lx^{(k+1)} + Ux^{(k)}) + D^{-1}b, \quad (4.33)$$

logo,

$$x^{(k+1)} = -(D + L)^{-1}Ux^{(k)} + (D + L)^{-1}b. \quad (4.34)$$

Este método é semi-implícito e converge se um dos seguintes critérios for atendido:

- Critério das linhas:

$$\max_{1 \leq i \leq n} \sum_{j=1, j \neq i}^n |a_{ij}| < 1. \quad (4.35)$$

ou se a matriz for estritamente diagonal dominante

$$|a_{ii}| > \sum_{j=1, j \neq i}^n |a_{ij}|. \quad (4.36)$$

- Critério de Sassenfeld

$$\max_{1 \leq i \leq n} \beta_i < 1, \quad \text{onde } \beta_i = \sum_{j=1}^{i-1} |a_{ij}| \beta_j + \sum_{j=i+1}^n |a_{ij}| \quad (4.37)$$

O critério representado por (4.36) significa que em cada linha da matriz a magnitude do coeficiente da diagonal deve ser maior do que a soma dos demais coeficientes da linha.

Para acelerar a convergência do método de *Gauss-Seidel* pode-se usar os métodos SOR/SUR (sobre/sub-relaxações sucessivas). A correção do método de relaxação é dada em cada linha i ($i = 1, \dots, n$) por:

$$x^{(k+1)} = (1 - w)x^{(k)} + wx_{GS}^{(k+1)}, \quad (4.38)$$

onde $x_{GS}^{(k+1)}$ é o valor de x obtido na iteração de *Gauss-Seidel* em $(k + 1)$ e w é o parâmetro de relaxação. O procedimento pode ser classificado como segue:

- se $0 < w < 1$, o método empregado é o de Sub-relaxação Sucessiva (SUR);
- se $w = 1$, não há relaxação, e portanto o método de resolução do sistema é o *Gauss-Seidel*;
- se $1 < w < 2$, o método empregado é o de Sobre-relaxação Sucessiva (SOR).

Note que o método SOR/SUR converge se e somente se $0 < w < 2$. O método de relaxação pode ser escrito em notação indicial conforme:

$$x(k+1) = (1+w)D^{-1}[b - Lx(k+1) - Ux(k) - wx(k)], \quad (4.39)$$

que converge se [95]

$$\|[I + (1+w)D^{-1}L]^{-1} \cdot [w + (1+w)D^{-1}U]\| \leq 1, \quad (4.40)$$

o que corresponde à condição de diagonal dominância.

4.2.2 Método de Runge-Kutta Simplificado

Outro método adotado nas simulações foi o método de Runge-Kutta simplificado [95] o qual é caracterizado pelo baixo número de operações. Esse método permite a seleção dos coeficientes de modo a obter uma solução de alta precisão temporal, fazendo com que as características de amortecimento do erro da solução sejam otimizadas. Com o objetivo de estender a região de estabilidade usa-se mais de dois estágios. O método de Runge-Kutta de 4 estágios é o método clássico, mas normalmente este esquema gera problemas de memória. Já, o método de Runge-Kutta simplificado requer menos memória computacional. Este é dado por

$$\begin{aligned} \vec{u}_{i,j}^{(0)} &= \vec{u}_{i,j}^{(n)} \\ \vec{u}_{i,j}^{(s)} &= \vec{u}_{i,j}^{(0)} - \alpha_l \Delta t \vec{R}_{i,j,k}^{(s-1)} \\ \vec{u}_{i,j}^{(n+1)} &= \vec{u}_{i,j}^{(s)} \end{aligned} \quad (4.41)$$

onde os sobrescritos n e $n + 1$ referem-se ao intervalo de tempo na sequência de integração principal, e s é o número de estágios. Em outras palavras, $s = 1, 2, 3, 4$ e 5 referem-se aos passos de tempo intermediários na esquema Runge-Kutta [97]. Os coeficientes dos estágios para segunda ordem de integração temporal são:

- 3 estágios: $\alpha_1 = \frac{1}{2}$, $\alpha_2 = \frac{1}{2}$, and $\alpha_3 = 1$.
- 4 estágios: $\alpha_1 = \frac{1}{4}$, $\alpha_2 = \frac{1}{3}$, $\alpha_3 = \frac{1}{2}$, e $\alpha_4 = 1$.
- 5 estágios: $\alpha_1 = \frac{1}{4}$, $\alpha_2 = \frac{1}{6}$, $\alpha_3 = \frac{3}{8}$, $\alpha_4 = \frac{1}{2}$ e $\alpha_5 = 1$.

4.2.3 Interpolação de Lagrange

No capítulo 3, na subseção 3.1.2, foi apresentada a tabela 3.1 referente aos valores do parâmetro A para as temperaturas de 0, 25, 60 e 100°C. Para a resolução do problema precisa-se dos valores de A em outras temperaturas, já que este é dependente da temperatura e na situação física a temperatura varia entre 25 e 150°C. Sendo assim, utilizou-se um polinômio interpolador dado pela fórmula de Lagrange.

Existem vários métodos para determinar um polinômio interpolador partindo de um conjunto de pares (x, y) , mas o mais simples envolve a solução de um sistema de equações lineares [78].

Para determinar os polinômios de Lagrange $P_n(x)$ de grau não superior a n , tendo os pontos x_i e o valor da função $f(x)$, considere inicialmente $(x_0, y_0), (x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$, $(n + 1)$ pontos distintos e $y_i = f(x_i)$, $i = 0, \dots, n$, ou seja,

$$L_n(x_i) = y_i, \quad i = 0, \dots, n \quad (4.42)$$

Assim,

$$P_i(x_i) \neq 0 \text{ e } P_i(x_j) = 0, \quad \forall i \neq j, \quad (4.43)$$

ou seja,

$$P_i(x) = \prod_{j=0, j \neq i}^n (x - x_j), i = 0, \dots, n. \quad (4.44)$$

Usando a relação (4.44) obtém-se:

$$P_0(x) = (x - x_1)(x - x_2)(x - x_3) \dots (x - x_n) \quad (4.45)$$

$$P_1(x) = (x - x_0)(x - x_2)(x - x_3) \dots (x - x_n) \quad (4.46)$$

$$P_2(x) = (x - x_0)(x - x_1)(x - x_3) \dots (x - x_n) \quad (4.47)$$

$$\vdots = \quad (4.48)$$

$$P_n(x) = (x - x_0)(x - x_1)(x - x_2) \dots (x - x_{n-1}). \quad (4.49)$$

Os polinômios $L_n(x)$ podem ser escritos como uma combinação linear dos polinômios $P_i(x)$, o que resulta em

$$\begin{aligned} L_n(x) &= c_0 P_0(x) + c_1 P_1(x) + c_2 P_2(x) + \dots + c_n P_n(x) \\ L_n(x) &= \sum_{i=0}^n c_i P_i(x). \end{aligned} \quad (4.50)$$

Como $P_i(x_j) = 0, \forall i \neq j$, comparando (4.42) e (4.50), obtém-se

$$c_i = \frac{y_i}{P_i(x_i)}, \quad (4.51)$$

e substituindo (4.51) em (4.50), tem-se

$$L_n(x) = \sum_{i=0}^n \frac{y_i}{P_i(x_i)} P_i(x). \quad (4.52)$$

Por (4.44), a fórmula do polinômio interpolador de Lagrange de grau n é dada por

$$L_n(x) = \sum_{i=0}^n y_i \prod_{j=0, j \neq i}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j}, i = 0, \dots, n. \quad (4.53)$$

O caso implementado foi o linear, ou seja, o polinômio de Lagrange é dado por

$$P_1(x) = \frac{(x_1 - x)y_0 + (x - x_0)y_1}{(x_1 - x_0)} \quad (4.54)$$

que é exatamente a equação da reta que passa por $(x_0, f(x_0))$ e $(x_1, f(x_1))$.

A Figura 4.3 representa o fluxograma que descreve a sequência de operações lógicas do algoritmo.

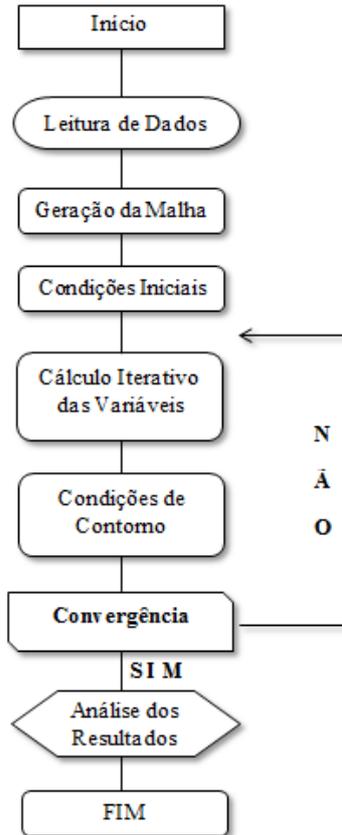


Figura 4.3: Fluxograma do código computacional desenvolvido.

4.3 Estimativa do Erro de Discretização

O método usado para estimar o erro de discretização é o método de extrapolação de Richardson [98]. Este método é baseado nas seguintes hipóteses [99]:

- as soluções são suaves;
- o erro da expansão em série dos termos de alta ordem são pequenos;

– para os testes, malhas uniformes devem ser usadas.

O método de extrapolação de Richardson é baseado na expansão em série do erro de discretização. Ou seja, o erro deve ser uma solução discreta representada por [100, 99]

$$\varphi = \varphi_{ext} + g_1 h + g_2 h^2 + g_3 h^3 + \dots \quad (4.55)$$

onde h é o espaçamento da malha, e g_i é o coeficiente do termo de erro de i -ésima ordem da solução exata φ_{ext} .

Três soluções numéricas para diferentes malhas são necessárias para calcular o ordem de precisão quando a solução exata não é conhecida. Assim, as três malhas a serem consideradas são: uma malha fina, uma malha média e uma malha grossa com espaçamentos h_1 , h_2 e h_3 , respectivamente. Portanto, existem dois casos possíveis.

Para malha uniforme: $r = \frac{h_2}{h_1} = \frac{h_3}{h_2}$, onde $h_1 = h$, $h_2 = rh$, $h_3 = r^2 h$ e três equações para o erro de discretização

$$\varphi_1 = \varphi_{ext} + g_p h^p + O(h^{p+1}) \quad (4.56)$$

$$\varphi_2 = \varphi_{ext} + g_p (rh)^p + O([rh]^{p+1}) \quad (4.57)$$

$$\varphi_3 = \varphi_{ext} + g_p (r^2 h)^p + O([r^2 h]^{p+1}). \quad (4.58)$$

Os termos de alta ordem foram desprezados; portanto as Eqs. (4.56) - (4.58) podem ser usadas para obter a ordem de precisão p do método dada por

$$p = \frac{\ln \left(\frac{\varphi_3 - \varphi_2}{\varphi_2 - \varphi_1} \right)}{\ln r} \quad (4.59)$$

Para malha não uniforme: $r_{21} = \frac{h_2}{h_1}$, $r_{32} = \frac{h_3}{h_2}$ com

$$\left(\frac{\varphi_3 - \varphi_2}{r_{32}^p - 1} \right) = r_{21}^p \left(\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{r_{21}^p - 1} \right). \quad (4.60)$$

Considere h o espaçamento da malha definido por

$$h = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Delta A_i)} \quad (4.61)$$

onde ΔA_i é a área da i^{th} célula e N é o número total de células. Seja φ_k a solução da k^{th} malha. A equação (4.60) pode ser reescrita usando operações simples e, assim a ordem de aproximação aparente p do método é dada por [101]

$$p = \frac{1}{\ln(r_{21})} \left| \ln \left| \frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{21}} \right| + q(p) \right|, \quad (4.62)$$

onde $\varepsilon_{32} = \varphi_3 - \varphi_2$, $\varepsilon_{21} = \varphi_2 - \varphi_1$ e

$$q(p) = \ln \left(\frac{r_{21}^p - s}{r_{32}^p - s} \right) \quad (4.63)$$

com

$$s = 1 \cdot \text{sign} \left(\frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{21}} \right) \quad (4.64)$$

A ordem p pode ser obtido usando o método do ponto fixo. Na equação (4.62) o valor absoluto é necessário para garantir a extrapolação em $h = 0$. Valores negativos de $\varepsilon_{32}/\varepsilon_{21}$ indicam uma convergência oscilatória. Quando ε_{32} ou ε_{21} é muito próximo de zero, isto pode ser uma indicação de uma convergência oscilatória, ou em alguns casos, indica que a solução exata foi atingida. Nestes casos, faz-se necessário uma malha adicional, ou seja, uma quarta malha deve ser considerada.

Os erros relativos aproximados são dados por [101]

$$e_a^{21} = \left| \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1} \right| \quad (4.65)$$

$$e_a^{32} = \left| \frac{\varphi_2 - \varphi_3}{\varphi_2} \right| \quad (4.66)$$

e para os valores extrapolados (para duas malhas) resulta

$$\varphi_{ext}^{21} = \frac{r_{21}^p \phi_1 - \phi_2}{r_{21}^p - 1}, \quad (4.67)$$

$$\varphi_{ext}^{32} = \frac{r_{32}^p \phi_2 - \phi_3}{r_{32}^p - 1}, \quad (4.68)$$

com erros relativos extrapolados

$$e_{ext}^{21} = \left| \frac{\varphi_{ext}^{21} - \varphi_1}{\varphi_{ext}^{21}} \right| \quad (4.69)$$

$$e_{ext}^{32} = \left| \frac{\varphi_{ext}^{32} - \varphi_2}{\varphi_{ext}^{32}} \right| \quad (4.70)$$

Na equação (4.55), $g_1 = 0$ para um método de segunda ordem. Combinando duas soluções discretas φ_1 e φ_2 , em duas malhas diferentes com espaçamentos h_1 e h_2 , o resultado é o valor extrapolado com h^2 dado por[98]

$$\varphi_{ext} = \frac{h_2^2 \varphi_1 - h_1^2 \varphi_2}{h_2^2 - h_1^2} + \mathcal{O} \quad (4.71)$$

onde \mathcal{O} corresponde a termos de alta ordem. Substituindo $r = h_2/h_1$, o qual é a taxa de refinamento da malha, em (4.71) obtém-se

$$\varphi_{ext} = \varphi_1 + \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{r^2 - 1} \quad (4.72)$$

Inserindo o erro estimado da malha refinada φ_1 na equação (4.72), tem-se

$$e_f = \frac{d}{r^p - 1} \quad (4.73)$$

com $d = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\varphi_1}$. Assim, o índice de convergência da malha GCI (*grid convergence index*) é proposto e baseia-se na igualdade das estimativas de erro das malhas. O GCI é derivado do cálculo da estimativa de erro através do uso do parâmetro equivalente d . Logo, o índice de convergência da malha é definido por [98]

$$GCI^{21} = \frac{3e_a^{21}}{r_{21}^p - 1} \quad (4.74)$$

A seguir os resultados numéricos obtidos a partir do modelo desenvolvido são apresentados, bem como as estimativas dos erros de discretização.

5 RESULTADOS NUMÉRICOS

Neste capítulo, inicialmente os resultados numéricos sobre o efeito da porosidade e da permeabilidade em uma cavidade quadrada são apresentados. Em seguida, os problemas de escoamento em meio poroso com precipitação/dissolução de minerais e combustão do metano em meio poroso são apresentados. Em ambos os casos, a geração da malha, as condições de contorno e as condições iniciais aplicados a cada problema são especificados, bem como os resultados obtidos através de simulação numérica. Alguns resultados obtidos com malhas *quadtree* também são mostrados.

5.1 Efeitos da Porosidade e da Permeabilidade em uma Cavidade Quadrada

Um problema bastante encontrado na literatura é o do escoamento de um fluido em uma cavidade. Nesta seção apresenta-se resultados sobre os efeitos da porosidade e da permeabilidade (número de Darcy) nos perfis de velocidade e de temperatura considerando um fluxo laminar em uma cavidade constituída de um material poroso.

5.1.1 Geração da Malha e Condições de Contorno

O domínio é uma cavidade quadrada de dimensões 1×1 . A malha computacional é uniforme e contém 129×129 pontos. As condições iniciais para o problemas são apresentadas a seguir.

• $t = 0$:

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

As principais condições de contorno, bem como o domínio estão representadas na Figura 5.1.

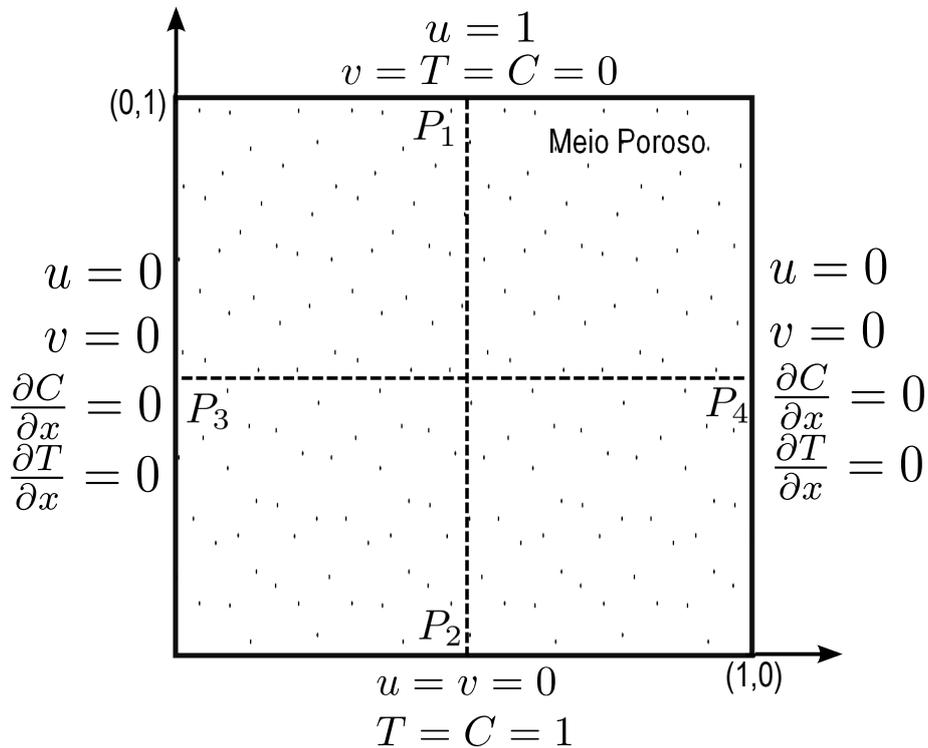


Figura 5.1: Domínio e condições de contorno para o problema da cavidade.

As condições de contorno são condições de Neumann e Dirichlet dadas por:

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

$$\begin{aligned} u = v = 0, \\ \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \end{aligned} \quad (5.2)$$

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

$$\begin{aligned} u = v = 0, \\ \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \end{aligned} \quad (5.3)$$

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

$$\begin{aligned} u = v = 0 \\ T = C = 1. \end{aligned} \quad (5.4)$$

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

$$\begin{aligned} u = 1, \\ v = T = C = 0. \end{aligned} \quad (5.5)$$

5.1.2 Resultados para o Problema da Cavidade

O problema do escoamento de um fluido em uma cavidade foi analisado por Ghia et al. [102]. Estes autores apresentam uma tabela com valores correspondentes para os perfis de velocidade por linha passando pelo centro da geometria da cavidade para alguns valores de números de Reynolds.

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram os resultados para as componentes da velocidade na direção x ao longo da linha $P_1 - P_2$, e na direção y , ao longo da linha $P_3 - P_4$ como mostra a Figura 5.1, respectivamente, para $Re = 100$ e $Re = 400$, com $Re = \frac{VL}{\nu}$, onde V é a velocidade de corrente livre do fluido, L é o comprimento característico e ν é a viscosidade dinâmica. Estas figuras mostram que os resultados estão de acordo com os dados apresentados por Ghia et al. [102]. Neste caso, a porosidade e a permeabilidade são consideradas constantes.

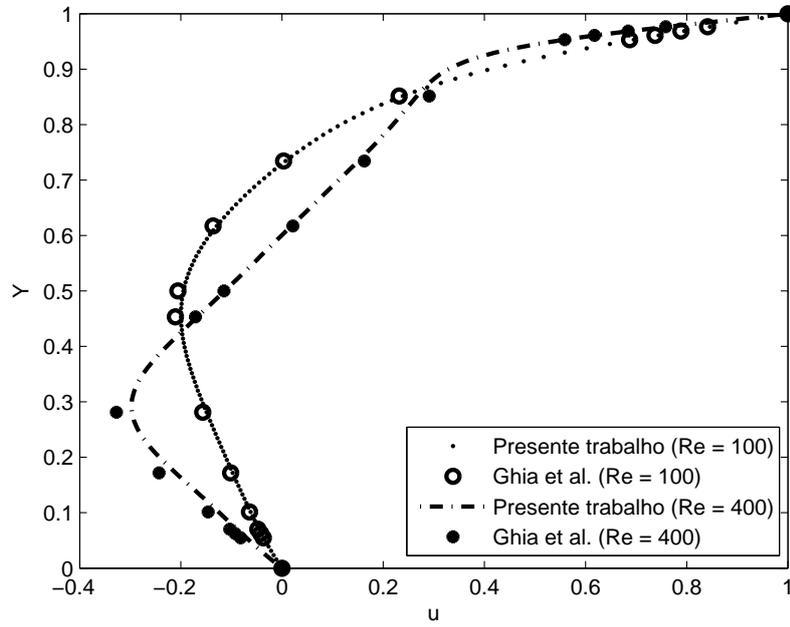


Figura 5.2: Comparação da velocidade u ao longo da linha $P_1 - P_2$ da cavidade.

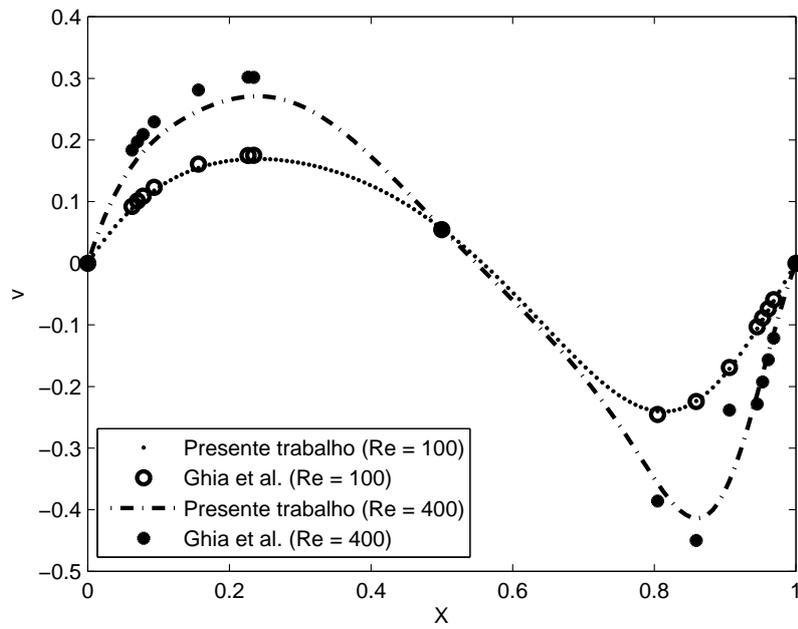


Figura 5.3: Comparação da velocidade v ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade.

Alguns testes foram realizados com diferentes valores para o número de Darcy ($Da = \frac{K}{L^2}$, onde K é a permeabilidade do meio poroso e L é o comprimento característico), porosidade (ϕ), e para o parâmetro adimensional da reação química ($\gamma =$) com o propósito de analisar a influência destes parâmetros nos perfis de velocidade, temperatura e concentração ao longo da linha central da cavidade [103].

As Figuras 5.4 e 5.5 mostram os perfis de velocidade v e u para as componentes na direção x e y , respectivamente, para $Re = 100$; $Pr = \frac{\nu}{\alpha} = 8$; $Sc = \frac{\nu}{D} = 10$, onde ν é a viscosidade dinâmica, α é a difusividade térmica, D é o coeficiente de difusividade mássica; $\phi = 0,4$, e diferentes números de Darcy; A Figura 5.4 mostra que a velocidade diminui conforme o número de Darcy diminui, ou seja, o perfil de velocidade tende a se tornar linear, o que está de acordo com os dados apresentados por Mahapatra et al. [104]. Observe que para $Da = 1$ o efeito da permeabilidade é desprezado. O mesmo efeito ocorre com os perfis de velocidade na direção x , conforme a Figura 5.5.

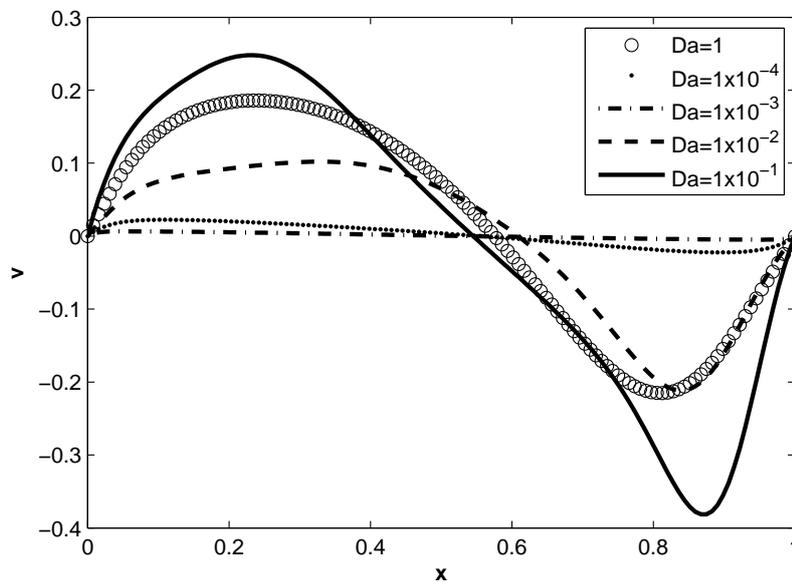


Figura 5.4: Velocidade v ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade para vários valores de Da .

A Figura 5.6 apresenta os perfis de velocidade para v gerada com os parâmetros apresentados anteriormente, mas para $Da = 10^{-4}$ e a porosidade vari-

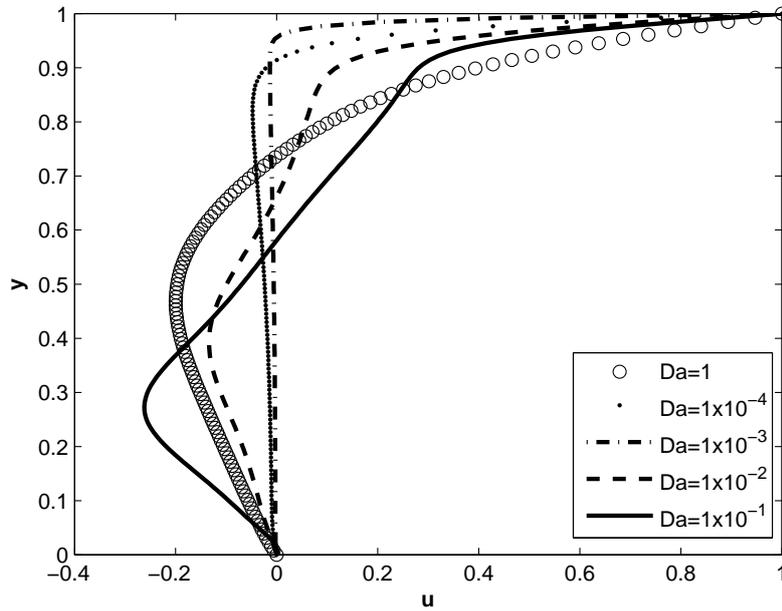


Figura 5.5: Velocidade u ao longo da linha $P_1 - P_2$ da cavidade para vários valores de Da .

ando entre 0, 2 e 1. Quanto menor a porosidade, maior a velocidade, devido a menor resistência ao fluxo através da cavidade [104].

De forma semelhante ao caso anterior, a Figura 5.7 mostra os perfis de temperatura para números de Darcy variando na faixa de 10^{-4} a 10^{-1} e para $Pr = 8$, $Gr_T = \frac{g\beta_T(T-T_\infty)L}{V^2} = 0,04$, $Re = 100$, $Sc = 10$ e $\phi = 0,6$ ao longo da linha $P_3 - P_4$; onde g é a aceleração da gravidade, β_T é o coeficiente de expansão térmica, T é a temperatura, T_∞ é a temperatura de corrente livre, L é o comprimento característico e V é a velocidade de corrente livre. À medida que o número de Darcy aumenta, a temperatura, ao longo da cavidade porosa cai mais rapidamente. A alta permeabilidade do meio poroso é muito importante para a taxa de transferência de calor.

A Figura 5.8 apresenta os perfis de temperatura para alguns valores de Darcy (Da) e Grashof (Gr_T) ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade. Quanto maior o número de Grashof, maior é a influência da temperatura [104].

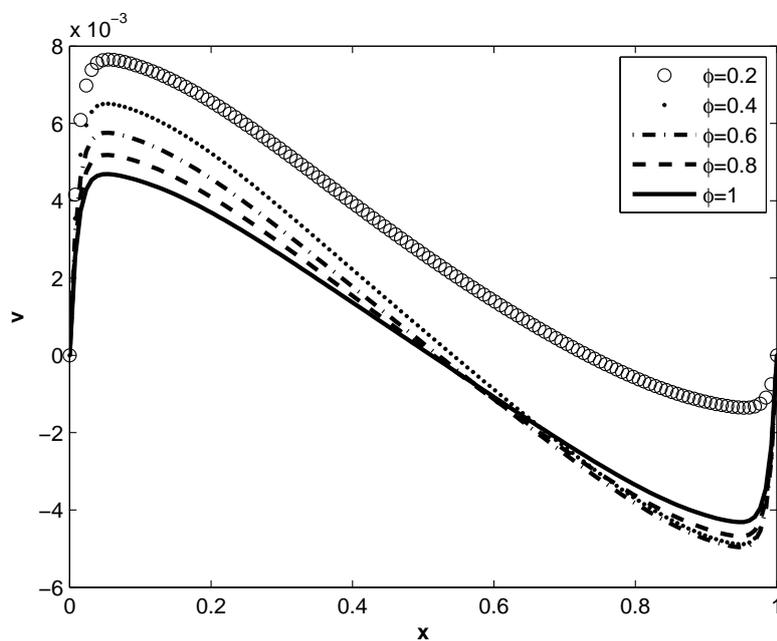


Figura 5.6: Velocidade v ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade (direção x) para $Da = 10^{-4}$.

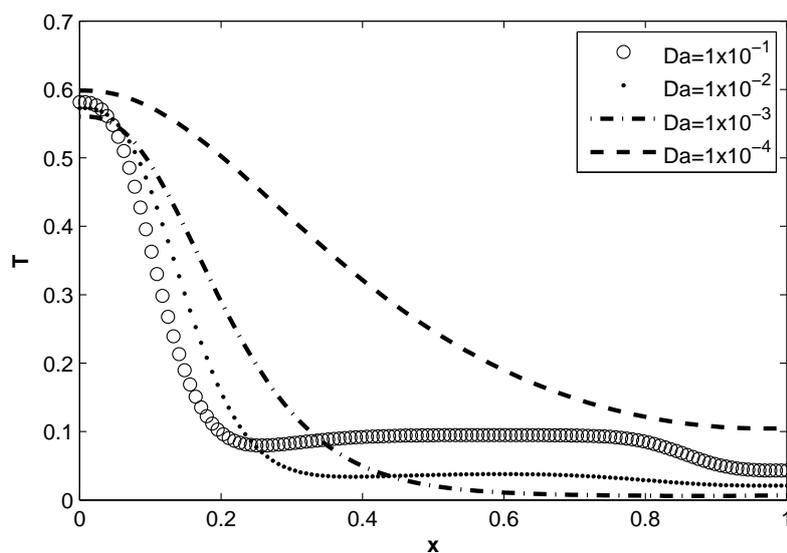


Figura 5.7: Perfis de temperatura ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade para valores de Darcy (Da) entre 10^{-4} e 10^{-1} para $Pr = 8$, $Gr_T = 0.04$, $Re = 100$, $Sc = 10$ e $\phi = 0.6$.

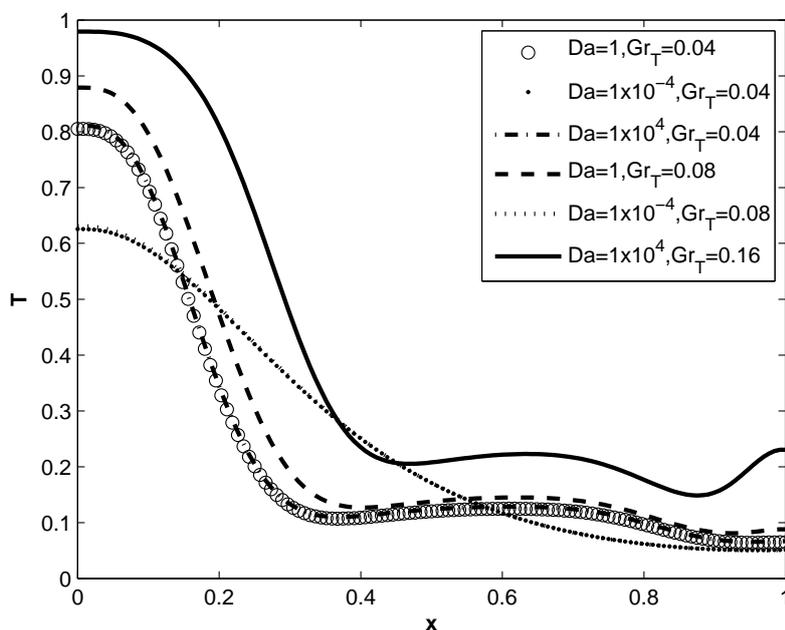


Figura 5.8: Perfis de temperatura ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade para valores de Darcy (Da) entre 1 e 10^4 e Gr_T variando entre 0.04 a 0.16 para $Pr = 8$, $Re = 100$, $Sc = 10$ e $\phi = 0.4$.

A Figura 5.9 mostra os perfis de concentração de um determinado elemento, onde $Pr = 8$, $Re = 100$, $Sc = 10$, $Da = 1$, $\phi = 1$ e alguns valores de γ ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade. A influência do parâmetro adimensional da reação química γ é muito importante, pois quando o γ aumenta, as concentrações diminuem. Valores negativos de γ indicam o consumo de uma determinada espécie química.

5.2 Solução do Escoamento em Meio Poroso com Precipitação/Dissolução de Minerais

Nesta seção, apresenta-se o procedimento de solução utilizado para obter a solução numérica do escoamento reativo em um meio poroso, no qual ocorre dissolução/precipitação da calcita. Apresenta-se a geometria utilizada, bem como a malha computacional, a condição inicial e as condições de contorno para as variá-

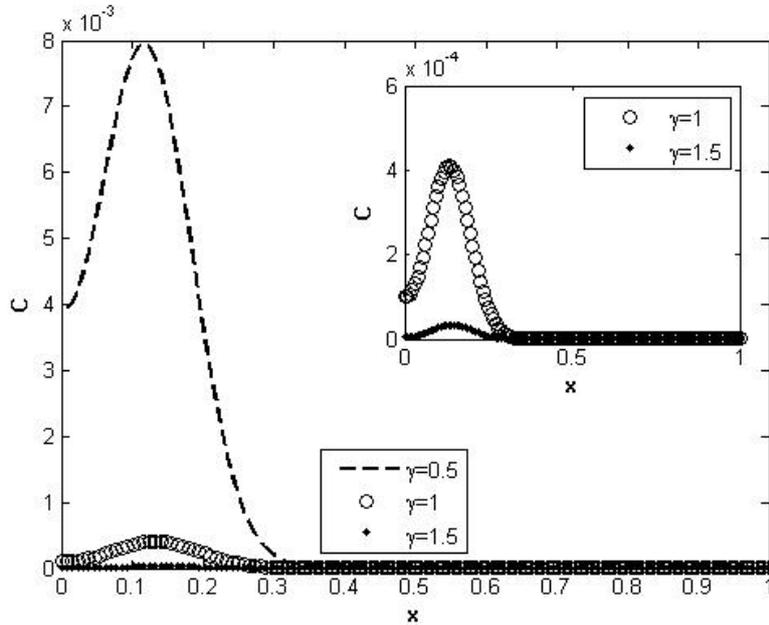


Figura 5.9: Perfis de concentração ao longo da linha $P_3 - P_4$ da cavidade para $\gamma = 0.5$, $\gamma = 1$ e $\gamma = 1.5$ para $Pr = 8$, $Re = 100$, $Sc = 10$, $Da = 1$ e $\phi = 1$.

veis do problema. Algumas soluções obtidas são apresentadas e comparadas com os dados de Genthon et al. [2].

5.2.1 Geração da Malha

O domínio para a solução do problema é uma cavidade quadrada com dimensões 1×1 . A malha computacional usada para esta situação foi definida com base no trabalho de Genthon et al. [2] e possui 51×51 pontos igualmente espaçados, como mostra a Figura 5.10. Neste caso, usou-se uma malha uniforme conforme Genthon et al. [2]. Não existe a necessidade de uma malha mais refinada ou com diferentes regiões de refinamento, pois não existem grandes variações locais dos gradientes das variáveis de interesse.

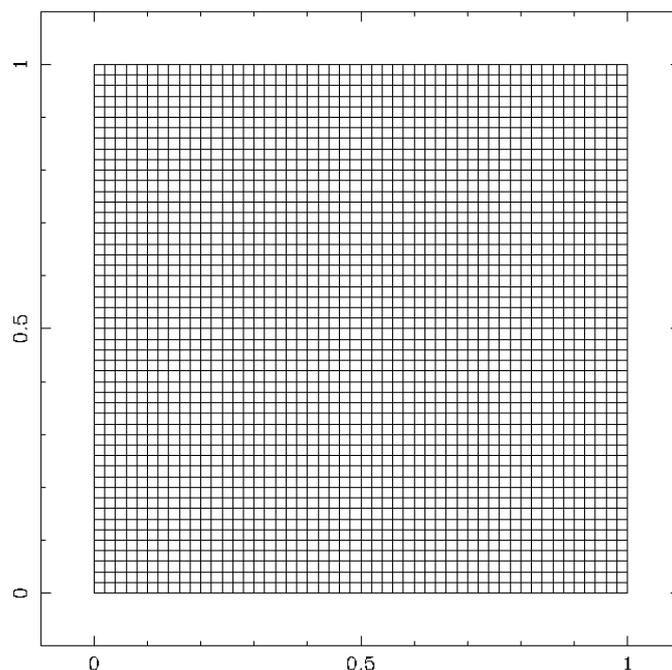


Figura 5.10: Representação da malha computacional usada na solução do escoamento em meio poroso com reações de precipitação/dissolução.

5.2.2 Aplicação das Condições de Contorno e Iniciais

O sistema de equações diferenciais a ser resolvido pelo método de diferenças finitas requer condições de contorno e condições iniciais. Sendo assim, as condições iniciais para as variáveis do problema são as seguintes:

- $t = 0$:

$$\begin{aligned}
 u &= v = T = 0, \\
 C_H &= 1 \times 10^{-7}, \\
 C_{CaCO_3} &= 0,7 - C_H, \\
 C_{H_2O} &= 0,18, \\
 C_{CO_2} &= 0,12, \\
 C_{Ca} &= C_{HCO_3} = C_{H_2CO_3} \\
 C_{CO_3} &= 0, \quad \forall x, y.
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

Condições de Dirichlet e de Neumann são usadas para definir as variáveis nos contornos. As condições de Dirichlet são facilmente implementadas especificando a solução nos pontos dos contornos. Para a condição de contorno de Neumann existem muitas opções, mas a utilizada é a aproximação de derivada via aproximação de primeira ordem. A representação das principais condições de contorno do problema é mostrada na Figura 5.11. Assim, as condições de contorno para as variáveis do problema são dadas por:

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

$$\begin{aligned} u = v = 0, \\ \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \\ C_{CaCO_3} = 0, \end{aligned} \quad (5.7)$$

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

$$\begin{aligned} u = v = \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \\ C_{CaCO_3} = 0, 7. \end{aligned} \quad (5.8)$$

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

$$\begin{aligned} u = v = \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \\ T = 1, \\ C_H = 4,47 \times 10^{-8}, \\ C_{CO_2} = 9,12 \times 10^{-3}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

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

$$\begin{aligned} u = v = \frac{\partial P}{\partial y} = T = 0, \\ C_H = 8,51 \times 10^{-9}, \\ C_{CO_2} = 5,50 \times 10^{-4}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

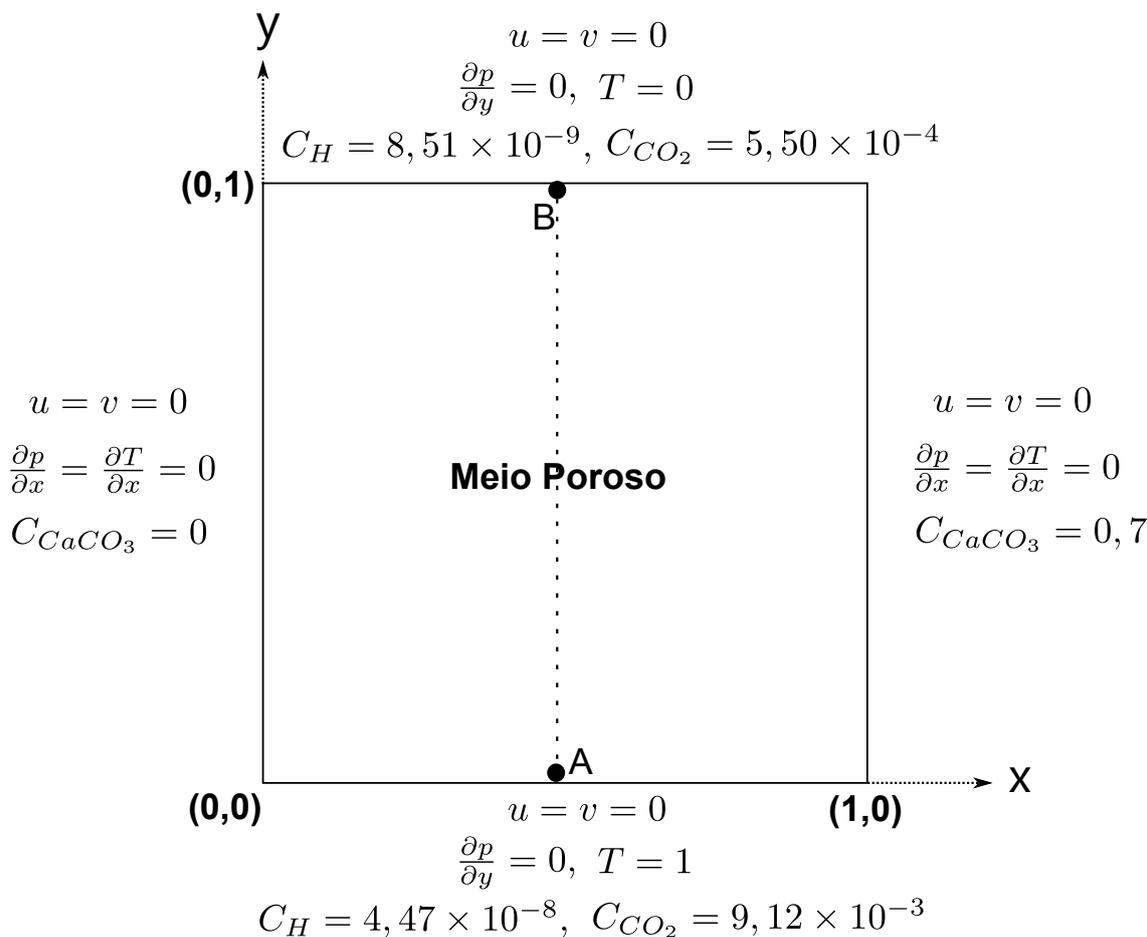


Figura 5.11: Representação das principais condições de contorno para o problema do escoamento no meio poroso com precipitação/dissolução de minerais. O segmento \overline{AB} indica a linha central utilizada para a representação dos resultados numéricos.

5.2.3 Resultados do Escoamento Reativo no Meio Poroso

Para validar o modelo apresentado neste trabalho, alguns testes numéricos foram realizados [105]. Os resultados foram verificados com os dados apresentados por Genthon et al. [2]. Estes autores enfatizam a redistribuição da porosidade usando um conjunto de oito reações que descrevem a diagênese de carbonatos. Eles mostram que a dissolução do carbonato é um resultado da precipitação da calcita associada à dissolução da dolomita.

Como consequência do aumento da porosidade nas proximidades da parede, a velocidade paralela as paredes aumenta e, como a parede está próxima, esta velocidade passa por um máximo antes de diminuir para zero. Em geral, isso leva a um aumento do volume de fluxo. Este fenômeno é conhecido como *efeito de canalização*.

A Figura 5.12 mostra um vórtice, aproximadamente no centro da cavidade, o que é esperado devido a variações de temperatura e de concentração. Quando o fluido frio sobe o fluido quente desce, no caso da temperatura, o sistema apresenta o fenômeno de convecção natural [6]. A partícula de fluido move-se em torno de uma célula de convecção livre alternadamente e encontra regiões de altas e baixas temperaturas e efeitos de transporte de calor de regiões mais quentes para as mais frias. Se o fluido também carrega sólidos dissolvidos, então a temperatura depende ainda da solubilidade [47].

Os resultados mostrados na Figura 5.13 foram comparados com os dados apresentados no artigo de Genthon et al. [2], onde os coeficientes de atividade variam com a temperatura. Observa-se que as curvas para pCO_2 , pH e T ao longo da linha central comparam adequadamente com os dados de Genthon et al. [2].

As Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 apresentam os resultados numéricos obtidos para a pressão parcial do CO_2 , pCO_2 , o pH e a temperatura, respectivamente, para $Gr_C = \frac{g\beta_C(C-C_\infty)L}{v^2} = 0,06$, onde g é a aceleração da gravidade, β_C é o coeficiente de expansão, C é a concentração, C_∞ é a concentração de corrente livre, L é o comprimento característico e V é a velocidade de corrente livre; e $Gr_T = 0,04$. Note que os perfis apresentados correspondem aos obtidos por Genthon et al. [2].

Enquanto o pH e o pCO_2 diminuem com a profundidade, a temperatura aumenta com a mesma. As deflecções da curva são mais acentuadas para o pH e são proporcionais ao valor do número de Grashof, conforme mostra a Figura (5.15).

Para gradientes de temperatura baixos, a transferência de massa deve ser relativamente pequena e, na região onde o fluxo é quase paralelo às isoterms,

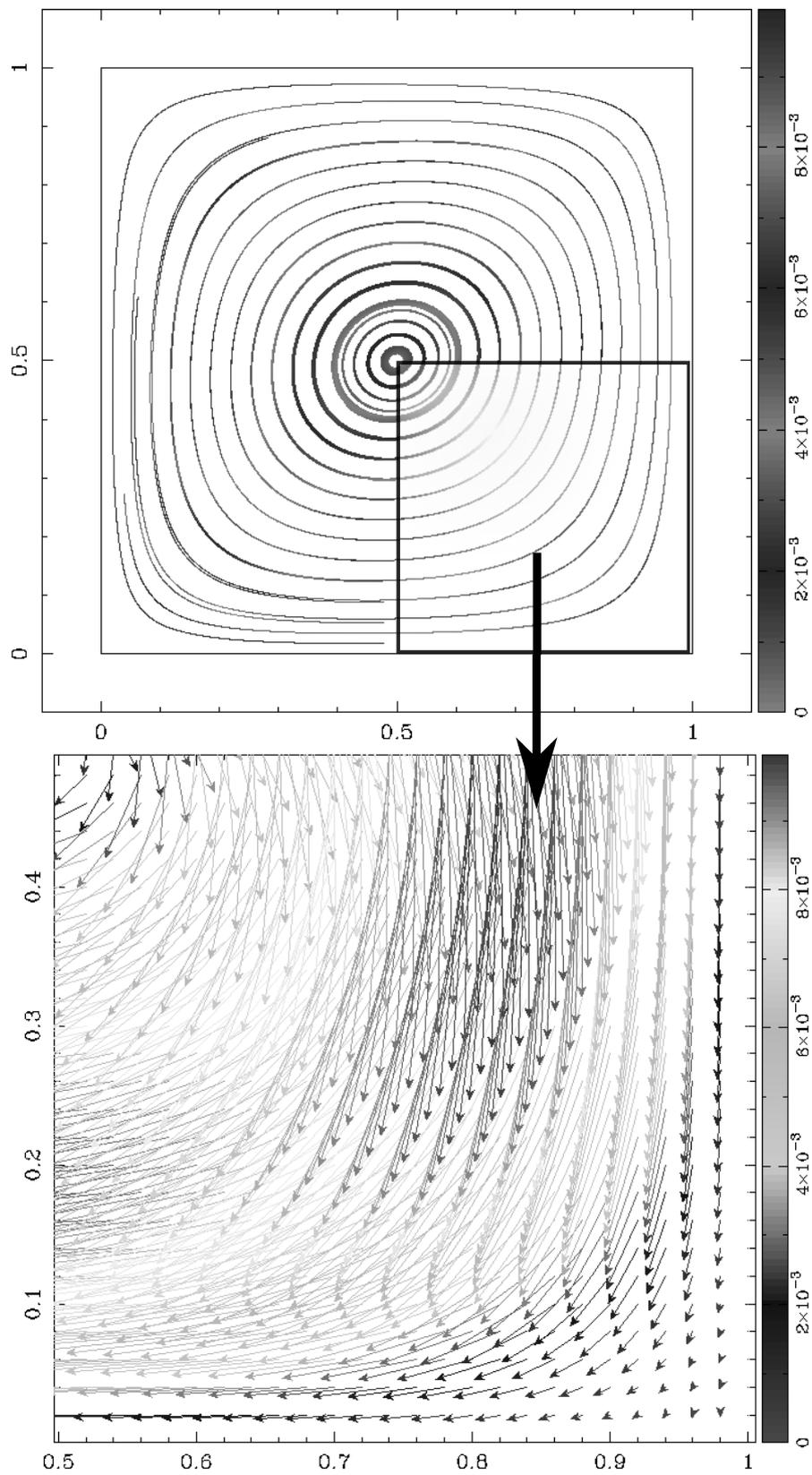


Figura 5.12: Linhas de corrente e amplificação do campo de velocidade para o fluxo no equilíbrio.

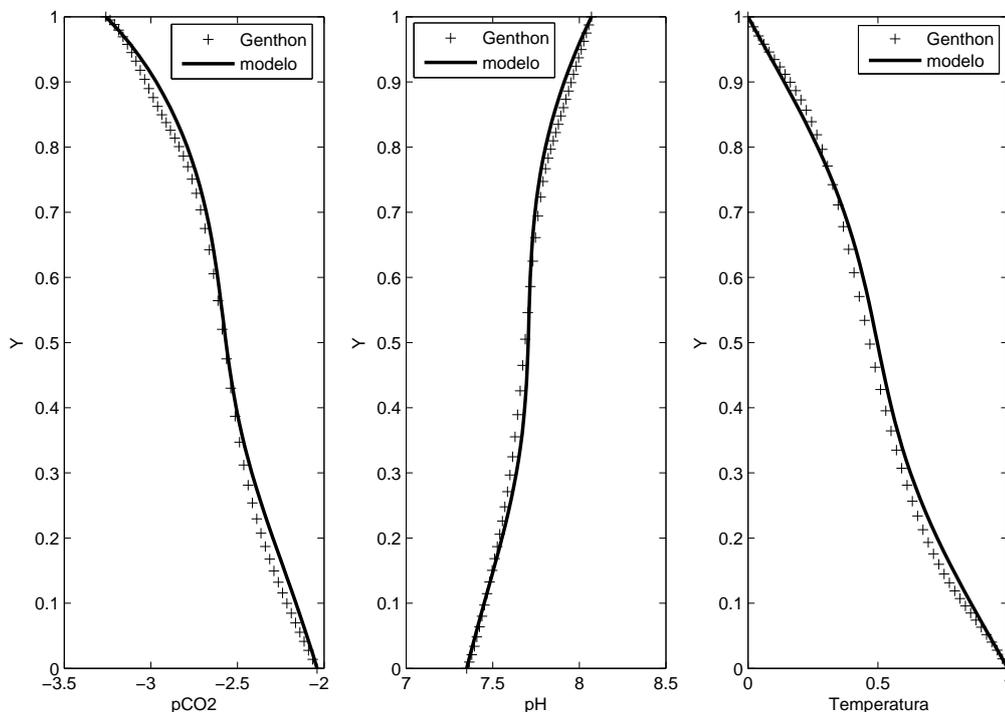


Figura 5.13: Comparação de pCO_2 , pH e temperatura para os dados apresentados por Genthon et al. [2] para $Re = 50$, $Pr = 8$, $Sc = 10$, $Da = 1$, $Gr_C = 0,06$, $Gr_T = 0,02$, $\phi = 0,6$ e $He = 10$.

as alterações da rocha devem ser desprezadas, apesar do fluxo de massa do material totalmente dissolvido nesta região possa ser alto. A Figura 5.16 apresenta as isotermais; os gradientes de temperatura tornam-se íngremes e ocorre mais precipitação ou dissolução de minerais. Nem sempre a convecção ocorre de regiões quentes para regiões frias [47]. Para minerais como a calcita, os padrões de precipitação e/ou dissolução são diferentes. A calcita pode dissolver em regiões frias e precipitar em regiões aquecidas [47]. O mesmo acontece com o quartzo, por exemplo. A solubilidade da calcita é uma função do pH do fluido, bem como das concentrações do cálcio e íons de carbonatos. Assim, as zonas de dissolução e precipitação podem não ser exatamente correspondentes aos gradientes de temperatura [47].

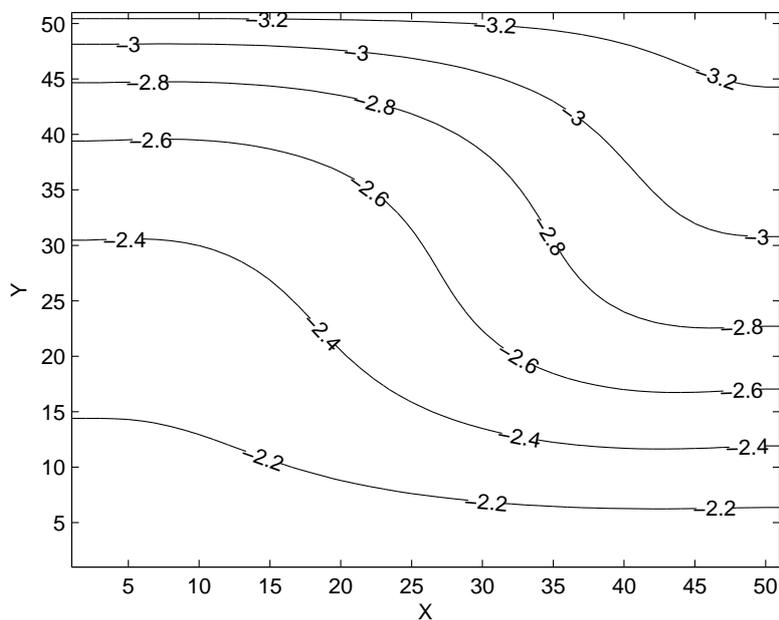


Figura 5.14: Isolinhas de pCO_2 para $Re = 50$, $Pr = 8$, $Sc = 10$, $Da = 1$, $Gr_C = 0,06$, $Gr_T = 0,02$, $\phi = 0,6$ e $He = 10$.

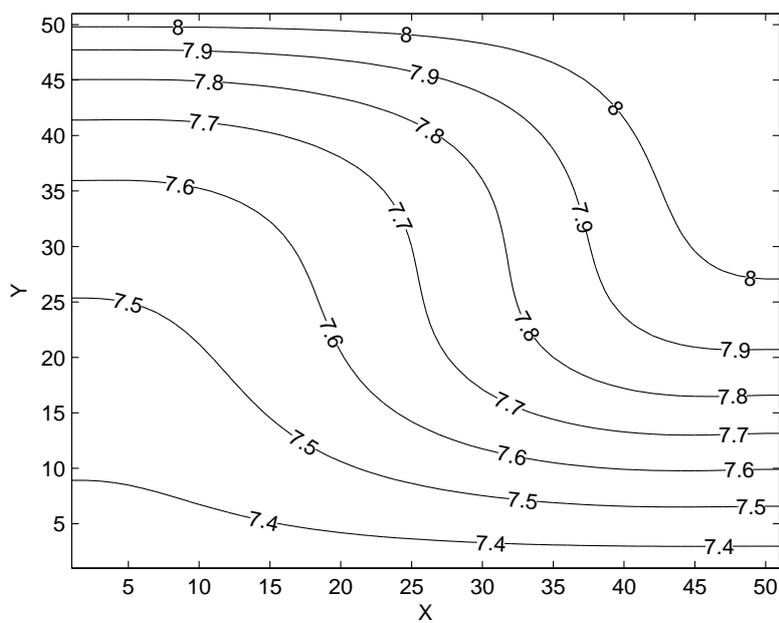


Figura 5.15: Isolinhas do pH para $Re = 50$, $Pr = 8$, $Sc = 10$, $Da = 1$, $Gr_C = 0,06$, $Gr_T = 0,02$, $\phi = 0,6$ e $He = 10$.

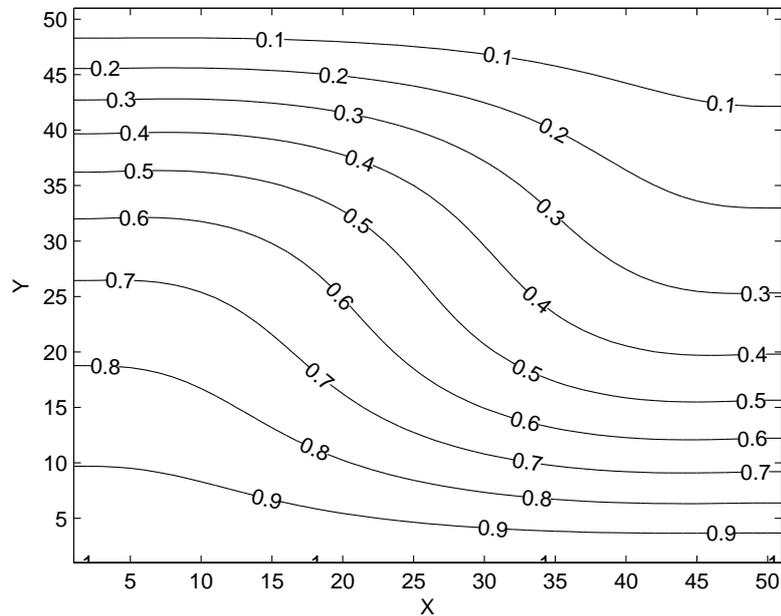


Figura 5.16: Isolinhas da temperatura para $Re = 50$, $Pr = 8$, $Sc = 10$, $Da = 1$, $Gr_C = 0,06$, $Gr_T = 0,02$, $\phi = 0,6$ e $He = 10$.

Em ambientes naturais, a taxa de dissolução da calcita pode ser relativamente lenta e, também pode ser afetada pela pressão, temperatura, taxa de fluxo do mineral, impurezas, condições de saída e os componentes da solução na entrada. Isto pode contribuir para a formação de porosidade e permeabilidade secundárias, o que afeta a qualidade do reservatório. A taxa de dissolução de qualquer mineral é dependente da taxa de transporte de reagentes e de produtos entre a superfície mineral e a solução principal.

Experimentalmente foi verificado que a taxa de dissolução de minerais, tais como a calcita, varia de acordo com o grau de subsaturação [8, 21, 77, 52]. Em graus elevados de subsaturação, as taxas são mais elevadas e com a aproximação da solução de equilíbrio, tais comportamentos mudam.

A cinética da precipitação do carbonato de cálcio pode ser melhor entendida através de estudos do oceano moderno acompanhado de experimentos em laboratório [58].

As Figuras 5.17 e 5.18 mostram a concentração da calcita $CaCO_3$ e a distribuição do pH ao longo da linha central na direção x . A taxa de dissolução diminui e varia com os coeficiente de atividade, os quais dependem diretamente da temperatura.

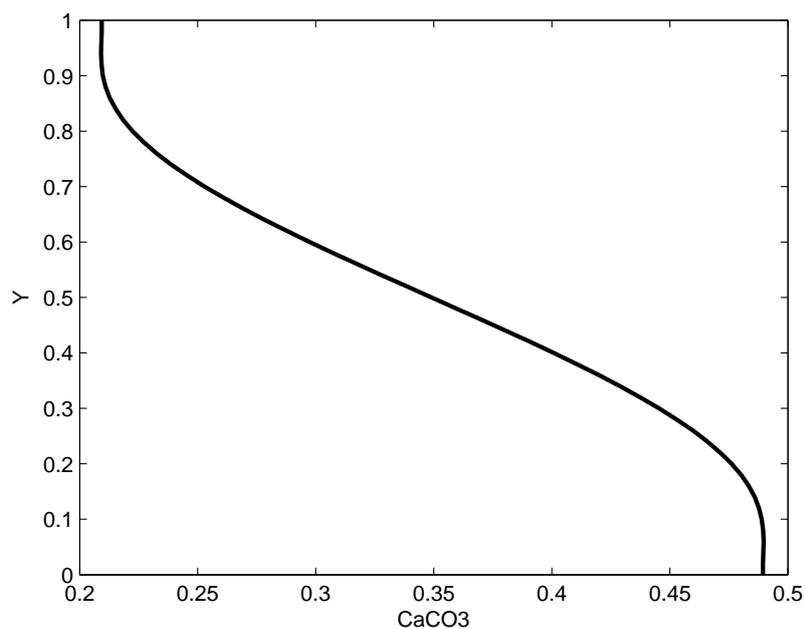


Figura 5.17: Concentração de $CaCO_3$ ao longo da linha central do domínio (\overline{AB}) para $Re = 50$, $Pr = 8$, $Sc = 10$, $Da = 1$, $Gr_C = 0,06$, $Gr_T = 0,02$, $\phi = 0,6$ e $He = 10$.

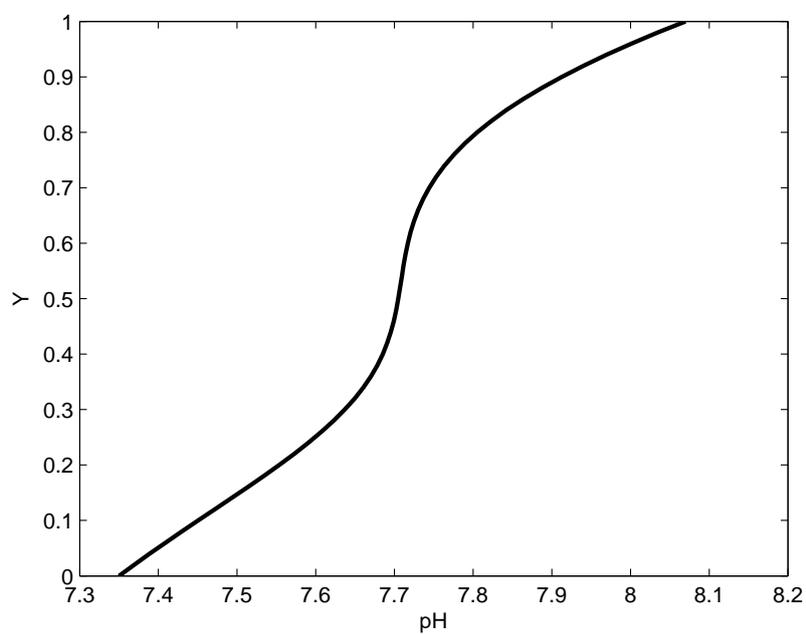


Figura 5.18: Distribuição de pH ao longo da linha central do domínio (\overline{AB}) para $Re = 50$, $Pr = 8$, $Sc = 10$, $Da = 1$, $Gr_C = 0,06$, $Gr_T = 0,02$, $\phi = 0,6$ e $He = 10$.

5.2.4 Estimativa do Erro de Discretização

Para estimar o erro de discretização, considerou-se três malhas para os testes: 25×25 , 51×51 , 75×75 . O método de Runge-Kutta simplificado de cinco passos foi aplicado para resolver as equações que descrevem a situação.

A tabela 5.1 mostra um exemplo do procedimento de cálculo com três malhas para o pH, T e pCO_2 . Observe que os erros relativos aproximados para o pH não atingem 0,5%. Os erros relativos para pCO_2 permanecem em uma faixa menor de 2%. Os dados da tabela mostram que, para as três variáveis, o menor erro ocorre em malhas mais finas, o que é esperado.

Tabela 5.1: Resultados dos erros de discretização para pH , T e pCO_2

	pH	T	pCO_2
φ_1	7,6906	0,5096	-2,5426
φ_2	7,7045	0,4922	-2,5604
φ_3	7,7327	0,4277	-2,6059
p	0,1748	1,2328	0,5756
φ_{ext}^{21}	7,4913	0,5382	-2,4710
φ_{ext}^{32}	7,4920	0,5380	-2,4707
e_a^{21}	0,18%	3,41%	0,70%
e_a^{32}	0,37%	13,10%	1,78%
e_{ext}^{21}	2,66%	5,31%	2,90%
e_{ext}^{32}	2,84%	8,51%	3,63%
GCI^{21}	7,78%	16,83%	8,45%
GCI^{32}	8,27%	27,92%	10,51%

A Figura 5.19 mostra a solução para a malha refinada com barras do erro para a malha de 51×51 pontos. A ordem local de precisão p calculada com a equação (4.62) varia entre 0,0923 e 1,0881. O mínimo da incerteza da discretização é de 0,0391% e o máximo é de 14,4342%.

A Figura 5.20 indica o erro de discretização usando barras para a malha de 51×51 pontos. Neste caso, GCI^{21} varia de 0,0932% a 9,7749%, e o erro para as malhas 2 e 3 tem valores entre 0,1551% e 11,8289% de acordo com a Figura 5.21.

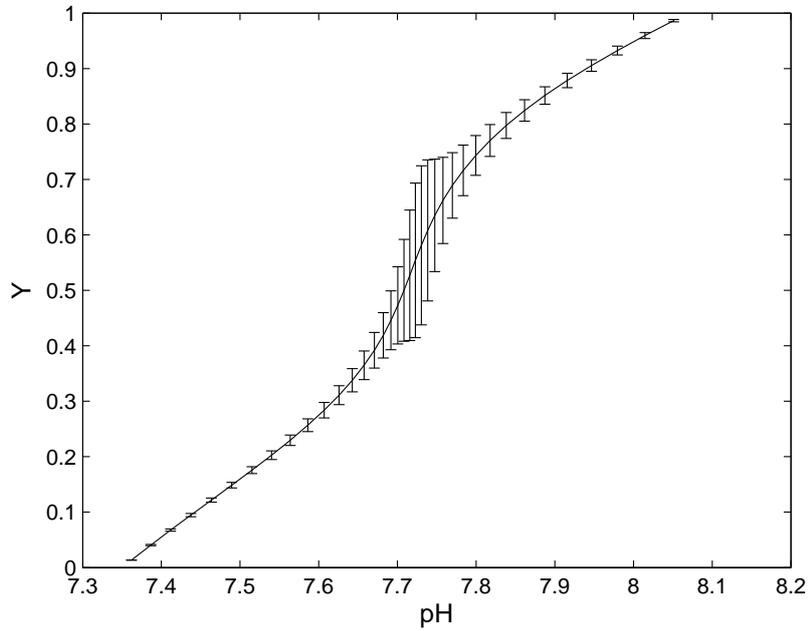


Figura 5.19: Solução obtida a partir da malha mais fina com o erro de discretização ao longo da linha central.

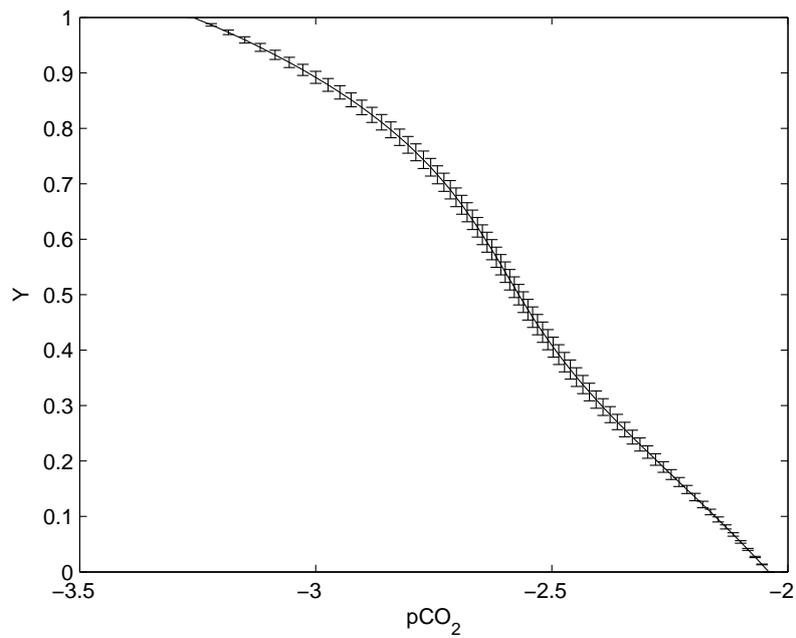


Figura 5.20: Gráfico do erro de discretização da malha mais fina.

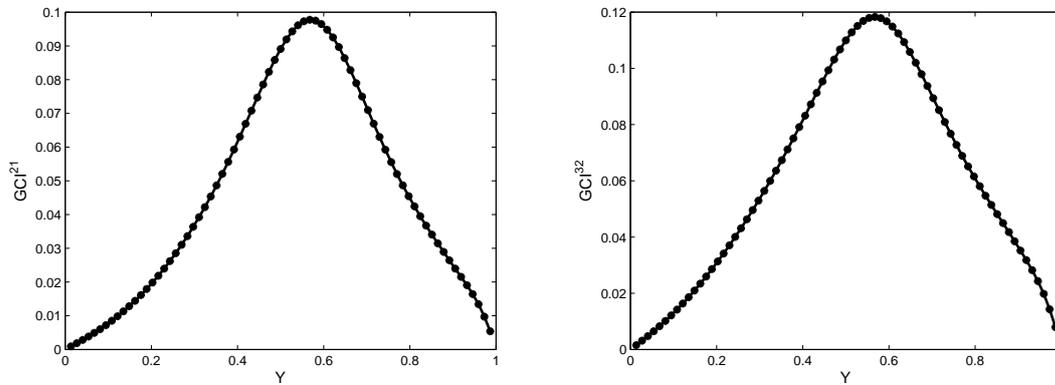


Figura 5.21: À esquerda, a solução para a malha refinada para pCO_2 é apresentada para duas malhas: 25×25 e 51×51 . Do lado direito, solução para a malha refinada para pCO_2 para as malha de 51×51 e 75×75 .

A Figura 5.22 (à esquerda) apresenta as linhas de contorno para a temperatura com as três malhas bem como o valor extrapolado. A Figura 5.22 (à direita) mostra a solução da malha refinada com barras as quais representam o erro para a malha de 51×51 pontos e GCI^{21} . O valor do erro da malha refinada aumenta conforme a temperatura diminui, variando entre 18,9131% e 28,7780%.

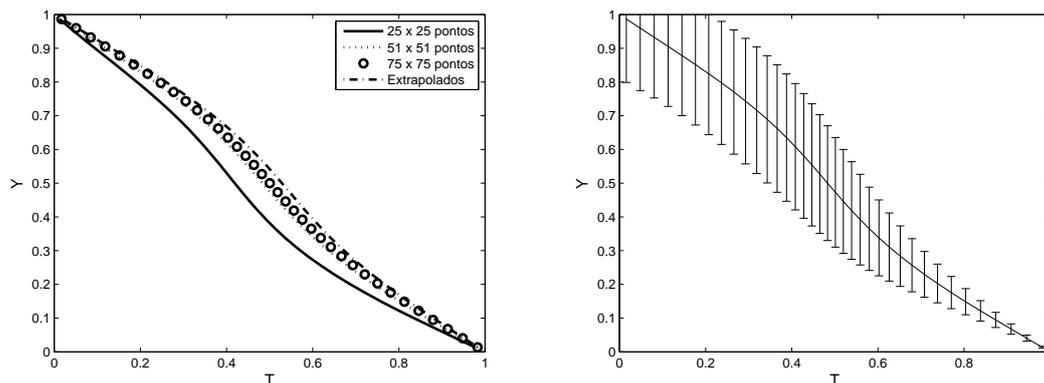


Figura 5.22: Linhas de contorno para a temperatura (à esquerda) para três malhas: 25×25 , 51×51 , 75×75 ; e valor extrapolado. A solução da malha refinada com barras do erro de discretização é apresentada à direita

As simulações numéricas foram realizadas usando um código desenvolvido em Fortran90, parte de um conjunto de rotinas maior do grupo GMS/RFD -

Grupo em Modelagem e Simulação em Dinâmica de Fluidos Reativos, e rodaram até que a condição de equilíbrio fosse atingida, o que demorou cerca de 30 minutos em um computador de Core i7 2600K, 3.40 GHz, 8MB L2 cache e 8GB de RAM (LICC / PPGMAp / UFRGS).

5.3 Solução do Escoamento em Meio Poroso com Combustão

Nesta seção, o procedimento adotado para a solução do escoamento em meio poroso com combustão da mistura de metano e ar é apresentada. As malhas não uniformes utilizadas nos testes são mostradas, bem como as condições de contorno e iniciais apropriadas ao problema. Os resultados são apresentados e comparados com os dados de Barra et al. [33].

5.3.1 Problema Bidimensional

Os primeiros testes de validação do problema da combustão no meio poroso foram realizados em um domínio bidimensional onde, primeiramente, considera-se a reação global para a combustão completa do metano (reação 3.32) e, em seguida, o mecanismo de dois passos (reações 3.34 e 3.35) para a combustão [106].

Geração da Malha

O domínio computacional bidimensional usado para a simulação da combustão pré-misturada de metano e ar em meio poroso é uma cavidade retangular com dimensões 6×1 . A malha possui 90×41 pontos com diferentes espaçamentos, pois apresenta refinamento na direção x . A diferença entre os nodos diminui a uma taxa de 10% de 2,5 a 3,5; e de 3,5 a 4,5 a diferença entre os nodos aumenta a uma taxa equivalente à anterior. Fora desta faixa, a malha tem espaçamento constante. A Figura 5.23 apresenta a malha com as características mencionadas.

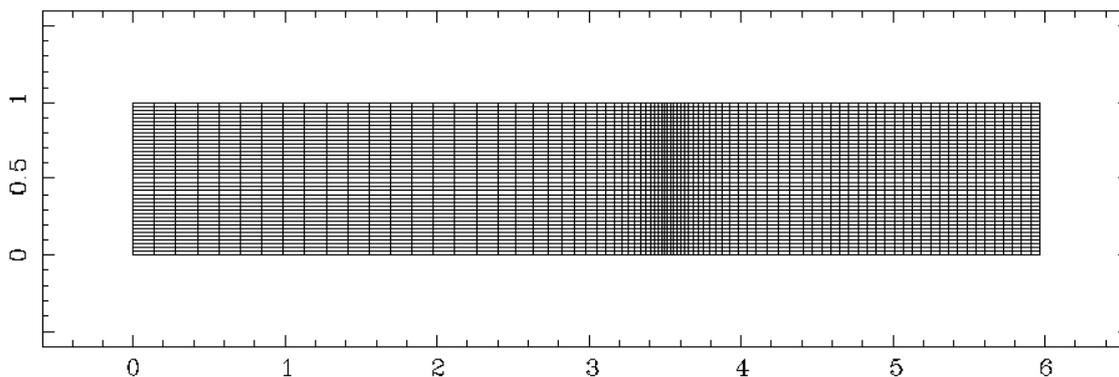


Figura 5.23: Representação da malha computacional bidimensional usada na solução do escoamento em meio poroso com combustão.

Aplicação das Condições de Contorno e Iniciais

As condições iniciais para as variáveis de interesse do problema são dadas por:

- $t = 0$:

$$u = v = T = 0,$$

$$Y_F = 0,0643,$$

$$Y_O = 0,1968,$$

$$Y_P = 0, \quad \forall x, y.$$

As condições de contorno usadas na definição do domínio do problema são as condições de Dirichlet e de Neumann. Assim, as condições de contorno para as variáveis do problema são dadas por:

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

$$\begin{aligned}
 u &= T = 1, \\
 v &= 0, \\
 Y_F &= 0,0643, \\
 Y_O &= 0,1968, \\
 Y_P &= 0.
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

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

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial u}{\partial x} &= \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \\
 \frac{\partial Y_F}{\partial x} &= \frac{\partial Y_O}{\partial x} = \frac{\partial Y_P}{\partial x} = 0.
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

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

$$\begin{aligned}
 u = v &= \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \\
 \frac{\partial Y_F}{\partial y} &= \frac{\partial Y_O}{\partial y} = \frac{\partial Y_P}{\partial y} = 0.
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 u = v &= \frac{\partial T}{\partial y} = 0, \\
 \frac{\partial Y_F}{\partial y} &= \frac{\partial Y_O}{\partial y} = \frac{\partial Y_P}{\partial y} = 0.
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

A representação das condições de contorno do problema é mostrada na Figura 5.24.

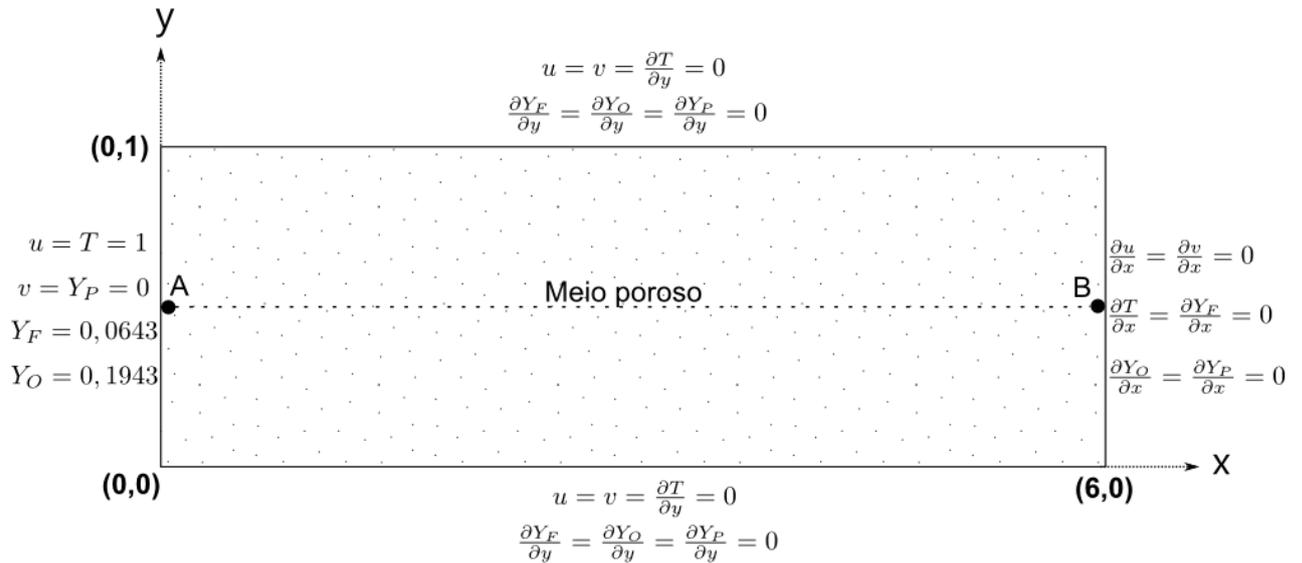


Figura 5.24: Representação das condições de contorno do problema de combustão no meio poroso. O segmento \overline{AB} indica a linha central utilizada na representação gráfica dos resultados.

Resultados do Escoamento em Meio Poroso com Combustão

Para validar o procedimento numérico e os modelos apresentados nos capítulos 3 e 4, alguns testes numéricos foram realizados. Os resultados foram comparados com os dados apresentados por Barra et al. [33], os quais apresentam um modelo numérico unidimensional composto pelas equações de conservação da massa, energia para a fase gasosa, energia para a fase sólida e difusão das espécies. Os resultados apresentados a seguir representam dois casos: reação global da combustão completa do metano e mecanismo de dois passos, e são mostrados na linha central (segmento \overline{AB} da Figura 5.24) do fluxo após 2 segundos.

A Figura 5.25 mostra a fração de massa do combustível e do dióxido de carbono. Verifica-se que a fração de massa do combustível diminui na mesma posição onde ocorre o aumento da fração de massa do dióxido de carbono. Este ponto da linha central corresponde à localização da superfície da chama. A espessura da chama é muito pequena e o pico da fração de massa ocorre em uma faixa muito

estreita. Nesta faixa, a malha foi refinada para que os dados obtidos fossem mais precisos. Os resultados apresentados estão em conformidade com os dados de Barra et al. [33]. A pequena diferença deve-se às flutuações da frente de chama.

Uma característica das técnicas de combustão pré-misturada são as estruturas de chamas livres, as quais são muito finas. As reações químicas ocorrem em uma região muito estreita e a principal razão para a ocorrência de uma fina zona de combustão deve-se na pobre transferência de calor da mistura gasosa [70].

A Figura 5.26 apresenta a fração de massa dos outros dois componentes da reação. Semelhantemente ao que ocorre na Figura 5.25, enquanto o reagente é consumido o produto é gerado em proporção estequiométrica na mesma posição da figura anterior. A mistura é realizada com excesso de O_2 , o que resulta em uma fração de massa residual desse componente, como mostra a Figura 5.26.

O primeiro passo (reação 3.34) do mecanismo de duas etapas para a combustão completa do metano corresponde à formação do monóxido de carbono, o qual é consumido pela segunda reação (3.35). A fração de massa do monóxido de carbono ao longo da linha central do domínio é apresentado na Figura 5.27. A concentração de monóxido de carbono vai aumentando conforme x aumenta e atinge seu máximo próximo à região onde $x = 3,5$. Em seguida, para $x > 3,5$; a concentração diminui.

A Figura 5.28 mostra o perfil da temperatura para o gás e o sólido ao longo da linha central da cavidade. Existem uma pequena diferença entre a temperatura do gás e a do sólido, pois o gradiente de temperatura no caso dos gases é maior do que em sólidos, que é aquecido principalmente por transferência de calor a partir dos produtos da reação. Segundo experimentos, os perfis de temperatura não mudam significativamente à medida que a chama avança através do meio.

A Figura 5.29 mostra a distribuição da temperatura do gás. Observe que próximo à posição axial 3,5 ocorre um aquecimento mais rápido do gás, o que é esperado, já que a chama está localizada nestas proximidades, sendo esta muito fina.

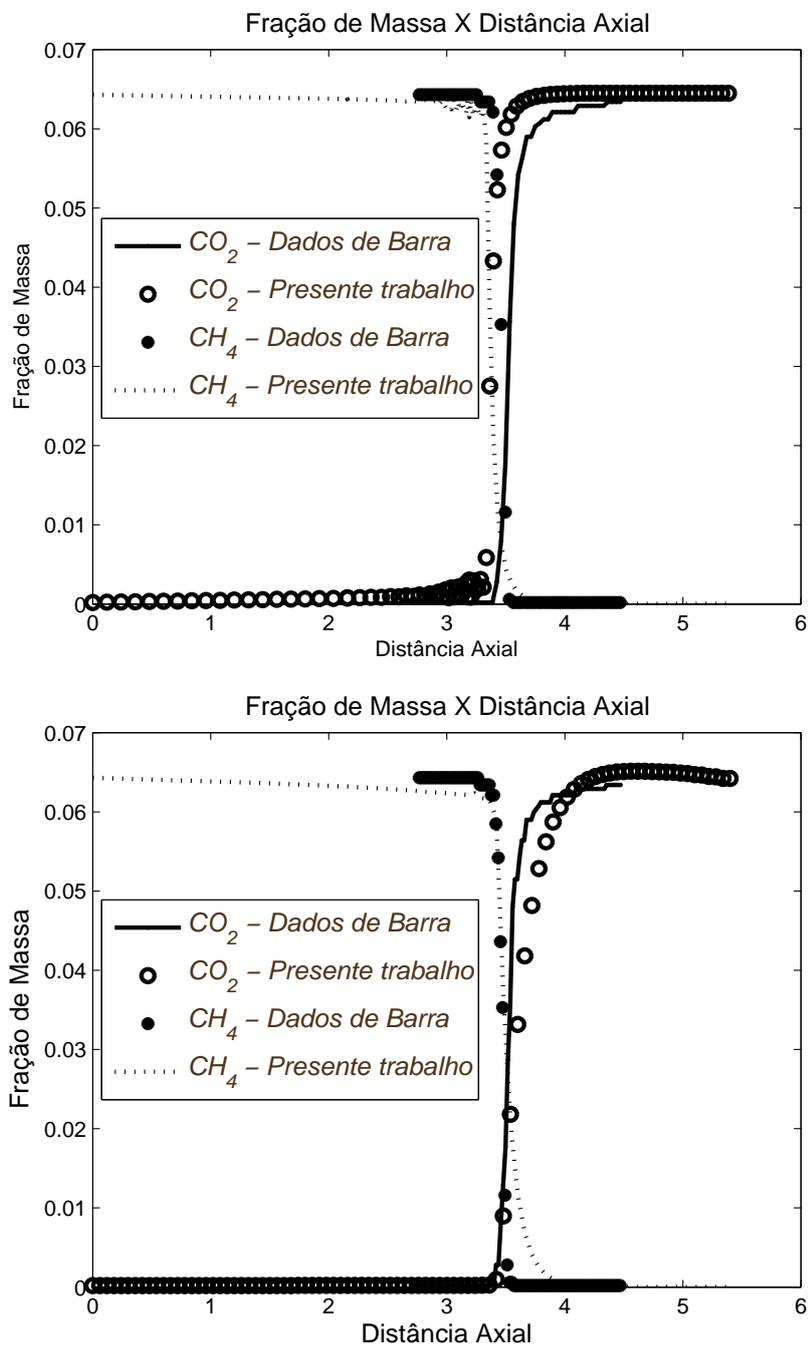


Figura 5.25: Fração de massa do combustível (CH_4) e do dióxido de carbono no estado estacionário ao longo da linha central na direção x da cavidade. Gráfico superior utilizando a reação global da combustão do metano e gráfico inferior para o mecanismo de 2 etapas.

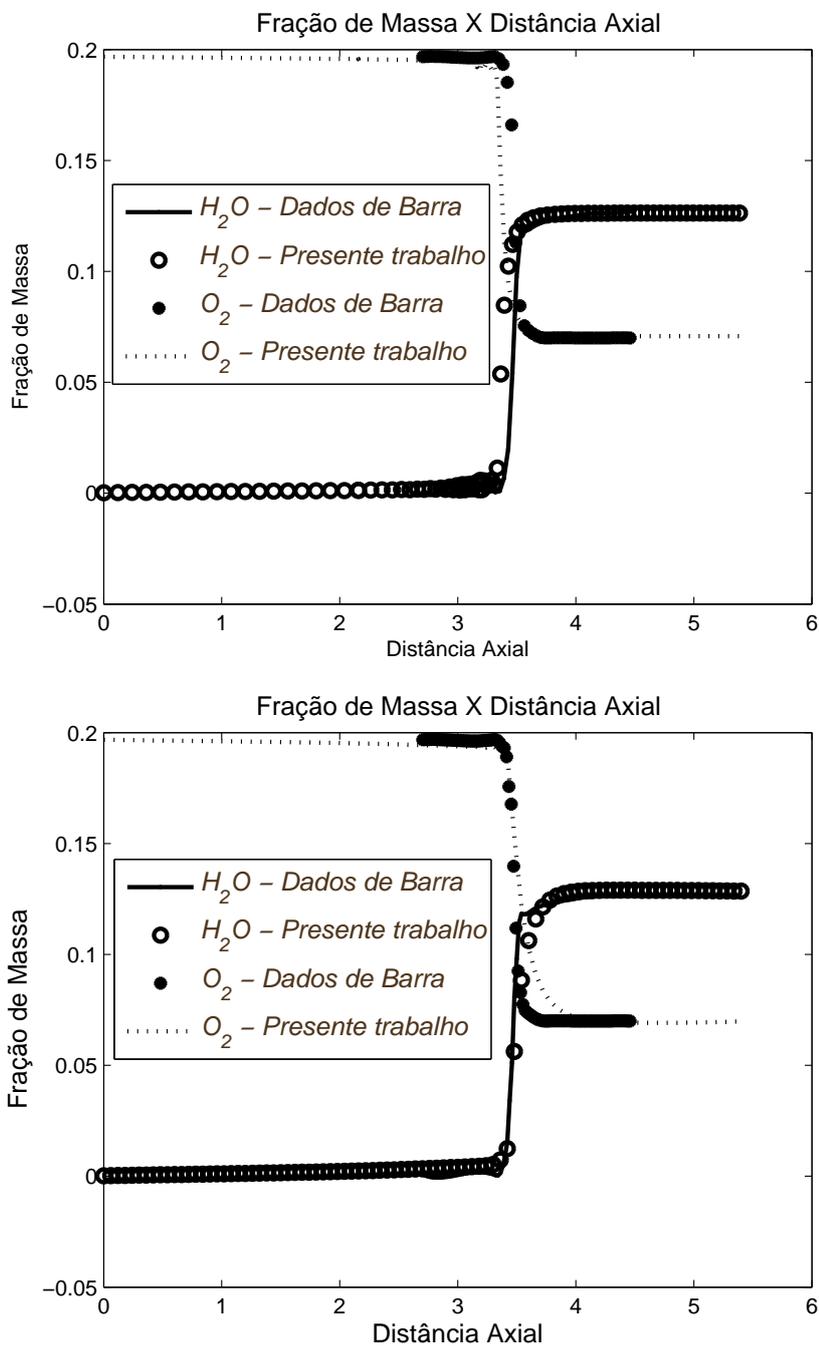


Figura 5.26: Fração de massa do vapor d'água e do oxigênio no estado estacionário ao longo da linha central na direção x . Gráfico superior utilizando a reação global da combustão do metano e gráfico inferior para o mecanismo de 2 etapas.

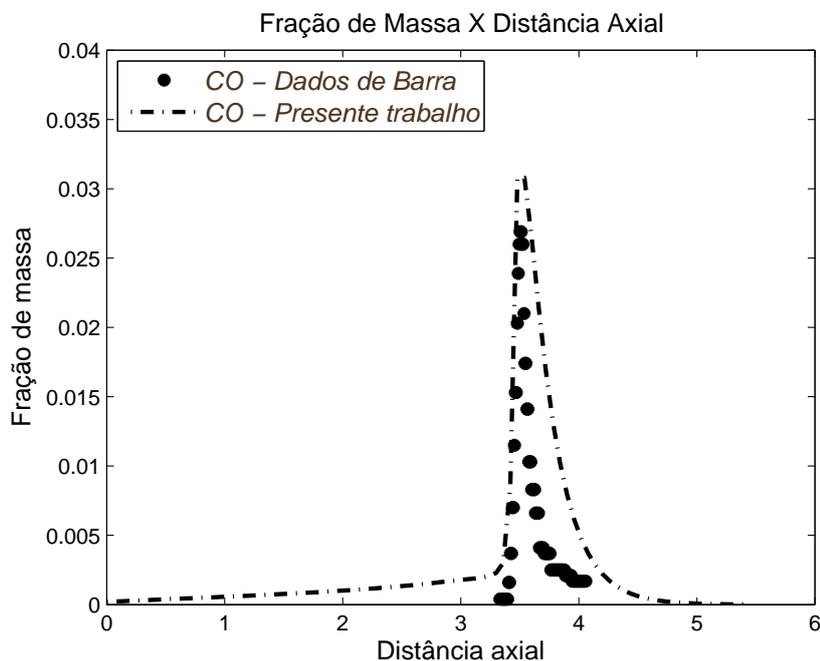


Figura 5.27: Fração de massa do monóxido de carbono no estado estacionário ao longo da linha central na direção x utilizando o mecanismo de 2 etapas.

Em torno da posição axial 4 existe uma região com temperatura mais elevada, da ordem de 1800K; em seguida, acontece um leve resfriamento, devido ao afastamento da posição da chama. O campo de temperatura é significativamente curvado e está de acordo com o perfil apresentado por Hackert et al. [67].

As Figuras 5.30 e 5.31 apresentam os campos de frações de massa para o metano e vapor d'água, os quais possuem razões estequiométricas equivalentes. Em torno da posição 3,5, ocorre um alinhamento dos perfis das frações de massa, mas em proporções diferentes. Enquanto a fração de massa de combustível se mantém com valores altos, até este ponto, a fração de massa do vapor d'água é zero. Na posição 3,5, que é próxima a formação da chama, verifica-se o início do consumo do combustível e, conseqüentemente, a formação de vapor d'água, até que o combustível é totalmente consumido.

Soete [107] através de experimentos com um tubo de quartzo cilíndrico cheio de areia seca e lavada, onde a combustão foi realizada com uma mistura

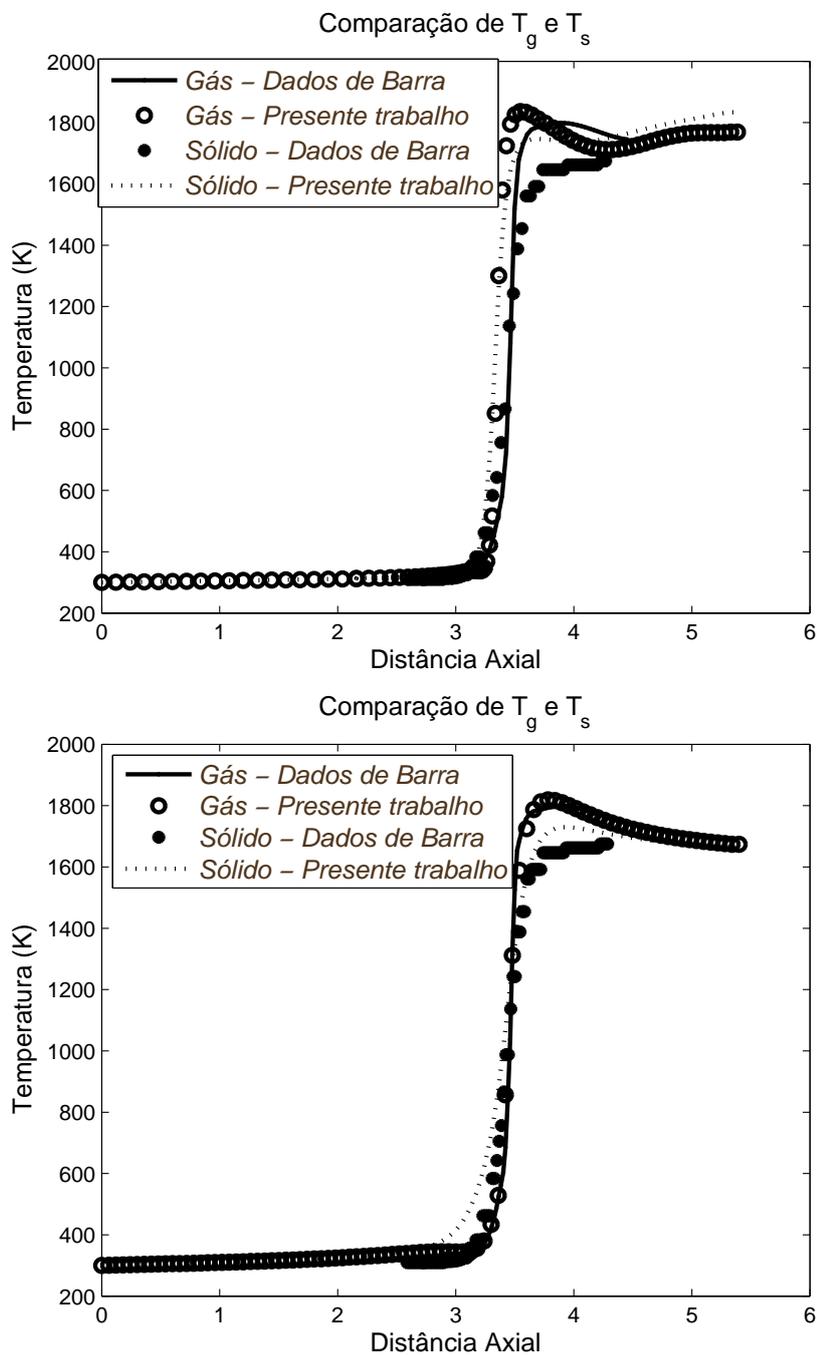


Figura 5.28: Temperatura do gás e do sólido no estado estacionário ao longo da linha central do domínio na direção x . Gráfico superior utilizando a reação global da combustão do metano e gráfico inferior para o mecanismo de 2 etapas.

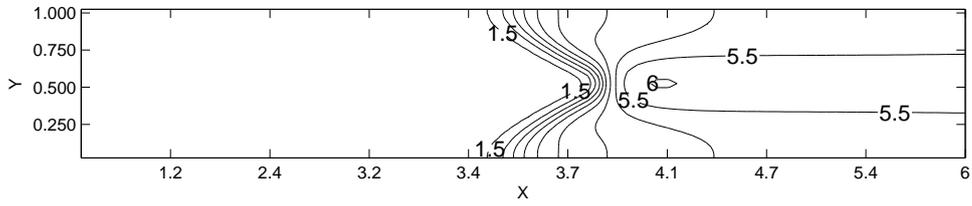


Figura 5.29: Distribuição da temperatura do gás.

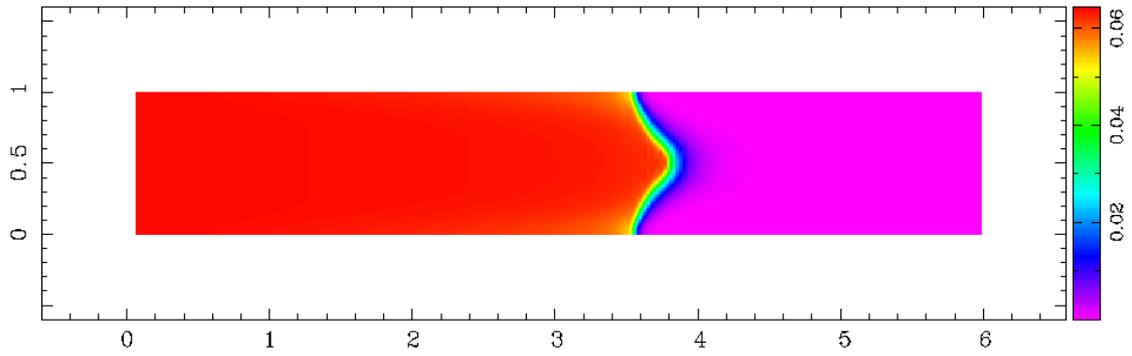


Figura 5.30: Campo de frações de massa do metano.

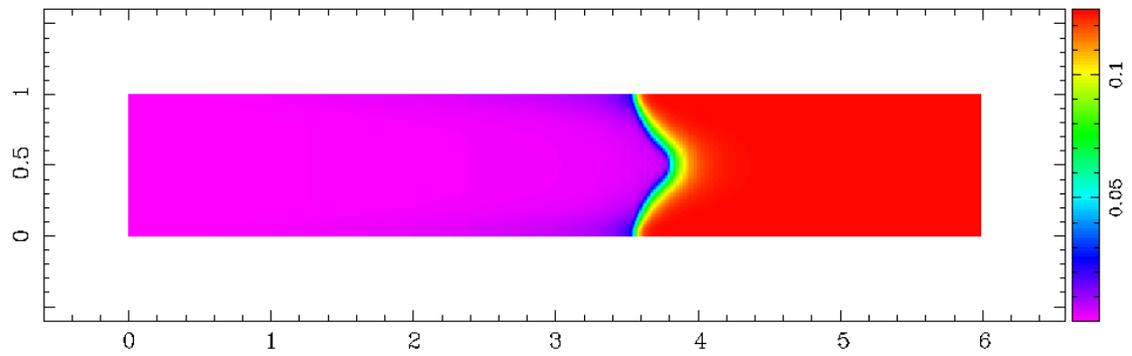


Figura 5.31: Campo de frações de massa do vapor d'água.

metano/oxigênio/nitrogênio, apresentou algumas conclusões dos fundamentos termoquímicos de chamas em meios porosos. Ele observou que o perfil de temperatura dos gases e dos sólidos são bem diferentes. Isto acontece porque existe um primeiro estágio em que o calor é transferido do sólido para o reagente, que é o primeiro a ser aquecido por condução térmica. Em seguida a reação exotérmica inicia e rapidamente é concluída. Nesta etapa, o gradiente de temperatura dos gases é muito maior do que no sólido [107].

Durante o processo de formação da mistura metano-ar, inicialmente o metano é oxidado e o calor é liberado, produzindo vapor d'água, que é a primeira oxidação do combustível.

Estimativa do Erro de Discretização

A tabela 5.2 mostra os valores dos erros para três malhas para os métodos de Gauss-Seidel e Runge-Kutta simplificado de cinco passos. O erro é apresentado para a fração de massa do combustível e do oxigênio.

Pelos resultados apresentados na tabela 5.2, o método de Gauss-Seidel apresenta erro de discretização maior.

Tabela 5.2: Comparação do erro de discretização entre os métodos de Gauss-Seidel e Runge-Kutta para $r_{21} = 1,3093$, $r_{32} = 1,3228$ onde $x = 3,5097$ e $y = 0,5000$.

	Gauss-Seidel		Runge-Kutta	
	Y_F	Y_{O_2}	Y_F	Y_{O_2}
ϕ_1	0,0616939	0,1916911	0,0616773	0,1916586
ϕ_2	0,0616991	0,1917013	0,0616575	0,1916198
ϕ_3	0,0616876	0,1916788	0,0621116	0,1925099
p	2,8371277	2,8279737	11,197955	11,198949
ϕ_{ext}^{21}	0,0616893	0,1916822	0,0617678	0,1916605
ϕ_{ext}^{32}	0,0617086	0,1917199	0,0616367	0,1915792
e_a^{21}	0,0084287%	0,0053211%	0,0321026%	0,0202443%
e_a^{32}	0,0186388%	0,0117370%	0,7364878%	0,4645135%
e_{ext}^{21}	0,0073419%	0,0046563%	0,0016508%	0,0010407%
e_{ext}^{32}	0,0153807%	0,0097322%	0,0335882%	0,0211757%
GCI^{21}	0,0220242%	0,0139683%	0,0049527%	0,0031223%
GCI^{32}	0,0461533%	0,0291993%	0,1007307%	0,0635388%

5.3.2 Problema Tridimensional

O problema tridimensional foi resolvido considerando o mecanismo de dois passos para a combustão completa do metano. Juntamente com os resultados do problema tridimensional, uma prova sobre a existência de soluções seguindo o método de Faedo-Falerkin foi submetida em forma de artigo à uma revista internacional sob o título “Existence of solutions for the equations of combustion of methane in the porous medium based on a mechanism of two-step”.

Geração da Malha

O domínio computacional tridimensional usado para a simulação da combustão pré-misturada de metano e ar em meio poroso é uma caixa retangular com dimensões $6 \times 1 \times 1$. A malha possui $90 \times 41 \times 41$ pontos nas direções (x, y, z) , respectivamente, onde x corresponde à direção axial. A malha é semelhante à mostrada anteriormente sendo que nas direções y e z a malha é uniforme. A Figura 5.23 apresenta a malha com as características mencionadas. A geometria que representa o queimador poroso para esta situação é representada na Figura 5.32.

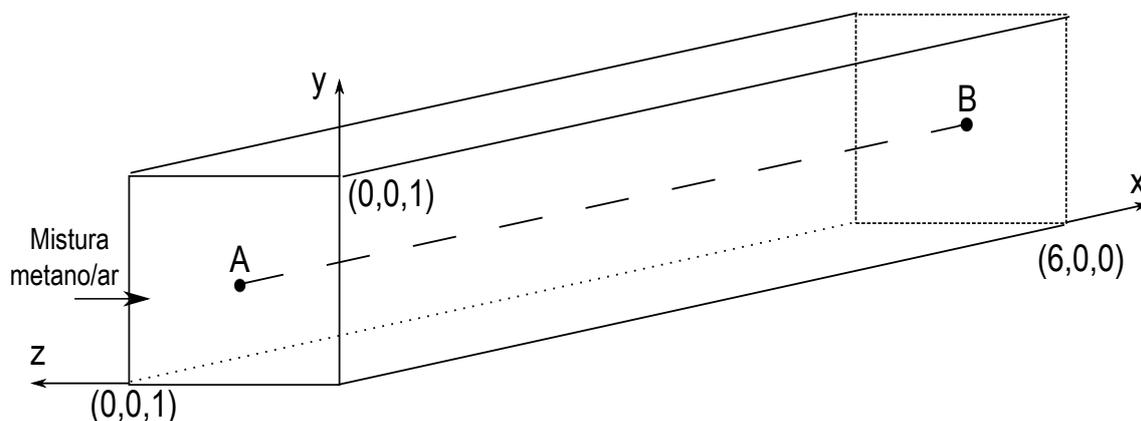


Figura 5.32: Geometria do queimador tridimensional para a combustão pré-misturada, onde \overline{AB} representa a linha central do domínio.

Aplicação das Condições de Contorno e Iniciais

As condições iniciais para o caso tridimensional são as mesmas que foram consideradas no caso bidimensional. Da mesma forma, as condições de contorno usadas na definição do domínio do problema são as condições de Dirichlet e Neumann como no caso 2D, sendo na direção z as mesmas consideradas na direção y .

Resultados do Escoamento em Meio Poroso com Combustão

Os resultados foram obtidos utilizando o método de Runge-Kutta simplificado de 5 estágios juntamente com o método TVD (*Total Variation Diminishing*) para as aproximações da derivada de primeira ordem na direção x .

Os resultados são apresentados ao longo da linha central do queimador conforme mostra a Figura 5.32 para um tempo físico de 2 segundos. Os testes foram realizados para $Re = 650$, $Sc = 10$, $Pr = 0,7$, $Ze = \bar{\alpha}\beta = 10$, onde $\bar{\alpha} = \frac{T_b - T_u}{T_b}$ é o parâmetro de liberação adimensional, o subíndice u refere-se às condições no estado não queimado e b no estado queimado; e $\phi = 0,8$. Como no caso bidimensional, os resultados do caso tridimensional também foram comparados com os de Barra et al. [33].

A Figura 5.33 mostra a fração de massa do combustível versus a fração de massa do dióxido de carbono no estado estacionário ao longo da linha central na direção axial. O resultado está de acordo com Barra et al. [33].

O comportamento de consumo e geração de produtos comporta-se como no caso 2D, conforme vemos nas Figuras 5.34 e 5.35. Portanto continua valendo a análise feita anteriormente. Note que, no problema tridimensional ocorrem mais flutuações devido ao problema convectivo, por isso a quantidade fração de massa do dióxido de carbono, por exemplo, começa a decrescer antes dos dados apresentados por Barra et al. [33]. Para o caso bidimensional com a reação global do metano não faz-se necessário a aplicação do esquema TVD, já no caso 3D é necessário usá-lo já que as oscilações espúrias aumentam neste problema.

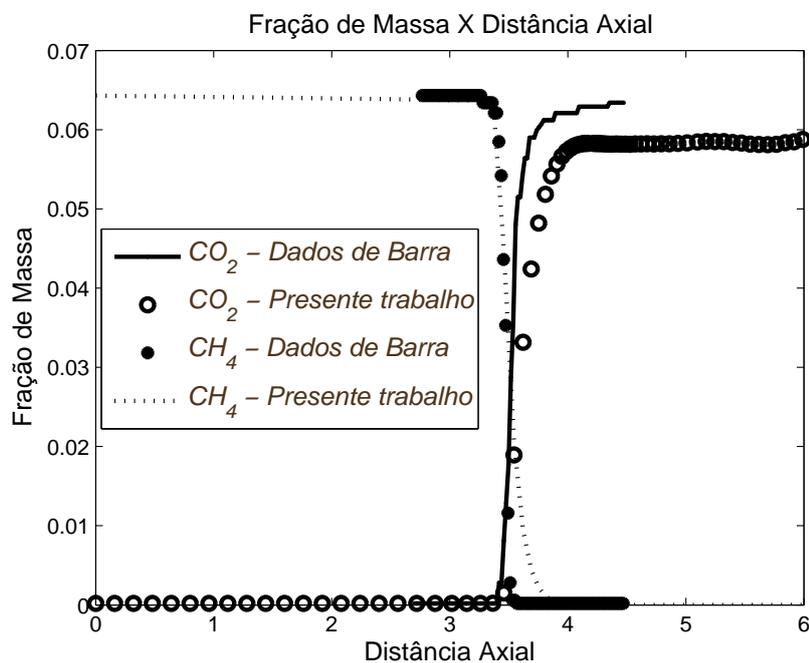


Figura 5.33: Fração de massa do combustível (CH_4) e do dióxido de carbono no estado estacionário ao longo da linha central na direção x .

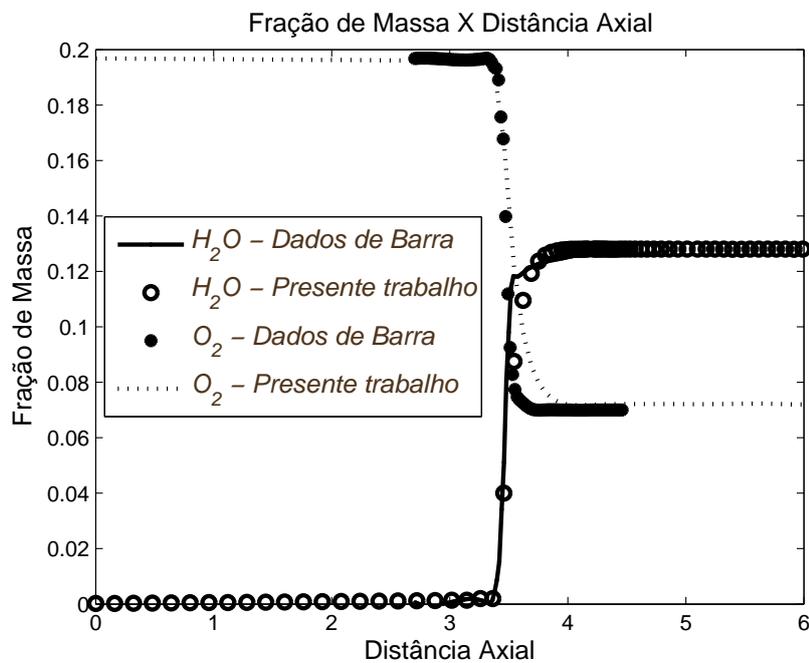


Figura 5.34: Fração de massa do vapor d'água e do oxigênio no estado estacionário ao longo da linha central na direção x .

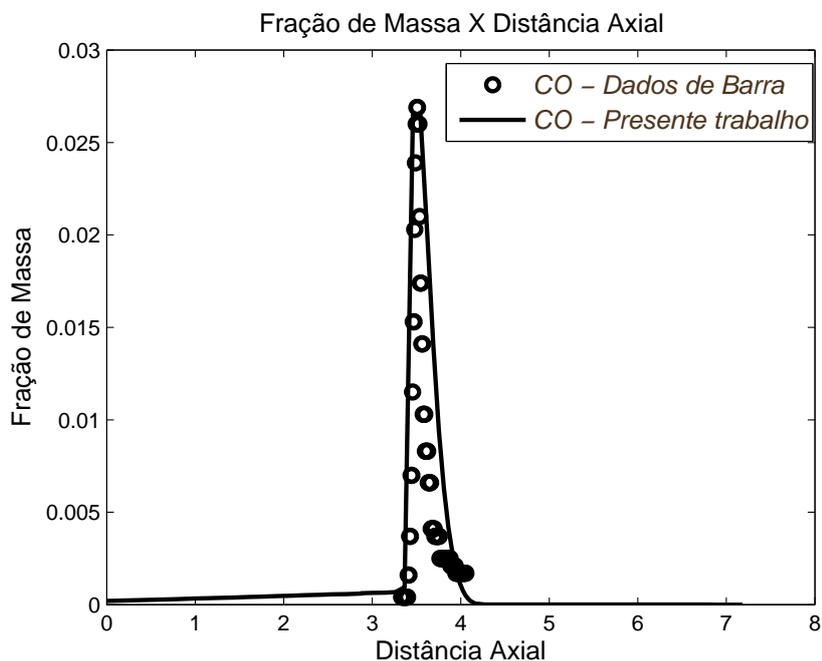


Figura 5.35: Fração de massa do monóxido de carbono no estado estacionário ao longo da linha central na direção x .

5.3.3 *Quadtree* em Meio Poroso

Em combustão, normalmente, faz-se necessária a utilização de malhas refinadas, principalmente na localização da chama. Portanto, usou-se a técnica computacional de geração de malhas conhecida como *quadtree*, que foi estudada e implementada por Francisquetti [108].

O termo *quadtree* (ou árvore quaternária) é usado para descrever a classe de estrutura de dados cuja propriedade comum é o princípio de decomposição recursiva do espaço. Primeiramente, os algoritmos *quadtree* foram utilizados no processamento de imagem e recentemente o seu potencial como geradores de malha tem sido reconhecido. A abordagem mais estudada da representação de uma região em *quadtree* é baseada na subdivisão sucessiva do domínio da malha em quatro quadrantes de mesmo tamanho [109]. A Figura 5.36 apresenta um exemplo de uma *quadtree*.

Entre as vantagens de utilização de uma malha *quadtree*, cita-se [111, 114]:

- geração automática;
- regiões com alta resolução;
- obtenção de informação de forma estruturada de qualquer célula;
- estrutura robusta e de fácil implementação.

Por outro lado, as desvantagens do método são:

- perda da matriz banda em esquemas implícitos;
- perda da generalidade.

A malha representada na Figura 5.37 foi usada na simulação do problema de uma chama pré-misturada de metano e ar. As condições de contorno e condições iniciais utilizadas aqui são as mesmas apresentadas anteriormente.

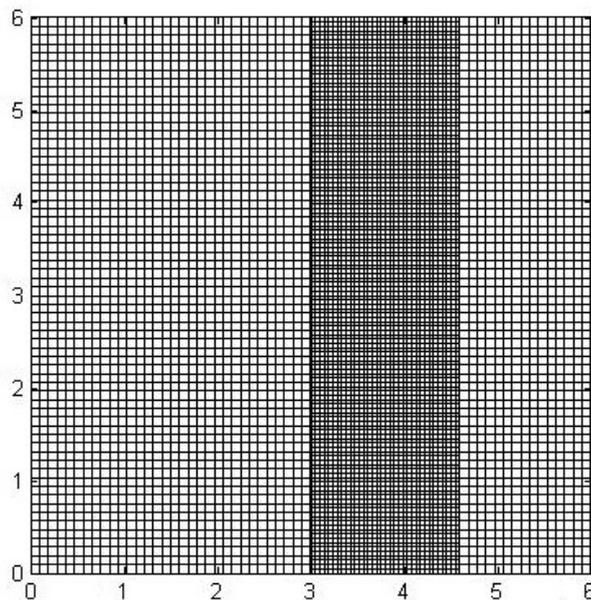


Figura 5.37: Malha *quadtree* com refinamento na região de $x = 0,35$ a $0,45$.

Para a solução deste problema, o esquema TVD foi implementado e o sistema resolvido através dos métodos de Gauss-Seidel. Para mais detalhes sobre

a discretização, interpolação na malha *quadtree*, consulte Francisquetti [108]. Os resultados foram comparados com os de Barra et al. [33]. A Figura 5.38 mostra os resultados para a fração de massa do metano e o do dióxido de carbono ao longo da linha central do queimador. Neste caso, a fração de massa do dióxido de carbono é um pouco maior que a apresentada em Barra et al. [33] em aproximadamente $x = 4$. Este fato pode ser justificado devido as flutuações dos métodos aplicados, bem como dos erros de interpolação, já que o algoritmo *quadtree* implementado utiliza interpolações de primeira ordem, mas ainda assim os resultados obtidos são satisfatórios.

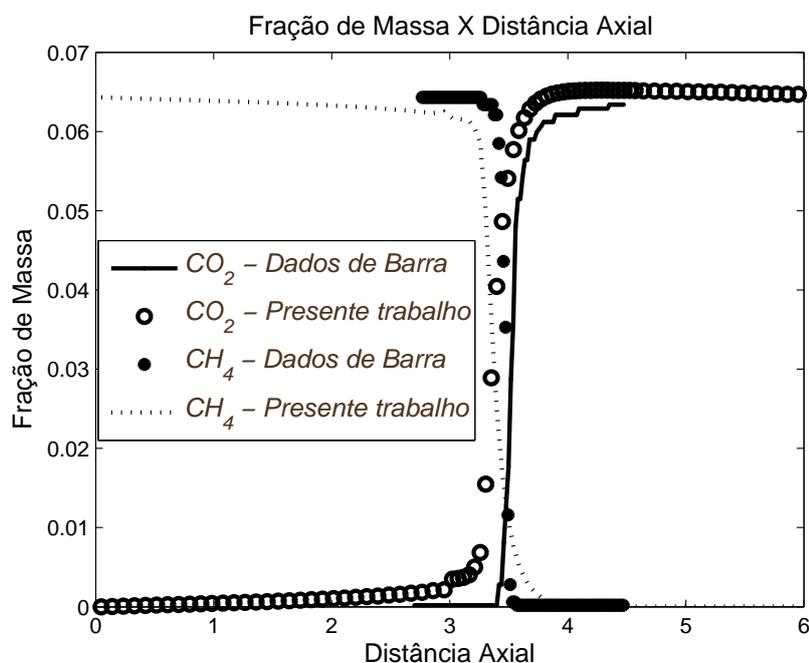


Figura 5.38: Fração de massa do combustível (CH_4) e do dióxido de carbono ao longo da linha central na direção x do queimador.

A Figuras 5.39 mostra os resultados obtidos para a fração de massa do vapor d'água e do oxigênio e a Figura 5.40 os perfis de temperatura do gás e do sólido, respectivamente. Ao longo das inúmeras simulações constatou-se que logo que ocorre a ignição, a temperatura aumenta rapidamente e com isso um deslocamento maior da chama em direção à saída do duto; depois disso a chama tende a se

estabilizar próximo a $x = 3,5$; mas ainda assim continua tendo uma leve oscilação. Sendo assim, percebe-se que nas Figuras 5.39 e 5.40 os perfis estão mais à esquerda que os resultados apresentados na seção anterior, mas isto deve-se também às pequenas oscilações da chama, além das diferenças de implementação. Ainda assim, os resultados apresentados e comparados com Barra et al. [33] são satisfatórios, pois aqui estamos ligando dois problemas que em si já são complexos: estrutura *quadtree* e a combustão em meio poroso.

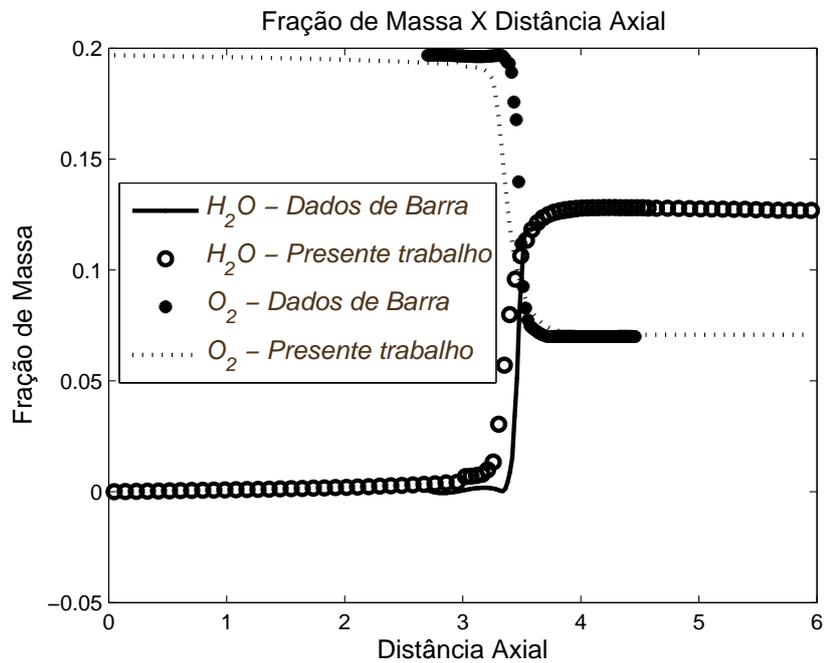


Figura 5.39: Fração de massa do vapor d'água e do oxigênio ao longo da linha central na direção x do queimador.

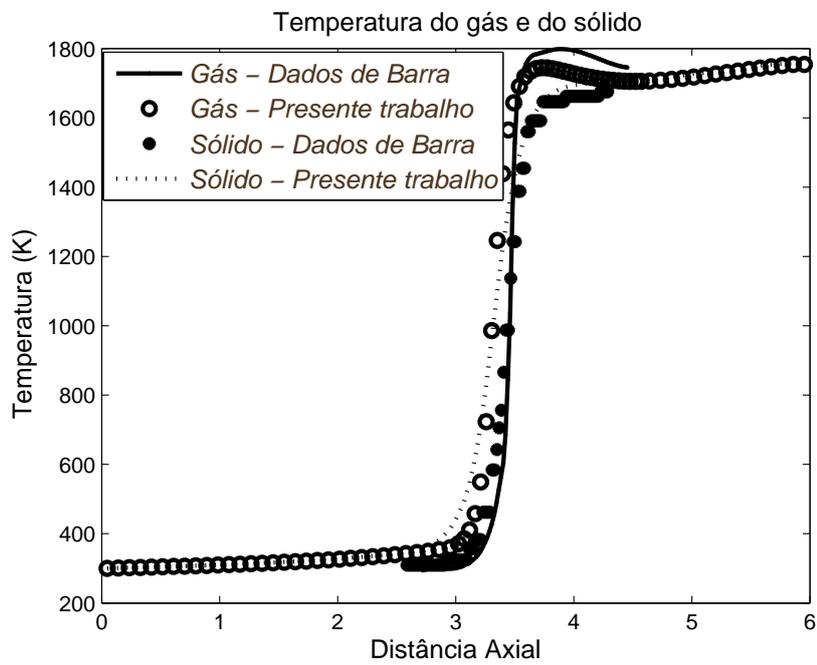


Figura 5.40: Temperatura do gás e do sólido ao longo da linha central do domínio na direção x do queimador.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o objetivo principal foi desenvolver um modelo matemático para o escoamento reativo em meios porosos. Como já foi dito no Capítulo 1, o problema de fluxo em meios poroso é complexo e vem sendo estudado por muitos pesquisadores. O modelo matemático apresentado neste trabalho foi verificado em duas situações principais:

- escoamento com precipitação e/ou dissolução de minerais;
- combustão em meio poroso.

Os resultados numéricos obtidos com o modelo desenvolvido, e suas validações, são apresentados e estão de acordo com a literatura.

6.1 Contribuições

Existem muitos fenômenos físicos envolvidos na modelagem de fluxos reativos em meios porosos. Entre as principais aplicações, pode-se destacar o fluxo em chamas, lasers, oceanos, bacias sedimentares entre outros. Embora existam diferenças físicas nos exemplos citados, a modelagem matemática é semelhante, ou seja, a forma das equações matemáticas que descrevem esses diversos problemas é muito parecida. Logo, os procedimentos numéricos adotados para a resolução destes problemas tornam-se muito parecidos.

Neste trabalho, apresentou-se modelos convectivos reativos bidimensionais, aplicado à migração de fluido em meio poroso, onde ocorrem reações de precipitação e/ou dissolução de minerais, e aplicado à combustão do metano em meio poroso.

Assim, as principais contribuições da tese são as seguintes:

- modelo convectivo-difusivo-reativo para a precipitação/dissolução de minerais;
- modelo para a combustão pré-misturada em meio poroso;
- comparação de resultados numéricos.

Atualmente existe um número reduzido de trabalhos na literatura que acoplam o escoamento com a parte reativa, principalmente quando se trata de reações de precipitação e/ou dissolução de minerais. Aqui o fluxo é modelado tomando como princípio as Equações de Navier-Stokes com a aproximação de Boussinesq. Já para as concentrações das espécies, o problema mais importante é o tratamento do termo fonte referente a parte reativa. O estudo da parte reativa é um problema complexo, pois envolve parâmetros difíceis de serem encontrados e até medidos. Além disso, a forma adequada para os cálculos das taxas de reação não são triviais e requerem bastante pesquisa. Neste estudo sugere-se que a parte reativa seja tratada através do cálculo dos coeficientes de atividade a partir da equação de Davies, bem como o uso de um processo iterativo para o cálculo dos mesmos.

Para o caso da combustão, aplica-se o modelo para a situação pré-misturada, mas o mesmo também pode ser usado (estendido) para a combustão difusiva, onde as principais mudanças ocorrem nas condições de contorno do problema. Além disso, o modelo pode ser adaptado para outros combustíveis, inclusive com mecanismos de várias etapas.

6.2 Sugestões de Trabalhos Futuros

Entre as sugestões de trabalhos futuros, destaca-se:

- inclusão da variação da porosidade no modelo;
- modelar queimadores porosos com duas ou mais seções com propriedades diferentes, como por exemplo, diferentes porosidades;
- estudar a combustão difusiva em meios porosos;
- modelar a combustão de outros combustíveis, como por exemplo, propano em meios porosos.

Bibliografia

- [1] BEJAN, A.; NIELD, D. A. *Convection in porous media*. 3rd. ed. New York: Springer, 2006.
- [2] 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.
- [3] DILLON, J. *Combustion in porous media*. California Institute of Technology, 1999.
- [4] CHAPMAN, R. E. *Petroleum Geology*. New York: Elsevier, 1983.
- [5] CHAVENT, G.; JAFFRÉ, J. *Mathematical models and finite elements for reservoir simulation*. New York: Elsevier, 1943.
- [6] BETHKE, C. M. Modeling subsurface flow in sedimentary basins. *Geologische Rundschau*, v. 78, p. 129–154, 1989.
- [7] 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.
- [8] QINGJIE, G.; JUN, D.; QINGFEI, W.; LIQIANG, Y.; MIN, S. Calcite dissolution in deionized water from 50°C to 250°C at 10 MPa: Rate equation and reaction order. *Acta Geologica Sinica*, v. 82, p. 994 – 1001, 2008.
- [9] KÜHN, M. *Reactive flow modeling of hydrothermal systems*. Lecture Notes in Earth Sciences. Springer, 2004.
- [10] BADRUDDIN, I. A.; VARADHARAJU, R.; ZAINAL, Z. A.; SEETHARAMU, K. N. Radiation effect on coupled heat and mass transfer in a

- vertical plate embedded in a porous medium. *Fourth International Conference on Computational Heat and Mass Transfer*, p. 342–347.
- [11] BEITHOU, N.; AYBAR, H. S.; ALBAYRAK, K.; ERENAY, O. Free convection flow of Newtonian fluid along a vertical plate embedded in a double layer porous medium. *JSME International Journal Series B*, v. 44, n. 2, p. 255–261, 2001.
- [12] CHAMKHA, A. J.; ALY, A. M.; MANSOUR, M. A. Unsteady natural convective power-law fluid flow past a vertical plate embedded in a non-Darcian porous medium in the presence of a homogeneous chemical reaction. *Nonlinear Anal.: Model. Control*, v. 15, n. 2, p. 139–154, 2010.
- [13] EDWARDS, J. W.; ARBOR, A. *The flow of homogeneous fluids through porous media*. 1st. ed. Michigan: McGraw-Hill, 1946.
- [14] EL-AMIN, M. F.; SALAMA, A.; ABBAS, I. Viscous dissipation effect on natural convection in a fluid saturated porous medium. *Journal of Porous Media*, v. 13, n. 11, 2010.
- [15] 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, n. 1, p. 16–33, 2001.
- [16] FOWLER, A. C.; YANG, X. S. Dissolution/precipitation mechanisms for diagenesis in sedimentary basins. *Journal of Geophysical Research*, Washinton, v. 108, n. B10, p. 2509, 2003.
- [17] NAIME, R. H.; SPILKI, F. R. Preservação ambiental e o caso especial do manejo de resíduos de laboratório: conceitos gerais e aplicados. *Editores Feevale*, 2012.
- [18] YANG, X.-S. *Mathematical modelling of compaction and diagenesis in sedimentary basins*. 1997. Tese (Doutorado em Física) - University of Oxford, 1997.

- [19] BJØRLYKKE, K. Fluid flow in sedimentary basins. *Sedimentary Geology*, v. 86, n. 1, p. 137–158, 1993.
- [20] CHASSAING, P. The modeling of variable density turbulent flows. *Flow, Turbulence and Combustion*, v. 66, p. 293–332, 2001.
- [21] YU, B. S.; DONG, H. L.; RUAN, Z. Mechanism for calcite dissolution and its contribution to development of reservoir porosity and permeability in the Kela 2 gas field, Tarim Basin, China. *Science in China Series D: Earth Sciences*, v. 51, n. 4, p. 567–578, 2008.
- [22] FREDD, C. N.; FOGLER, H. S. Influence of transport and reaction on wormhole formation in porous media. *AIChE journal*, v. 44, n. 9, p. 1933–1949, 1998.
- [23] RABINOWICZ, M.; DANDURAND, J. L.; SCHOTT, J. Chemical transport and dissolution/precipitation of crystalline solution during hydrothermal convection. *Journal of Geophysical Research*, Washinton, v. 100, p. 6041–6055, 1995.
- [24] YOUNIS, L. B.; WIERZBA, I. A numerical investigation of catalytic oxidation of very lean methane-air mixtures within a packed-bed reactor. *Journal of Porous Media*, v. 7, n. 2, 2004.
- [25] RASHAD, A. M.; EL-KABEIR, S. M. M. 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.
- [26] MOSSAD, R.; ARAL, H. Numerical modeling of flow in a horizontal sand filter. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 3, n. 2, p. 286–292, 2010.

- [27] XIE, M.; DONG, M.; LU, N.; SHI, J. Numerical simulation of methane-air filtration combustion in porous media for hydrogen production. *Heat Transfer - Asian Research*, v. 38, n. 8, p. 536–547, 2009.
- [28] 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, n. 10, p. 1555–1571, 2003.
- [29] ANDRÉ, L.; AUDIGANE, P.; AZAROUAL, M.; MENJOZ, A. Numerical modeling of fluid–rock chemical interactions at the supercritical CO₂ liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the dogger aquifer (Paris Basin, France). *Energy Conversion and Management*, v. 48, n. 6, p. 1782–1797, 2007.
- [30] ALLISON, J. D.; BROWN, D. S.; KEVIN, J. *Minteqa2/prodefa2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual*. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency Washington, DC, 1991.
- [31] MOLSON, J.; AUBERTIN, M.; BUSSIÈRE, B. Reactive transport modelling of acid mine drainage within discretely fractured porous media: Plume evolution from a surface source zone. *Environmental Modelling & Software*, v. 38, p. 259–270, 2012.
- [32] BALL, J. W.; NORDSTROM, D. K. User's manual for wateq4f, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. 1991.
- [33] BARRA, A. J.; DIEPVEN, G.; ELLZEY, J. L.; HENNEKE, M. R. Numerical study of the effects of material properties on flame stabilization in a porous burner. *Combustion and Flame*, v. 134, n. 4, p. 369–379, 2003.
- [34] HOWELL, J. R.; HALL, M. J.; ELLZEY, J. L. Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 22, n. 2, p. 121–145, 1996.

- [35] HSU, P.; MATTHEWS, R. D. The necessity of using detailed kinetics in models for premixed combustion within porous media. *Combustion and Flame*, v. 93, n. 4, p. 457–466, 1993.
- [36] UTRIA, K. S.; GONZÁLEZ, F.; TOLEDO, M. G. Simulación numérica de la oxidación parcial de la mezcla metano aire en presencia de vapor de agua en medio porosos inertes. *Heat Transfer (C)*, v. XXX, n. 20, p. 1733–1746, 2011.
- [37] INGHAM, D. B.; POP, I. *Transport phenomena in porous media*. Oxford: Pergamon, 2002. v. II.
- [38] VAFAI, K. *Handbook of porous media*. 2nd. ed. New York: Taylor & Francis, 2005.
- [39] CLENNELL, M. B. Tortuosity: a guide through the Maze. *Geological Society, London, Special Publications*, v. 122, n. 1, p. 299–344, 1997.
- [40] LATOUR, L. L.; KLEINBERG, R. L.; MITRA, P. P.; SOTAK, C. H. Pore-size distributions and tortuosity in heterogeneous porous media. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, v. 112, n. 1, p. 83–91, 1995.
- [41] TYE, F. L. Tortuosity. *Journal of Power Sources*, v. 9, n. 2, p. 89–100, 1983.
- [42] KEE, R.; CONTRIN, M. E.; GLABORG, P. *Chemically reacting flow, theory and practice*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- [43] ORAN, E. S.; BORIS, J. P. *Numerical simulation of reactive flow*. Cambridge University Press, 2005.
- [44] GEIGER, S.; HAGGERTY, R.; DILLES, J.; REED, M.; MATTHÄI, S. New insights from reactive transport modelling: the formation of the sericitic vein envelopes during early hydrothermal alteration at Butte, Montana. *Geofluids*, v. 2, n. 3, p. 185–201, 2002.

- [45] KEE, R. J.; GRCAR, J. F.; SMOOKE, M. D.; MILLER, J. A. Premix: a fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames. *Sandia report SAND85-8240*, 1985.
- [46] BANSOD, V. J.; SINGH, P.; RATHISHKUMAR, B. V. Laminar natural convection heat and mass transfer from a horizontal surface in non-Darcy porous media. *Journal of Porous Media*, v. 8, p. 65–72, 2005.
- [47] WOOD, J. R.; HEWETT, T. A. Fluid convection and mass transfer in porous sandstones: A theoretical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, n. 10, p. 1707–1713, 1982.
- [48] WOOD, J. R.; HEWETT, T. A. Reservoir diagenesis and convective fluid flow. *Clastic diagenesis: AAPG Memoir*, v. 37, p. 99–110, 1984.
- [49] ANDRES, J. T. H.; CARDOSO, S. S. S. Onset of convection in a porous medium in the presence of chemical reaction. *Physical Review E*, v. 83, n. 4, p. 046312, 2011.
- [50] MANSOUR, M. A.; GORLA, R. S. R. Radiative and thermal dispersion effects on non-Darcy natural convection. *Journal Porous Media*, v. 3, n. 3, p. 267–272, 2000.
- [51] PLUMMER, L. N.; WIGLEY, T. M. L. The dissolution of calcite in CO₂ saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 40, n. 2, p. 191–202, 1976.
- [52] SJÖBERG, E. L. A fundamental equation for calcite dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 40, n. 4, p. 441–447, 1976.
- [53] YADAV, S. K.; CHAKRAPANI, G. J. Dissolution kinetics of rock-water interactions and its implications. *Current Science*, v. 90, n. 8, p. 932–937, 2006.
- [54] SJÖBERG, E. L.; RICKARD, D. T. Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous

- solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, n. 3, p. 485–493, 1984.
- [55] MORSE, J. W.; ARVIDSON, R. S. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Reviews*, v. 58, n. 1, p. 51–84, 2002.
- [56] BRANTLEY, S.; KUBICKI, J.; WHITE, A. *Kinetics of water-rock interaction*. Springer, 2007.
- [57] LASAGA, A. C.; RYE, D. M. Fluid flow and chemical reaction kinetics in metamorphic systems. *American Journal of Science*, v. 293, p. 361–361, 1993.
- [58] GROTZINGER, J. P.; KNOLL, A. H. Anomalous carbonate precipitates: Is the precambrian the key to the permian? *Palaios*, p. 578–596, 1995.
- [59] ZHAO, C.; HOBBS, B. E.; ORD, A.; HORNBY, P.; PENG, S.; LIU, L. Mineral precipitation associated with vertical fault zones: the interaction of solute advection, diffusion and chemical kinetics. *Geofluids*, v. 7, n. 1, p. 3–18, 2006.
- [60] LIU, H.; DONG, S.; LI, B.; CHEN, H. Parametric investigations of premixed methane–air combustion in two-section porous media by numerical simulation. *Fuel*, v. 89, n. 7, p. 1736–1742, 2010.
- [61] INGHAM, D. B.; POP, I. *Transport phenomena in porous media*. Oxford: Elsevier, 2005. v. III.
- [62] BABKIN, V. S.; KORZHAVIN, A. A.; BUNEV, V. A. Propagation of premixed gaseous explosion flames in porous media. *Combustion and Flame*, v. 87, n. 2, p. 182–190, 1991.
- [63] TRIMIS, D.; WAWRZINEK, K. Flame stabilization of highly diffusive gas mixtures in porous inert media. *Journal of Computational and Applied Mechanics*, v. 5, n. 2, p. 367–381, 2004.

- [64] KORZHAVIN, A. A.; BUNEV, V. A.; BABKIN, V. S. Dynamics of gaseous combustion in closed systems with an inert porous medium. *Combustion and Flame*, v. 109, p. 507–520, 1997.
- [65] LYAMIN, G. A.; PINAEV, A. V. Combustion regimes in an inert porous material. *Combustion Explosion and Shock Waves USSR*, v. 22, p. 553–558, 1986.
- [66] HACKERT, C. L.; ELLZEY, J. L.; EZEKOYE, O. A. Combustion and heat transfer in model two-dimensional porous burners. *Combustion and Flame*, v. 116, n. 1, p. 177–191, 1999.
- [67] MENDES, M. A. A.; PEREIRA, J. M. C.; PEREIRA, J. C. F. A numerical study of the stability of one-dimensional laminar premixed flames in inert porous media. *Combustion and Flame*, v. 153, n. 4, p. 525–539, 2008.
- [68] PEREIRA, F. M.; OLIVEIRA, A. A. M.; FACHINI, F. F. Asymptotic analysis of stationary adiabatic premixed flames in porous inert media. *Combustion and Flame*, v. 156, n. 1, p. 152–165, 2009.
- [69] TAKENO, T.; SATO, K.; HASE, K. A theoretical study on an excess enthalpy flame. In: . 1981. v. 18. p. 465–472.
- [70] BRENNER, G.; PICKENÄCKER, K.; PICKENÄCKER, O.; TRIMIS, D.; WAWRZINEK, K.; WEBER, T. Numerical and experimental investigation of matrix-stabilized methane/air combustion in porous inert media. *Combustion and Flame*, v. 123, n. 1, p. 201–213, 2000.
- [71] DASGUPTA, R.; ROY, S.; TARAFDAR, S. Correlation between porosity, conductivity and permeability of sedimentary rocks – a ballistic deposition model. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 275, n. 1, p. 22–32, 2000.

- [72] JAKOBSEN, H. A. *Chemical reactor modeling: Multiphase reactive flows*. Springer, 2008.
- [73] 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.
- [74] SCHNEIDER, F. Modeling multiphase flow of petroleum at the sedimentary basin scale. *Journal Geochemical Exploration*, v. 78-79, p. 693–696, 2003.
- [75] LASAGA, A. C. Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, Washinton, v. 89, p. 4009–4025, 1984.
- [76] STEEFEL, C. I.; LICHTNER, P. C.; OELKERS, E. H. Reactive transport in porous media. *Reviews in Mineralogy*, v. 34, 1999.
- [77] KEHEW, A. E. *Applied chemical hydrogeology*. Prentice Hall, 2001.
- [78] FILHO, C. *Algoritmos numéricos*. LTC, 2007.
- [79] RUGGIERO, M. A. G.; DA ROCHA LOPES, V. *Cálculo numérico: aspectos teóricos e computacionais*. Makron Books, 2008.
- [80] DOS REIS REMIÃO, J. O.; DE SIQUEIRA, A. J. S.; DE AZEVEDO, A. M. P. *Bioquímica: guia de aulas práticas*. Porto Alegre: Edipucrs, 2003.
- [81] CHANG, R. *Química geral*. Porto Alegre: McGraw Hill Brasil, 2006.
- [82] ROSENBERG, J. L. *Teoria e problemas de química geral*. Porto Alegre: Bookman Companhia Ed., 1997.
- [83] ALBARÈDE, F. *Geochemistry: An introduction*. New York: Cambridge University Press, 2003.
- [84] TAN, K. H. *Principles of soil chemistry*. 4rd. ed., Books in Soils, Plants, and the Environment Series. New York: Taylor & Francis, 2011.

- [85] TURNS, S. R. *An introduction to combustion*. McGraw-Hill Singapore, 2000.
- [86] GRIEBEL, M.; DORNSHEIFER, T.; NEUNHOEFFER, T. *Numerical simulation in fluid dynamics: a practical introduction*. Society for Industrial Mathematics, 1997. v. 3.
- [87] DE OLIVEIRA FORTUNA, A. *Técnicas computacionais para dinâmica dos fluidos: conceitos básicos e aplicações*. EDUSP, 2000.
- [88] FERZIGER, J. H.; PERIĆ, M. *Computational methods for fluid dynamics*. Numerical methods: Research and development. Springer-Verlag, 1996.
- [89] PATANKAR, S. V. *Numerical heat transfer and fluid flow*. Hemisphere Series on Computational Methods in Mechanics and Thermal Science. Taylor & Francis Group, 1980.
- [90] STRIKWERDA, J. *Finite difference schemes and partial differential equations*. Society for Industrial Mathematics, 2004.
- [91] ISERLES, A. *A first course in the numerical analysis of differential equations*. Cambridge Texts in Applied Mathematics. Cambridge University Press, 1996.
- [92] GOTTLIEB, S.; SHU, C.-W. Total variation diminishing Runge-Kutta schemes. *Mathematics of computation of the American Mathematical Society*, v. 67, n. 221, p. 73–85, 1998.
- [93] JIANG, X.; LAI, C.-H. *Numerical techniques for direct and large-eddy simulations*. CRC Press, 2009.
- [94] VAN LEER, B. Towards the ultimate conservative difference scheme. ii. Monotonicity and conservation combined in a second-order scheme. *Journal of Computational Physics*, v. 14, n. 4, p. 361–370, 1974.

- [95] DE BORTOLI, A. L.; QUADROS, R. S. *Fundamentos de cálculo numérico para engenheiros*. FBN 361.985, 2009.
- [96] LEVEQUE, R. *Finite difference methods for ordinary and partial differential equations: Steady-state and time-dependent problems*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2007.
- [97] JAMESON, A.; SCHMIDT, W.; TURKEL, E. Numerical solution of the Euler equations by finite volume methods using Runge-Kutta time-stepping schemes. *AIAA 14th Fluid and Plasma Dynamic Conference*, 1981.
- [98] ROACHE, P. J. Perspective: a method for uniform reporting of grid refinement studies. *Transactions-American Society of Mechanical Engineers Journal of Fluids Engineering*, v. 116, p. 405–405, 1994.
- [99] ROY, C. J. Review of code and solution verification procedures for computational simulation. *Journal of Computational Physics*, v. 205, n. 1, p. 131–156, 2005.
- [100] ROACHE, P. J. Quantification of uncertainty in computational fluid dynamics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, v. 29, n. 1, p. 123–160, 1997.
- [101] CELIK, I. B.; GHIA, U.; ROACHE, P. J. et al. Procedure for estimation and reporting of uncertainty due to discretization in CFD applications. *Journal of Fluids Engineering-Transactions of the ASME*, v. 130, n. 7, 2008.
- [102] GHIA, U.; GHIA, K. N.; SHIN, C. T. High-Re solutions for incompressible flow using the Navier-Stokes equations and a multigrid method. *Journal of Computational Physics*, v. 48, n. 3, p. 387–411, 1982.
- [103] FRANCISQUETTI, E. P.; ELY, B. T.; DE BORTOLI, A. L. Effects of the permeability and the porosity in the reative flow inside a duct and

- a square cavity. *Submetido ao Journal Applied Mathematical Modelling*, 2015.
- [104] MAHAPATRA, T. R.; PAL, D.; MONDAL, S. Natural convection in a lid-driven square cavity filled with Darcy-Forchheimer porous medium in the presence of thermal radiation. *Int. J. Nonlinear Science*, v. 11, n. 3, p. 366–379, 2011.
- [105] FRANCISQUETTI, E.; CARPES, C.; DE BORTOLI, A. Numerical analysis of methane combustion in porous media. *Journal of Computational and Applied Mathematics*.
- [106] FRANCISQUETTI, E. P.; CARPES, C. Q.; DE BORTOLI, A. L. A mathematical model for the reactive flow in porous media. XXXIV CILAMCE (*Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering*), 2013.
- [107] SOETE, G. Stability and propagation of combustion waves in inert porous media. *Symposium (International) on Combustion*, v. 11, n. 1, p. 959–966, 1967.
- [108] FRANCISQUETTI, E. P. *Estudo de quadrees para uso em dinâmica de fluidos computacional*. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, RS, Brasil: PPGMAp - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- [109] SAMET, H. *Applications of spatial data structures*. Addison-Wesley Publishing Company, 1989.
- [110] POPINET, S. Gerris: a tree-based adaptive solver for the incompressible Euler equations in complex geometries. *Journal of Computational Physics*, v. 190, n. 2, p. 572–600, 2003.
- [111] GREAVES, D. M.; BORTHWICK, A. G. L. On the use of adaptive hierarchical meshes for numerical simulation of separated flows. *Interna-*

- tional Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 26, n. 3, p. 303–322, 1998.
- [112] GREAVES, D. M.; BORTHWICK, A. G. L. Hierarchical tree-based finite element mesh generation. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, v. 45, p. 447–471, 1999.
- [113] ROGERS, B.; FUJIHARA, M.; BORTHWICK, A. G. L. Adaptive Q-tree Godunov-type scheme for shallow water equations. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 35, n. 3, p. 247–280, 2001.
- [114] WANG, J. P.; BORTHWICK, A. G. L.; TAYLOR, R. E. Finite-volume-type VOF method on dynamically adaptive quadtree grids. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 45, n. 5, p. 485–508, 2004.