



ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MODELOS DE DISPERSÃO USANDO  
SIMULAÇÃO EM REDE DE POROS

Manoela Silva Lima Mariotini Carotta

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha  
Lage  
Gabriel Gonçalves da Silva  
Ferreira

Rio de Janeiro

Março de 2024

ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MODELOS DE DISPERSÃO USANDO  
SIMULAÇÃO EM REDE DE POROS

Manoela Silva Lima Mariotini Carotta

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO  
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE  
ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO  
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU  
DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Aprovada por: Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Prof. Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Prof. Paulo Couto

Prof. Celso Peres Fernandes

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2024

Silva Lima Mariotini Carotta, Manoela

Estimação dos parâmetros de modelos de dispersão usando simulação em rede de poros/Manoela Silva Lima Mariotini Carotta. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XXII, 83 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2024.

Referências Bibliográficas: p. 73 – 79.

1. Coeficiente de dispersão longitudinal. 2. Modelo advectivo-dispersivo. 3. Rede de poros. I. Laranjeira da Cunha Lage, Paulo et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

# Agradecimentos

Caro leitor, exatamente às 1h da manhã do dia 10 de agosto de 2024, finalizei minha dissertação com imensa gratidão. Uma gratidão que se estende a várias pessoas e seres espirituais, todos igualmente importantes. Gostaria de começar agradecendo aos meus orixás, que me acompanharam fielmente em cada segunda-feira, às 3h45 da manhã, permitindo que eu chegasse — às vezes com algum atraso — às 8h30 no Fundão. Agradeço também à minha maior motivação e ao amor da minha vida, minha filha Olívia. Meu amor, espero que um dia você leia estas palavras e compreenda o quanto sua existência foi crucial para que eu chegasse até aqui. Fazer você viver e não apenas sobreviver foi minha maior motivação. Então, obrigada a você, minha bebê. Agradeço ainda ao super pai e noivo que está ao meu lado nessa caminhada linda e difícil que é a vida, que me apoiou em todos os meus momentos difíceis e diferente de muitas pessoas me incentivou 110% a ir estudar no Rio de Janeiro, enquanto ele cuidava da Olívia em Barra do Pirai. Falando em incentivo, nunca poderia esquecer da minha mãe Ivana, que ao lado do meu noivo Vitor cuidou com imenso amor da minha bebê. Caro leitor, uma das melhores sensações do mundo é ir trabalhar em outra cidade e saber que seu filho está bem cuidado e que você não precisa se preocupar. Obrigada minha mãezinha por tudo que você fez e faz por mim e pela Olívia. Essa gratidão não acaba por aqui, porque ela se estende ao meu pai Mário que agora faz comida e atividades domésticas para ajudar minha mãe com a Olívia e ela não ficar sobrecarregada. Nesta levada, quero agradecer também as minhas tias que vivem pela Olívia e a amam como ninguém. Muito obrigada. Saindo da parte familiar e seguindo para as

amizades, Alex, Lauren, Matheus e Cesar muito obrigada. Eu sou e fui mais feliz no laboratório convivendo cada dia com vocês. Somos um time de milhões. Sou grata também a uma pessoa incrível que é minha parceira do Rio, Mariana. Eu te amo minha amiga, obrigada pela amizade e desabafos. Seguindo pelo PEQ, gostaria de agradecer aos meus companheiros que lutaram essa batalha comigo. Bom, há tantas pessoas para agradecer, mas não poderia esquecer dos professores do PEQ que sempre me incentivaram a ser melhor a cada dia. Aprendi demais nestes 2 anos e meio no Fundão e esse aprendizado só foi capaz de acontecer graças aos meus orientadores Paulo e Gabriel, que tiveram uma paciência enorme com a minha falta de experiência em textos acadêmicos e dificuldades acadêmicas. Obrigada demais orientadores. Não me alongando mais, gostaria de finalizar esses agradecimentos dizendo obrigada a minha família do Rio: Raquel, Carol, Vitória, Letícia e Júlia. Amo vocês meninas.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MODELOS DE DISPERSÃO USANDO SIMULAÇÃO EM REDE DE POROS

Manoela Silva Lima Mariotini Carotta

Março/2024

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Programa: Engenharia Química

Este trabalho simulou o transporte de um traçador em diferentes modelos de redes de poros (Pore Network Models, PNM) para estimar parâmetros de modelos de dispersão usando a análise de subvolumes. As simulações foram realizadas no software OpenPNM empregando o método de dispersão em escala de poros conhecido como MCM (*Mixed-cell method*). Os modelos macroscópicos considerados foram o ADM (*advection-dispersion model*) e o R-ADM (*advection-dispersion model with a retardation factor*). As redes de poros empregadas foram estatisticamente construídas usando *lattices* cúbicos, cujos poros podem ter número de coordenação de até 26. Várias realizações de cada rede de poros foram empregadas na estimação de parâmetros, utilizando a regressão da distância ortogonal (ODR). A obtenção ou não do regime assintótico foi avaliada. As simulações foram efetuadas para valores de Péclet microscópico ( $Pe_m$ ) iguais a 1 e 10 para todas as redes de poros. Para as redes de poros menos heterogêneas foi possível determinar os coeficientes de dispersão longitudinal e de retardo no regime de dispersão assintótica, os quais podem ser estimados para  $Pe_m = 1$  e 10, usando apenas uma realização. Para as redes mais

heterogêneas, cujos números de coordenação médios ( $\bar{Z}$ ) são baixos (entre 3 e 4) tanto o modelo ADM quanto o R-ADM não se mostraram adequados à modelagem da dispersão. A não obtenção do regime de dispersão assintótica pode ser atribuída ao comprimento insuficiente das redes de poros usadas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PARAMETER ESTIMATION OF DISPERSION MODELS USING  
PORE-NETWORK SIMULATION

Manoela Silva Lima Mariotini Carotta

March/2024

Advisors: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Department: Chemical Engineering

This study simulated the tracer transport across diverse Pore Networks Models (PNM) to estimate the parameters of dispersion models via subvolume analysis. The simulations were executed using the OpenPNM software alongside the MCM (Mixed-cell method), a well-known pore-scale dispersion technique. The macroscopic models considered were the ADM (advection-dispersion model) and the R-ADM (advection-dispersion model with a retardation factor). The pore networks employed were statistically constructed utilizing cubic lattices, where pores were capable of possessing coordination numbers of up to 26. Multiple realizations of each pore network were used in parameter estimation, employing orthogonal distance regression (ODR). The presence or absence of the asymptotic dispersion regime was evaluated. Simulations were conducted for microscopic Peclet numbers ( $Pe_m$ ) set at 1 and 10 across all pore networks. For the less heterogeneous pore networks, the longitudinal dispersion and retardation coefficients in the asymptotic regime could be determined for  $Pe_m = 1$  and 10 using just one realization. Conversely, for the more heterogeneous networks characterized by low average coordination numbers

( $Z$ ) ranging between 3 and 4, both the ADM and R-ADM models were deemed inadequate for dispersion modeling. The failure to achieve the asymptotic dispersion regime may be attributed to the insufficient length of the pore networks used.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xiv</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xvii</b>
<b>Lista de símbolos</b>	<b>xix</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos . . . . .	2
1.2 Estrutura do documento . . . . .	2
<b>2 Revisão da literatura</b>	<b>3</b>
2.1 Modelos em escala de poros . . . . .	4
2.1.1 Simulação numérica direta da dispersão . . . . .	4
2.1.2 Modelos de rede de poros (PNMs) . . . . .	4
2.1.2.1 Construção de redes de poros . . . . .	5
2.1.2.2 Simulação da dispersão em modelos de rede de poros	7
Método Euleriano . . . . .	8
Método Lagrangiano . . . . .	9
2.2 Modelos macroscópicos . . . . .	9
2.2.1 Modelo macroscópico advectivo-dispersivo . . . . .	9
2.2.2 Modelo macroscópico advectivo-dispersivo com coeficiente de	
retardo . . . . .	10
2.2.3 Coeficiente de dispersão longitudinal . . . . .	12
2.2.4 Coeficiente de dispersão transversal . . . . .	14

<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>16</b>
3.1	Descrição dos modelos . . . . .	16
3.1.1	Modelo de rede de poros . . . . .	16
3.1.1.1	Construção da rede de poros . . . . .	16
3.1.1.2	Modelo de dispersão em escala de poros . . . . .	17
3.1.2	Modelos macroscópicos de dispersão . . . . .	19
3.1.2.1	R-ADM . . . . .	19
3.1.2.2	ADM . . . . .	21
3.2	Simulação do transporte de soluto . . . . .	22
3.2.1	Construção das redes de poros . . . . .	23
3.2.2	Condições de contorno para cada número de Péclet microscópico	24
3.3	Análise de subvolume . . . . .	25
3.3.1	Determinação do subvolume médio . . . . .	25
3.3.2	Cálculo das médias nos subvolumes . . . . .	26
3.3.3	Critério de escolha da espessura do subvolume . . . . .	27
3.4	Estimação dos coeficientes de dispersão longitudinal adimensional e de retardo . . . . .	28
3.4.1	Análise de formação do regime assintótico . . . . .	28
3.4.2	Análise do intervalo de tempo para determinação dos parâmetros	29
3.5	Análise comparativa entre o ADM e o R-ADM . . . . .	29
3.5.1	Coefficiente de dispersão longitudinal adimensional . . . . .	30
3.5.2	Coefficiente de retardo . . . . .	31
3.5.3	Coefficiente de determinação . . . . .	32
3.6	Procedimentos numéricos . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>37</b>
4.1	Determinação da espessura do subvolume . . . . .	37
4.1.1	Rede de poros D4 . . . . .	38
4.1.2	Rede de poros E4 . . . . .	38
4.2	Estimação dos parâmetros do ADM . . . . .	40

4.2.1	Análise do regime assintótico do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional para o ADM . . . . .	40
4.2.1.1	Rede de poros D4 . . . . .	42
4.2.1.2	Rede de poros E4 . . . . .	43
4.2.1.3	Rede de poros D5 . . . . .	44
4.3	Estimação dos parâmetros do R-ADM . . . . .	45
4.3.1	Análise do regime assintótico do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional para o R-ADM . . . . .	46
4.3.1.1	Rede de poros C4 . . . . .	46
4.3.1.2	Rede de poros CZ4 . . . . .	49
4.3.1.3	Rede de poros D4 . . . . .	49
4.3.1.4	Rede de poros E4 . . . . .	52
4.3.1.5	Rede de poros D5 . . . . .	56
4.3.2	Análise do intervalo de tempo das redes de poros para o R-ADM	56
4.3.2.1	Rede de poros C4 . . . . .	56
4.3.2.2	Rede de poros CZ4 . . . . .	61
4.4	Análise comparativa entre o ADM e o R-ADM . . . . .	62
4.4.1	Coeficiente de dispersão longitudinal adimensional . . . . .	64
4.4.2	Coeficiente de retardo . . . . .	67
4.4.3	Coeficiente de determinação dos modelos . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>71</b>
5.1	Sugestões de trabalhos futuros . . . . .	72
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>73</b>
<b>A</b>	<b>Soluções analíticas do ADM</b>	<b>80</b>
A.1	Solução analítica em série . . . . .	80
A.2	Solução analítica aproximada . . . . .	81
<b>B</b>	<b>Algoritmo de construção da rede de poros usando <i>lattice</i> cúbico</b>	<b>82</b>

B.1	Rede de poros com conectividade multidirecional em <i>lattice</i> cúbico . .	82
-----	--	----

# Lista de Figuras

3.1	Poros de entrada, gargantas de entrada e poros do meio poroso. . . . .	19
3.2	Simulação do escoamento de um traçador com $C_{in}$ constante. . . . .	22
3.3	Degrau dado na concentração do meio poroso no tempo $t = 0$ , em que $C(0, t) = C_{in}$ e $C(X, 0) = C_0$ . . . . .	23
3.4	Representação esquemática de um subvolume com $\mathcal{L} = 5$ na rede de poros C4, na qual $l_{pp} = l_{cc}$ . . . . .	26
3.5	Fluxograma do procedimento de determinação dos parâmetros dos modelos macroscópicos. . . . .	35
3.6	Fluxograma de implementação da análise da média estimada do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional de cada intervalo de $T$ . . . . .	36
4.1	Análise da espessura do subvolume para a primeira realização da rede D4 com $Pe_m = 1$ e $Pe_m = 10$ usando (a) e (b) o perfil de $\sigma(\langle c_p \rangle_V)$ , (c) e (d) a média $m$ e (e) e (f) desvio padrão $\alpha$ para $T = 0,7$ . . . . .	39
4.2	Análise da espessura do subvolume para a primeira realização da rede E4 com $Pe_m = 1$ e $Pe_m = 10$ usando (a) e (b) o perfil de $\sigma(\langle c_p \rangle_V)$ , (c) e (d) a média $m$ e (e) e (f) desvio padrão $\alpha$ para $T = 0,7$ . . . . .	41
4.3	Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional $\mathcal{D}_v$ e seu erro ( $e(\mathcal{D}_v)$ ) ao longo do tempo para as dez realizações da rede D4 com (a) e (b) representando a evolução de $\mathcal{D}_v$ e (c) e (d) a do $e(\mathcal{D}_v)$ para $Pe_m = 1$ e $Pe_m = 10$ , respectivamente. . . . .	43

4.4	Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional $\mathcal{D}_v$ e seu erro ( $e(\mathcal{D}_v)$ ) ao longo do tempo para as dez realizações da rede E4 com (a) e (b) representando a evolução de $\mathcal{D}_v$ e (c) e (d) a do $e(\mathcal{D}_v)$ para $Pe_m = 1$ e $Pe_m = 10$ . . . . .	44
4.5	Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional $\mathcal{D}_v$ e seu erro ( $e(\mathcal{D}_v)$ ) ao longo do tempo para as dez realizações da rede D5 com (a) e (b) representando a evolução de $\mathcal{D}_v$ e (c) e (d) a do $e(\mathcal{D}_v)$ para $Pe_m = 1$ e $Pe_m = 10$ , respectivamente. . . . .	45
4.6	Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional, $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo, $\mathcal{R}$ , e dos seus erros $e(\mathcal{D}_v)$ e $e(\mathcal{R})$ ao longo do tempo para as dez realizações da rede C4 com $Pe_m = 1$ : (a) evolução de $\mathcal{D}_v$ , (b) do $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do $\mathcal{R}$ e (d) do $e(\mathcal{R})$ . . . . .	47
4.7	Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional, $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo, $\mathcal{R}$ , e dos seus erros $e(\mathcal{D}_v)$ e $e(\mathcal{R})$ ao longo do tempo para as dez realizações da rede C4 com $Pe_m = 10$ : (a) evolução de $\mathcal{D}_v$ , (b) do $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do $\mathcal{R}$ e (d) do $e(\mathcal{R})$ . . . . .	48
4.8	Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional, $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo, $\mathcal{R}$ , e dos seus erros $e(\mathcal{D}_v)$ e $e(\mathcal{R})$ ao longo do tempo para as dez realizações da rede CZ4 com $Pe_m = 1$ : (a) evolução de $\mathcal{D}_v$ , (b) do $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do $\mathcal{R}$ e (d) do $e(\mathcal{R})$ . . . . .	50
4.9	Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional, $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo, $\mathcal{R}$ , e dos seus erros $e(\mathcal{D}_v)$ e $e(\mathcal{R})$ ao longo do tempo para as dez realizações da rede CZ4 com $Pe_m = 10$ : (a) evolução de $\mathcal{D}_v$ , (b) do $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do $\mathcal{R}$ e (d) do $e(\mathcal{R})$ . . . . .	51
4.10	Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional, $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo, $\mathcal{R}$ , e dos seus erros $e(\mathcal{D}_v)$ e $e(\mathcal{R})$ ao longo do tempo para as dez realizações da rede D4 com $Pe_m = 1$ : (a) evolução de $\mathcal{D}_v$ , (b) do $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do $\mathcal{R}$ e (d) do $e(\mathcal{R})$ . . . . .	52

4.11	Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional, $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo, $\mathcal{R}$ , e dos seus erros $e(\mathcal{D}_v)$ e $e(\mathcal{R})$ ao longo do tempo para as dez realizações da rede D4 com $Pe_m = 10$ : (a) evolução de $\mathcal{D}_v$ , (b) do $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do $\mathcal{R}$ e (d) do $e(\mathcal{R})$ . . . . .	53
4.12	Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional, $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo, $\mathcal{R}$ , e dos seus erros $e(\mathcal{D}_v)$ e $e(\mathcal{R})$ ao longo do tempo para as dez realizações da rede E4 com $Pe_m = 1$ : (a) evolução de $\mathcal{D}_v$ , (b) do $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do $\mathcal{R}$ e (d) do $e(\mathcal{R})$ . . . . .	54
4.13	Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional, $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo, $\mathcal{R}$ , e dos seus erros $e(\mathcal{D}_v)$ e $e(\mathcal{R})$ ao longo do tempo para as dez realizações da rede E4 com $Pe_m = 10$ : (a) evolução de $\mathcal{D}_v$ , (b) do $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do $\mathcal{R}$ e (d) do $e(\mathcal{R})$ . . . . .	55
4.14	Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional, $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo, $\mathcal{R}$ , e dos seus erros $e(\mathcal{D}_v)$ e $e(\mathcal{R})$ ao longo do tempo para as dez realizações da rede D5 com $Pe_m = 1$ : (a) evolução de $\mathcal{D}_v$ , (b) do $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do $\mathcal{R}$ e (d) do $e(\mathcal{R})$ . . . . .	57
4.15	Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional, $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo, $\mathcal{R}$ , e dos seus erros $e(\mathcal{D}_v)$ e $e(\mathcal{R})$ ao longo do tempo para as dez realizações da rede D5 com $Pe_m = 10$ : (a) evolução de $\mathcal{D}_v$ , (b) do $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do $\mathcal{R}$ e (d) do $e(\mathcal{R})$ . . . . .	58

# Lista de Tabelas

3.1	Propriedades das matrizes de poros construídas com o modelo de rede de poros. . . . .	23
4.1	Valor do coeficiente de dispersão longitudinal e do número de Péclet macroscópico da primeira realização para $0,4 < T < 0,6$ . . . . .	42
4.2	Efeito do intervalo e da realização na determinação de $\mathcal{D}_v$ em regime assintótico para a rede C4 com $Pe_m = 1$ no modelo R-ADM. . . . .	59
4.3	Efeito do intervalo e da realização na determinação de $\mathcal{D}_v$ em regime assintótico para a rede C4 com $Pe_m = 10$ no modelo R-ADM. . . . .	60
4.4	Efeito do intervalo e da realização na determinação de $\mathcal{R}$ em regime assintótico para a rede C4 com $Pe_m = 1$ no modelo R-ADM. . . . .	60
4.5	Efeito do intervalo e da realização na determinação de $\mathcal{R}$ em regime assintótico para a rede C4 com $Pe_m = 10$ no modelo R-ADM. . . . .	61
4.6	Efeito do intervalo e da realização na determinação de $\mathcal{D}_v$ em regime assintótico para a rede CZ4 com $Pe_m = 1$ no modelo R-ADM. . . . .	62
4.7	Efeito do intervalo e da realização na determinação de $\mathcal{R}$ em regime assintótico para a rede CZ4 com $Pe_m = 1$ no modelo R-ADM. . . . .	63
4.8	Efeito do intervalo e da realização na determinação de $\mathcal{D}_v$ em regime assintótico para a rede CZ4 com $Pe_m = 10$ no modelo R-ADM. . . . .	63
4.9	Efeito do intervalo e da realização na determinação de $\mathcal{R}$ em regime assintótico para a rede CZ4 com $Pe_m = 10$ no modelo R-ADM. . . . .	64

4.10	Compatibilidade entre a média estimada no intervalo $\Delta t$ com as 10 realizações do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional $(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})$ utilizando o ADM e o R-ADM para a rede $Pe_m = 1$ . . . . .	65
4.11	Compatibilidade entre a média estimada no intervalo $\Delta t$ com as 10 realizações do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional $(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})$ utilizando o ADM e o R-ADM para $Pe_m = 10$ . . . . .	66
4.12	Percentual da diferença relativa das médias estimadas do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional estimado com o R-ADM e o ADM para as redes C4 e CZ4 com $Pe_m = 1$ . . . . .	67
4.13	Percentual da diferença relativa das médias estimadas para o coeficiente de dispersão longitudinal adimensional estimado com o R-ADM e o ADM para as redes C4 e CZ4 com $Pe_m = 10$ . . . . .	68
4.14	Percentual do erro absoluto das médias estimadas do coeficiente de retardo estimado com o R-ADM e com o definido pelo ADM para as redes C4 e CZ4 com $Pe_m = 1$ . . . . .	68
4.15	Percentual do erro absoluto das médias estimadas do coeficiente de retardo estimado com o R-ADM e com o definido pelo ADM para as redes C4 e CZ4 com $Pe_m = 10$ . . . . .	69
4.16	Avaliação do $\overline{R^2}^{(\Delta t, r)}$ (média estimada do coeficiente de determinação) do ADM e do R-ADM para $Pe_m = 1$ . . . . .	70
4.17	Avaliação do $\overline{R^2}^{(\Delta t, r)}$ (média estimada do coeficiente de determinação) do ADM e do R-ADM para $Pe_m = 10$ . . . . .	70

# Lista de símbolos

$C$	Concentração de soluto no modelo macroscópico
$c$	Concentração média de soluto na rede de poros
$D$	Coefficiente de dispersão
$D_m$	Coefficiente de difusão molecular
$d$	Diâmetro
$D_v$	Coefficiente de dispersão longitudinal adimensional, $D_L/D_m$
$e$	Erro no intervalo de confiança de 95%
$g$	Condutância
$K$	Permeabilidade
$L$	Comprimento do meio poroso
$l$	Comprimento na escala de poros
$l_{cc}$	Comprimento entre as camadas de poros nas redes cúbicas
$l_{pp}$	Comprimento médio do conduíte
$l_v$	Espessura do subvolume
$\mathcal{L}$	Espessura do subvolume adimensional, $l_v/l_{pp}$

$m$	Média ponderada do deslocamento com base na distribuição da concentração
$M_q$	Momento de ordem $q$
$N_p$	Número total de poros na rede de poros
$n_p$	Número total de poros no subvolume
$p$	Pressão
$Pe_L$	Número de Péclet macroscópico longitudinal
$Pe_m$	Número de Péclet microscópico
$q$	Vazão
$R$	Realização
$Re$	Número de Reynolds
$\mathcal{R}$	Coefficiente de retardo
$T$	Tempo adimensional
$t$	Tempo
$\mathbf{u}$	Vetor velocidade na escala de poros
$V$	Volume
$v$	Velocidade intersticial
$X$	Coordenada cartesiana no modelo macroscópico
$x, y, z$	Coordenadas cartesianas nos poros
$Z$	Número de coordenação

### **Letras gregas**

$\alpha$	Desvio padrão de uma distribuição Gaussiana
$\Delta$	Diferença absoluta entre dois parâmetros
$\mu$	Viscosidade do fluido
$\sigma$	Desvio padrão da concentração do traçador
$\phi$	Porosidade
$\chi$	Posição hidrodinâmica da frente de concentração, $x - v_x t$

### **Subscrito**

0	Condição inicial
$c$	Conduíte
$i$	Índice do poro
$ij$	Garganta entre os poros $i$ e $j$
$in$	Condição de entrada
$j$	Índice do poro vizinho
$k$	Índice do subvolume
$L$	Direção longitudinal
$p$	Poro
$v$	Sub-volume
$X$	Coordenada cartesiana do modelo macroscópico
$x, y, z$	Coordenada cartesiana na escala de poros

### **Sobrescrito**

$d$	Difusivo
-----	----------

$eff$	Efetivo
$h$	Hidráulico
$—(\Delta t)$	Média estimada no intervalo $\Delta t$
$—(\Delta t, r)$	Média estimada no intervalo $\Delta t$ com as 10 realizações

### **Operadores**

$\langle \rangle_s$	Operador de média aritmética
---------------------	------------------------------

### **Siglas**

ADM	Modelo Macroscópico Advectivo-Dispersivo
DNS	Simulação numérica direta
MCM	Método da Célula Misturada
PNM	Modelo de rede de poros
R-ADM	Modelo Macroscópico Advectivo-Dispersivo com Coeficiente de Retardo
SSM	Método da Divisão em Linhas de Fluxo
STM	Método da Superposição de Transporte
SVA	Análise de Subvolume

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo do transporte de massa e o escoamento de fluidos em meios porosos é relevante seja em compósitos naturais (rochas, solos, madeiras, entre outros) ou de engenharia (esponja, concreto, tecidos de bioengenharia, entre outros). Ele está presente em vários processos tais como no transporte de contaminantes em fluxos de água subterrânea, no deslocamento miscível de petróleo e gás e no transporte de reagentes e produtos em reatores de leito fixo [1].

Deste modo, este assunto tem atraído interesse desde o início do século XX como pode ser visto no artigo desenvolvido por SLICHTER [2]. Entretanto, apenas em 1950, a dispersão hidrodinâmica virou assunto de um estudo sistêmico, o que aconteceu devido ao interesse de várias áreas, como hidrologia, geofísica, engenharia de petróleo e química [1]. Dois trabalhos de bastante relevância desenvolvidos nessa época foram os de TAYLOR [3] e ARIS [4]. O primeiro autor discutiu a dispersão de matéria solúvel em um fluido escoando em um duto, sob a ação simultânea da difusão molecular e da advecção com um perfil de velocidade [4]. Ademais, ele generalizou leis conservativas na microescala, derivando o Modelo Macroscópico Advectivo-Dispersivo (*Advection-Dispersion Model*, ADM). Já ARIS [4] apresentou uma nova base para análise da dispersão, desenvolvendo o ADM usando o método dos momentos espaciais.

VAN GENUCHTEN [5] descreveu diversos modelos macroscópicos para a dispersão em meios porosos incluindo o ADM e o Modelo Macroscópico Advectivo-

Dispersivo com o Coeficiente de Retardo (*Advection-Dispersion Model with a Retardation Factor*, R-ADM). Ele também forneceu as soluções analíticas para as versões unidimensionais dos modelos macroscópicos analisados utilizando conjuntos de condições de contorno e iniciais mais usadas.

MACHADO *et al.* [6] desenvolveram a Análise de Subvolume (*Sub-Volume Analysis*, SVA) que obtém o perfil de concentração médio do traçador no meio poroso ao longo do domínio representado por uma rede de poros. Utilizando o SVA e o ADM, foi possível determinar o valor assintótico do coeficiente de dispersão longitudinal de dois tipos de redes de poros cúbicas com baixa heterogeneidade.

Segundo BLUNT *et al.* [7], em sistemas mais heterogêneos a pluma de solutos deve percorrer muitos metros antes da dispersão atingir o regime assintótico. Isto ocorre porque ela pode ser retida em regiões de escoamento lento ou de transporte puramente por difusão, que existem devido à alta heterogeneidade do meio[7].

## 1.1 Objetivos

Em face do que foi exposto acima, este trabalho visou a aplicação da SVA de MACHADO *et al.* [6] para redes de poros com diferentes graus de heterogeneidade, estimando os parâmetros dos ADM e R-ADM e avaliando a obtenção do regime de dispersão assintótica.

## 1.2 Estrutura do documento

A revisão da literatura presente no Capítulo 2 focou nas etapas necessárias para cumprir os objetivos da Seção 1.1, mas também analisou alguns exemplos de trabalhos desenvolvidos ao longo dos anos com as metodologias utilizadas e com outras pertinentes ao assunto. A metodologia empregada é apresentada no Capítulo 3. Os resultados das simulações em rede de poros e a estimação dos parâmetros foram agrupadas no Capítulo 4 e suas conclusões no Capítulo 5.

# Capítulo 2

## Revisão da literatura

O fenômeno de dispersão no escoamento de um fluido através de um meio poroso refere-se ao transporte de partículas ou solutos pela combinação dos processos de advecção e difusão, sendo um processo não estacionário e irreversível. A injeção de um traçador no escoamento em um meio poroso é a forma mais comumente usada para o estudo da dispersão [8]. Ela começou a ser estudada com mais relevância no início do século XX [2]. Contudo, apenas na década de 1950, com o trabalho de TAYLOR [3], o estudo deste assunto se tornou sistêmico [1].

O fenômeno de dispersão pode ser modelado de várias formas em modelos macroscópicos. O tensor de dispersão é definido nestes modelos e pode ser representado pelos coeficientes de dispersão longitudinal e transversal para meios homogêneos na escala macroscópica. Alguns exemplos de modelos macroscópicos são: o ADM [8] e suas variantes como o R-ADM [5], Modelo com uma fase móvel e outra imóvel (*Mobile-Immobile Model*, MIM) [9] e a Equação Advectiva-Dispersiva Fracionária Espacial (*Spatial Fractional Advection-Dispersion Equation*, FADE) [10]. Vários métodos usam redes de poros na determinação dos coeficientes de dispersão, como o Método da Célula Misturada (*Mixed-Cell Method*, MCM) [11–14], da Divisão de Linhas de Fluxo (*Streamline Splitting Method*, SSM) [15] e da Superposição de Transporte (*Superposing Transport Method*, STM) [16].

O presente capítulo descreve os modelos macroscópicos de advecção-dispersão sem e com o coeficiente de retardo (ADM e R-ADM, respectivamente) e apresenta

os métodos MCM e SSM para análise da dispersão em modelos de redes de poros.

## 2.1 Modelos em escala de poros

Os modelos na escala de poros foram desenvolvidos para analisar processos de deslocamento de fluidos em meios porosos [7]. Até recentemente, o tratamento quantitativo da dispersão a nível microscópico baseava-se na difusão descrita pela lei de Fick para o soluto [1]. Entretanto, diante do aumento do interesse na construção de modelos altamente preditivos, houve uma crescente utilização destes modelos em problemas da indústria de petróleo.

Para simular a dispersão na escala do meio poroso, utilizam-se abordagens como a Simulação Numérica Direta (*Direct Numerical Simulation*, DNS) e os Modelos de Rede de Poros (*pore-network models*, PNM).

### 2.1.1 Simulação numérica direta da dispersão

Os métodos DNS resolvem numericamente as equações do movimento da mistura conjuntamente com a equação de conservação de massa de soluto da fase fluida que ocupa o meio poroso, cujo domínio pode ser gerado a partir de imagens tomográficas [7]. Segundo BLUNT *et al.* [7], os métodos mais utilizados para realização deste tipo de simulação são os de lattice-Boltzmann (LB). Entretanto, de acordo com eles, a principal desvantagem dos métodos LB é o custo computacional, mesmo com uma implementação massivamente paralela, uma vez que a alocação de memória é algo limitante.

### 2.1.2 Modelos de rede de poros (PNMs)

O modelo de rede de poros foi introduzido por FATT [17]. Segundo ele, a formulação deste novo método de tratar meios porosos se fez necessária, porque os modelos de tubos empacotados e de esferas empacotadas não os descreviam bem. Enquanto o primeiro método era demasiadamente simples, o segundo, por outro

lado, tinha problemas suficientes para tornar seu uso muito complexo para estudos teóricos. Além disso, FATT [17] afirmou que o modelo de tubos empacotados não consegue representar bem a irregularidade das redes em um sistema real, pois este modelo não considera conexões cruzadas entre seus tubos. A importância disto para a estrutura do meio poroso foi comprovada na análise de uma amostra de arenito [17]. Já o modelo de esferas empacotadas tem conexões cruzadas, mas a forma das interconexões entre os poros traz uma complexidade enorme à determinação da vazão do escoamento entre eles, fazendo com que seja de difícil determinação. Desta maneira, diante destas dificuldades, FATT [17] sugeriu a combinação dos dois modelos, em que os tubos cilíndricos representariam os espaços porosos que interconectavam os poros no modelo de esferas empacotadas. Assim, foi criado o chamado Modelo de Rede de Poros, que permite calcular mais facilmente a vazão entre dois poros conectados.

O modelo de rede de poros tinha inicialmente os poros representados por esferas e as gargantas por cilindros. FATT [17] explorou a analogia entre escoamentos em meios porosos e redes aleatórias de resistores.

De acordo com BLUNT *et al.* [7], a vantagem do Modelo de Redes de Poros é a possibilidade de fazer previsões consideravelmente mais rápidas do que as dos métodos DNS e a oportunidade de se estudar as propriedades petrofísicas de amostras de rocha relativamente maiores que as que podem ser usadas em simulações DNS. Além disso, há a capacidade de avaliar a sensibilidade dos resultados obtidos em uma dada rede de poros com relação a diferentes condições de escoamento.

### **2.1.2.1 Construção de redes de poros**

Segundo ESTEVES *et al.* [18], PNMs são construídos usando uma descrição geometricamente idealizada dos espaços porosos, na qual poros são definidos como grandes espaços vazios interligados por domínios estreitos chamados de gargantas. De acordo com RAOOF *et al.* [19] e LI *et al.* [13], com o uso do modelo de rede de poros, é possível reproduzir vários parâmetros estatísticos importantes da rede.

Alguns deles são as distribuições de tamanhos dos poros e gargantas e dos número de coordenação. Segundo XIONG *et al.* [20], é possível construir a PNM representando um meio poroso de três maneiras diferentes. O primeiro método é a criação de redes de poros 3D estatisticamente equivalentes às propriedades retiradas de imagens 2D [20]. O segundo é mapear uma estrutura de rede de poros diretamente de imagens tridimensionais de uma amostra do meio poroso com base em técnicas que visam a leitura dos espaços porosos desta amostra [21]. O terceira se baseia na simulação da diagênese das partículas que é definida como a soma total de processos para provocar mudanças em um sedimento ou em uma rocha sedimentar, podendo ser processos físicos, químicos ou biológicos [22]. Os pioneiros neste assunto foram BRYANT e BLUNT [23], cujo modelo foi fundamentado no empacotamento aleatório de esferas de tamanho iguais.

A construção de redes de poros estatisticamente equivalentes pode ser realizada a partir da análise das seções finas das imagens em duas dimensões. Com sua alta resolução, elas definem parâmetros morfológicos básicos do meio poroso como porosidade e número de coordenação médio da rede de poros [20]. Assim, é possível construir essas redes em três dimensões, cujas propriedades morfológicas serão estatisticamente equivalentes as retiradas da seção fina de imagens 2D do meio poroso.

O segundo método definido anteriormente é derivado de uma imagem em três dimensões da matriz porosa, usando o escaneamento por micro-CT [21]. XIONG *et al.* [20] descreveu dos métodos já existentes dois algoritmos para construir tais redes de poros: o do eixo medial e o da bola máxima. Descrições mais detalhadas sobre estes algoritmos podem ser encontrados no trabalho de XIONG *et al.* [20].

A simulação da diagênese dos grãos é baseada na simulação explícita dos processos geológicos pelos quais a rocha é formada. Este método de construção de rede de poros parte do empacotamento aleatório de partículas esféricas de tamanhos iguais. No modelo utilizado por BRYANT e BLUNT [23], é construído um Diagrama de Voronoi (*Voronoi tessellation*) em que o espaço é dividido em poliedros com suas arestas representadas pelo centro de cada partícula [23]. Assim, para simular o seu

empacotamento, as partículas são representadas por esferas que têm seu raio aumentado sem alterar a posição de seu centro, criando uma sobreposição entre elas [23]. Sua principal desvantagem está na limitação de sua aplicação apenas a grãos esféricos e de mesmo tamanho. Entretanto, BAKKE e ØREN [24], ØREN *et al.* [25] e ØREN e BAKKE [26] desenvolveram um método de reconstrução em que esta desvantagem foi eliminada [20]. Contudo, outro malefício surge como a complexidade de retratar todos os processos geológicos de formação das rochas.

Informações mais detalhadas sobre os métodos de construção de meios porosos podem ser encontradas no trabalho de XIONG *et al.* [20].

### 2.1.2.2 Simulação da dispersão em modelos de rede de poros

Os modelos de transporte de soluto em PNM têm recebido bastante interesse nas últimas décadas [27]. Por conta disso, o procedimento de cálculo do escoamento monofásico em uma rede de poros está bem definido e envolve os seguintes passos [16]:

- a) Definição das condições de contorno de pressão na rede de poros;
- b) Equacionamento das vazões nas gargantas usando uma solução aproximada como, por exemplo, a equação de Hagen-Poiseuille para fluidos Newtonianos em tubos cilíndricos;
- c) Imposição da restrição de conservação de massa em cada poro;
- d) Solução do sistema de equações formado que fornece as pressões nos poros;
- e) Cálculo das vazões nas gargantas;
- f) Solução das equações de transporte de soluto traçador.

Para a análise do transporte de um soluto traçador na rede de poros na presença de escoamento, existem duas abordagens: a Euleriana e a Lagrangiana. Segundo ZHANG e CHEN [28], os métodos Eulerianos utilizam equações de transporte de massa integradas nos volumes dos elementos da rede de poros, diferenciando-se nas hipóteses usadas para a mistura do soluto em seus elementos. Alguns exemplos desses métodos são o *Mixed-cell method* (MCM), também chamado de método da

célula misturada, e o *Streamline splitting method* (SSM), conhecido como método da divisão de linhas de fluxo [15]. Os métodos Lagrangianos consideram o traçador como uma fase discreta, rastreando o caminho de cada uma de suas partículas [28], o que gera um custo computacional bastante elevado.

### **Método Euleriano**

O modelo MCM considera todo o volume do espaço poroso associado aos poros (volume efetivo dos poros), ficando as gargantas sem volume. Além disso, nele também é admitido que o soluto dentro de cada poro está perfeitamente misturado e sua quantidade é caracterizada pela concentração média em cada poro [27]. O transporte de soluto no modelo MCM é formulado considerando um termo de advecção e um de difusão para cada garganta [27]. Segundo MEHMANI e BALHOFF [27], ele pode ser considerado como um método de volumes finitos de baixa ordem em malhas não estruturadas. Assim, sua flexibilidade e eficiência computacional fazem com que seja possível sua adaptação a sistemas mais complexos e utilização em domínios relativamente grandes. Um exemplo disso foi apresentado por ALGIVE *et al.* [29] que modificou a taxa de transporte de soluto nas gargantas para incluir reações químicas.

O modelo SSM é baseado em uma estimativa a priori de como as linhas de corrente oriundas de uma garganta se distribuem nas gargantas pelas quais o fluido sai do poro [15]. De acordo com MEHMANI *et al.* [15], o escoamento de entrada é dividido em várias partes e cada uma delas escoar por uma das gargantas de saída. Com as linhas de corrente já divididas, é feito um balanço de espécies para cada fração da vazão de entrada [15]. Assim, é possível visualizar este modelo como uma divisão da rede de poros em várias sub-redes interconectadas [15]. MEHMANI *et al.* [15] afirmaram que o SSM torna viável uma previsão mais precisa de certos parâmetros, como o coeficiente de dispersão transversal em números de Péclet moderados e altos, pois não utiliza a suposição de mistura perfeita nos poros.

Um dos problemas da abordagem Euleriana é que a maioria dos modelos assumem mistura perfeita no interior dos poros e negligenciam a dispersão devido ao

perfil de velocidade no interior das gargantas. A dispersão no transporte de massa em tubos devido aos perfis de velocidade foi analisado por TAYLOR [3] e ARIS [4]. Enquanto o primeiro obteve o termo extra de dispersão analisando a concentração média em área, o segundo utilizou o método dos momentos espaciais. Porém, a utilização da dispersão de Taylor-Aris nas gargantas não deixa as previsões da dispersão mais realistas, uma vez que os componentes das gargantas geralmente não são suficientemente longos. Desta maneira, não é possível desenvolver o regime permanente que define o coeficiente de dispersão de Taylor-Aris [15].

### **Método Lagrangiano**

O modelo Lagrangiano mais utilizado é o chamado *particle tracking* (PT) ou rastreamento de partículas. Nele, o escoamento em estado estacionário é resolvido primeiro na rede, obtendo as vazões do fluido nas gargantas [27]. Assumido-se um perfil de velocidade, é possível obter o rastreamento das partículas conforme elas percorrem a rede de poros. No entanto, faz-se necessário definir uma regra de distribuição das partículas pelas gargantas pelas quais o escoamento deixa um poro.

Uma desvantagem desses métodos é a necessidade de rastrear um grande número de partículas de soluto para se obter resultados estatisticamente convergentes [27]. Por conta disto, modelos Lagrangianos geralmente são mais caros computacionalmente que os Eulerianos. Entretanto, eles representam melhor o fenômeno para maiores números de Péclet [27]. Outro ponto negativo é a imposição de um modelo para a mistura parcial nos poros, o qual não tem uma base teórica bem definida [27].

## **2.2 Modelos macroscópicos**

### **2.2.1 Modelo macroscópico advectivo-dispersivo**

De acordo com WHITAKER [8], a aplicação direta das equações de transporte dentro de cada poro é bastante difícil e custosa devido a estrutura da matriz porosa

real. Assim, ao invés de abordar problemas de transporte desse modo, pode-se utilizar o método da média de volume para derivar equações para variáveis médias que valem para todo o meio poroso [8].

O Modelo Macroscópico Advectivo-Dispersivo (*Advection-Dispersion Model*, ADM) foi desenvolvido por WHITAKER [8] pela seleção de uma Volume Elementar Representativo (*Representative Elementary Volume*, REV) e aplicação do método referido no parágrafo anterior.

Segundo MACHADO *et al.* [6], o ADM é o modelo mais utilizado para o transporte de massa em meios porosos. Entretanto, de acordo com SILLIMAN e SIMPSON [30], ele nem sempre é aplicável à avaliação dos instantes iniciais do transporte de massa em um meio poroso. Isto porque nos instantes iniciais ocorre o que é chamado de dispersão anômala, não-Fickiana ou pré-assintótica [31], em que o valor do coeficiente de dispersão ainda não atingiu o seu valor assintótico. Em meios porosos muito heterogêneos, o ADM não se mostra adequado, pois a heterogeneidade impacta na dinâmica do transporte [32]. De acordo com DENTZ e DE BARROS [32], ela muda a condutividade hidráulica, fazendo com que os perfis de concentração exibam caudas que não podem ser explicadas pelo ADM.

### **2.2.2 Modelo macroscópico advectivo-dispersivo com coeficiente de retardo**

O Modelo Macroscópico Advectivo-Dispersivo com um Coeficiente de Retardo (R-ADM) é definido por uma equação diferencial parcial [33]. Segundo AGARWAL *et al.* [33], o R-ADM pode ser obtido pelo equacionamento do transporte de soluto com fenômenos de sorção, decaimento radioativo, reação química e transformação biológica. A adsorção neste caso é a migração dos contaminantes do fluido para a superfície do sólido, acarretando uma redução da velocidade do contaminante em relação ao fluido que escoar, retardando a sua dispersão [33]. Segundo CHRYSIKOPOULOS *et al.* [34] este caso se assemelha ao estudo do transporte em um meio poroso heterogêneo, uma vez que a presença de zonas de alta e de baixa mobilidade

resultam no aumento da taxa de fluxo dispersivo. Sua solução analítica foi desenvolvida por vários pesquisadores e alguns exemplos são apresentados no parágrafo abaixo.

VAN GENUCHTEN [5] derivou o modelo matemático para o R-ADM e o resolveu analiticamente. Ele também investigou os efeitos das diferentes condições de contorno assumindo equilíbrio instantâneo entre a fase móvel e imóvel e relatou que, para a determinação dos coeficientes de dispersão longitudinal e de retardo, o método dos mínimos quadrados é o mais preciso [35]. CHRYSIKOPOULOS *et al.* [34] apresentaram uma forma fechada da solução do R-ADM para o coeficiente de retardo espacialmente variável. Eles fizeram isso para investigar o transporte de soluto com adsorção em meios porosos heterogêneos. Já CHANG *et al.* [36] aplicaram esse modelo a processos de sorção linear e não linear em equilíbrio para estudar o retardo no transporte de cobre e cádmio em solos [33].

AUGUSTIJN *et al.* [37] usaram o modelo desenvolvido por VAN GENUCHTEN e WIERENGA [35] para demonstrar que a lavagem (*flushing*) com solvente para a remoção de contaminantes orgânicos depende de fatores como a presença de condições de equilíbrio, a composição do solo e a proporção de co-solvente utilizado. Já AGAH *et al.* [38] destacaram a importância da compreensão do processo de transporte de contaminantes e seu comportamento utilizando os modelos matemáticos a partir da escolha das condições de contorno certas.

SEAMAN *et al.* [39] concluiu que entender o comportamento de traçadores não conservativos (traçadores que interagem com o meio poroso por processos químicos, físicos ou biológicos) em escala de campo é desafiador devido à alta heterogeneidade do solo. Contudo, o mais interessante desta pesquisa é que o autor não utilizou a definição do coeficiente de retardo encontrado no artigo de VAN GENUCHTEN [5] para o R-ADM. Ele o definiu como a razão entre a velocidade da água e do contaminante. Segundo SEAMAN *et al.* [39], isto foi feito pois muitas das suposições feitas para a dedução do R-ADM como o equilíbrio de sorção poderiam não servir para estudar a migração do traçador em um campo de velocidade radialmente divergente.

### 2.2.3 Coeficiente de dispersão longitudinal

Para um meio poroso localmente isotrópico, o tensor de dispersão assume uma forma diagonal em um sistema cartesiano com uma das direções alinhada com a velocidade local. Para descrever este tensor, são necessários apenas dois coeficientes de dispersão: um na direção longitudinal e outro na direção transversal [40].

Um dos pioneiros na determinação do coeficiente de dispersão longitudinal em leitos empacotados de partículas inertes foi DANCKWERTS [41]. Ele estudou a dispersão longitudinal impondo um degrau na concentração de um soluto em solução aquosa na entrada de um leito de anéis de Raschig. O experimento operou com um número de Reynolds aproximadamente igual a 25, sendo possível a obtenção do número de Péclet macroscópico longitudinal ( $Pe_L$ ) e, conseqüentemente, do coeficiente de dispersão longitudinal [1].

KRAMERS e ALBERDA [42] investigaram teoricamente e experimentalmente o trabalho de DANCKWERTS [41] por meio de uma resposta a um sinal de entrada senoidal, mostrando que  $Pe_L$  se aproxima de 1 quando o número de Reynolds tendendo ao infinito [1]. Entretanto, MCHENRY JR e WILHELM [43], que assumiram que a distância axial entre as células de mistura em um empacotamento eram iguais ao diâmetro da partícula, mostraram que  $Pe_L$  deve ser aproximadamente igual a 2 para número de Reynolds alto. A diferença entre os trabalhos de KRAMERS e ALBERDA [42] e MCHENRY JR e WILHELM [43] pode ser explicada pela razão entre o comprimento do meio poroso e seu diâmetro, em que o primeiro autor obteve o valor deste parâmetro (comprimento dividido pelo diâmetro do meio poroso) menor do que o do segundo autor em uma ordem de grandeza.

BRENNER [44] definiu a solução do modelo matemático para a dispersão em leitos finitos, concluindo que para  $Pe_L \geq 10$ , a equação obtida por DANCKWERTS [41] para um degrau na concentração de entrada e LEVENSPIEL e SMITH [45] para um pulso em leitos infinitos estão corretas.

SINCLAIR e POTTER [46] usaram uma técnica de resposta em frequência para estudar o escoamento de ar através do leito de microesferas de vidro de tamanho

uniforme para número de Reynolds entre 0,1 e 20 [1]. EVANS e KENNEY [47] investigaram a região intermediária do número de Reynolds ( $53 < Re < 1587$ ) usando a técnica de resposta ao pulso em leitos de esferas de vidro e anéis de Raschig.

BRENNER [48] também mostrou que os modelos de dispersão são válidos assintoticamente no tempo para meios porosos espacialmente periódicos. Ademais, CARBONELL e WHITAKER [49] demonstraram que a descoberta de BRENNER [48] poderia ser usada para todas as matrizes porosas. Assim, segundo BERKOWITZ *et al.* [50], para meios não consolidados, o regime assintótico ocorre apenas em leitos porosos longos. Nos menores, é desenvolvido apenas o regime anômalo.

Conforme escrito por EIDSATH *et al.* [51], o número de Péclet influencia fortemente o valor do coeficiente de dispersão longitudinal. Além disto, de acordo com BIJELJIC e BLUNT [31], quanto maior o número de Péclet, maior terá que ser o comprimento do meio poroso para alcançar o regime assintótico.

De acordo com SALLES *et al.* [40], o coeficiente de dispersão longitudinal ( $D_L$ ) pode ser encontrado por pelo menos três métodos diferentes, todos baseados no perfil de concentração do soluto.

No método dos momentos, assume-se que o meio poroso é infinito e o coeficiente de dispersão longitudinal é proporcional à derivada temporal do quadrado da variância do deslocamento do soluto para um pulso na sua concentração [52].

A análise das curvas de rupturas (*breakthrough curves*) é o método experimental mais usado para determinação de  $D_L$ . Ele consiste em injetar um traçador que flui ininterruptamente através do meio poroso e medir sua concentração na saída, criando uma curva de concentração versus tempo [53]. A estimação deste parâmetro é feita pelo ajuste da solução analítica de um modelo macroscópico — tal como o ADM ou R-ADM, por exemplo — às curvas de concentração ao longo do tempo obtidas experimentalmente. Sua desvantagem encontra-se na necessidade de realizar vários experimentos ou simulações em diferentes comprimentos do meio poroso para determinar o coeficiente de dispersão longitudinal assintótico.

Diante da desvantagem residente na análise das curvas de ruptura, MACHADO

*et al.* [6] desenvolveram a Análise de Subvolume (*Sub-volume Analysis*, SVA). Este método foi desenvolvido para rede de poros e consiste na divisão do meio poroso em subvolumes e determinação de  $D_L$  assintótico com apenas uma simulação em um meio suficientemente longo. Esta modelagem possibilita o ajuste deste parâmetro ( $D_L$ ) usando toda a distribuição espacial da concentração média de soluto na direção do escoamento em vez de usar somente o perfil de concentração média versus tempo na saída do meio poroso.

#### 2.2.4 Coeficiente de dispersão transversal

Os primeiros a investigar o coeficiente de dispersão transversal em sistemas gasosos foram TOWLE e SHERWOOD [54]. Eles descobriram que a dispersão em leitos empacotados não é influenciada pela massa molar do traçador.

BERNARD e WILHELM [55] mediram experimentalmente o coeficiente de dispersão transversal para líquidos usando um modelo Fickiano. Eles também utilizaram um leito empacotado inerte em que foi possível descobrir que, para valores altos de Reynolds, o número de Péclet transversal é constante.

BARON [56] desenvolveu um novo método para determinar o coeficiente de dispersão transversal. Ele estabeleceu que a partícula de traçador estava sob um deslocamento simples e aleatório, cujo comprimento percorrido por ela seria do tamanho do raio dos elementos que compunham o leito empacotado. BARON [56] fez isto a partir da teoria do deslocamento aleatório que é uma abordagem estatística usada em métodos Lagrangianos.

KLINKENBERG *et al.* [57] desenvolveram um modelo para a dispersão anisotrópica a partir da aplicação da Transformada de Laplace para um meio infinito. Além disto, eles consideraram casos particulares em que havia a dispersão isotrópica, onde os coeficientes de dispersão transversal e longitudinal são iguais e ensaios em que o coeficiente de dispersão longitudinal era igual a zero [1].

DORWEILER e FAHIEN [58] assumiram que os termos da difusividade efetiva total e da velocidade superficial em um ponto do leito eram constantes. Assim, foi

possível utilizar a solução em termos de função de Bessel desenvolvida por FAHIEN e SMITH [59] para estudar a transferência de massa em escoamentos laminares e transientes. Além disso, a partir de experimentos em leitos empacotados para números de Reynolds menores que 200, DORWEILER e FAHIEN [58] descobriram que há uma correlação linear entre a velocidade do fluido e o número de Péclet transversal. Entretanto, para números de Reynolds maiores que 200, o número de Péclet transversal em temperatura ambiente foi constante.

Um dos principais métodos experimentais para a determinação do coeficiente de dispersão transversal utiliza dados de composição do traçador versus posição. Nesta técnica, a concentração do traçador é monitorada em diferentes pontos do meio poroso. Com isso, é possível traçar o seu perfil de concentração ao longo da distância percorrida pelo fluido, identificando o ponto em que o traçador atinge 50% de sua concentração inicial. Assim, utilizando essa distância e outros parâmetros do problema, é possível calcular o coeficiente de dispersão transversal [1]. Entretanto, COELHO e GUEDES DE CARVALHO [60] desenvolveram uma nova técnica experimental baseada na medição da taxa de dissolução de superfícies planas ou cilíndricas inseridas em um leito de partículas inertes e alinhadas à direção do fluxo. Assim, eles conseguiram com esta nova abordagem prever o valor do coeficiente de dispersão transversal com base na medição da taxa de transferência de massa [1].

# Capítulo 3

## Metodologia

Este capítulo foi dividido nos seguintes tópicos: descrição dos modelos utilizados, simulação do escoamento, análise de subvolume, estimação dos coeficientes de dispersão e retardo e procedimentos numéricos.

### 3.1 Descrição dos modelos

Esta seção da metodologia visa a descrição dos modelos utilizados tanto na estimação dos parâmetros quanto na simulação das redes com diferentes graus de heterogeneidade.

#### 3.1.1 Modelo de rede de poros

As matrizes porosas foram construídas considerando poros esféricos e gargantas cilíndricas. Para isso, foi usado o software livre chamado OpenPNM [61] que foi desenvolvido para este tipo de modelagem tendo código aberto o que permitiu a sua personalização.

##### 3.1.1.1 Construção da rede de poros

As redes foram construídas utilizando o código escrito em linguagem de programação Python [62] desenvolvido por MACHADO *et al.* [6], cujo algoritmo é

apresentado no Apêndice B. Foram estipulados os valores dos parâmetros porosidade ( $\phi$ ), permeabilidade ( $K_X$ ), comprimento da rede nas direções X, Y, Z ( $L_X$ ,  $L_Y$  e  $L_Z$ ), número de coordenação médio ( $\bar{Z}$ ) e comprimento entre as camadas de poros nas redes cúbicas ( $l_{cc}$ ) para a construção de dez realizações de cada tipo de rede de poros. A Seção 3.2.1 fornece os valores usados para esses parâmetros.

### 3.1.1.2 Modelo de dispersão em escala de poros

Para descrever o escoamento nas redes de poros, foi usado o método de dispersão em escala de poros chamado MCM. Nele, os balanços de massa de soluto são realizados no volume efetivo dos poros, em que se assume mistura perfeita. Assumindo que o fluxo difusivo pode ser calculado pela lei de Fick e que a massa específica da fase fluida é constante, a equação de conservação de massa do soluto é dada por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c = \nabla \cdot (D_m \nabla c), \quad (3.1)$$

onde  $c$  é a concentração do soluto na escala de poros,  $\mathbf{u}$  é a velocidade,  $t$  é o tempo e  $D_m$  é o coeficiente de difusão molecular do soluto.

Após a integração da Equação 3.1 no volume efetivo,  $V_{p,i}^{eff}$ , que é a soma do volume do poro  $i$ , com as metades dos volumes de todas as gargantas conectadas a ele, foi aplicado o teorema da divergência, resultando na Equação 3.2 [16, 63],

$$V_{p,i}^{eff} \frac{\partial c_i}{\partial t} = - \sum_{j=1}^{Z_i} \dot{m}_{ij} \quad (3.2)$$

onde  $c_i$  é a concentração média do soluto no poro,  $Z_i$  é o número de coordenação do poro  $i$  e  $\dot{m}_{ij}$  é a taxa mássica que vai do poro  $i$  para o  $j$  e é a combinação dos fluxos advectivo e difusivo.

A vazão volumétrica do poro  $i$  para o  $j$ ,  $q_{ij}$ , é calculada considerando o escoamento estacionário de um fluido Newtoniano e incompressível em um tubo reto, sendo dada por:

$$q_{ij} = g_{c,ij}^h (p_i - p_j) \quad (3.3)$$

em que  $g_{c,ij}$  é a condutância hidráulica e  $p_i$  e  $p_j$  são os valores da pressão nos poros  $i$  e  $j$ , respectivamente. As equações de conservação de massa em todos os poros formam o sistema linear dado por [64]:

$$\sum_{j=1}^{Z_i} g_{c,ij}^h (p_i - p_j) = 0, \quad i = 1, 2, 3, 4, \dots, N_p \quad (3.4)$$

em que o índice  $i$  representa o poro usado como referência no balanço de massa, os valores de  $j$  referem-se aos poros vizinhos a ele e  $N_p$  é o número total de poros na rede.

Para calcular a condutância hidráulica do conduíte entre dois poros conectados, foi utilizada a teoria de resistores para resistores em série (IOANNIDIS e CHATZIS [65], GOSTICK *et al.* [64]), que leva a:

$$g_{c,ij}^h = \left( \frac{1}{g_i^h} + \frac{1}{g_{ij}^h} + \frac{1}{g_j^h} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

em que  $g_i^h$  e  $g_j^h$  são as condutâncias hidráulicas dos poros  $i$  e  $j$ , respectivamente, e  $g_{ij}^h$  é a condutância hidráulica da garganta que os conecta.

As condutâncias hidráulicas foram calculadas pelo modelo de Hagen-Poiseuille, aplicado aos poros (Equação 3.6) e às gargantas (Equação 3.7) da rede.

$$g_i^h = \frac{\pi}{128\mu} \left( \frac{d_i^4}{l_i} \right) \quad (3.6)$$

$$g_{ij}^h = \frac{\pi}{128\mu} \left( \frac{d_{ij}^4}{l_{ij}} \right) \quad (3.7)$$

Na Equação 3.7,  $d_{ij}$  é o diâmetro da garganta e  $l_{ij}$  o seu comprimento. Na Equação 3.6,  $d_i$  é o diâmetro do poro  $i$  e  $l_i$  o seu raio, ou seja,  $l_i = d_i/2$ .

Com a determinação da condutância de todos os conduítes, o sistema linear dado pela Equação 3.4 é resolvido para as pressões em todos os poros. Em seguida, as vazões nos conduítes são calculadas pela Equação 3.3.

A condição inicial para a solução da Equação 3.2 foi concentração inicial igual a

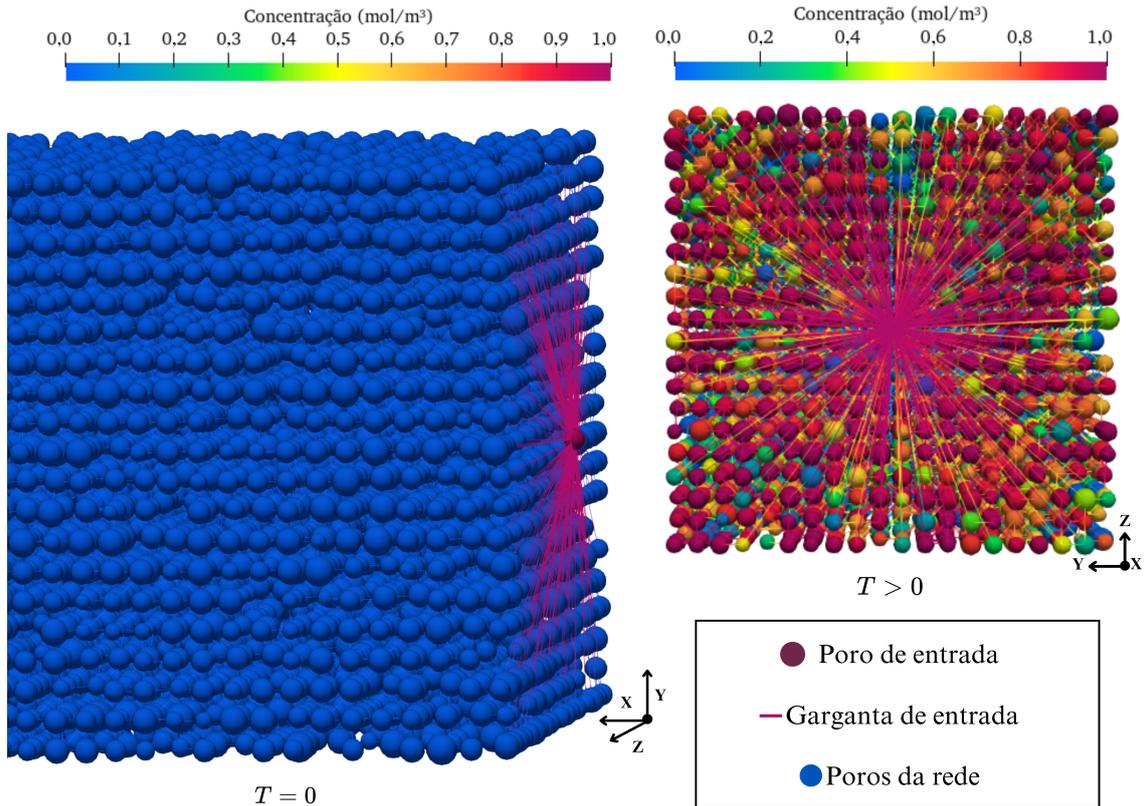


Figura 3.1: Poro de entrada, gargantas de entrada e poros do meio poroso.

zero, ou seja, não havia soluto no início do seu transporte.

A condição de contorno no poro de entrada foi implementada assumindo que o soluto entra na rede a partir das gargantas de entrada (Figura 3.1) com uma taxa de injeção constante, que entra apenas por advecção. A mesma particularidade ocorre com a condição de contorno nos poros de saída, em que o soluto sai apenas por advecção da rede de poros [63].

### 3.1.2 Modelos macroscópicos de dispersão

Nesta seção são apresentadas as soluções dos modelos macroscópicos de dispersão usados na estimação do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional.

#### 3.1.2.1 R-ADM

Um dos modelos macroscópicos de dispersão utilizados neste trabalho foi o R-ADM (*Advection-Dispersion Model with a Retardation Factor*) também conhecido

como Modelo Macroscópico Advectivo-Dispersivo com o Coeficiente de Retardo ( $\mathcal{R}$ ). Ele foi escolhido por ser um modelo simples que pode levar em conta algum retardo causado pela heterogeneidade do meio poroso. Sua solução analítica dada por VAN GENUCHTEN [5] foi implementada para o R-ADM unidimensional:

$$\mathcal{R} \frac{\partial C}{\partial t} + v_X \frac{\partial C}{\partial X} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (3.8)$$

onde  $\mathcal{R}$  é o coeficiente de retardo,  $C$  é a concentração média de soluto,  $t$  é o tempo,  $X$  é a coordenada longitudinal,  $v_X$  é a velocidade intersticial e  $D_L$  é o coeficiente de dispersão longitudinal.

As seguintes condições inicial (Equação 3.9) e de contorno na entrada (Equação 3.10) foram utilizadas,

$$C(X, 0) = 0 \quad (3.9)$$

$$v_X C - D_L \left. \frac{\partial C}{\partial X} \right|_0 = v_X C_{in} \quad (3.10)$$

em que  $C_{in}$  é a concentração do soluto na entrada.

Para domínios finitos, a condição de contorno no final do domínio,  $X = L_X$ , é apresentada por:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial X} \right|_{L_X} = 0 \quad (3.11)$$

Assim, o modelo R-ADM unidimensional acima tem a seguinte solução:

$$C(X, t) = C_0 + (C_{in} - C_0)A(X, t), \quad (3.12)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial e  $A(X, t)$  é dado de duas formas: uma solução em série (Equação 3.13) e uma solução aproximada (Equação 3.14). A primeira foi desenvolvida por BRENNER [44] e BASTIAN e LAPIDUS [66] pelo Método de Separação de Variáveis e a segunda por BRENNER [44] pelo uso da Transformada

de Laplace, respectivamente.

$$\begin{aligned}
A(X, t) = & 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\frac{2v_X L_X}{D_L} \beta_m \left[ \beta_m \cos\left(\frac{\beta_m X}{L_X}\right) + \frac{v_X L_X}{2D_L} \sin\left(\frac{\beta_m X}{L_X}\right) \right]}{\left[ \beta_m^2 + \left(\frac{v_X L_X}{2D_L}\right)^2 + \frac{v_X L_X}{D_L} \right]} \\
& \times \frac{\exp\left[\frac{v_X X}{2D_L} - \frac{v_X^2 t}{4D_L \mathcal{R}} - \frac{\beta_m^2 D_L t}{L_X^2 \mathcal{R}}\right]}{\left[ \beta_m^2 + \left(\frac{v_X L_X}{2D_L}\right)^2 \right]}
\end{aligned} \tag{3.13}$$

$$\begin{aligned}
A(X, t) = & \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left[\frac{\mathcal{R}X - v_X t}{2(D_L \mathcal{R}t)^{1/2}}\right] + \left(\frac{v_X^2 t}{\pi D_L \mathcal{R}}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{(\mathcal{R}X - v_X t)^2}{4D_L \mathcal{R}t}\right] \\
& - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{v_X X}{D_L} + \frac{v_X^2 t}{D_L \mathcal{R}}\right) \exp(v_X X/D_L) \operatorname{erfc}\left[\frac{\mathcal{R}X + v_X t}{2(D_L \mathcal{R}t)^{1/2}}\right] \\
& + \left(\frac{4v_X^2 t}{\pi D_L \mathcal{R}}\right)^{1/2} \left[1 + \frac{v_X}{4D_L} \left(2L_X - X + \frac{v_X t}{\mathcal{R}}\right)\right] \\
& \times \exp\left[\frac{v_X L_X}{D_L} - \frac{\mathcal{R}}{4D_L t} \left(2L_X - X + \frac{v_X t}{\mathcal{R}}\right)^2\right] \\
& - \frac{v_X}{D_L} \left[2L_X - X + \frac{3v_X t}{2\mathcal{R}} + \frac{v_X}{4D_L} \left(2L_X - X + \frac{v_X t}{\mathcal{R}}\right)^2\right] \\
& \times \exp(v_X L_X/D_L) \operatorname{erfc}\left[\frac{\mathcal{R}(2L_X - X) + v_X t}{2(D_L \mathcal{R}t)^{1/2}}\right]
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Para a Equação 3.13, os autovalores  $\beta_m$  são as raízes positivas da equação 3.15.

$$\beta_m \cot(\beta_m) - \frac{B_m^2 D_L}{v_X L_X} + \frac{v_X L_X}{4D_L} = 0 \tag{3.15}$$

O critério de escolha entre a Equação 3.13 ou 3.14 está relacionado com o número de Péclet macroscópico longitudinal ( $Pe_L = v_X L_X/D_L$ ). Se  $Pe_L < 4$ , a solução analítica a ser utilizada será a Equação 3.13, caso contrário, ou seja,  $Pe_L > 4$  será a Equação 3.14 [44], pois a série da Equação 3.13 tem convergência lenta.

### 3.1.2.2 ADM

O próximo modelo estudado foi o ADM, modelo macroscópico advectivo-dispersivo. Ele é dado pela Equação 3.16 que pode ser derivada da Equação 3.8,

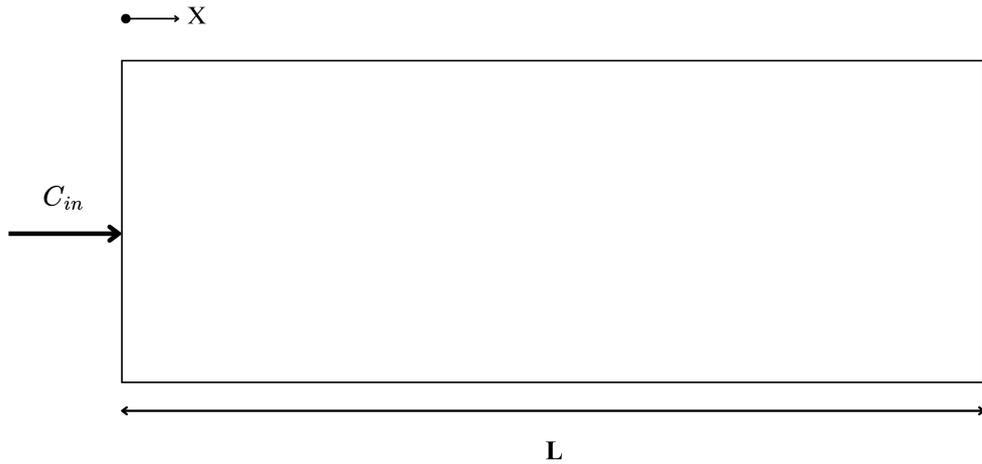


Figura 3.2: Simulação do escoamento de um traçador com  $C_{in}$  constante.

fazendo  $\mathcal{R} = 1$ .

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_X \frac{\partial C}{\partial X} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (3.16)$$

As condições inicial e de contorno da Equação 3.16 são as mesmas já apresentadas para o R-ADM (Equações 3.9 3.10 e 3.11). Deste modo, as soluções analíticas são similares, ou seja, para se obter essas equações do ADM, basta substituir o valor de  $\mathcal{R}$  por 1 em  $A(X, t)$  (Equações 3.13 e 3.14), gerando tanto a solução em série [44, 66] quanto a aproximada [44] encontradas no Apêndice A.

## 3.2 Simulação do transporte de soluto

Para desenvolver este trabalho, foi feita a simulação do escoamento de um traçador em um meio poroso com concentração de entrada constante e conhecida,  $C_{in}$ , e concentração inicial,  $C_0$ . A Figura 3.2 ilustra como foi simulado o transporte de soluto e a Figura 3.3 representa o degrau na concentração de soluto na sua entrada.

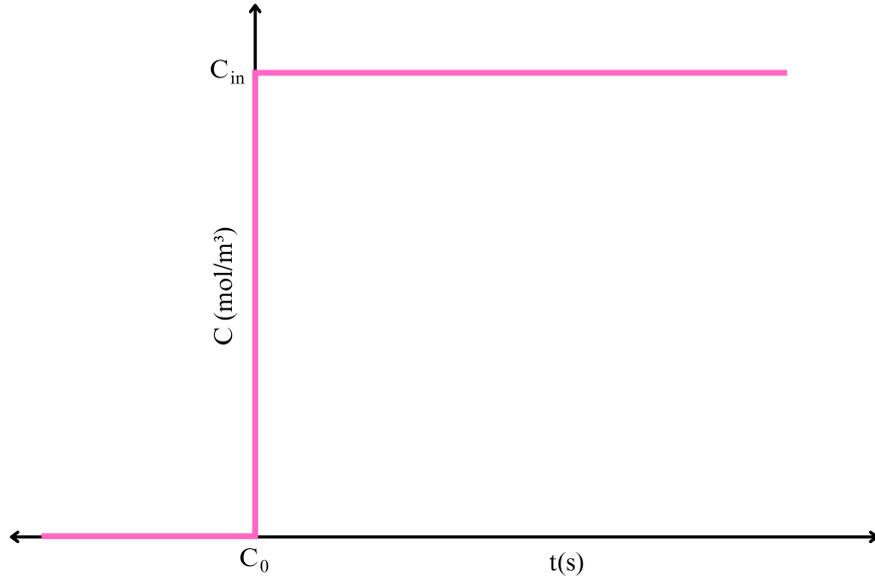


Figura 3.3: Degrau dado na concentração do meio poroso no tempo  $t = 0$ , em que  $C(0, t) = C_{in}$  e  $C(X, 0) = C_0$ .

### 3.2.1 Construção das redes de poros

As redes de poros usadas nesse trabalho foram construídas conforme descrito na Seção 3.1.1.1, usando os parâmetros da Tabela 3.1. Deste modo, foram construídas dez realizações de cada tipo de rede para que fosse possível observar o comportamento estatístico dos resultados.

Na Tabela 3.1,  $\bar{Z}$  representa o número médio de coordenação,  $N_p$  é o número total de poros na rede,  $l_{cc}$  é o comprimento entre as camadas de poros nas redes cúbicas,  $L_X, L_Y$  e  $L_Z$  são os comprimentos em cada direção do meio poroso (X, Y e Z respectivamente),  $\phi$  é a porosidade e  $K_X$  a permeabilidade usada.

Tabela 3.1: Propriedades das matrizes de poros construídas com o modelo de rede de poros.

Rede de poros	$\bar{Z}$	$N_p$	$l_{cc}$ (mm)	$L_X, L_Y, L_Z$ (mm)	$\phi$ (%)	$K_X$ (mD)
C4*	6	800 000	0,5	1000×10×10	39,99	1,004×10 <sup>5</sup>
CZ4*	6	450618	0,1	160×2×2	29,93	1013
D4	4	450452	0,1	160×2×2	20,00	10,1331
D5	4	901401	0,1	320×2×2	20,00	10,1331
E4	3	450712	0,1	160×2×2	10,00	0,1013

\* Redes criadas e analisadas por MACHADO *et al.* [6].

As redes C4 e CZ4 foram previamente construídas e analisadas por MACHADO *et al.* [6], enquanto as redes D4, D5 e E4 foram construídas e simuladas no presente trabalho utilizando o mesmo procedimento desenvolvido por MACHADO *et al.* [6].

A rede C4 foi construída com arranjos cúbicos com número de coordenação ( $Z$ ) constante e igual a 6 [6]. Já as matrizes porosas CZ4, D4, E4 e D5 foram construídas a partir de redes com conectividade multidirecional, cujo número de gargantas ligadas a um poro (número de conectividade) pode ser igual a 26. As redes CZ4, D4, E4 e D5 foram construídas com a eliminação aleatória de gargantas para que se chegasse aos valores de conectividade média listados na Tabela 3.1.

Os valores desejados de permeabilidade na direção X ( $K_X$ ) obtidos para as diferentes redes de poros variam em até 5 ordens de magnitude. Segundo BARILLAS [67], poros maiores e mais conectados oferecem menor resistência ao fluxo de fluidos. Deste modo, redes com menor conectividade têm menor permeabilidade.

Uma vez que as redes foram construídas, as condições de contorno para o diferencial de pressão usado como força motriz do escoamento devem ser definidas de forma a se obter um valor para a magnitude da velocidade compatível com o número de Péclet a ser avaliado na simulação de transporte de soluto.

### 3.2.2 Condições de contorno para cada número de Péclet microscópico

Para determinar a velocidade  $v_X$  na simulação para um dado valor do número de Péclet microscópico ( $Pe_m$ ), utilizou-se a definição:

$$Pe_m = \frac{v_X l_{pp}}{D_m}. \quad (3.17)$$

A equação de Darcy (Equação 3.18) foi usada para a determinação da diferença de pressão,  $\Delta P$ , a ser aplicada ao meio poroso que leve a um escoamento com velocidade intersticial  $v_X$ .

$$\Delta P = \frac{\mu \phi v_X L_X}{K_X} \quad (3.18)$$

A viscosidade do fluido ( $\mu$ ) foi de  $10^{-3}$  N·s/m<sup>2</sup>. Deste modo, uma vez calculada a velocidade  $v_X$ , foi possível determinar a pressão de entrada e saída do meio poroso. O valor de  $v_X$  é usado na estimação dos parâmetros do modelo macroscópico e o valor de  $\Delta P$  é aplicado à simulação usando redes de poros.

### 3.3 Análise de subvolume

A metodologia utilizada foi a desenvolvida por MACHADO *et al.* [6], que usa a concentração média de poros em subvolumes para obter a concentração média representada pelo modelo macroscópico. Neste método, é necessário definir a espessura do subvolume adequada.

#### 3.3.1 Determinação do subvolume médio

Os subvolumes foram definidos por MACHADO *et al.* [6] como subdomínios no interior da rede de poros, ocupando toda a sua seção reta na direção do escoamento. Esses volumes se superpõem, tal como uma média móvel, gerando campos de variáveis médias unidimensionais.

Na análise para a escolha do tamanho do subvolume,  $l_v$ , foi utilizada a sua espessura adimensional, definida por:

$$\mathcal{L} = \frac{l_v}{l_{pp}} \quad (3.19)$$

onde  $l_{pp}$  é a distância média entre os poros vizinhos, sendo igual a  $l_{cc}$  na rede C4.

A Figura 3.4 mostra um subvolume com  $\mathcal{L} = 5$ , ou seja, a média móvel foi feita para este caso a cada 5 camadas de poros em um tempo adimensional ( $T$ ) fixo. Assim, os subvolumes se sobrepõem se  $\mathcal{L} > 1$ .

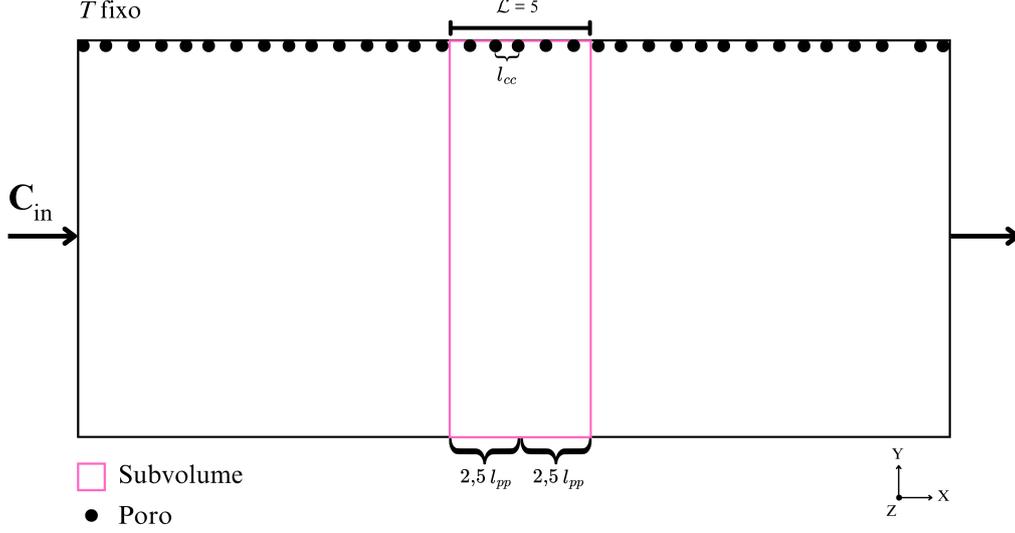


Figura 3.4: Representação esquemática de um subvoluma com  $\mathcal{L} = 5$  na rede de poros C4, na qual  $l_{pp} = l_{cc}$ .

### 3.3.2 Cálculo das médias nos subvolumes

A concentração média do traçador ( $\langle c_p \rangle_V^{(k)}$ ) no baricentro de cada subvoluma ( $\langle x_p \rangle_V^{(k)}$ ) representa o perfil de concentração nos modelos macroscópicos unidimensionais. Segundo MACHADO *et al.* [6], os desvios padrões da concentração do traçador ( $\sigma(\langle c_p \rangle_V^{(k)})$ ) em um dado subvoluma é uma medida da heterogeneidade do meio poroso.

O baricentro na direção  $x$  do subvoluma  $k$  é calculado por:

$$\langle x_p \rangle_V^{(k)} = \frac{\sum_{i=1}^{n_p^{(k)}} x_{p,i} V_{p,i}^{eff}}{\sum_{i=1}^{n_p^{(k)}} V_{p,i}^{eff}}, \quad (3.20)$$

onde  $x_{p,i}$  é o baricentro do poro  $i$  e  $n_p^{(k)}$  é o número total de poros no subvoluma  $k$ .

O erro na posição do baricentro do subvoluma  $k$  é estimado por:

$$\Delta \langle x_p \rangle_V^{(k)} = |\langle x_p \rangle_V^{(k)} - \langle x_p \rangle_V^{(m)}|, \quad (3.21)$$

em que  $\langle x_p \rangle_V^{(m)}$  é definido pela Equação 3.20 com  $m > k$ . Assim, a única diferença entre  $\langle x_p \rangle_V^{(k)}$  e  $\langle x_p \rangle_V^{(m)}$  é o acréscimo na espessura ( $\mathcal{L}$ ) do subvoluma considerado.

A concentração média do soluto no subvoluma  $k$  e o desvio padrão foram calculados

lados utilizando as Equações 3.22 e 3.23 respectivamente.

$$\langle c_p \rangle_V^{(k)} = \frac{\sum_{i=1}^{n_p^{(k)}} c_{p,i} V_{p,i}^{eff}}{\sum_{i=1}^{n_p^{(k)}} V_{p,i}^{eff}} \quad (3.22)$$

$$\sigma(\langle c_p \rangle_V^{(k)}) = \sqrt{\frac{1}{n_p^{(k)}} \sum_{i=1}^{n_p^{(k)}} (\langle c_p \rangle_V^{(k)} - c_{p,i})^2} \quad (3.23)$$

### 3.3.3 Critério de escolha da espessura do subvoluma

Para um dado instante de tempo  $t$ , os valores de  $\sigma(\langle c_p \rangle_V^{(k)})$  e  $\langle x_p \rangle_V^{(k)}$  são calculados pelas Equações 3.20 e 3.23, obtendo o perfil de  $\sigma(\langle c_p \rangle_V^{(k)})(x)$ . Deste modo, usando a transformação presente na Equação 3.24, que define a posição da frente de concentração do soluto, é possível obter  $\sigma(\langle c_p \rangle_V^{(k)})(\mathcal{X})$ .

$$\mathcal{X} = x - v_x t \quad (3.24)$$

O momento de ordem  $q$  da distribuição de  $\sigma(\langle c_p \rangle_V^{(k)})(\mathcal{X})$  é dado por [6]:

$$M_q = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{X}^q \sigma(\langle c_p \rangle_V^{(k)})(\mathcal{X}) d\mathcal{X} \quad (3.25)$$

Assim, a média e o desvio padrão da distribuição de  $\sigma(\langle c_p \rangle_V^{(k)})(\mathcal{X})$  são calculados pelas Equações 3.26 e 3.27 respectivamente.

$$m = \frac{M_1}{M_0} \quad (3.26)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_2}{M_0} - \left(\frac{M_1}{M_0}\right)^2} \quad (3.27)$$

Segundo MACHADO *et al.* [6], a melhor espessura de subvoluma corresponde àquela que possui o menor valor de  $\alpha$  possível. Entretanto, como não há garantia de um mínimo neste parâmetro, considerou-se que o  $\mathcal{L}$  mais adequado era o que após a queda inicial, não variava mais do que 1% de seu valor para um aumento adicional

em  $\mathcal{L}$ .

### 3.4 Estimação dos coeficientes de dispersão longitudinal adimensional e de retardo

Assume-se que o perfil  $C(X, t)$  nos modelos macroscópicos corresponde a  $\langle c_p \rangle_V^{(k)}$  ( $\langle x_p \rangle_V^{(k)}$ ) com seus respectivos erros  $\sigma(\langle c_p \rangle_V^{(k)})$  e  $\Delta(\langle x_p \rangle_V^{(k)})$  para cada sub-volume  $k$  do domínio em um dado tempo adimensional  $T$  específico ( $T = v_X t / L_X$ ). Com essa hipótese, é possível estimar o coeficiente de dispersão longitudinal adimensional ( $\mathcal{D}_v = D_L / D_m$ ) para os dois modelos macroscópicos usados e o coeficiente de retardo ( $\mathcal{R}$ ) para o R-ADM.

A estimação dos valores de  $\mathcal{D}_v$  e  $\mathcal{R}$  devem ser realizadas antes que a frente de concentração do soluto alcance a saída do domínio para evitar uma estimação superestimada ou sobrestimada dos coeficientes [6].

#### 3.4.1 Análise de formação do regime assintótico

Gráficos de  $\mathcal{D}_v$ ,  $\mathcal{R}$  e de seus erros ao longo do tempo adimensional ( $T$ ), obtidos com as várias realizações para cada tipo de rede, permitem analisar se a dispersão atinge o regime assintótico, no qual os valores ajustados dos parâmetros do modelo de dispersão macroscópico tendem a valores constantes. No presente trabalho, esse regime foi determinado a partir da análise gráfica do perfil do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional ajustado ao longo do tempo. Para alcançá-lo, é preciso que a rede de poros seja suficientemente longa. Caso o regime assintótico não seja atingido, faz-se necessário aumentar o comprimento da rede.

### 3.4.2 Análise do intervalo de tempo para determinação dos parâmetros

Esta análise foi feita apenas com as redes que apresentaram a formação do regime assintótico para que fosse possível observar se havia interferência da escolha do intervalo na determinação do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional. Para esses casos, foram estimados o coeficiente de dispersão longitudinal adimensional para cada faixa de  $T$ ,  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)}$ , o coeficiente de retardo para os mesmo intervalos de  $T$ ,  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)}$  e seus erros,  $e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)})$  e  $e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)})$ , para cada realização da rede de poros. Os intervalos de tempo adimensional usados foram  $T \in [0,4, 0,6]$ ,  $[0,5, 0,7]$  e  $[0,6, 0,8]$ .

Ademais, para cada realização da rede de poros foram calculados dois tipos de médias e seus respectivos erros da seguinte forma:

- As médias  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$  e  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)}$  são estimadas no intervalo  $\Delta t$  para várias realizações, ajustando os valores de  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)}$  e  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)}$  a números constantes determinando também os seus erros  $e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)})$  e  $e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)})$ ;
- As médias  $\langle \mathcal{D}_v \rangle_s$  e  $\langle \mathcal{R} \rangle_s$  são médias aritméticas dos valores de cada parâmetro, obtidos para as diferentes realizações, e os valores de  $(e(\langle \mathcal{D}_v \rangle_s))$  e  $(e(\langle \mathcal{R} \rangle_s))$  definem os intervalos com 95% de confiança do valor das médias.

A comparação entre o coeficiente de dispersão longitudinal adimensional de cada realização e a sua média obtida para todas as realizações foi utilizada para determinar a possibilidade de se obter o coeficiente de dispersão longitudinal assintótico usando apenas uma realização. Isto foi feito comparando os resultados de  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)}$  e  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$  com as suas margens de incerteza.

## 3.5 Análise comparativa entre o ADM e o R-ADM

Esta etapa da metodologia tem por objetivo a comparação dos valores das médias estimadas dos coeficientes de dispersão longitudinal adimensional, retardo e

determinação ( $\overline{R^2}^{(\Delta t, r)}$ ) dos dois modelos macroscópicos no regime assintótico. Isto foi realizado para determinar se há vantagem no uso do R-ADM em vez do ADM para as redes de poros analisadas.

### 3.5.1 Coeficiente de dispersão longitudinal adimensional

Para análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional assintótico, foram realizados dois estudos. O primeiro foi feito com o intuito de avaliar se o erro deste parâmetro estimado para o R-ADM ( $e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})_{R-ADM}$ ) seria menor que o obtido usando o ADM ( $e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})_{ADM}$ ). A inequação dada pela Equação 3.28 foi usada para determinar se as médias estimadas do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional tiveram o erro estimado no R-ADM menor do que no ADM.

$$e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})_{R-ADM} < e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})_{ADM}, \quad (3.28)$$

Os subscritos R-ADM e ADM representam os erros dos parâmetros estimados por cada um destes modelos.

O segundo estudo foi produzido para avaliar se os valores de  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$  do R-ADM seriam os mesmos que os estimados no ADM dentro das suas margens de confiança de 95%. Para isto, foram avaliados os seguintes critérios condicionais:

$$\begin{aligned} \text{Critério 1 : } & |\overline{\mathcal{D}}_{v(R-ADM)}^{(\Delta t, r)} - \overline{\mathcal{D}}_{v(ADM)}^{(\Delta t, r)}| < \min[e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})_{R-ADM}, e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})_{ADM}]; \\ \text{Critério 2 : } & |\overline{\mathcal{D}}_{v(R-ADM)}^{(\Delta t, r)} - \overline{\mathcal{D}}_{v(ADM)}^{(\Delta t, r)}| < e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})_{R-ADM} + e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})_{ADM}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

O Critério 1 é o mais restritivo e visa observar se a diferença entre os valores de  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$  estimados pelo R-ADM e o ADM é menor que o valor mínimo entre as suas incertezas, ou seja, se eles são iguais dentro da margem de confiança. O Critério 2 é menos abrangente, determinando a igualdade entre as médias estimadas dos valores do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional para cada faixa de  $T$  a partir da soma de suas incertezas. O estudo dos resultados utilizando estes critérios é feito a partir dos valores das médias estimadas dos coeficientes de dispersão longitudi-

nal adimensional de cada rede de poros. Eles são analisados quanto ao Critério 1 passando apenas para o 2 se o primeiro não for atendido. Assim, para avaliar se as médias estimadas dos coeficientes de dispersão longitudinal adimensional do modelo R-ADM são iguais ao ADM, é preciso observar as respostas afirmativas ou negativas para cada critério. Se a resposta expressa na tabela de compatibilidade quanto aos critérios for afirmativa para o Critério 1 ou 2, as médias estimadas dos coeficientes de dispersão longitudinal adimensional dos dois modelos são consideradas iguais; caso ocorra o contrário, não há similaridade estatística entre elas. Contudo, se os valores forem próximos, a determinação da compatibilidade entre os modelos será provada a partir da definição de diferença relativa percentual descrita abaixo (Equação 3.30),

$$DRP = \frac{|\overline{\mathcal{D}}_{vR-ADM}^{(\Delta t,r)} - \overline{\mathcal{D}}_{vADM}^{(\Delta t,r)}|}{\frac{\overline{\mathcal{D}}_{vR-ADM}^{(\Delta t,r)} + \overline{\mathcal{D}}_{vADM}^{(\Delta t,r)}}{2}} \times 100 \quad (3.30)$$

em cada rede de poros. Quanto menor for o valor da diferença relativa percentual (DRP), mais compatível são os valores das médias estimadas dos coeficientes de dispersão longitudinal nos dois modelos.

### 3.5.2 Coeficiente de retardo

Para análise do coeficiente de retardo, foram comparados os valores das médias estimadas dos coeficientes de retardo estimados com o R-ADM e o definido no ADM ( $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)} = 1$ ) usando o critério condicional abaixo:

$$|\overline{\mathcal{R}}_{(R-ADM)}^{(\Delta t,r)} - 1| < e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t,r)})_{R-ADM}. \quad (3.31)$$

Se este critério for verdadeiro, os valores de  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t,r)}$  tanto para o ADM quanto para o R-ADM serão iguais dentro da margem de confiança. Caso isso não ocorra e os valores estejam próximos, será utilizado a definição de erro absoluto percentual (EAP) para cada média estimada. Sua equação é apresentada abaixo (Equação

3.32),

$$ERP = |\overline{\mathcal{R}}_{R-ADM}^{(\Delta t, r)} - 1| \times 100 \quad (3.32)$$

e quanto menor o seu valor, mais similar é a média estimada do coeficiente de retardo utilizando o R-ADM com o definido no ADM.

### 3.5.3 Coeficiente de determinação

A análise da média estimada do coeficiente de determinação foi feita para entender qual dos modelos macroscópicos se ajustou melhor aos dados simulados. Essa média foi obtida para cada rede de poros estudada e para  $Pe_m = 1$  e 10. Este processo envolveu inicialmente o cálculo do  $R^2$  para cada  $T$ . Em seguida, foi realizado um ajuste a um modelo constante, resultando no coeficiente de determinação para cada intervalo de tempo e realização,  $\overline{R^2}^{(\Delta t)}$ . Por fim, um novo ajuste foi aplicado, possibilitando encontrar  $\overline{R^2}^{(\Delta t, r)}$ .

## 3.6 Procedimentos numéricos

Todo o desenvolvimento do trabalho foi realizado utilizando a linguagem de programação Python. Deste modo, as bibliotecas que foram empregadas foram as seguintes: Numpy versão 1.22.3 [68], Scipy versão 1.11.2 [69] e Matplotlib versão 3.7.2 [70]. As duas primeiras foram aplicadas predominantemente para cálculos matemáticos básicos e a segunda para construção dos gráficos expostos no Capítulo 4. Além destas bibliotecas, foi utilizado o software de código fonte aberto OpenPNM versão 2.6.0 [61] para criar e manipular as redes de poros, e para simular o transporte de soluto.

MACHADO *et al.* [6] propôs e implementou no OpenPNM um algoritmo para construir redes de poros estatisticamente definidas. Para a construção delas, foi utilizado o gerador de números pseudo-randômicos chamado *Permuted Congruential Generator* (PCG) desenvolvido por O'NEILL [71]. A sequência de números randômicos foi aplicada à realização da distribuição de diâmetro de poros e à eliminação

de poros e gargantas aleatoriamente. Esta ferramenta existe na biblioteca Numpy. O passo a passo para este procedimento foi descrito no Apêndice B de MACHADO *et al.* [6] e está presente também no Apêndice B deste trabalho.

A simulação do transporte de soluto em uma rede de poros foi feita usando algoritmos do OpenPNM [61]. O algoritmo de Stokes resolveu o sistema algébrico linear da Equação 3.4, determinando as pressões nos poros a partir da biblioteca PARDISO [72], acessada via PyPardiso versão 0.4.1 [73], com a tolerância relativa de  $10^{-10}$ .

O modelo de transporte de soluto dado pela Equação 3.2 foi resolvido por meio do algoritmo de advecção-difusão transiente (**Transient Advection Diffusion Algorithm**), no qual foi usado o esquema de discretização de Euler implícito no tempo. Assim, usando o PARDISO, foi possível resolver a seguinte equação:

$$V_{p,i}^{eff} \frac{c_i(t_1) - c_i(t_0)}{\Delta t} = - \sum_{j=1}^{Z_i} \dot{m}_{ij}(t_1), \quad i = 1, 2, \dots, N_p \quad (3.33)$$

em que  $\dot{m}_{ij}$  foi discretizado usando o esquema de diferenciação de lei de potência (Equação 3.34), em que  $t_0$  é a constante de tempo anterior a  $t_1$  [63].

$$\begin{aligned} \dot{m}_{ij}(t_1) = & \{g_{c,ij}^d \max[(1 - 0, 1|Pe_{c,ij}|)^5, 0] + \max(q_{ij}, 0)\}c_i(t_1) \\ & + \{g_{c,ij}^d \max[(1 - 0, 1|Pe_{c,ij}|)^5, 0] + \max(-q_{ij}, 0)\}c_j(t_1) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Na Equação 3.34,  $Pe_{c,ij}$  representa o número de Péclet da garganta, sendo definido por:

$$Pe_{c,ij} = \frac{q_{ij}}{g_{c,ij}^d}, \quad (3.35)$$

em que  $g_{c,ij}^d$  é a condutância difusiva do conduíte (conjunto poro-garganta-poro).

Ela ( $g_{c,ij}^d$ ) foi calculada por:

$$g_{c,ij}^d = \left( \frac{1}{g_i^d} + \frac{1}{g_{ij}^d} + \frac{1}{g_j^d} \right)^{-1}, \quad (3.36)$$

em que  $g_{ij}^d$ ,  $g_j^d$  e  $g_i^d$  representam o valor da condutância difusiva na garganta entre

os poros  $i$  e  $j$ , e para os poros  $j$  e  $i$  respectivamente. O cálculo destas condutâncias utilizou as seguintes expressões:

$$g_i^d = \frac{\pi d_i D_m}{2} \quad (3.37)$$

$$g_{ij}^d = \frac{\pi d_{ij}^2 D_m}{4l_{ij}} \quad (3.38)$$

O passo de tempo em cada simulação foi determinado pela Equação 3.39 fornecida por MACHADO *et al.* [6], sendo similar à encontrada em ACHARYA *et al.* [12]. Deste modo, o passo de tempo é uma a fração  $f$  do menor tempo de residência do soluto entre todos os poros.

$$\Delta t = f \min_i \left\{ V_{p,i}^{eff} \left[ \sum_{j=1}^{Z_i} q_{ij} \right]^{-1} \right\} \quad (3.39)$$

Segundo MACHADO *et al.* [6],  $f = 0,1$  foi adequado, pois o passo de tempo não alterou os resultados para  $\mathcal{D}_v$  e seu erro nas redes estudadas por ele (C4 e CZ4).

Para calcular os momentos de distribuição de  $\sigma(\langle c_p \rangle_V)(\mathcal{X})$ , MACHADO *et al.* [6] utilizou a regra dos trapézios encontrada na biblioteca Numpy, que também foi usada no presente trabalho. Com o cálculo dos momentos, a média ponderada do deslocamento com base na distribuição da concentração,  $m$ , e o desvio padrão da distribuição  $\sigma(\langle c_p \rangle_V)(\mathcal{X})$  são calculados pelas Equações 3.25 e 3.26.

As soluções analíticas do ADM e do R-ADM dadas por VAN GENUCHTEN [5] são apresentadas na Seção 3.1.2. Elas foram implementadas em Python. As curvas de concentração de soluto em um  $T$  fixo foram usadas para estimar os parâmetros dos modelos macroscópicos usando a rotina ODRPACK (*Orthogonal Distance Regression*) encontrada na biblioteca Scipy [74]. Este método leva em consideração os erros  $\sigma(\langle c_p \rangle_V^{(k)})$  e  $\Delta \langle x_p \rangle_V^{(k)}$  das variáveis  $\langle c_p \rangle_V^{(k)}$  e  $\langle x_p \rangle_V^{(k)}$ . A tolerância relativa utilizada neste método de estimação foi de  $10^{-25}$  para os valores dos coeficientes de dispersão e retardo e  $10^{-20}$  para a convergência da soma dos quadrados dos erros ponderados. A estimação de  $\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t)}$  e seu erro foi feita a partir do ajuste ao modelo

constante dos valores de  $\mathcal{D}_v$  para cada intervalo de tempo. O mesmo foi feito para a obtenção de  $\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t, r)}$ ,  $e(\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t, r)})$ ,  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)}$  e  $e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)})$ .

O desenvolvimento da metodologia seguiu o fluxograma abaixo dado na Figura 3.5.

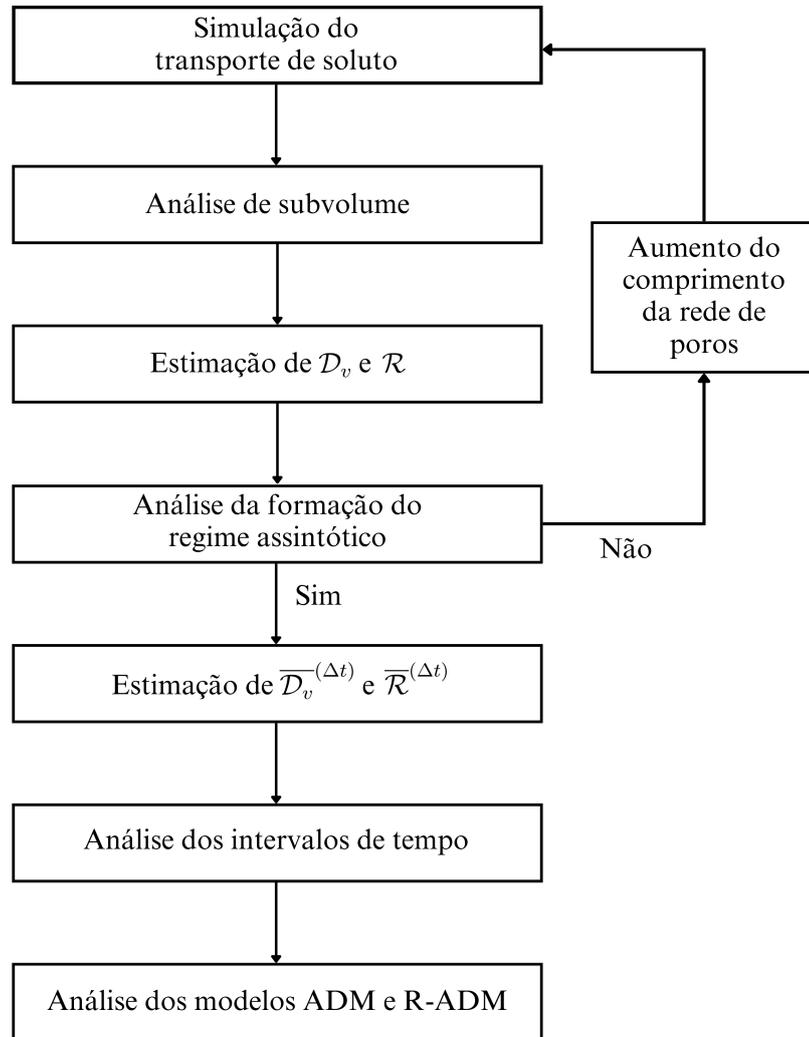


Figura 3.5: Fluxograma do procedimento de determinação dos parâmetros dos modelos macroscópicos.

O estudo comparativo dos modelos presente neste fluxograma (Figura 3.5) foi realizado seguindo o que foi exposto na Seção 3.5. A compatibilidade ou não dos modelos analisou os valores encontrados em cada média estimada dos coeficientes de dispersão longitudinal dimensional e de retardo, usando os critérios, DRP e o EAP definidos nas Seções 3.5.1 e 3.5.2. Assim, a análise de compatibilidade estatística

entre o R-ADM e o ADM para o coeficiente de dispersão longitudinal adimensional foi implementada seguindo a Figura 3.6.

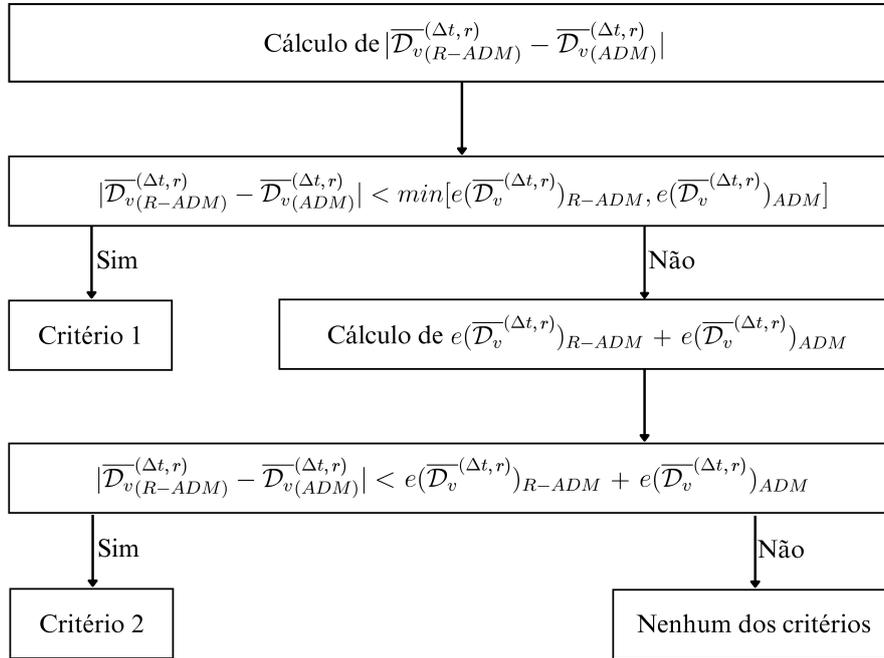


Figura 3.6: Fluxograma de implementação da análise da média estimada do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional de cada intervalo de  $T$ .

O estudo da média estimada do coeficiente de determinação para cada modelo macroscópico seguiu o que foi exposto na Seção 3.5.3, em que o  $R^2$  foi determinado usando a biblioteca Sklearn versão 1.3.0 [75]. Com auxílio do ODR, foi possível determinar a média estimada desse coeficiente seguindo os mesmos procedimentos mencionados anteriormente para  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$ .

# Capítulo 4

## Resultados e discussões

Neste capítulo foram apresentados todos os resultados e discussões pertinentes à estimação do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional. Os resultados expostos foram adimensionalizados para facilitar a sua compreensão e discussão do ponto de vista fenomenológico.

Para a avaliação de alguns resultados aqui expostos foram levados em consideração as simulações feitas por MACHADO *et al.* [6] para as redes C4 e CZ4, cujos dados foram importantes para a avaliação do R-ADM. O transporte de soluto nas redes D4, D5 e E4 foi simulado usando o MCM descrito na Seção 3.1.1.2, para o número de Péclet microscópico ( $Pe_m$ ) 1 e 10.

### 4.1 Determinação da espessura do subvolume

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na determinação da espessura do subvolume adequado para o cálculo do perfil de concentração médio da rede de poros. Todos os resultados presentes aqui foram estudados no instante de tempo  $T = 0,7$ , uma vez que a frente de concentração ainda não havia deixado o domínio. Ademais, foi utilizada somente a primeira realização de cada rede.

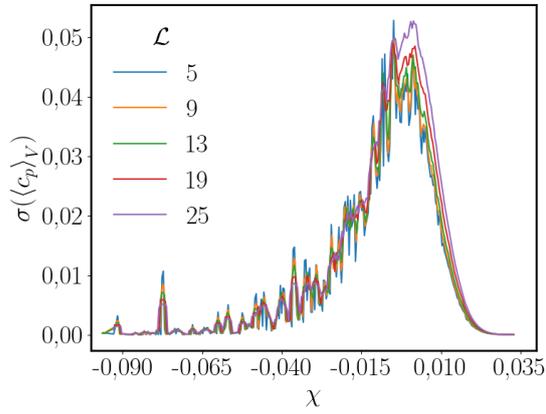
### 4.1.1 Rede de poros D4

A Figura 4.1 mostra o desvio padrão da concentração de soluto,  $\sigma(\langle c_p \rangle_V)$ , a média ponderada do deslocamento com base na distribuição da concentração,  $m$ , e o desvio padrão da distribuição Gaussiana,  $\alpha$ , para vários valores de  $\mathcal{L}$  com  $Pe_m = 1$  e 10, respectivamente, no intervalo de  $T = 0,7$ . Observando a Figura 4.1e, o valor de  $\alpha$  não apresenta estabilização, sendo sua variação com  $\mathcal{L}$  pequena, porém irregular. Além disso, comparando as Figuras 4.1a e 4.1b, é possível constatar que quanto mais assimétrica a curva de  $\sigma(\langle c_p \rangle_V)(\mathcal{X})$ , mais negativo é o valor de  $m$ . Esta assimetria ocorre, pois os poros em ramos isolados da rede têm transporte de soluto apenas por difusão. Assim, seu efeito na cauda a montante da distribuição de  $\sigma(\langle c_p \rangle_V)(\mathcal{X})$  se intensifica conforme  $Pe_m$  aumenta.

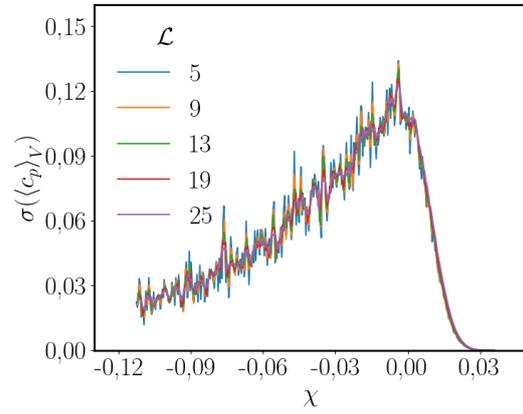
Os valores mínimos de  $\alpha$  são observados em  $\mathcal{L} = 3$  para  $Pe_m = 1$  e  $\mathcal{L} = 1$  para  $Pe_m = 10$ . Segundo as recomendações de MACHADO *et al.* [6], o valor de  $\mathcal{L}$  deve ser escolhido quando  $\alpha$  variar menos que 1% entre os valores sucessivos de  $\mathcal{L}$  ( $\mathcal{L}$  e  $\mathcal{L} + 2$ ). Assim, para esta rede, este comportamento foi observado em  $\mathcal{L} = 3$  para  $Pe_m = 1$  e  $\mathcal{L} = 5$  para  $Pe_m = 10$ , sendo estes os valores da espessura do subvolume usados para determinação das concentrações médias.

### 4.1.2 Rede de poros E4

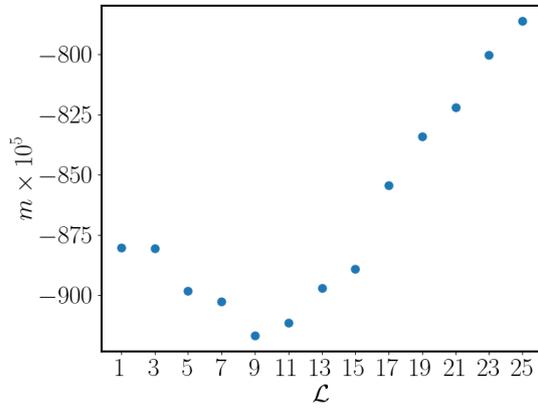
Para a rede de poros E4, a Figura 4.2 foi construída para a análise de  $\sigma(\langle c_p \rangle_V)(\mathcal{X})$ ,  $m$  e  $\alpha$  e a determinação da espessura de subvolume adequada. As Figuras 4.2a e 4.2b mostram a distribuição de  $\sigma(\langle c_p \rangle_V)$  bastante assimétrica, principalmente para  $Pe_m = 10$ , sendo resultado de um maior percentual de poros com convectividade limitada. Já as Figuras 4.2e e 4.2f mostram os valores de  $\alpha$ , que variaram menos que 1% para toda a faixa de  $\mathcal{L}$  testada, tanto para  $Pe_m = 1$  quanto para  $Pe_m = 10$ . Com isso, é possível concluir que para esta rede qualquer valor de  $\mathcal{L}$  seria o adequado para determinação das concentrações médias em cada subvolume. Desde modo, o valor utilizado para a espessura do subvolume foi de  $\mathcal{L} = 13$ . Esse tamanho foi escolhido, porque o desvio padrão da média nessa espessura de subvolume foi parecido com



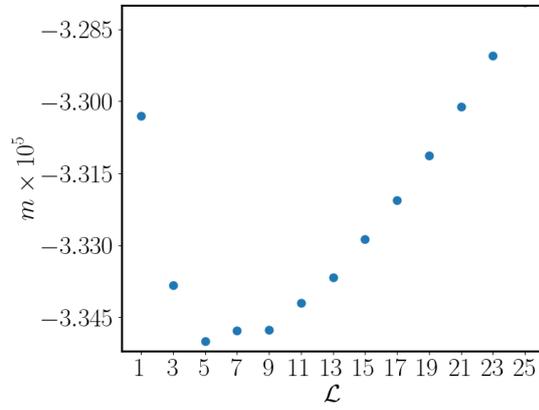
(a)  $Pe_m = 1$



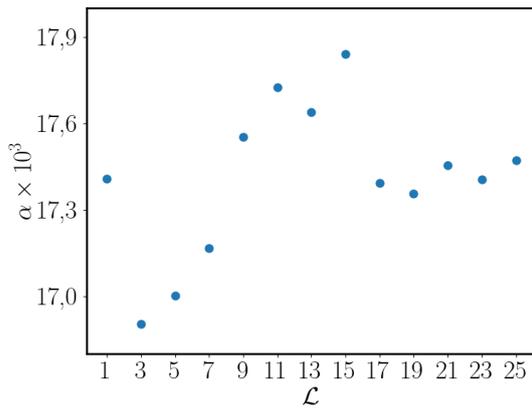
(b)  $Pe_m = 10$



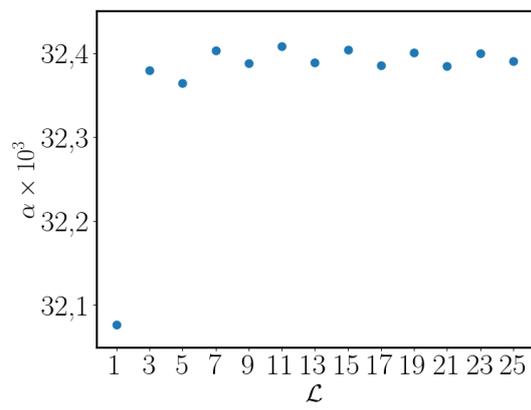
(c)  $Pe_m = 1$



(d)  $Pe_m = 10$



(e)  $Pe_m = 1$



(f)  $Pe_m = 10$

Figura 4.1: Análise da espessura do subvolume para a primeira realização da rede D4 com  $Pe_m = 1$  e  $Pe_m = 10$  usando (a) e (b) o perfil de  $\sigma(\langle c_p \rangle_V)$ , (c) e (d) a média  $m$  e (e) e (f) desvio padrão  $\alpha$  para  $T = 0,7$ .

o desvio padrão da espessura de subvolumes menores, o que levou a diminuição do erro. Além disso, o tempo de execução do programa foi menor ou igual aos subvolumes inferiores. Entretanto, há a necessidade de estudos dentro da SVA para redes mais heterogêneas.

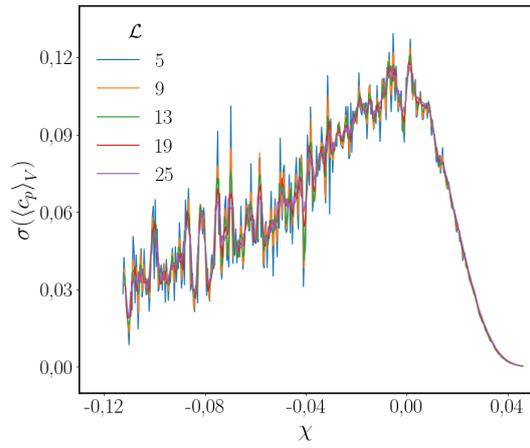
## 4.2 Estimação dos parâmetros do ADM

As análises realizadas aqui seguiram o procedimento descrito na Seção 3.4, em que há a determinação se o regime assintótico é obtido e, em caso afirmativo, é estudado o impacto na escolha do intervalo de tempo na estimação dos parâmetros do ADM. Para isto, foi utilizado os valores de  $\mathcal{D}_v$  entre o intervalo de tempo adimensional de  $0,05 < T < 0,9$ . Isto foi feito para evitar os efeitos de entrada e saída do domínio.

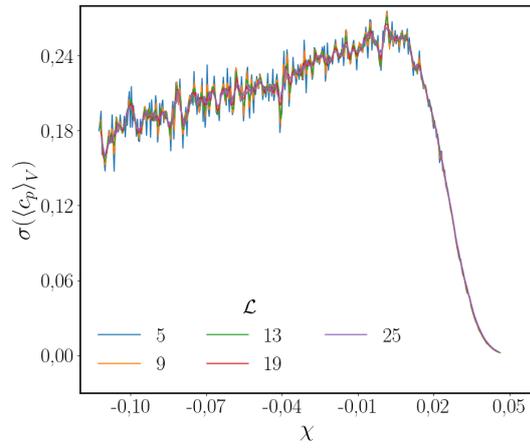
A solução analítica usada no procedimento de estimação de parâmetros foi a dada pela Equação 3.12 com  $A(X, t)$  sendo substituído pela Equação A.4 apresentada no Apêndice A. Essa solução foi utilizada, pois a Tabela 4.1, que lista os resultados para  $Pe_L (=v_X L_X / D_L)$  em  $0,4 < T < 0,6$ , teve  $Pe_L > 0,4$ . O  $\overline{D}_L^{(\Delta t)}$  utilizado nessa tabela foi obtido da multiplicação da média estimada do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional nesse mesmo intervalo ( $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)}$ ) pelo coeficiente de difusão molecular ( $D_m = 10^{-9}$ ) ( $\overline{D}_L^{(\Delta t)} = \overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)} \times D_m$ ). Ademais, é importante salientar que estes valores de  $\overline{D}_L^{(\Delta t)}$  estão no regime anômalo e não assintótico, o que pode ser visto pela aumento de 10% em seu valor de um  $Pe_m$  para o outro.

### 4.2.1 Análise do regime assintótico do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional para o ADM

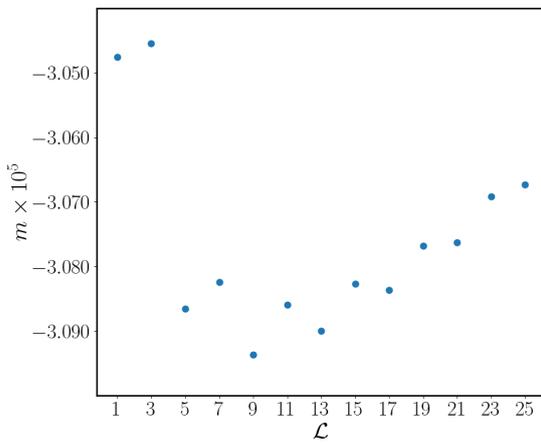
Nesta seção são apresentados os resultados da análise da formação do regime assintótico usando o ADM, com o objetivo de determinar se é possível estimar o coeficiente de dispersão longitudinal adimensional,  $\mathcal{D}_v$ , no regime assintótico. O procedimento realizado segue o descrito na Seção 3.4.1, avaliando se o comprimento



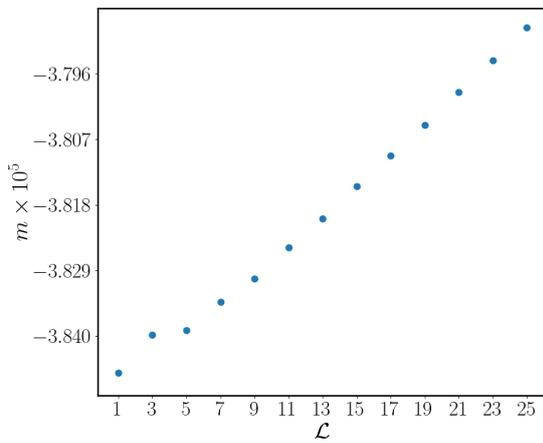
(a)  $Pe_m = 1$



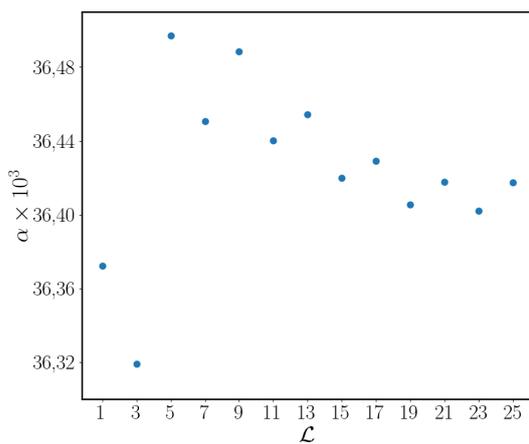
(b)  $Pe_m = 10$



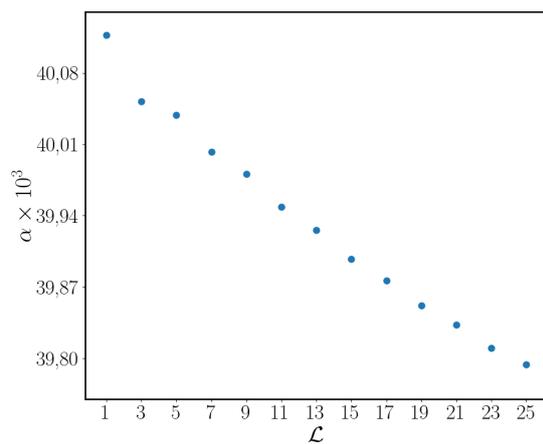
(c)  $Pe_m = 1$



(d)  $Pe_m = 10$



(e)  $Pe_m = 1$



(f)  $Pe_m = 10$

Figura 4.2: Análise da espessura do subvolume para a primeira realização da rede E4 com  $Pe_m = 1$  e  $Pe_m = 10$  usando (a) e (b) o perfil de  $\sigma(\langle c_p \rangle_V)$ , (c) e (d) a média  $m$  e (e) e (f) desvio padrão  $\alpha$  para  $T = 0,7$ .

Tabela 4.1: Valor do coeficiente de dispersão longitudinal e do número de Péclet macroscópico da primeira realização para  $0,4 < T < 0,6$ .

Rede	$Pe_m$	$D_L^{[0,4-0,6]}$	$Pe_L$
D4	1	$1,82 \times 10^{-9} \pm 1,62 \times 10^{-11}$	622,33
	10	$1,61 \times 10^{-8} \pm 2,16 \times 10^{-10}$	703,86
E4	1	$3,90 \times 10^{-9} \pm 1,33 \times 10^{-10}$	290,31
	10	$2,30 \times 10^{-8} \pm 4,49 \times 10^{-10}$	491,32
D5	1	$1,94 \times 10^{-9} \pm 2,67 \times 10^{-11}$	1167,81
	10	$1,76 \times 10^{-8} \pm 2,96 \times 10^{-10}$	1286,76

considerado para a rede de poros é suficiente para se observar o regime assintótico.

As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 demonstram a evolução de  $\mathcal{D}_v$  e  $e(\mathcal{D}_v)$  ao longo do tempo com  $Pe_m = 1$  e  $10$  para as redes D4, E4 e D5, respectivamente. As bandas em torno das curvas de  $\mathcal{D}_v$  representam o intervalo  $[\mathcal{D}_v - e(\mathcal{D}_v), \mathcal{D}_v + e(\mathcal{D}_v)]$ .

#### 4.2.1.1 Rede de poros D4

A Figura 4.3 mostra que os valores de  $\mathcal{D}_v$  e  $e(\mathcal{D}_v)$  são similares em todas as 10 realizações, pois seus valores concordam dentro das respectivas faixas de erros. Para as Figuras 4.3a e 4.3b, é possível observar o aumento no valor de  $\mathcal{D}_v$  ao longo do tempo, enquanto que o erro a 95% de confiança (Figuras 4.3c e 4.3d) diminui com o decorrer do tempo de simulação. A Figura 4.3 mostra que para ambos  $Pe_m$ , há um aumento abrupto no valor do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional para  $T > 0,7$ . Isto é o resultado da frente de concentração que começa a sair do domínio, igualando-se ao relatado por MACHADO *et al.* [6] que usou o mesmo modelo macroscópico para as redes C4 e CZ4. Analisando o valor de  $\mathcal{D}_v$  para  $T < 0,7$  com  $Pe_m = 1$  e  $Pe_m = 10$ , não foi possível observar o aparecimento do regime assintótico para esta rede. Assim, torna-se impossível a estimação do seu valor com esta metodologia, necessitando da construção de uma rede com maior comprimento. Mesmo com a não formação do regime assintótico, é possível observar a influência do número de Péclet microscópico no coeficiente de dispersão longitudinal adimensional. Para  $Pe_m = 1$ , o valor de  $\mathcal{D}_v$  é cerca de dez vezes menor do que o estimado para

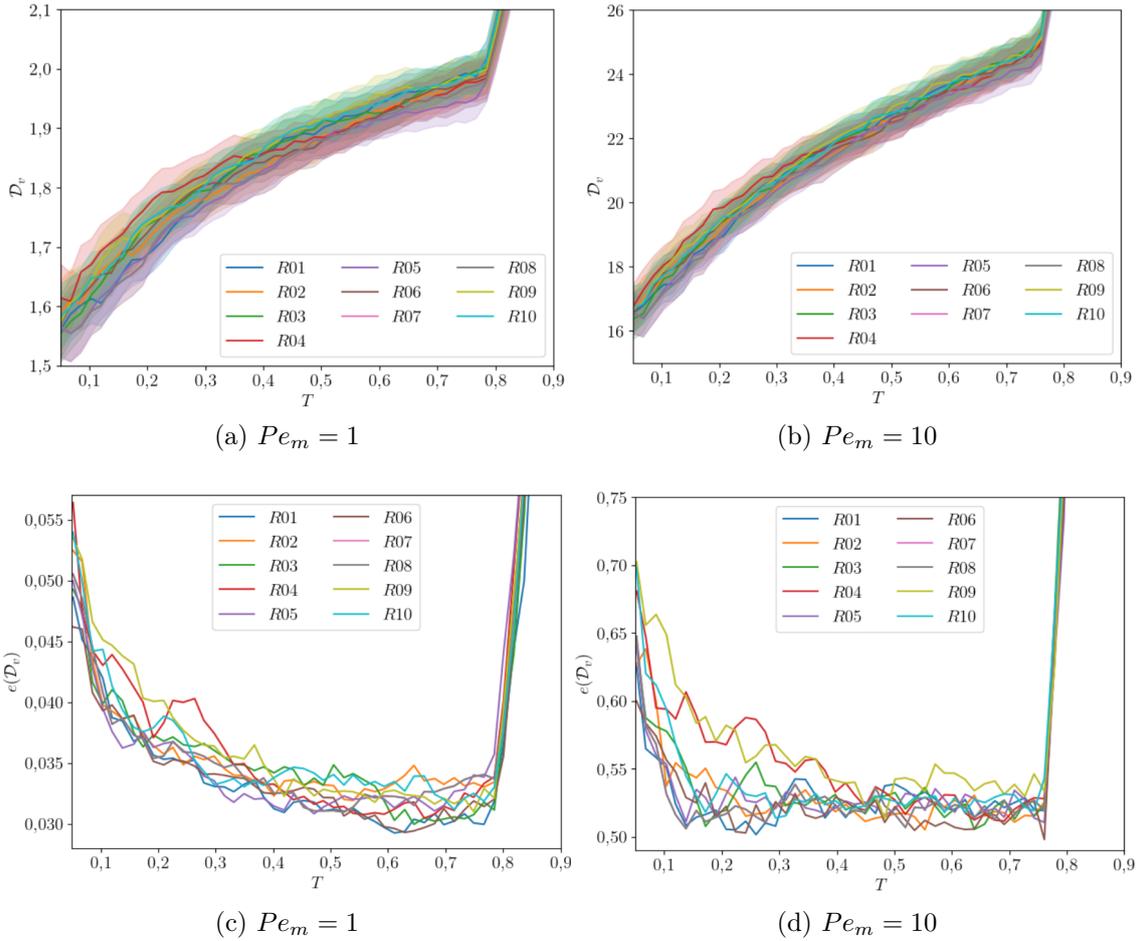


Figura 4.3: Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional  $\mathcal{D}_v$  e seu erro ( $e(\mathcal{D}_v)$ ) ao longo do tempo para as dez realizações da rede D4 com (a) e (b) representando a evolução de  $\mathcal{D}_v$  e (c) e (d) a do  $e(\mathcal{D}_v)$  para  $Pe_m = 1$  e  $Pe_m = 10$ , respectivamente.

$Pe_m = 10$ .

#### 4.2.1.2 Rede de poros E4

A Figura 4.4 mostra concordância dos valores de  $\mathcal{D}_v$  e  $e(\mathcal{D}_v)$  entre as suas 10 realizações para  $Pe_m = 1$  e  $Pe_m = 10$  para a rede E4. Além disso, é possível observar que o valor de  $\mathcal{D}_v$  aumenta conforme o soluto penetra no domínio e de  $e(\mathcal{D}_v)$  também tem o mesmo comportamento para  $Pe_m = 10$  (Figura 4.4d). Já para  $Pe_m = 1$  (Figura 4.4c),  $e(\mathcal{D}_v)$  cai, tendendo a se estabilizar para  $T \in [0,4, 0,7]$ . Para ambos os valores de  $Pe_m$ , não foi observada a existência de um regime assintótico, sendo necessária a construção de redes mais longas. Deste modo, não foi possível

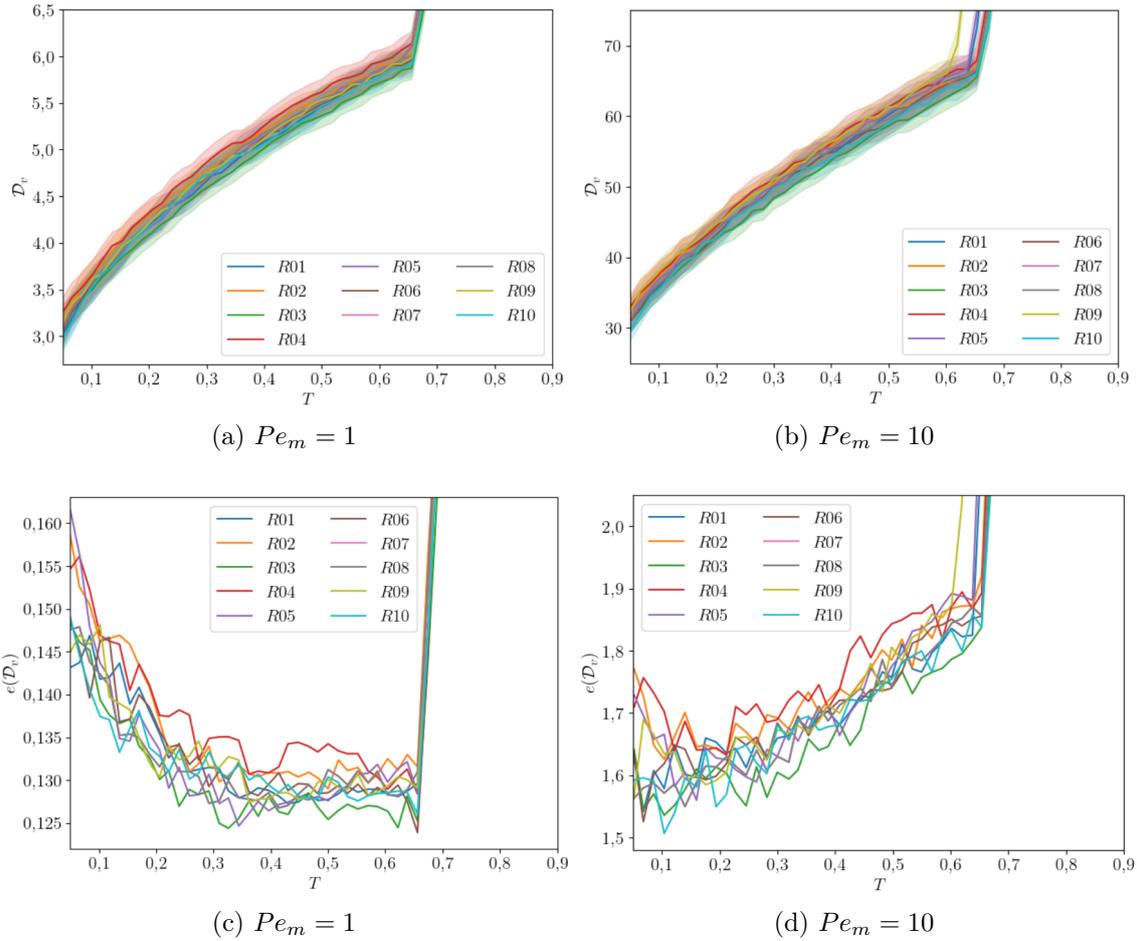


Figura 4.4: Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional  $\mathcal{D}_v$  e seu erro ( $e(\mathcal{D}_v)$ ) ao longo do tempo para as dez realizações da rede E4 com (a) e (b) representando a evolução de  $\mathcal{D}_v$  e (c) e (d) a do  $e(\mathcal{D}_v)$  para  $Pe_m = 1$  e  $Pe_m = 10$ .

determinar o valor assintótico de  $\mathcal{D}_v$  para a rede E4. Novamente, é observada a influência do número de Péclet microscópico no aumento do valor do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional. As simulações com  $Pe_m = 10$  mostram um aumento de cerca de dez vezes no valor de  $\mathcal{D}_v$  quando comparadas às simulações com  $Pe_m = 1$ .

#### 4.2.1.3 Rede de poros D5

A Figura 4.5 mostra valores de  $\mathcal{D}_v$  e  $e(\mathcal{D}_v)$  concordantes para ambos valores de  $Pe_m$ . Assim como na rede D4, não foi possível observar o regime assintótico de  $\mathcal{D}_v$ , impossibilitando a sua estimação. Comparando as Figuras 4.3a e 4.5a, os valores de  $\mathcal{D}_v$  começam a se estabilizar para atingir o regime assintótico para a rede de poros

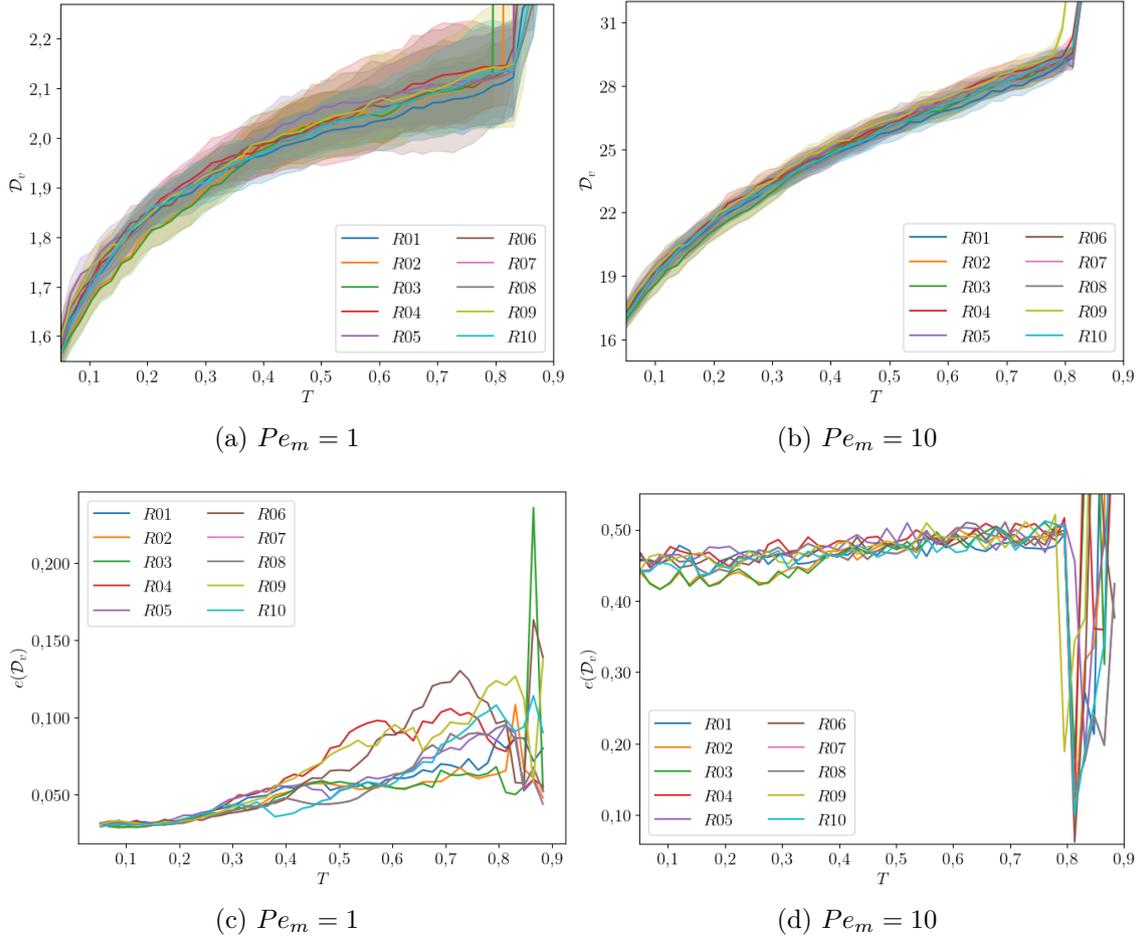


Figura 4.5: Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional  $\mathcal{D}_v$  e seu erro ( $e(\mathcal{D}_v)$ ) ao longo do tempo para as dez realizações da rede D5 com (a) e (b) representando a evolução de  $\mathcal{D}_v$  e (c) e (d) a do  $e(\mathcal{D}_v)$  para  $Pe_m = 1$  e  $Pe_m = 10$ , respectivamente.

D5 com  $Pe_m = 1$ . Segundo BLUNT *et al.* [7], quanto mais heterogêneo o sistema, maior a distância que o soluto precisará percorrer para atingir este regime. Assim, uma rede de poros ainda mais longa é necessária, o que não foi realizado devido ao elevado custo computacional.

### 4.3 Estimação dos parâmetros do R-ADM

Os resultados apresentados aqui seguiram o procedimento numérico descrito na Seção 3.4, em que há a observação e constatação da formação do regime assintótico e posteriormente a estimação e análise da influência do intervalo de tempo na determinação de  $\mathcal{D}_v$ . Para isto, foram utilizados os valores de  $\mathcal{D}_v$  entre o intervalo de

tempo adimensional de  $0,05 < T < 0,9$  para que fosse evitado os efeitos de entrada e saída do domínio.

A solução analítica do R-ADM 1D usada foi a Equação 3.12 com  $A(X, t)$  dado pela Equação 3.14. A solução em série não foi utilizada aqui pelas mesmas razões descritas na Seção 4.2.

### 4.3.1 Análise do regime assintótico do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional para o R-ADM

Nesta seção são expostos os resultados da investigação da formação do regime assintótico por meio do R-ADM, com o propósito de verificar a viabilidade da estimação de parâmetros deste modelo a partir da metodologia empregada. O procedimento adotado segue as diretrizes descritas na Seção 3.4.1, usando as redes de poros listadas na Tabela 3.1.

As Figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 ilustram os resultados de  $\mathcal{D}_v$ ,  $\mathcal{R}$  e seus erros ao longo do tempo para as redes estudadas. As bandas em torno das curvas representam o intervalo  $[\mathcal{D}_v - e(\mathcal{D}_v), \mathcal{D}_v + e(\mathcal{D}_v)]$  e o  $[\mathcal{R} - e(\mathcal{R}), \mathcal{R} + e(\mathcal{R})]$ .

#### 4.3.1.1 Rede de poros C4

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram  $\mathcal{D}_v$ ,  $\mathcal{R}$  e seus erros usando o intervalo de  $T \in [0,05, 0,9]$  para a rede C4 com  $Pe_m = 1$  e  $10$ , respectivamente. Os resultados presentes nas Figuras 4.6a, 4.7a ilustram o transporte do soluto na rede de poros do tipo C4 com  $Pe_m = 1$  e  $Pe_m = 10$ . Assim, é possível ver que os valores de  $\mathcal{D}_v$  e  $e(\mathcal{D}_v)$  para as 10 realizações tiveram comportamento similar, mostrando o regime assintótico para a dispersão em  $T > 0,5$ .

O coeficiente de retardo ( $\mathcal{R}$ ) para os valores de número de Péclet microscópico igual a 1 e 10 são apresentados nas Figuras 4.6c e 4.7c. Com isto, é possível observar a obtenção de um valor estável para  $\mathcal{R}$  em  $T > 0,6$ . Assim, o valor do coeficiente de retardo assintótico pode ser determinado.

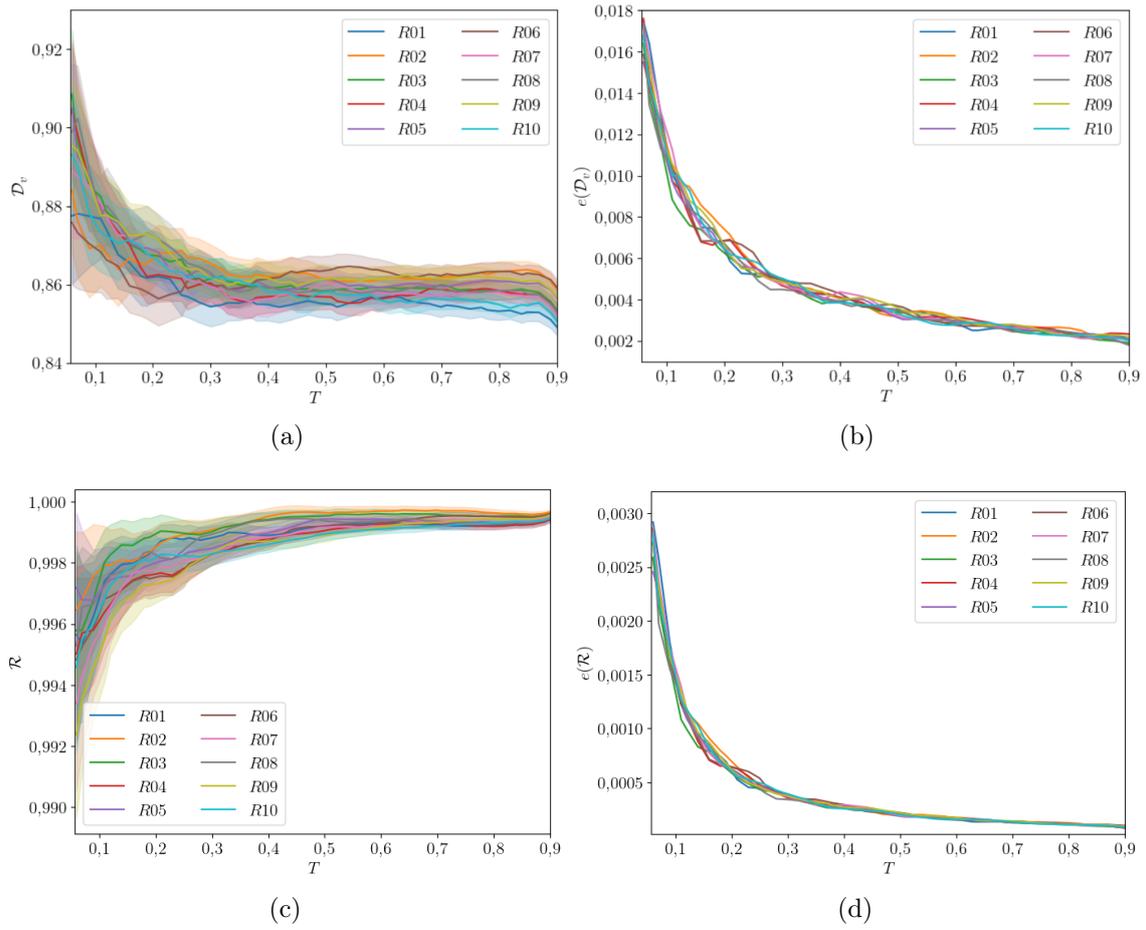


Figura 4.6: Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional,  $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo,  $\mathcal{R}$ , e dos seus erros  $e(\mathcal{D}_v)$  e  $e(\mathcal{R})$  ao longo do tempo para as dez realizações da rede C4 com  $Pe_m = 1$ : (a) evolução de  $\mathcal{D}_v$ , (b) do  $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do  $\mathcal{R}$  e (d) do  $e(\mathcal{R})$ .

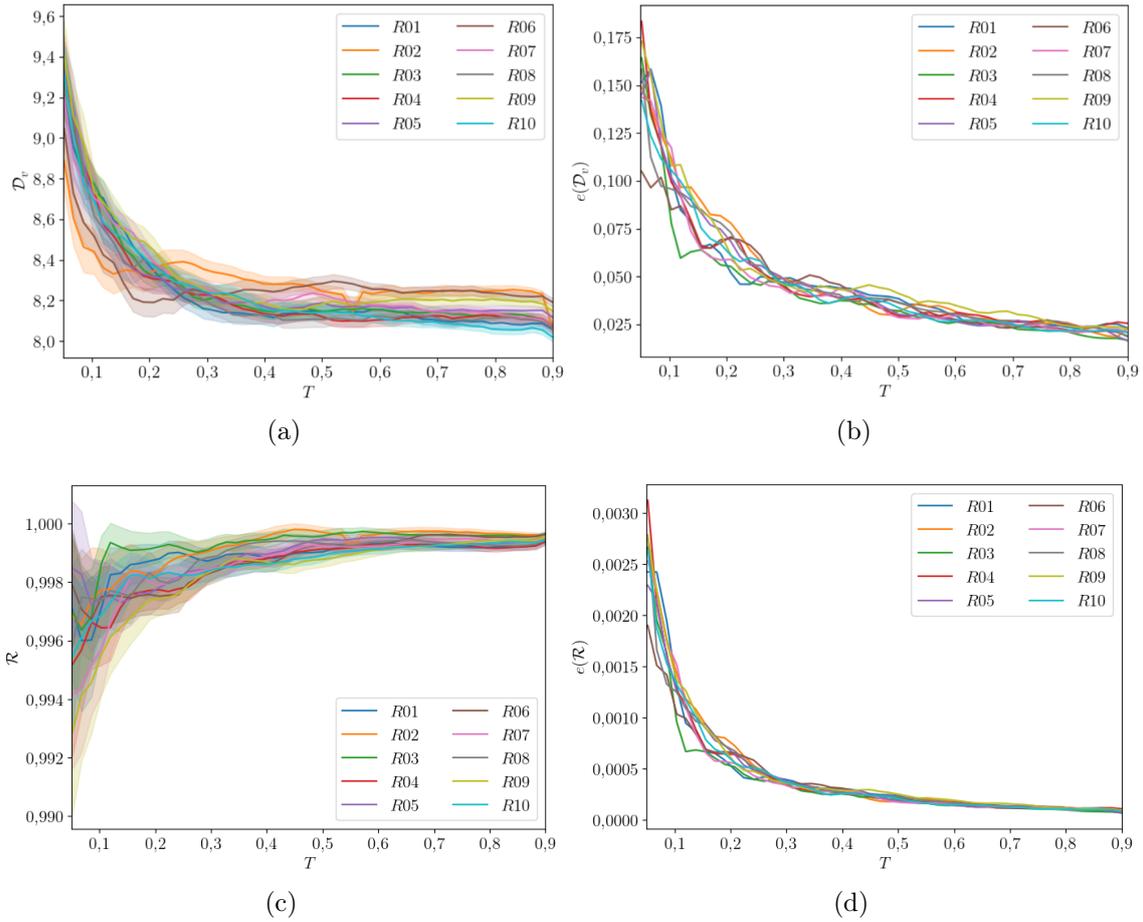


Figura 4.7: Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional,  $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo,  $\mathcal{R}$ , e dos seus erros  $e(\mathcal{D}_v)$  e  $e(\mathcal{R})$  ao longo do tempo para as dez realizações da rede C4 com  $Pe_m = 10$ : (a) evolução de  $\mathcal{D}_v$ , (b) do  $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do  $\mathcal{R}$  e (d) do  $e(\mathcal{R})$ .

O erro no intervalo de confiança de 95% do coeficiente de retardo ( $e(\mathcal{R})$ ) é representado nas Figuras 4.6d e 4.7d que mostram que o valor de  $e(\mathcal{R})$  tende a se estabilizar em um valor constante conforme  $T$  aumenta.

#### 4.3.1.2 Rede de poros CZ4

As Figuras 4.8 e 4.9 ilustram os resultados da análise do aparecimento do regime de dispersão assintótica para a rede CZ4 com  $Pe_m = 1$  e 10, respectivamente. Elas mostram os valores  $\mathcal{D}_v$ ,  $\mathcal{R}$  e seus erros ao longo do intervalo  $0,05 < T < 0,9$ .

As Figuras 4.8a e 4.9a demonstram que os valores do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional ( $\mathcal{D}_v$ ) são similares nas 10 realizações da rede de poros para  $Pe_m = 1$  e 10. Para o erro deste parâmetro ( $e(\mathcal{D}_v)$ ), as Figuras 4.8b e 4.9b demonstram o mesmo comportamento descrito acima, em que as 10 realizações de cada rede geraram resultados similares entre si para ambos os valores de  $Pe_m$ . O regime assintótico para o coeficiente de dispersão longitudinal adimensional teve sua formação em  $T > 0,5$ , levando a possibilidade de estimação correta deste parâmetro.

O coeficiente de retardo ( $\mathcal{R}$ ) e seus erros para  $Pe_m = 1$  e 10 são mostrados na Figura 4.8c, 4.9c, 4.8d e 4.9d. Nelas, é possível observar que o regime assintótico se formou em  $T > 0,5$ .

O comportamento da realização *R02* e *R06* na Figura 4.9b não pôde ser explicado por métodos de análise estatística mais simples, o que evidencia a necessidade de trabalhos futuros utilizando métodos mais sofisticados como a análise das relações não lineares dos parâmetros.

#### 4.3.1.3 Rede de poros D4

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam como o coeficiente de dispersão longitudinal adimensional ( $\mathcal{D}_v$ ), o coeficiente de retardo ( $\mathcal{R}$ ) e seus erros no intervalo de confiança de 95% se comportam para  $Pe_m = 1$  e 10 ao longo de  $T$ , respectivamente. Observando-as, é possível constatar que as 10 realizações de cada rede de poros apresentaram comportamento similares para  $\mathcal{D}_v$  e  $\mathcal{R}$  e seus valores de erro.

A estimação dos parâmetros para a rede D4 foi feita levando em consideração o intervalo onde  $T \in [0,05, 0,9]$ . Entretanto, é possível observar que em  $T \cong 0,8$  houve o aumento abrupto de  $\mathcal{D}_v$ , o que é resultado do efeito de saída da frente de concentração do traçador do domínio. Ainda, o regime assintótico necessário para estimação

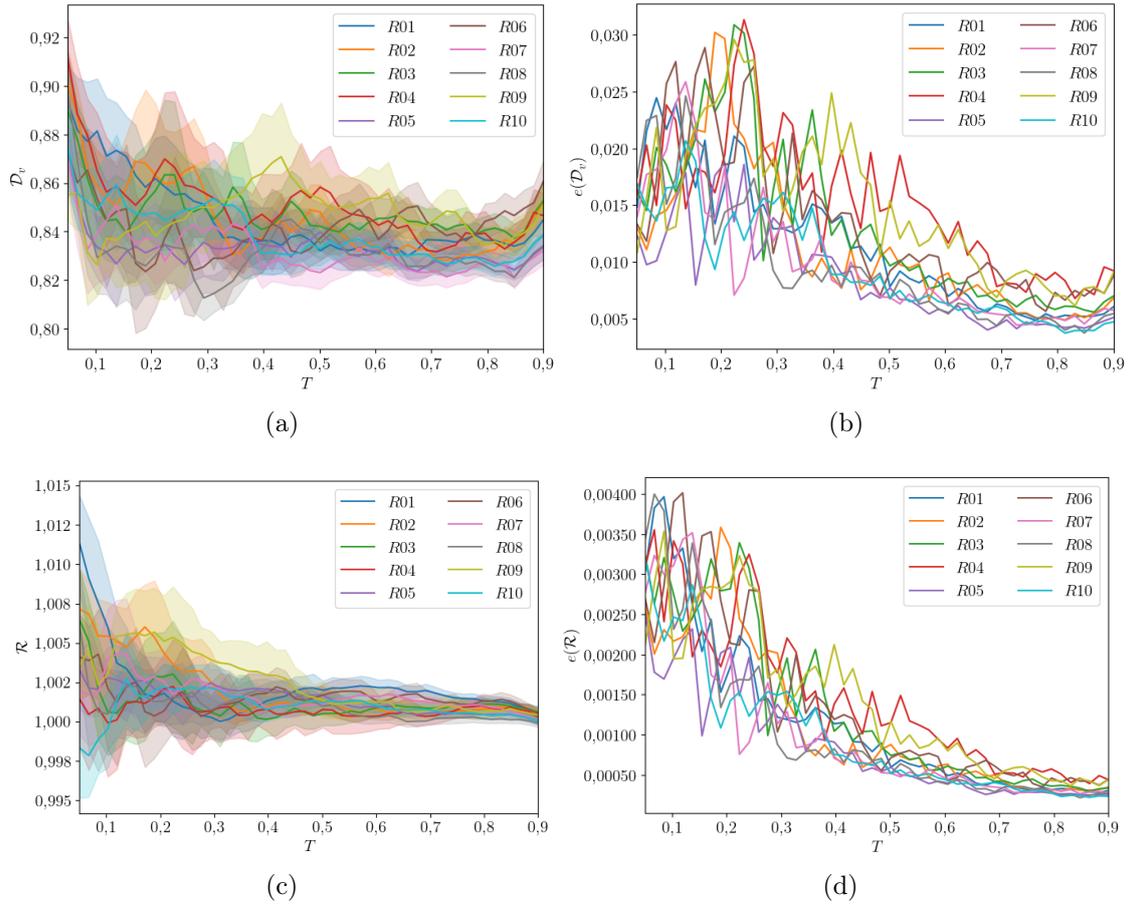


Figura 4.8: Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional,  $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo,  $\mathcal{R}$ , e dos seus erros  $e(\mathcal{D}_v)$  e  $e(\mathcal{R})$  ao longo do tempo para as dez realizações da rede CZ4 com  $Pe_m = 1$ : (a) evolução de  $\mathcal{D}_v$ , (b) do  $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do  $\mathcal{R}$  e (d) do  $e(\mathcal{R})$ .

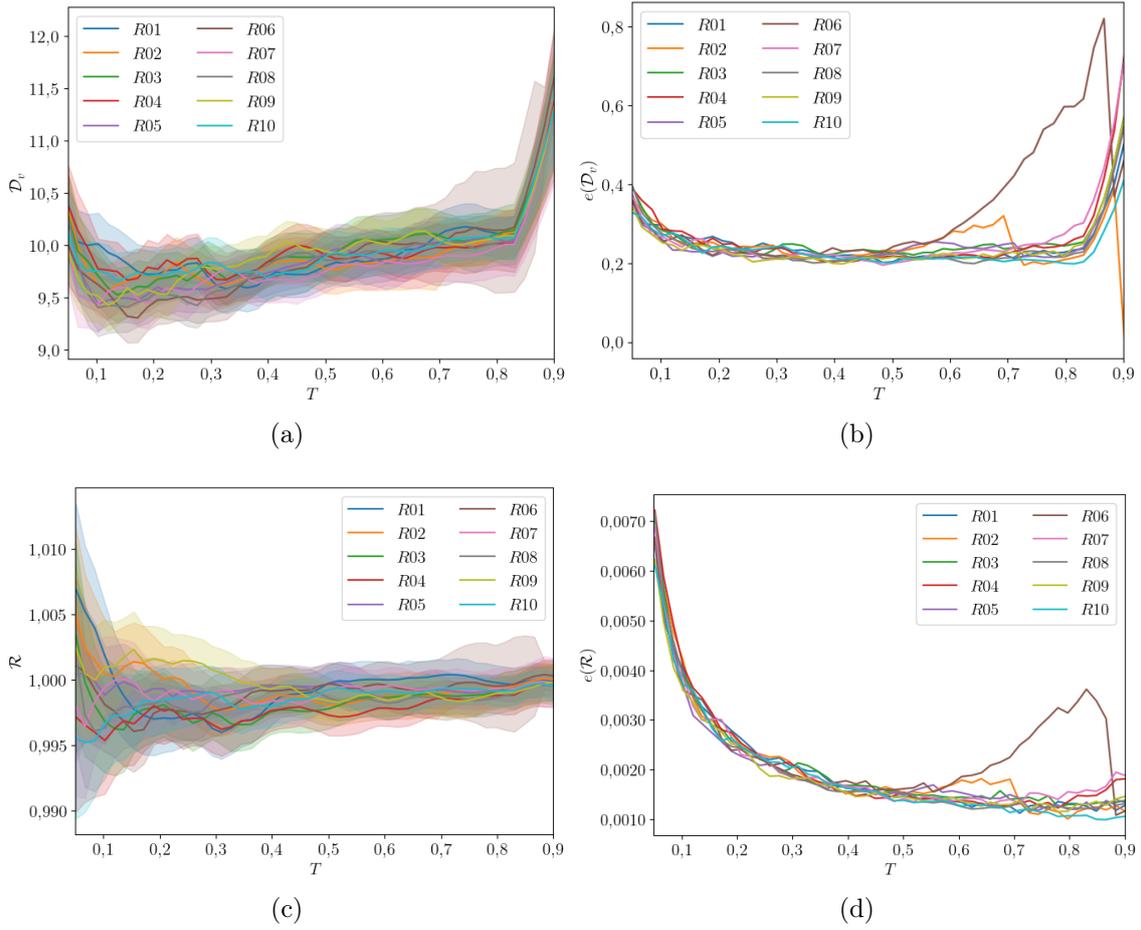


Figura 4.9: Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional,  $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo,  $\mathcal{R}$ , e dos seus erros  $e(\mathcal{D}_v)$  e  $e(\mathcal{R})$  ao longo do tempo para as dez realizações da rede CZ4 com  $Pe_m = 10$ : (a) evolução de  $\mathcal{D}_v$ , (b) do  $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do  $\mathcal{R}$  e (d) do  $e(\mathcal{R})$ .

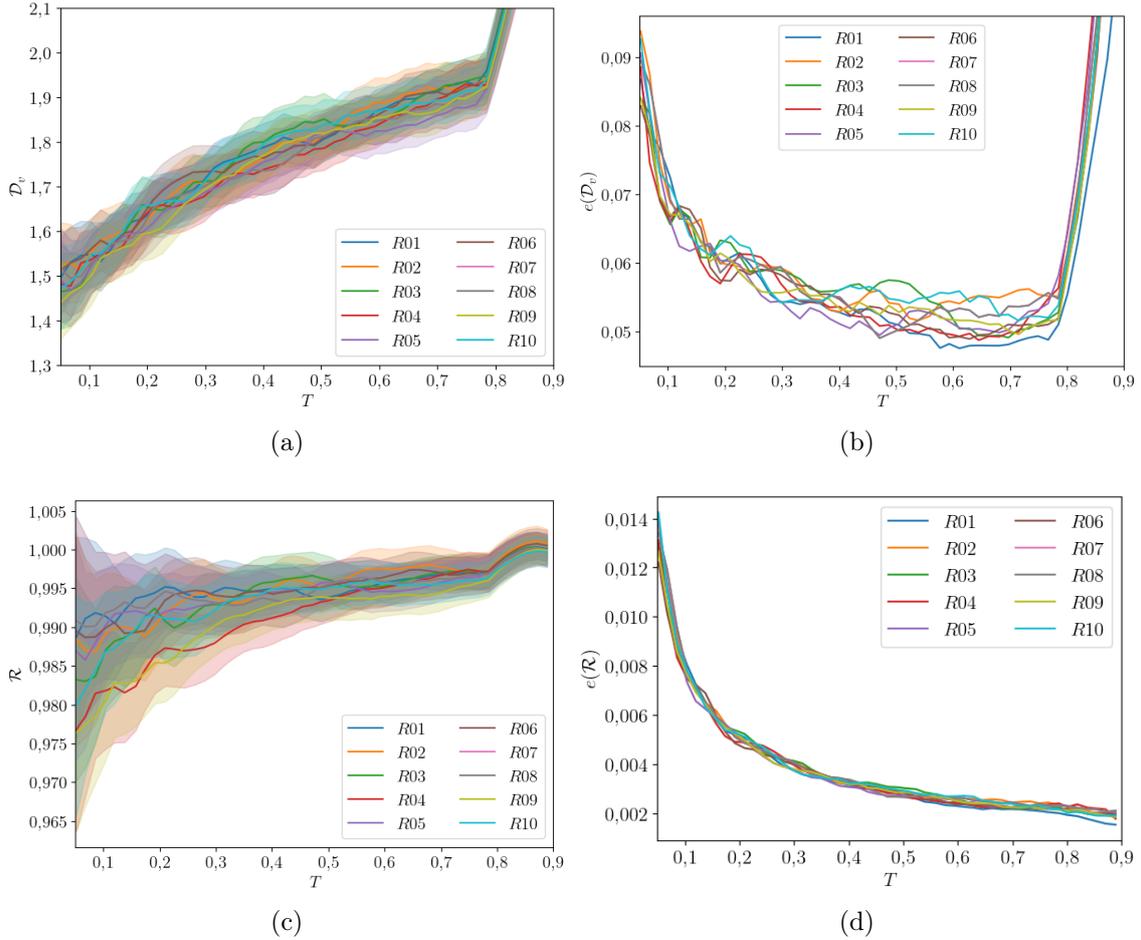


Figura 4.10: Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional,  $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo,  $\mathcal{R}$ , e dos seus erros  $e(\mathcal{D}_v)$  e  $e(\mathcal{R})$  ao longo do tempo para as dez realizações da rede D4 com  $Pe_m = 1$ : (a) evolução de  $\mathcal{D}_v$ , (b) do  $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do  $\mathcal{R}$  e (d) do  $e(\mathcal{R})$ .

do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional não foi encontrado, ou seja, o coeficiente de dispersão longitudinal adimensional não teve seu valor estabilizado, sendo necessário aumentar o comprimento da rede.

#### 4.3.1.4 Rede de poros E4

As Figuras 4.12a, 4.13a, 4.12b e 4.13b mostram o comportamento do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional e seus erros no intervalo de confiança de 95% ao longo de  $T$  para  $Pe_m = 1$  e 10. As 10 realizações da rede de poros geraram resultados semelhantes entre si.

As Figuras 4.12c, 4.13c, 4.12d, 4.13d retratam o desenvolvimento do coeficiente de retardo,  $\mathcal{R}$ , e seu erro ao longo do tempo para número de Péclet microscópico

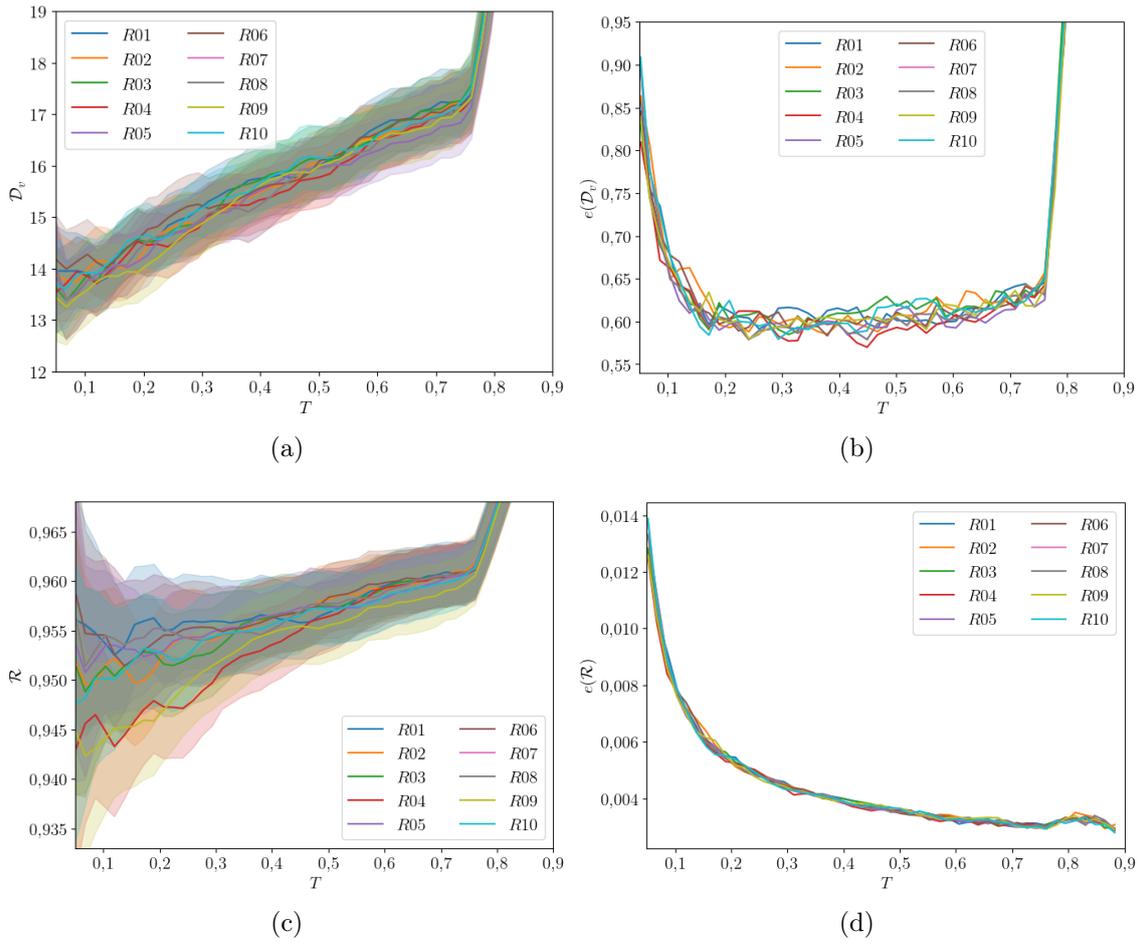


Figura 4.11: Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional,  $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo,  $\mathcal{R}$ , e dos seus erros  $e(\mathcal{D}_v)$  e  $e(\mathcal{R})$  ao longo do tempo para as dez realizações da rede D4 com  $Pe_m = 10$ : (a) evolução de  $\mathcal{D}_v$ , (b) do  $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do  $\mathcal{R}$  e (d) do  $e(\mathcal{R})$ .

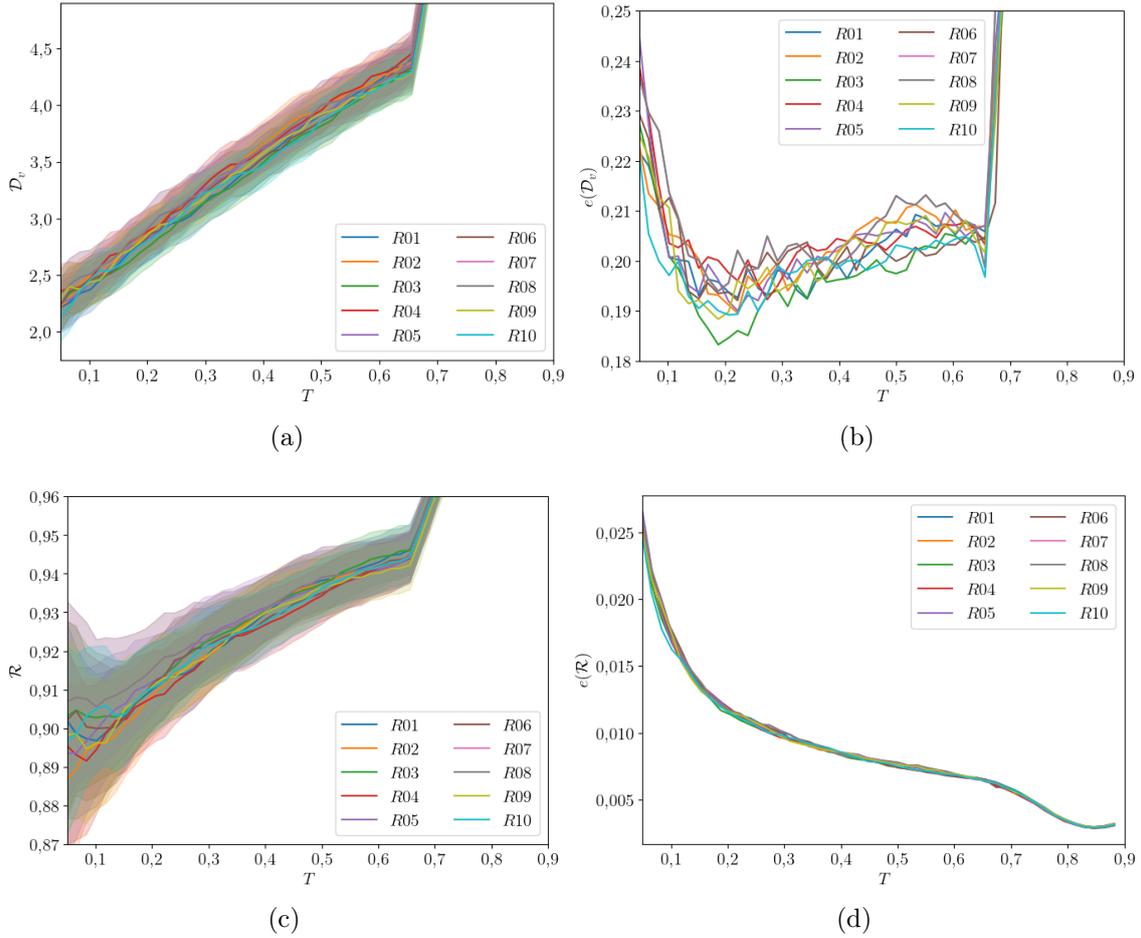


Figura 4.12: Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional,  $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo,  $\mathcal{R}$ , e dos seus erros  $e(\mathcal{D}_v)$  e  $e(\mathcal{R})$  ao longo do tempo para as dez realizações da rede E4 com  $Pe_m = 1$ : (a) evolução de  $\mathcal{D}_v$ , (b) do  $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do  $\mathcal{R}$  e (d) do  $e(\mathcal{R})$ .

igual a 1 e 10. Novamente, os resultados são similares para as 10 realizações da rede E4.

Para a rede de poros E4, o intervalo de  $T$  utilizado foi o mesmo que o anterior. Contudo, houve o crescimento abrupto no valor de  $\mathcal{D}_v$  em  $T > 0,65$  causado pelo efeito da saída da frente de concentração do traçador do meio poroso antes que se chegasse ao regime assintótico.

Assim como na análise da rede anterior (4.3.1.3), não foi possível identificar o aparecimento do regime assintótico do  $\mathcal{D}_v$  nas Figuras 4.12a e 4.13a, necessitando do aumento no comprimento da rede.

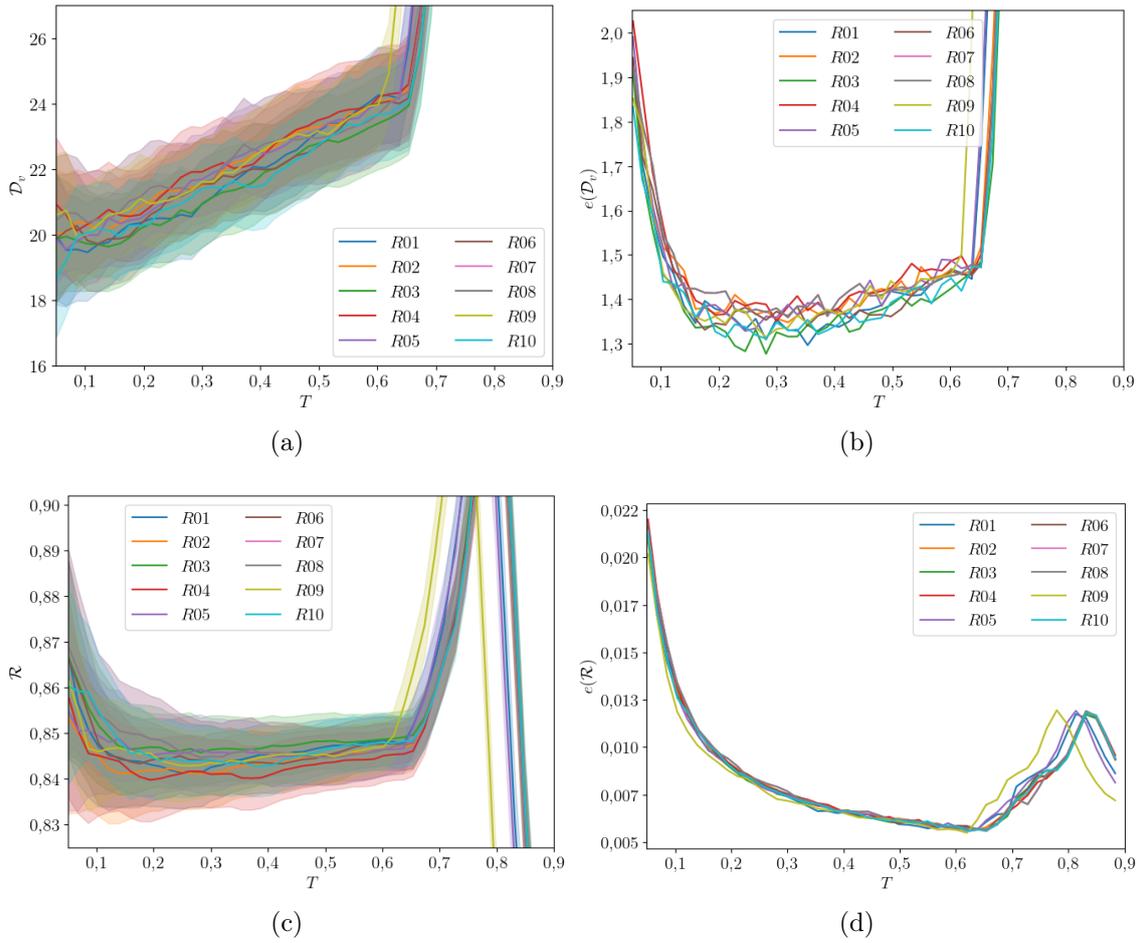


Figura 4.13: Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional,  $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo,  $\mathcal{R}$ , e dos seus erros  $e(\mathcal{D}_v)$  e  $e(\mathcal{R})$  ao longo do tempo para as dez realizações da rede E4 com  $Pe_m = 10$ : (a) evolução de  $\mathcal{D}_v$ , (b) do  $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do  $\mathcal{R}$  e (d) do  $e(\mathcal{R})$ .

#### 4.3.1.5 Rede de poros D5

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam a evolução do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional ( $\mathcal{D}_v$ ), do coeficiente de retardo ( $\mathcal{R}$ ) e seus erros ao longo do tempo para  $Pe_m = 1$  e 10, respectivamente. É possível observar que as 10 realizações da rede de poros apresentam comportamentos semelhantes. A formação do regime assintótico para o  $\mathcal{D}_v$  não ocorre, levando a necessidade de aumento no comprimento da rede. O intervalo usado para a análise da rede D5 foi o compreendido entre  $T \in [0,05, 0,9]$  como dito na Seção 4.3. Contudo, houve o crescimento abrupto de  $\mathcal{D}_v$  e  $\mathcal{R}$  em  $T > 0,8$  pelo mesmo motivo presente na Seção 4.3.1.3.

O coeficiente de dispersão longitudinal adimensional para  $Pe_m = 1$  foi cerca de dez vezes menor que o para  $Pe_m = 10$ .

### 4.3.2 Análise do intervalo de tempo das redes de poros para o R-ADM

A presente seção discute os resultados de determinação dos parâmetros do R-ADM no regime assintótico e a sua variabilidade com as realizações de cada rede de poros, avaliando se é possível usar apenas uma realização para estimar esses parâmetros. O procedimento dessa análise foi exposto na Seção 3.4.2.

Como apenas as redes C4 e CZ4 apresentaram regime de dispersão assintótica, elas foram as únicas usadas na presente análise. Três intervalos de tempo adimensional ( $0,4 < T < 0,6$ ,  $0,5 < T < 0,7$  e  $0,6 < T < 0,8$ ) foram usados para determinar  $\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t)})$  a partir dos dados de  $\mathcal{D}_v \pm e(\mathcal{D}_v)$  para cada faixa de  $T$ .

#### 4.3.2.1 Rede de poros C4

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os valores ajustados do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional,  $\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t)})$ , para cada realização em três intervalos de  $T$  diferentes para  $Pe_m = 1$  e 10. Já as Tabelas 4.4 e 4.5 mostram a mesma metodologia de análise que foi utilizada anteriormente, mudando apenas o parâmetro analisado, sendo estudado o coeficiente de retardo,  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)})$ . Além disso,

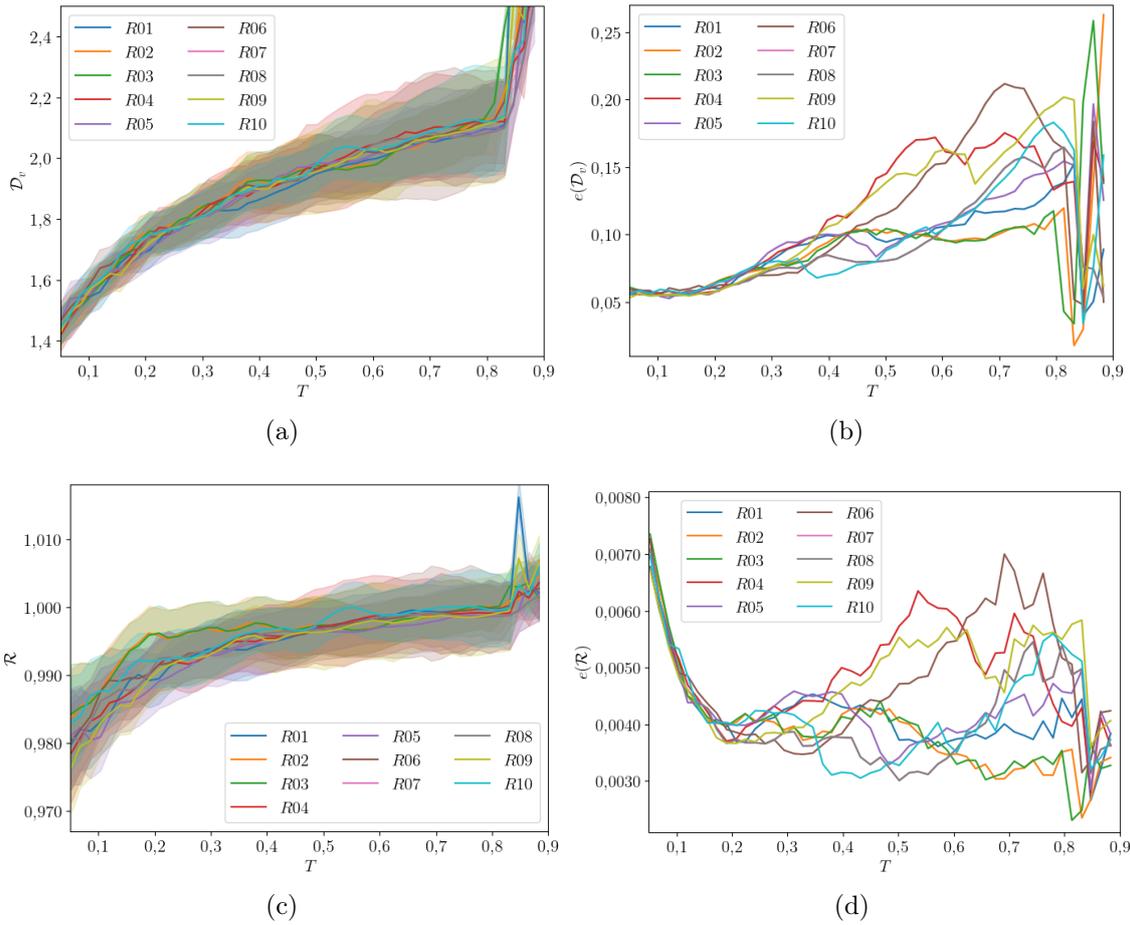


Figura 4.14: Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional,  $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo,  $\mathcal{R}$ , e dos seus erros  $e(\mathcal{D}_v)$  e  $e(\mathcal{R})$  ao longo do tempo para as dez realizações da rede D5 com  $Pe_m = 1$ : (a) evolução de  $\mathcal{D}_v$ , (b) do  $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do  $\mathcal{R}$  e (d) do  $e(\mathcal{R})$ .

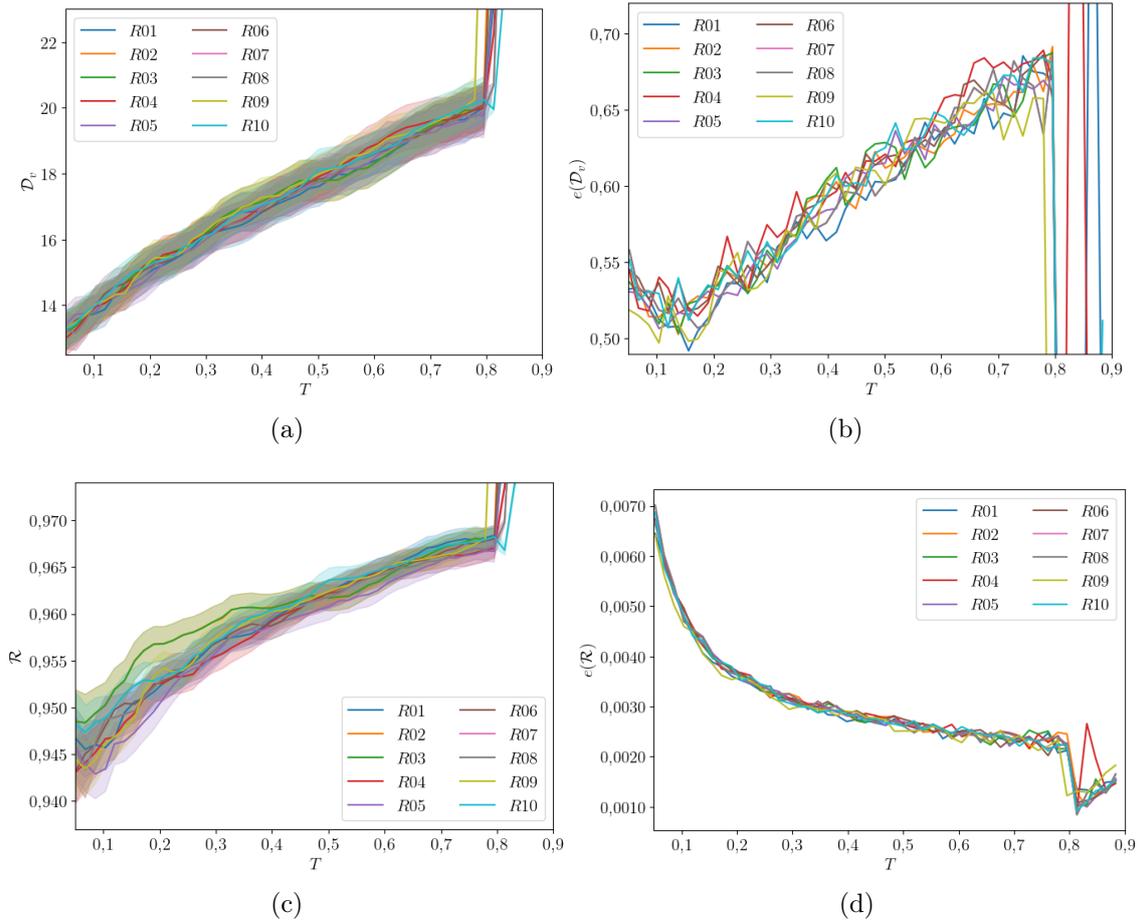


Figura 4.15: Análise do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional,  $\mathcal{D}_v$ , do coeficiente de retardo,  $\mathcal{R}$ , e dos seus erros  $e(\mathcal{D}_v)$  e  $e(\mathcal{R})$  ao longo do tempo para as dez realizações da rede D5 com  $Pe_m = 10$ : (a) evolução de  $\mathcal{D}_v$ , (b) do  $e(\mathcal{D}_v)$ , (c) do  $\mathcal{R}$  e (d) do  $e(\mathcal{R})$ .

Tabela 4.2: Efeito do intervalo e da realização na determinação de  $\mathcal{D}_v$  em regime assintótico para a rede C4 com  $Pe_m = 1$  no modelo R-ADM.

Intervalo de $T$		[0,4 - 0,6]	[0,5 - 0,7]	[0,6 - 0,8]
Rede	Realização	$\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t)})$		
C4	R01	0,8555±0,0006	0,8557±0,0006	0,8548±0,0008
	R02	0,8616±0,0006	0,8613±0,0003	0,8621±0,0004
	R03	0,8589±0,0003	0,8591±0,0003	0,8589±0,0003
	R04	0,8564±0,0005	0,8570±0,0008	0,8583±0,0005
	R05	0,8599±0,0006	0,8599±0,0004	0,8602±0,0004
	R06	0,8637±0,0005	0,8631±0,0006	0,8626±0,0003
	R07	0,8587±0,0007	0,8581±0,0006	0,8577±0,0002
	R08	0,8583±0,0002	0,8586±0,0003	0,8585±0,0003
	R09	0,8611±0,0004	0,8616±0,0002	0,8618±0,0002
	R10	0,8573±0,0004	0,8565±0,0006	0,8558±0,0003
$\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t, r)} \pm e(\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t, r)})$		0,8589±0,0014	0,8601±0,0014	0,8595±0,0017
$\langle \mathcal{D}_v \rangle_s \pm e(\langle \mathcal{D}_v \rangle_s)$		0,8592±0,0017	0,8591±0,0016	0,8591±0,0018

todas as tabelas mencionadas neste parágrafo têm sua média estimada,  $\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t, r)} \pm e(\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t, r)})$  e  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)} \pm e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)})$ , e a aritmética,  $\langle \mathcal{D}_v \rangle_s \pm e(\langle \mathcal{D}_v \rangle_s)$  e  $\langle \mathcal{R} \rangle_s \pm e(\langle \mathcal{R} \rangle_s)$ , com seus respectivos erros.

Nas Tabelas 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5, não foi observado impacto do intervalo de  $T$  sobre seus valores. Além disso,  $\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t, r)}$ ,  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)}$ , bem como  $\langle \mathcal{R} \rangle_s$  e  $\langle \mathcal{D}_v \rangle_s$  concordaram dentro de suas margens de confiança para todos os intervalos de  $T$  destas tabelas. Ademais, os erros estimados foram quase iguais.

Nas Tabelas 4.2 e 4.4 que tem resultados para  $Pe_m = 1$ , observa-se que os erros das médias são maiores que os erros de cada realização ( $e(\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t)})$  e  $e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)})$ ). Assim, para esse caso, o uso de uma só realização para obter os parâmetros do modelo é viável, mas os seus erros subestimam  $e(\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t, r)})$  e o  $e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)})$  em 4 a 5 vezes.

Para  $Pe_m = 10$ , cujos resultados estão nas Tabelas 4.3 e 4.5, a estimação de  $\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t)}$  e  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)}$  em apenas uma realização é possível desde que siga a mesma observação descrita acima para  $Pe_m = 1$ .

Tabela 4.3: Efeito do intervalo e da realização na determinação de  $\mathcal{D}_v$  em regime assintótico para a rede C4 com  $Pe_m = 10$  no modelo R-ADM.

Intervalo de $T$		[0,4 - 0,6]	[0,5 - 0,7]	[0,6 - 0,8]
Rede	Realização	$\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t)})$		
C4	R01	8,1429±0,0063	8,1362±0,0113	8,1120±0,0146
	R02	8,2570±0,0154	8,2388±0,0035	8,2438±0,0032
	R03	8,1549±0,0037	8,1488±0,0047	8,1363±0,0056
	R04	8,1137±0,0104	8,1093±0,0061	8,1184±0,0048
	R05	8,1705±0,0065	8,1657±0,0067	8,1556±0,0052
	R06	8,2715±0,0106	8,2579±0,0118	8,2450±0,0035
	R07	8,2057±0,0128	8,1808±0,0151	8,1519±0,0090
	R08	8,1098±0,0053	8,1173±0,0055	8,1139±0,0061
	R09	8,1782±0,0095	8,1962±0,0056	8,2030±0,0022
	R10	8,1374±0,0073	8,1153±0,0121	8,0855±0,0097
$\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t, r)} \pm e(\overline{\mathcal{D}_v}^{(\Delta t, r)})$		8,1539±0,0276	8,1777±0,0383	8,1942±0,0356
$\langle \mathcal{D}_v \rangle_s \pm e(\langle \mathcal{D}_v \rangle_s)$		8,1742±0,0378	8,1666±0,0352	8,1565±0,0381

Tabela 4.4: Efeito do intervalo e da realização na determinação de  $\mathcal{R}$  em regime assintótico para a rede C4 com  $Pe_m = 1$  no modelo R-ADM.

Intervalo de $T$		[0,4 - 0,6]	[0,5 - 0,7]	[0,6 - 0,8]
Rede	Realização	$\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)})$		
C4	R01	0,9992±0,00008	0,9993±0,00002	0,9992±0,00002
	R02	0,9997±0,00002	0,9997±0,00002	0,9997±0,00002
	R03	0,9996±0,00003	0,9996±0,00001	0,9996±0,00002
	R04	0,9991±0,00009	0,9992±0,00004	0,9992±0,00002
	R05	0,9994±0,00007	0,9994±0,00003	0,9993±0,00002
	R06	0,9992±0,00007	0,9994±0,00007	0,9995±0,00005
	R07	0,9991±0,00006	0,9993±0,00005	0,9994±0,00004
	R08	0,9994±0,00003	0,9994±0,00002	0,9993±0,00003
	R09	0,9990±0,00010	0,9992±0,00008	0,9994±0,00005
	R10	0,9990±0,00009	0,9991±0,00005	0,9992±0,00004
$\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)} \pm e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)})$		0,9995±0,00016	0,9995±0,00012	0,9994±0,00015
$\langle \mathcal{R} \rangle_s \pm e(\langle \mathcal{R} \rangle_s)$		0,9993±0,00017	0,9993±0,00012	0,9994±0,00012

Tabela 4.5: Efeito do intervalo e da realização na determinação de  $\mathcal{R}$  em regime assintótico para a rede C4 com  $Pe_m = 10$  no modelo R-ADM.

Intervalo de $T$		[0,4 - 0,6]	[0,5 - 0,7]	[0,6 - 0,8]
Rede	Realização	$\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)})$		
C4	R01	0,9991±0,00011	0,9993±0,00005	0,9992±0,00003
	R02	0,9997±0,00006	0,9997±0,00004	0,9997±0,00002
	R03	0,9996±0,00005	0,9996±0,00003	0,9996±0,00002
	R04	0,9991±0,00008	0,9992±0,00004	0,9992±0,00002
	R05	0,9994±0,00009	0,9995±0,00003	0,9994±0,00006
	R06	0,9992±0,00010	0,9994±0,00010	0,9995±0,00006
	R07	0,9992±0,00006	0,9993±0,00005	0,9994±0,00005
	R08	0,9993±0,00004	0,9994±0,00004	0,9994±0,00004
	R09	0,9988±0,00011	0,9991±0,00009	0,9993±0,00006
	R10	0,9990±0,00010	0,9991±0,00006	0,9992±0,00003
$\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)} \pm e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)})$		0,9993±0,00018	0,9994±0,00014	0,9994±0,00016
$\langle \mathcal{R} \rangle_s \pm e(\langle \mathcal{R} \rangle_s)$		0,9993±0,00018	0,9994±0,00014	0,9994±0,00012

#### 4.3.2.2 Rede de poros CZ4

As Tabelas 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os resultados de  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)})$ ,  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)})$  e suas médias  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)} \pm e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})$ ,  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)} \pm e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)})$ ,  $\langle \mathcal{D}_v \rangle_s \pm e(\langle \mathcal{D}_v \rangle_s)$  e  $\langle \mathcal{R} \rangle_s \pm e(\langle \mathcal{R} \rangle_s)$  para  $Pe_m = 1$  e 10. Analisando-as, é possível observar que nestas tabelas não houve impacto do intervalo de tempo usado nos valores de  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)})$  e  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)})$ . Além disto, o valor da média amostral ( $\langle \mathcal{R} \rangle_s$  e  $\langle \mathcal{D}_v \rangle_s$ ) e da estimada ( $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$  e  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)}$ ) dos parâmetros foram concordantes dentro das suas margens de confiança dada pelos seus erros.

As Tabelas 4.6 e 4.7 que tem resultados para  $Pe_m = 1$  mostram que os erros dos parâmetros estimados usando as 10 realizações foram cerca de 2 a 3 vezes maiores do que os erros,  $e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)})$  e  $e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)})$ , obtidos usando uma realização da rede. Com isso, a estimação do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional e do retardo com apenas uma realização é viável para estas condições. Entretanto, é necessário levar em conta que os erros  $e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)})$  e  $e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)})$  subestimam ligeiramente os erros

Tabela 4.6: Efeito do intervalo e da realização na determinação de  $\mathcal{D}_v$  em regime assintótico para a rede CZ4 com  $Pe_m = 1$  no modelo R-ADM.

Intervalo de $T$		[0,4 - 0,6]	[0,5 - 0,7]	[0,6 - 0,8]
Rede	Realização	$\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)})$		
CZ4	R01	0,8340±0,0015	0,8327±0,0012	0,8351±0,0017
	R02	0,8400±0,0036	0,8343±0,0029	0,8306±0,0012
	R03	0,8432±0,0022	0,8434±0,0013	0,8426±0,0014
	R04	0,8508±0,0033	0,8422±0,0048	0,8368±0,0026
	R05	0,8332±0,0021	0,8292±0,0029	0,8277±0,0017
	R06	0,8390±0,0043	0,8433±0,0031	0,8411±0,0028
	R07	0,8272±0,0019	0,8265±0,0019	0,8245±0,0015
	R08	0,8356±0,0035	0,8300±0,0026	0,8281±0,0017
	R09	0,8543±0,0039	0,8475±0,0032	0,8434±0,0037
	R10	0,8338±0,0015	0,8326±0,0016	0,8291±0,0012
$\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t,r)} \pm e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t,r)})$		0,8358±0,0049	0,8354±0,0047	0,8320±0,0044
$\langle \mathcal{D}_v \rangle_s \pm e(\langle \mathcal{D}_v \rangle_s)$		0,8391±0,0057	0,8362±0,0049	0,8339±0,0046

de suas médias,  $e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t,r)})$ ,  $e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t,r)})$ ,  $e(\langle \mathcal{R} \rangle_s)$  e  $e(\langle \mathcal{D}_v \rangle_s)$ .

Para a rede CZ4 com  $Pe_m = 10$ , cujos resultados estão nas Tabelas 4.8 e 4.9, é possível verificar as mesmas conclusões descritas acima para os resultados com  $Pe_m = 1$ .

## 4.4 Análise comparativa entre o ADM e o R-ADM

O objetivo desta seção foi comparar o ADM e o R-ADM visando identificar se os valores estimados do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional e do coeficiente de retardo eram similares entre os dois modelos. Esta análise foi feita usando os critérios descritos na Seção 3.5, cujos resultados são mostrados nas Tabelas 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17. Nas quatro primeiras, há a comparação de  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t,r)}$  determinados para ambos modelos com  $Pe_m = 1$  e 10. Já nas Tabelas 4.14 e 4.15, há a avaliação do quão diferente o valor de  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t,r)}$  estimado para o

Tabela 4.7: Efeito do intervalo e da realização na determinação de  $\mathcal{R}$  em regime assintótico para a rede CZ4 com  $Pe_m = 1$  no modelo R-ADM.

Intervalo de $T$		[0,4 - 0,6]	[0,5 - 0,7]	[0,6 - 0,8]
Rede	Realização	$\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)})$		
CZ4	R01	1,0021±0,00013	1,0021±0,00008	1,0017±0,00018
	R02	1,0009±0,00018	1,0008±0,00011	1,0007±0,00006
	R03	1,0006±0,00010	1,0008±0,00011	1,0010±0,00006
	R04	1,0005±0,00011	1,0005±0,00009	1,0006±0,00016
	R05	1,0013±0,00025	1,0008±0,00021	1,0006±0,00010
	R06	1,0017±0,00016	1,0016±0,00016	1,0013±0,00014
	R07	1,0013±0,00019	1,0015±0,00012	1,0012±0,00014
	R08	1,0009±0,00039	1,0003±0,00020	1,0002±0,00007
	R09	1,0014±0,00032	1,0009±0,00019	1,0008±0,00013
	R10	1,0012±0,00009	1,0010±0,00016	1,0006±0,00009
$\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)} \pm e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)})$		1,0011±0,00039	1,0012±0,00046	1,0007±0,00026
$\langle \mathcal{R} \rangle_s \pm e(\langle \mathcal{R} \rangle_s)$		1,0012±0,00033	1,0010±0,00037	1,0009±0,00030

Tabela 4.8: Efeito do intervalo e da realização na determinação de  $\mathcal{D}_v$  em regime assintótico para a rede CZ4 com  $Pe_m = 10$  no modelo R-ADM.

Intervalo de $T$		[0,4 - 0,6]	[0,5 - 0,7]	[0,6 - 0,8]
Rede	Realização	$\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t)})$		
CZ4	R01	9,7902±0,0377	9,8977±0,05280	10,0514±0,0714
	R02	9,8225±0,0206	9,8306±0,02731	9,9688±0,0503
	R03	9,9453±0,0505	10,0378±0,04350	10,0752±0,0161
	R04	9,9254±0,0302	9,9089±0,02161	9,9526±0,0297
	R05	9,8669±0,0466	9,9264±0,03984	9,9939±0,0527
	R06	9,8632±0,0708	9,9756±0,03404	10,0475±0,0349
	R07	9,7437±0,0458	9,8201±0,02027	9,8763±0,0286
	R08	9,8988±0,0235	9,9417±0,03681	9,9938±0,0209
	R09	9,9875±0,0283	10,0341±0,04411	10,0595±0,0292
	R10	9,8433±0,0565	9,9360±0,01804	10,0154±0,0376
$\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)} \pm e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})$		9,8755±0,0512	9,9076±0,0481	10,0153±0,0471
$\langle \mathcal{D}_v \rangle_s \pm e(\langle \mathcal{D}_v \rangle_s)$		9,8687±0,0499	9,9309±0,0496	10,0035±0,0410

Tabela 4.9: Efeito do intervalo e da realização na determinação de  $\mathcal{R}$  em regime assintótico para a rede CZ4 com  $Pe_m = 10$  no modelo R-ADM.

Intervalo de $T$		[0,4 - 0,6]	[0,5 - 0,7]	[0,6 - 0,8]
Rede	Realização	$\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)} \pm e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)})$		
CZ4	R01	0,9996±0,0003	1,0001±0,00010	1,0002±0,00012
	R02	0,9985±0,0002	0,9985±0,00020	0,9992±0,00015
	R03	0,9981±0,0003	0,9986±0,00022	0,9989±0,00007
	R04	0,9976±0,0002	0,9978±0,00028	0,9984±0,00024
	R05	0,9994±0,0002	0,9991±0,00028	0,9990±0,00016
	R06	0,9994±0,0001	0,9995±0,00011	0,9995±0,00012
	R07	0,9990±0,0003	0,9994±0,00008	0,9994±0,00008
	R08	0,9988±0,0003	0,9985±0,00011	0,9986±0,00010
	R09	0,9988±0,0003	0,9987±0,00016	0,9987±0,00015
	R10	0,9989±0,0003	0,9992±0,00009	0,9992±0,00009
$\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)} \pm e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)})$		0,9990±0,0005	0,9992±0,00041	0,9991±0,00032
$\langle \mathcal{R} \rangle_s \pm e(\langle \mathcal{R} \rangle_s)$		0,9988±0,0004	0,9989±0,00044	0,9991±0,00035

R-ADM é do ADM ( $\mathcal{R} = 1$ ) e nas duas últimas tabelas (Tabelas 4.14 e 4.15) existe a análise de  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)}$  para cada modelo.

#### 4.4.1 Coeficiente de dispersão longitudinal adimensional

A Tabela 4.10 mostra que as redes de poros C4 e CZ4 com  $Pe_m = 1$  tiveram seus  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$  estimados pelo ADM semelhantes aos estimados pelo R-ADM. Os resultados mostram que todos os valores encontrados são compatíveis em relação aos Critérios 1 e 2 para a rede de poros C4 e ao Critério 2 para rede de poros CZ4. Além disso, todos os intervalos analisados tiveram  $e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})$  do R-ADM menor que o do ADM.

A Tabela 4.11 apresenta os resultados para a rede de poros C4 e CZ4 para  $Pe_m = 10$ . Os valores de  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$  estimados com os modelos foram similares entre si segundo o Critério 1 para todos os intervalos de  $T$  da rede de poros C4. Contudo, para CZ4 com  $Pe_m = 10$ , apenas o intervalo  $0,4 < T < 0,6$  apresentou compatibilidade entre seus coeficientes de dispersão longitudinal adimensional, enquadrando-se no Critério

Tabela 4.10: Compatibilidade entre a média estimada no intervalo  $\Delta t$  com as 10 realizações do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional ( $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$ ) utilizando o ADM e o R-ADM para a rede  $Pe_m = 1$ .

Rede	Intervalo	$\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)} \pm e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})$		Compatibilidade	
		ADM*	R-ADM	Critério 1	Critério 2
C4	[0,4 - 0,6]	0,8580±0,0019	0,8589±0,0014	Sim	Sim
	[0,5 - 0,7]	0,8591±0,0015	0,8601±0,0014	Sim	Sim
	[0,6 - 0,8]	0,8585±0,0019	0,8595±0,0017	Sim	Sim
CZ4	[0,4 - 0,6]	0,8305±0,0064	0,8358±0,0049	Não	Sim
	[0,5 - 0,7]	0,8306±0,0053	0,8354±0,0047	Não	Sim
	[0,6 - 0,8]	0,8271±0,0033	0,8320±0,0044	Não	Sim

\* Valores estimados por MACHADO *et al.* [6].

Tabela 4.11: Compatibilidade entre a média estimada no intervalo  $\Delta t$  com as 10 realizações do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional ( $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$ ) utilizando o ADM e o R-ADM para  $Pe_m = 10$ .

Rede	Intervalo	$\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)} \pm e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})$		Compatibilidade	
		ADM*	R-ADM	Critério 1	Critério 2
C4	[0,4 - 0,6]	8,1449±0,0288	8,1539±0,0276	Sim	Sim
	[0,5 - 0,7]	8,1751±0,0419	8,1777±0,0383	Sim	Sim
	[0,6 - 0,8]	8,1860±0,0414	8,1942±0,0356	Sim	Sim
CZ4	[0,4 - 0,6]	9,9483±0,0845	9,8755±0,0512	Não	Sim
	[0,5 - 0,7]	10,0679±0,0764	9,9076±0,0481	Não	Não
	[0,6 - 0,8]	10,1821±0,0375	10,0153±0,0471	Não	Não

\* Valores estimados por MACHADO *et al.* [6].

2. Para os demais intervalos de  $T$ , o mesmo comportamento não foi observado. Na análise de  $e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})$ , foi visto que o valor desse erro dado pela estimação com o R-ADM é menor do que o estimado com o ADM para todos os intervalos da rede de poros C4 e para os intervalos  $0,4 < T < 0,6$  e  $0,5 < T < 0,7$  da rede de poros CZ4. Entretanto, com intervalo  $0,6 < T < 0,8$  dessa mesma rede, ocorreu o oposto.

Para corroborar ou refutar a compatibilidade dos  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$  estimados nos dois modelos e apresentados nas tabelas acima (Tabelas 4.10 e 4.11) foi feita a diferença relativa entre o  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$  estimado no ADM (dados utilizados do trabalho de MACHADO *et al.* [6]) e no R-ADM. As Tabelas 4.12 e 4.13 mostram que os valores da diferença relativa de  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$  em porcentagem são baixas, ou seja, os coeficientes de dispersão longitudinal adimensional são similares nos dois modelos. A Tabela 4.13 expõe que a rede CZ4 com número de  $Pe_m = 10$  tem a maior discrepância entre os valores de  $\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)}$  estimados pelo ADM e pelo R-ADM, sendo esta diferença da ordem de 1,02%. Isso já era esperado por conta da maior heterogeneidade do meio

Tabela 4.12: Percentual da diferença relativa das médias estimadas do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional estimado com o R-ADM e o ADM para as redes C4 e CZ4 com  $Pe_m = 1$ .

Rede	Intervalo de $T$	DRP (%)
C4	[0,4 - 0,6]	0,1048
	[0,5 - 0,7]	0,1163
	[0,6 - 0,8]	0,1164
CZ4	[0,4 - 0,6]	0,6361
	[0,5 - 0,7]	0,5762
	[0,6 - 0,8]	0,5907

se comparado a rede C4.

#### 4.4.2 Coeficiente de retardo

A comparação entre os valores médios estimados para  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)}$  usando o R-ADM e o valor definido como  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)} = 1$  para o ADM apresentou 0% de compatibilidade entre os modelos usando o critério presente na Seção 3.5.2. Isto ocorreu devido aos baixos valores de  $e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t)})$  e, conseqüentemente,  $e(\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)})$ . Contudo, em razão dos valores das médias estimadas do coeficiente de retardo estarem muito próximos de 1, foi calculado o percentual do erro absoluto deste parâmetro para cada intervalo de  $T$ . Estas porcentagens são apresentados nas Tabelas 4.14 e 4.15. Todos os valores do erro absoluto das médias estimadas que estão presentes nestas tabelas, mostram que a diferença entre o valor do coeficiente de retardo estimado pelo R-ADM e o definido no ADM são da ordem de 0,12%. Assim, é possível entender que os valores do coeficiente de retardo para os dois modelos são similares.

Tabela 4.13: Percentual da diferença relativa das médias estimadas para o coeficiente de dispersão longitudinal adimensional estimado com o R-ADM e o ADM para as redes C4 e CZ4 com  $Pe_m = 10$ .

Rede	Intervalo de $T$	DRP (%)
C4	[0,4 - 0,6]	0,1104
	[0,5 - 0,7]	0,0318
	[0,6 - 0,8]	0,1001
CZ4	[0,4 - 0,6]	0,7345
	[0,5 - 0,7]	1,6050
	[0,6 - 0,8]	1,6517

Tabela 4.14: Percentual do erro absoluto das médias estimadas do coeficiente de retardo estimado com o R-ADM e com o definido pelo ADM para as redes C4 e CZ4 com  $Pe_m = 1$ .

Rede	Intervalo de $T$	EAP (%)
C4	[0,4 - 0,6]	0,0500
	[0,5 - 0,7]	0,0500
	[0,6 - 0,8]	0,0600
CZ4	[0,4 - 0,6]	0,1100
	[0,5 - 0,7]	0,1200
	[0,6 - 0,8]	0,0700

Tabela 4.15: Percentual do erro absoluto das médias estimadas do coeficiente de retardo estimado com o R-ADM e com o definido pelo ADM para as redes C4 e CZ4 com  $Pe_m = 10$ .

Rede	Intervalo de $T$	EAP (%)
C4	[0,4 - 0,6]	0,0700
	[0,5 - 0,7]	0,0600
	[0,6 - 0,8]	0,0600
CZ4	[0,4 - 0,6]	0,1000
	[0,5 - 0,7]	0,0800
	[0,6 - 0,8]	0,0900

#### 4.4.3 Coeficiente de determinação dos modelos

As tabelas 4.16 e 4.17 foram feitas para análise da média estimada do coeficiente de determinação para cada modelo, rede de poros e  $Pe_m$ . Esse estudo visa determinar se, ao trocar o ADM pelo R-ADM, há o aumento do  $\overline{R^2}^{(\Delta t, r)}$ , indicando um melhor ajuste aos dados simulados. Assim, observando os valores presentes nessas tabelas, foi possível concluir que não houve aumento no parâmetro analisado com a troca de modelo, resultando em um  $\overline{R^2}^{(\Delta t, r)}$  menor para todas as redes e  $Pe_m$  que usaram o R-ADM para determinar seus parâmetros.

Tabela 4.16: Avaliação do  $\overline{R^2}^{(\Delta t, r)}$  (média estimada do coeficiente de determinação) do ADM e do R-ADM para  $Pe_m = 1$ .

Rede	Intervalo de $T$	$\overline{R^2}^{(\Delta t, r)}$	
		ADM	R-ADM
C4	[0,4 - 0,6]	0,999988	0,999900
	[0,5 - 0,7]	0,999991	0,999918
	[0,6 - 0,8]	0,999994	0,999928
CZ4	[0,4 - 0,6]	0,999952	0,999775
	[0,5 - 0,7]	0,999978	0,999790
	[0,6 - 0,8]	0,999964	0,999828

Tabela 4.17: Avaliação do  $\overline{R^2}^{(\Delta t, r)}$  (média estimada do coeficiente de determinação) do ADM e do R-ADM para  $Pe_m = 10$ .

Rede	Intervalo de $T$	$\overline{R^2}^{(\Delta t, r)}$	
		ADM	R-ADM
C4	[0,4 - 0,6]	0,999995	0,999889
	[0,5 - 0,7]	0,999997	0,999912
	[0,6 - 0,8]	0,999997	0,999927
CZ4	[0,4 - 0,6]	0,999941	0,999535
	[0,5 - 0,7]	0,999940	0,999530
	[0,6 - 0,8]	0,999954	0,999537

# Capítulo 5

## Conclusões

Esta pesquisa teve como intuito aplicar a análise de subvolume a redes de poros com diferentes graus de heterogeneidade, comparando o uso do ADM e R-ADM na estimação do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional para estas redes. Nela, foi possível realizar a análise de subvolume de redes mais heterogêneas e comparar o uso do ADM e do R-ADM para estimação do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional para estas redes.

Para a análise da formação do regime assintótico, ficou claro que para as redes D4, E4 e D5 é preciso o aumento do seu comprimento para que se atinja esse regime. Já para a rede C4 e CZ4, assim como visto por MACHADO *et al.* [6] para o ADM, foi possível observar a formação do regime assintótico utilizando o R-ADM para  $Pe_m = 1$  e 10.

Conclui-se também que não há diferença apreciável em relação a faixa de  $T$  entre  $T = 0,4$  e  $T = 0,8$  utilizada para determinar os parâmetros do R-ADM para as redes C4 e CZ4 com  $Pe_m$  igual a 1 e 10. Além disto, para estas redes, foi possível encontrar uma tendência para estimação do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional em apenas uma realização. Entretanto, é necessário ter em mente que os erros destes valores são subestimados.

A comparação dos valores do coeficiente de dispersão longitudinal adimensional estimado para o ADM e o R-ADM mostrou que eles são compatíveis estatisticamente para todas as médias estimadas da rede C4 com ambos  $Pe_m$  e da CZ4 com  $Pe_m = 1$ .

Para a rede de poros CZ4 com  $Pe_m = 10$ , que não apresentou compatibilidade analisando os critérios descritos na Metodologia, foi feita a análise DRP que mostrou a similaridade entre os dois modelos. Ademais, houve o declínio da  $e(\overline{\mathcal{D}}_v^{(\Delta t, r)})$  ao se trocar o ADM pelo R-ADM. Contudo, para a rede de poros CZ4, com  $Pe_m = 10$ , no intervalo  $0,6 < T < 0,8$  foi visto o inverso, ou seja, o seu erro aumentou ao mudar do ADM para o R-ADM. Para o coeficiente de retardo, nenhum dos valores estimados com o ADM foram compatíveis estatisticamente com o do R-ADM dentro da sua margem de confiança. Entretanto, os valores determinados para  $\overline{\mathcal{R}}^{(\Delta t, r)}$  são muito próximos de um. Para a média estimada do coeficiente de determinação, não houve o aumento do  $\overline{R^2}^{(\Delta t, r)}$  com a troca do modelo, fazendo com que seja concluído que para as redes C4 e CZ4 não há ganho no emprego do R-ADM sobre o ADM para modelar a dispersão.

## 5.1 Sugestões de trabalhos futuros

Diante das contribuições e limitações observadas neste trabalho, algumas sugestões promissoras para estudos futuros são:

1. Aumento do comprimento das redes de poros D5 e E4 visando a análise do comportamento dos parâmetros estimados com o modelo R-ADM;
2. Estudo estatístico avançado da anomalia presente nas realizações 6 (*R06*) e 2 (*R02*) da rede de poros CZ4 com  $Pe_m = 10$ ;
3. Estudos mais avançados da SVA para determinação do subvolumen ideal para redes de poros mais heterogêneas;
4. Investigação do porquê os valores dos erros do coeficiente de retardo são tão pequenos;
5. Uso de novos modelos macroscópicos com a SVA.

# Referências Bibliográficas

- [1] DELGADO, J. “A critical review of dispersion in packed beds”, *Heat and mass transfer*, v. 42, pp. 279–310, 2006.
- [2] SLICHTER, C. S. *Field measurements of the rate of movement of underground waters*. Relatório técnico, Govt. Print. Off., 1905.
- [3] TAYLOR, G. I. “Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 219, n. 1137, pp. 186–203, 1953.
- [4] ARIS, R. “On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 235, n. 1200, pp. 67–77, 1956.
- [5] VAN GENUCHTEN, M. T. *Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation*. Washington, US Department of Agriculture, Agricultural Research Service, 1982.
- [6] MACHADO, A. V., LAGE, P. L., COUTO, P. “Sub-volume analysis of pore-network simulations: Determining the asymptotic longitudinal dispersion coefficient”, *Advances in Water Resources*, v. 181, pp. 104541, 2023.
- [7] BLUNT, M. J., BIJELJIC, B., DONG, H., et al. “Pore-scale imaging and modelling”, *Advances in Water resources*, v. 51, pp. 197–216, 2013.
- [8] WHITAKER, S. *The method of volume averaging*, v. 13. Springer Science & Business Media, 1998.
- [9] VAN GENUCHTEN, M. T., WAGENET, R. “Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions”, *Soil Science Society of America Journal*, v. 53, n. 5, pp. 1303–1310, 1989.
- [10] BENSON, D. A., WHEATCRAFT, S. W., MEERSCHAERT, M. M. “The fractional-order governing equation of Lévy motion”, *Water resources research*, v. 36, n. 6, pp. 1413–1423, 2000.

- [11] ACHARYA, R., VAN DER ZEE, S., LEIJNSE, A. “Transport modeling of nonlinearly adsorbing solutes in physically heterogeneous pore networks”, *Water resources research*, v. 41, n. 2, 2005.
- [12] ACHARYA, R., VAN DER ZEE, S., LEIJNSE, A. “Approaches for modeling longitudinal dispersion in pore-networks”, *Advances in water resources*, v. 30, n. 2, pp. 261–272, 2007.
- [13] LI, L., PETERS, C. A., CELIA, M. A. “Upscaling geochemical reaction rates using pore-scale network modeling”, *Advances in water resources*, v. 29, n. 9, pp. 1351–1370, 2006.
- [14] MEHMANI, Y., SUN, T., BALHOFF, M. T., et al. “Multiblock pore-scale modeling and upscaling of reactive transport: application to carbon sequestration”, *Transport in porous media*, v. 95, pp. 305–326, 2012.
- [15] MEHMANI, Y., OOSTROM, M., BALHOFF, M. T. “A streamline splitting pore-network approach for computationally inexpensive and accurate simulation of transport in porous media”, *Water Resources Research*, v. 50, n. 3, pp. 2488–2517, 2014.
- [16] MEHMANI, Y., BALHOFF, M. T. “Eulerian network modeling of longitudinal dispersion”, *Water Resources Research*, v. 51, n. 10, pp. 8586–8606, 2015b.
- [17] FATT, I. “The network model of porous media”, *Transactions of the AIME*, v. 207, n. 01, pp. 144–181, 1956.
- [18] ESTEVES, B., LARANJEIRA DA CUNHA LAGE, P., COUTO, P., et al. *Pore-scale modeling of reactive transport and mineral dissolution in porous media*. Tese, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, mar. 2021. Disponível em: <[http://portal.peq.coppe.ufrj.br/images/documentos/Teses\\_e\\_disserta%C3%A7%C3%B5es/25\\_03\\_2021\\_\\_DSc\\_\\_Barbara\\_Esteves.pdf](http://portal.peq.coppe.ufrj.br/images/documentos/Teses_e_disserta%C3%A7%C3%B5es/25_03_2021__DSc__Barbara_Esteves.pdf)>.
- [19] RAOOF, A., OTHERS. *Reactive/Adsorptive transport in (partially-) saturated porous media: from pore scale to core scale*. Departement Aardwetenschappen, 2011.
- [20] XIONG, Q., BAYCHEV, T. G., JIVKOV, A. P. “Review of pore network modelling of porous media: Experimental characterisations, network constructions and applications to reactive transport”, *Journal of contaminant hydrology*, v. 192, pp. 101–117, 2016.

- [21] PIRI, M., BLUNT, M. J. “Three-dimensional mixed-wet random pore-scale network modeling of two-and three-phase flow in porous media. I. Model description”, *Physical Review E*, v. 71, n. 2, pp. 026301, 2005.
- [22] BERNER, R. A. *Early diagenesis: a theoretical approach*. Princeton University Press, 1980.
- [23] BRYANT, S., BLUNT, M. “Prediction of relative permeability in simple porous media”, *Physical review A*, v. 46, n. 4, pp. 2004, 1992.
- [24] BAKKE, S., ØREN, P.-E. “3-D pore-scale modelling of sandstones and flow simulations in the pore networks”, *Spe Journal*, v. 2, n. 02, pp. 136–149, 1997.
- [25] ØREN, P.-E., BAKKE, S., ARNTZEN, O. J. “Extending predictive capabilities to network models”, *SPE journal*, v. 3, n. 04, pp. 324–336, 1998.
- [26] ØREN, P.-E., BAKKE, S. “Process based reconstruction of sandstones and prediction of transport properties”, *Transport in porous media*, v. 46, n. 2-3, pp. 311–343, 2002.
- [27] MEHMANI, Y., BALHOFF, M. T. “Mesoscale and hybrid models of fluid flow and solute transport”, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 80, n. 1, pp. 433–459, 2015a.
- [28] ZHANG, Z., CHEN, Q. “Comparison of the Eulerian and Lagrangian methods for predicting particle transport in enclosed spaces”, *Atmospheric environment*, v. 41, n. 25, pp. 5236–5248, 2007.
- [29] ALGIVE, L., BÉKRI, S., NADER, F. H., et al. “Impact of diagenetic alterations on the petrophysical and multiphase flow properties of carbonate rocks using a reactive pore network modeling approach”, *Oil & Gas Science and Technology–Revue d’IFP Energies nouvelles*, v. 67, n. 1, pp. 147–160, 2012.
- [30] SILLIMAN, S., SIMPSON, E. “Laboratory evidence of the scale effect in dispersion of solutes in porous media”, *Water Resources Research*, v. 23, n. 8, pp. 1667–1673, 1987.
- [31] BIJELJIC, B., BLUNT, M. J. “Pore-scale modeling and continuous time random walk analysis of dispersion in porous media”, *Water resources research*, v. 42, n. 1, 2006.

- [32] DENTZ, M., DE BARROS, F. P. “Dispersion variance for transport in heterogeneous porous media”, *Water Resources Research*, v. 49, n. 6, pp. 3443–3461, 2013.
- [33] AGARWAL, R., YADAV, M. P., AGARWAL, R. P., et al. “Analytic solution of space time fractional advection dispersion equation with retardation for contaminant transport in porous media”, *Progress in Fractional Differentiation and Applications*, v. 5, n. 4, pp. 1–13, 2019.
- [34] CHRYSIKOPOULOS, C. V., KITANIDIS, P. K., ROBERTS, P. V. “Analysis of one-dimensional solute transport through porous media with spatially variable retardation factor”, *Water Resources Research*, v. 26, n. 3, pp. 437–446, 1990.
- [35] VAN GENUCHTEN, M. T., WIERENGA, P. “Solute dispersion coefficients and retardation factors”, *Methods of soil analysis: Part 1 physical and mineralogical Methods*, v. 5, pp. 1025–1054, 1986.
- [36] CHANG, C. M., WANG, M. K., CHANG, T. W., et al. “Transport modeling of copper and cadmium with linear and nonlinear retardation factors”, *Chemosphere*, v. 43, n. 8, pp. 1133–1139, 2001.
- [37] AUGUSTIJN, D. C., JESSUP, R. E., RAO, P. S. C., et al. “Remediation of contaminated soils by solvent flushing”, *Journal of Environmental Engineering*, v. 120, n. 1, pp. 42–57, 1994.
- [38] AGAH, A. E., MEIRE, P., DE DECKERE, E. “Mathematical Models of Water and Solute Transport in Soil”, *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling*, v. 6, pp. 98–104, 2017.
- [39] SEAMAN, J., BERTSCH, P., WILSON, M., et al. “Tracer migration in a radially divergent flow field: longitudinal dispersivity and anionic tracer retardation”, *Vadose Zone Journal*, v. 6, n. 2, pp. 373–386, 2007.
- [40] SALLES, J., THOVERT, J.-F., DELANNAY, R., et al. “Taylor dispersion in porous media. Determination of the dispersion tensor”, *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, v. 5, n. 10, pp. 2348–2376, 1993.
- [41] DANCKWERTS, P. V. “Continuous flow systems. Distribution of residence times”, *Chemical engineering science*, v. 50, n. 24, pp. 3857–3866, 1995.
- [42] KRAMERS, H., ALBERDA, G. “Frequency response analysis of continuous flow systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 2, n. 4, pp. 173–181, 1953.

- [43] MCHENRY JR, K. W., WILHELM, R. H. “Axial mixing of binary gas mixtures flowing in a random bed of spheres”, *AIChE Journal*, v. 3, n. 1, pp. 83–91, 1957.
- [44] BRENNER, H. “The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 24, pp. 3937–3947, 1962.
- [45] LEVENSPIEL, O., SMITH, W. “Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow”, *Chemical Engineering Science*, v. 6, n. 4-5, pp. 227–235, 1957.
- [46] SINCLAIR, R., POTTER, O. “Dispersion of gas in flow through a bed of packed solids”, *TRANSACTIONS OF THE INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS AND THE CHEMICAL ENGINEER*, v. 43, n. 1, pp. T3, 1965.
- [47] EVANS, E., KENNEY, C. “Gaseous dispersion in packed beds at low Reynolds numbers”, *Trans. Inst. Chem. Eng*, v. 44, pp. T189–T197, 1966.
- [48] BRENNER, H. “Dispersion resulting from flow through spatially periodic porous media”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 297, n. 1430, pp. 81–133, 1980.
- [49] CARBONELL, R., WHITAKER, S. “Dispersion in pulsed systems—II: theoretical developments for passive dispersion in porous media”, *Chemical Engineering Science*, v. 38, n. 11, pp. 1795–1802, 1983.
- [50] BERKOWITZ, B., SCHER, H., SILLIMAN, S. E. “Anomalous transport in laboratory-scale, heterogeneous porous media”, *Water Resources Research*, v. 36, n. 1, pp. 149–158, 2000.
- [51] EIDSATH, A., CARBONELL, R., WHITAKER, S., et al. “Dispersion in pulsed systems—III: comparison between theory and experiments for packed beds”, *Chemical Engineering Science*, v. 38, n. 11, pp. 1803–1816, 1983.
- [52] BRUDERER, C., BERNABÉ, Y. “Network modeling of dispersion: Transition from Taylor dispersion in homogeneous networks to mechanical dispersion in very heterogeneous ones”, *Water resources research*, v. 37, n. 4, pp. 897–908, 2001.
- [53] BEAR, J., BACHMAT, Y. *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*, v. 4. Springer Science & Business Media, 2012.

- [54] TOWLE, W., SHERWOOD, T. “Studies in eddy diffusion”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 31, pp. 457–467, 1939.
- [55] BERNARD, R., WILHELM, R. “Turbulent diffusion in fixed beds of packed solids”, *Chemical Engineering Progress*, v. 46, pp. 233–244, 1950.
- [56] BARON, T. “Generalized graphical method for the design of fixed bed catalytic reactors”, *Chemical Engineering Progress*, v. 48, pp. 118–124, 1952.
- [57] KLINKENBERG, A., KRAJENBRINK, H., LAUWERIER, H. “Diffusion in a fluid moving at uniform velocity in a tube”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 45, n. 6, pp. 1202–1208, 1953.
- [58] DORWEILER, V. P., FAHIEN, R. “Mass transfer at low flow rates in a packed column”, *AIChE Journal*, v. 5, n. 2, pp. 139–144, 1959.
- [59] FAHIEN, R. W., SMITH, J. “Mass transfer in packed beds”, *AIChE journal*, v. 1, n. 1, pp. 28–37, 1955.
- [60] COELHO, M. N., GUEDES DE CARVALHO, J. F. “Transverse dispersion in granular beds. I: Mass transfer from a wall and the dispersion coefficient in packed beds”, *Chemical engineering research & design*, v. 66, n. 2, pp. 165–177, 1988.
- [61] GOSTICK, J., AGHIGHI, M., HINEBAUGH, J., et al. “OpenPNM: A Pore Network Modeling Package”, *Computing in Science & Engineering*, v. 18, n. 4, pp. 60–74, 2016. doi: 10.1109/MCSE.2016.49.
- [62] VAN ROSSUM, G., DRAKE, F. L. *Python 3 Reference Manual*. Scotts Valley, CA, CreateSpace, 2009. ISBN: 1441412697.
- [63] SADEGHI, M. A., AGNAOU, M., BARRALET, J., et al. “Dispersion modeling in pore networks: A comparison of common pore-scale models and alternative approaches”, *Journal of contaminant hydrology*, v. 228, pp. 103578, 2020.
- [64] GOSTICK, J. T., IOANNIDIS, M. A., FOWLER, M. W., et al. “Pore network modeling of fibrous gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources*, v. 173, n. 1, pp. 277–290, 2007.
- [65] IOANNIDIS, M. A., CHATZIS, I. “Network modelling of pore structure and transport properties of porous media”, *Chemical Engineering Science*, v. 48, n. 5, pp. 951–972, 1993.

- [66] BASTIAN, W., LAPIDUS, L. “Longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. Finite column”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 60, n. 6, pp. 816–817, 1956.
- [67] BARILLAS, J. L. M. “Estudo do processo de drenagem gravitacional de óleo com injeção contínua de vapor em poços horizontais”, *Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Dissertação de Mestrado)*, 2005.
- [68] HARRIS, C. R., MILLMAN, K. J., VAN DER WALT, S. J., et al. “Array programming with NumPy”, *Nature*, v. 585, n. 7825, pp. 357–362, 2020.
- [69] VIRTANEN, P., GOMMERS, R., OLIPHANT, T., et al. “Fundamental algorithms for scientific computing in python and SciPy 1.0 contributors. SciPy 1.0”, *Nat. Methods*, v. 17, pp. 261–272, 2020.
- [70] CASWELL, T. A., DE ANDRADE, E. S., LEE, A., et al. “matplotlib/matplotlib: REL: v3.7.2”. jul. 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.8118151>>.
- [71] O’NEILL, M. E. “PCG: A family of simple fast space-efficient statistically good algorithms for random number generation”, *ACM Transactions on Mathematical Software*, 2014.
- [72] SCHENK, O., GÄRTNER, K. “PARDISO. Encyclopedia of Parallel Computing”. 2011.
- [73] HAAS, A., SROCKA, M. “PyPardiso”, *GitHub repository <https://github.com/haasad/PyPardisoProject>*, 2023.
- [74] BOGGS, P. T., DONALDSON, J. R., BYRD, R. H., et al. “Algorithm 676: ODRPACK: software for weighted orthogonal distance regression”, *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, v. 15, n. 4, pp. 348–364, 1989.
- [75] BUITINCK, L., LOUPPE, G., BLONDEL, M., et al. “API design for machine learning software: experiences from the scikit-learn project”. In: *ECML PKDD Workshop: Languages for Data Mining and Machine Learning*, pp. 108–122, 2013.

# Apêndice A

## Soluções analíticas do ADM

Nesta seção são apresentadas as soluções analíticas do ADM que surgem da solução global:

$$C(X, t) = C_0 + (C_{in} - C_0)A(X, t), \quad (\text{A.1})$$

que é retratada e explicada na Seção 3.1.2.1. A única diferença entre cada uma destas soluções (aproximada e em série) está na forma com que o parâmetro  $A(X, t)$  foi encontrado.

### A.1 Solução analítica em série

$$A(X, t) = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\frac{v_X L_X}{D_L} \beta_m \left[ \beta_m \cos\left(\frac{\beta_m X}{L_X}\right) + \frac{v_X L_X}{2D_L} \sin\left(\frac{\beta_m X}{L_X}\right) \right]}{\left[ \beta_m^2 + \left(\frac{v_X L_X}{2D_L}\right)^2 + \frac{v_X L_X}{D_L} \right]} \times \frac{\exp\left[\frac{v_X X}{2D_L} - \frac{v_X^2 t}{4D_L} - \frac{\beta_m^2 D_L t}{L_X^2}\right]}{\left[ \beta_m^2 + \left(\frac{v_X L_X}{2D_L}\right)^2 \right]} \quad (\text{A.2})$$

Para a Equação A.2, os autovalores  $\beta_m$  são as raízes positivas da equação A.3.

$$\beta_m \cot(\beta_m) - \frac{B_m^2 D_L}{v_X L_X} + \frac{v_X L_X}{4D_L} = 0 \quad (\text{A.3})$$

## A.2 Solução analítica aproximada

$$\begin{aligned}
A(X, t) = & \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{X - v_X t}{2(D_L t)^{1/2}} \right] + \left( \frac{v_X^2 t}{\pi D_L} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{(X - v_X t)^2}{4D_L t} \right] \\
& - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{v_X X}{D_L} + \frac{v_X^2 t}{D_L} \right) \exp(v_X X/D_L) \operatorname{erfc} \left[ \frac{X + v_X t}{2(D_L t)^{1/2}} \right] \\
& + \left( \frac{4v_X^2 t}{\pi D_L} \right)^{1/2} \left[ 1 + \frac{v_X}{4D_L} (2L_X - X + v_X t) \right] \\
& \times \exp \left[ \frac{v_X L_X}{D_L} - \frac{1}{4D_L t} (2L_X - X + v_X t)^2 \right] \\
& - \frac{v_X}{D_L} \left[ 2L_X - X + \frac{3v_X t}{2} + \frac{v_X}{4D_L} (2L_X - X + v_X t)^2 \right] \\
& \times \exp(v_X L_X/D_L) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(2L_X - X) + v_X t}{2(D_L t)^{1/2}} \right]
\end{aligned} \tag{A.4}$$

# Apêndice B

## Algoritmo de construção da rede de poros usando *lattice* cúbico

Nesta seção é descrito o algoritmo usado para construção das redes de poros. Ambos utilizaram poros esféricos e gargantas cilíndricas. O algoritmo presente no Apêndice B.1 descreve a forma de criar um rede de poro usando *lattice* cúbico com conectividade multidirecional.

Todas as informações presentes aqui foram retiradas do trabalho de MACHADO *et al.* [6], que foi o criador do código utilizado na construção das redes.

### B.1 Rede de poros com conectividade multidirecional em *lattice* cúbico

1. Ler as propriedades: porosidade, permeabilidade, número de coordenação, distância entre as camadas de poros nas redes cúbicas e comprimentos de rede:  $L_X$ ,  $L_Y$  e  $L_Z$ ;
2. Definir as primeiras estimativas para os diâmetros médios de poro e garganta usando correlações aproximadas com base na representação de meio poroso como um conjunto de tubos capilares conectando a entrada e saída da amostra, onde foi utilizado as equações de Hagen-Poiseuille e Darcy;

3. Construir uma rede de poros cúbica com número de coordenação igual a 26 para todos os poros;
4. Promover a eliminação aleatória de 30% dos poros e gargantas da rede de poros;
5. Ajustar o número médio de coordenação eliminando aleatoriamente conexões, mas preservando todas as conexões que levam o fluido da entrada para a saída da amostra;
6. Definir todas as entidades geométricas da rede de poros considerando uma distribuição normal dos diâmetros de poro e garganta, utilizando as estimativas obtidas no passo 2 como valores médios para os diâmetros de poro e garganta;
7. Minimizar a diferença absoluta entre o valor prescrito e calculado de porosidade ajustando a média da distribuição de diâmetros de poro até alcançar uma tolerância definida;
8. Minimizar a diferença absoluta entre o valor prescrito e calculado de permeabilidade ajustando o valor médio da distribuição de diâmetros de garganta até alcançar uma tolerância definida;
9. Repetir os passos 5 e 6 quantas vezes forem necessárias.