

1 Conceitos Básicos

A moderna ciência da mecânica dos fluidos envolve a compreensão dos seguintes tópicos:

- Propriedades de fluidos
- Aplicações das leis básicas da mecânica clássica
- Aplicações das leis da termodinâmica
- Análises de experimentos
- Mecânica dos fluidos computacional

1.1 Fluidos Reais e Perfeitos

Fluido é uma substância que se deforma continuamente quando sujeito a uma tensão cisalhante não importando quão pequena seja. Uma força cisalhante é o componente da força atuando tangencialmente à uma superfície.

Na Fig. 1.1.1 uma substância é colocada entre duas longas placas paralelas e próximas uma da outra. A placa inferior é fixa enquanto uma força F é aplicada na placa superior. Quando a força causa o deslocamento da placa superior concluímos que a substância entre as placas é um fluido.

A experiência mostra que o fluido em contato imediato com as placas mantém a velocidade delas. Experimentos indicam que, mantidas outras quantidades constantes, a tensão cisalhante τ é diretamente proporcional ao gradiente de velocidade transversal, ou seja, à taxa de deformação angular do fluido

$$\tau = \frac{F}{A} = \mu \frac{U}{h} = \mu \frac{\partial u}{\partial y} \quad (1.1.1)$$

A constante de proporcionalidade μ é denominada viscosidade do fluido e a Eq. (1.1.1) é denominada *lei de Newton para a viscosidade*.

Uma substância plástica deformará uma certa quantidade proporcionalmente à força mas não continuamente enquanto a tensão aplicada estiver abaixo da tensão de escoamento, portanto, não é um fluido.

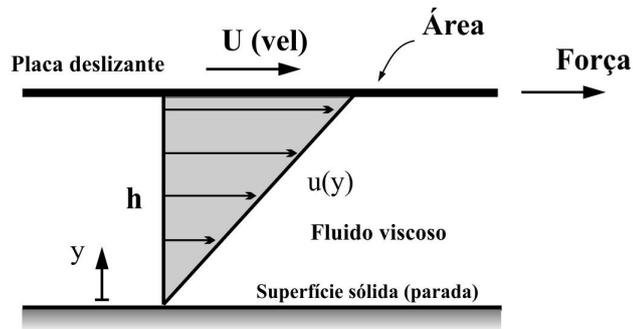


Figura 1.1.1 Distribuição de velocidade entre placas paralelas

Fluidos podem ser classificados como newtonianos e não-newtonianos. Nos fluidos newtonianos a relação força vs. taxa de formação é linear, conforme sugerido pela Eq. (1.1.1) (μ constante). Num fluido não-newtoniano existe uma relação não-linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação angular, Fig. 1.1.2. Um *plástico ideal* possui uma tensão de cisalhamento inicial para o escoamento e uma relação linear entre τ e du/dy .

Fluido Perfeito: com frequência admite-se que um fluido é não-viscoso e incompressível. Neste caso a tensão cisalhante é sempre nula e o fluido é denominado *perfeito*, ou *ideal*. Ao contrário, fluidos denominados *reais* possuem sempre viscosidade não-nula.

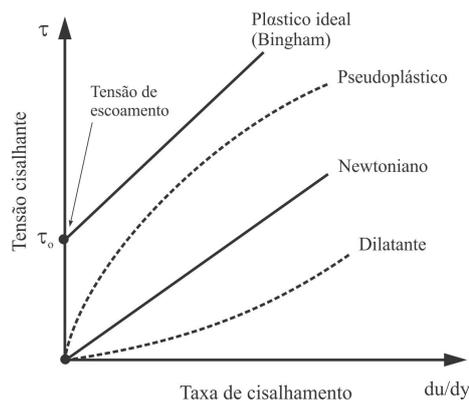


Figura 1.1.2 Diagrama reológico de alguns fluidos

1.2 Dimensões e Unidades

Dimensão é a medida pela qual uma variável física é expressa quantitativamente. Unidade é a forma particular de atribuir um número à dimensão. Portanto, comprimento é uma dimensão associada a variáveis como diâmetro e espessura, enquanto metro e milímetro são unidades numéricas para expressar comprimento.

Grandezas dimensão e unidade de base no Sistema Internacional (Système International d'Unités) SI estão indicadas na Tabela 1.2.1. Em mecânica clássica e, em particular, em mecânica dos fluidos, utilizamos somente quatro dimensões primárias das quais as outras são derivadas: massa [M], comprimento [L], tempo [s] e temperatura [θ]. Todas as outras variáveis podem ser expressas em termos de [M], [L], [T] e [θ]. Por exemplo, a dimensão para força é obtida a partir da segunda lei de Newton

$$F = ma \quad (1.2.1)$$

Logo, [F]= [MLT⁻²] e definimos a unidade de força (newton) como

$$1 \text{ newton} = 1 N = 1 \text{ kg m/s}^2 \quad (1.2.2)$$

Tabela 1.2.1 - Dimensões primárias e unidades de base no sistema SI

Grandeza	Nome - SI	Símbolo
Massa	quilograma	kg
Comprimento	metro	m
Tempo	segundo	s
Temperatura	kelvin	K
Corrente elétrica	ampère	A
Quantidade de matéria	mol	mol
Intensidade luminosa	candela	cd

A partir das unidades de base, unidades derivadas de medida são definidas com nomes e símbolos especiais no sistema SI conforme mostrado na Tabela 1.2.2.

Tabela 1.2.2 - Algumas dimensões e unidades derivadas no sistema SI

Grandeza	Nome - SI	Símbolo
Força	newton	N
Pressão	pascal	Pa
Energia	joule	J
Potência	watt	W
Temperatura	grau	°C
Ângulo plano	radiano	rad
Tensão elétrica	volt	V
Resistência elétrica	ohm	Ω

A Tabela 1.2.3 mostra alguns prefixos para múltiplos da potência de 10 no sistema SI e respectivas abreviações; cuidado especial ao utilizar as abreviações!

Tabela 1.2.3 - Prefixos para potências de 10 no sistema SI

Múltiplo	Prefixo SI	Abreviação
10^{12}	tera	T
10^9	giga	G
10^6	mega	M
10^3	kilo	k
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	mili	m
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p

1.3 Propriedades de Campo de Velocidade

A solução de um problema em mecânica dos fluidos envolve a determinação das propriedades do fluido em função da posição e do tempo. Na grande maioria dos casos a ênfase está na distribuição espacial-temporal das propriedades. Ao contrário da mecânica dos sólidos, raramente estamos interessados nas trajetórias individuais das partículas individualmente.

1.3.1 Descrição Euleriana e Lagrangeana

Existem dois pontos de vista distintos para analisar um problema em mecânica. O primeiro, mais adequado à mecânica dos fluidos, preocupa-se com o campo do escoamento, sendo denominado de método de *descrição euleriana*, assim denominado em homenagem a Leonhard Euler (1707-1783) que desenvolveu este procedimento. Neste método calcula-se o campo de pressão do escoamento $p(x,y,z,t)$ e não a variação da pressão $p(t)$ que a partícula experimenta enquanto se desloca pelo campo.

O segundo método segue as partículas individualmente enquanto se deslocam, sendo denominado de *descrição lagrangeana*, depois de Joseph-Louis Lagrange (1736-1813) que formulou as equações do movimento para uma partícula em movimento. Raramente a técnica é utilizada em mecânica dos fluidos, embora amplamente utilizada

na mecânica dos sólidos; é, todavia, um procedimento conveniente para situações particulares em fluidos, como na modelagem da trajetória de bolhas se deslocando em suspensão em um líquido.

1.3.2 Campo de Velocidade

A propriedade mais procurada em um escoamento é o campo de velocidade $V(x,y,z,t)$. Determinar o campo de velocidade é freqüentemente o problema central da mecânica dos fluidos. Problemas de convecção de calor, por exemplo, envolvem sempre a determinação do campo de temperatura juntamente com o da velocidade.

Em geral a velocidade é uma função vetorial dependente da posição e do tempo, contando com três componentes: u , v , w , cada uma das quais é um campo escalar

$$\mathbf{V}(x,y,z,t) = u(x,y,z,t) \mathbf{i} + v(x,y,z,t) \mathbf{j} + w(x,y,z,t) \mathbf{k} \quad (1.3.1)$$

Diversas outras propriedades, denominadas cinemáticas, podem ser determinadas a partir da manipulação do campo de velocidade. Dentre essas estão os vetores de deslocamento, aceleração e velocidade angular, assim como a vazão volumétrica por uma superfície.

1.3.3 Aceleração de uma Partícula

A aceleração é fundamental para a mecânica dos fluidos uma vez que está associada à força por meio da segunda lei de Newton. A aceleração é obtida da derivada total da velocidade, Eq. (1.3.1),

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{V}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial z} \frac{dz}{dt} \quad (1.3.2)$$

Por outro lado, o deslocamento local de uma partícula está relacionado com os componentes da velocidade

$$dx = u dt \quad dy = v dt \quad dz = w dt \quad (1.3.3)$$

combinando essas equações

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{V}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial x} \mathbf{u} + \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial y} \mathbf{v} + \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial z} \mathbf{w} \quad (1.3.4)$$

O primeiro termo no lado direito é denominado *aceleração local*, nulo para um regime permanente. Os três últimos termos são denominados de *aceleração convectiva*, que aparece quando a partícula desloca-se por uma região com velocidade variável, como num bocal convergente.

Podemos escrever a Eq. (1.3.4) numa forma compacta utilizando algumas propriedades da análise vetorial. A aceleração convectiva pode ser escrita como o produto escalar da velocidade V com o operador gradiente (ver detalhes no Apêndice A)

$$\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.3.5)$$

ou

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{V}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} \quad (1.3.6)$$

Observe que esta equação contém a expressão geral para o *operador para a derivada temporal euleriana*

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \quad (1.3.7)$$

Este operador pode ser aplicado a qualquer propriedade do fluido, seja ela um escalar ou um vetor. Por exemplo, para a pressão

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) p \quad (1.3.8)$$

Deve ser enfatizado que a derivada temporal acompanha uma partícula com identidade fixa. O operador d/dt é algumas vezes denominado de *derivada substantiva*, ou *derivada material*, sendo definido pelo símbolo especial D/Dt para ressaltar que contém quatro termos, e que acompanha uma partícula fixa.

1.3.4 Vazão Volumétrica e de Massa

A vazão volumétrica Q passando por uma superfície (real ou imaginária) no campo de escoamento, Fig. 1.3.1, é calculada pela expressão para o fluxo

$$Q = \int_s (\mathbf{V} \cdot \mathbf{n}) dS = \int_s V_n dS \quad (1.3.9)$$

onde \mathbf{V} é o vetor velocidade e \mathbf{n} o vetor unitário normal à superfície S . A vazão de massa é obtida multiplicando o fluxo volumétrico pela massa específica ρ

$$\dot{m} = \int_s \rho (\mathbf{V} \cdot \mathbf{n}) dS = \int_s \rho V_n dS \quad (1.3.10)$$

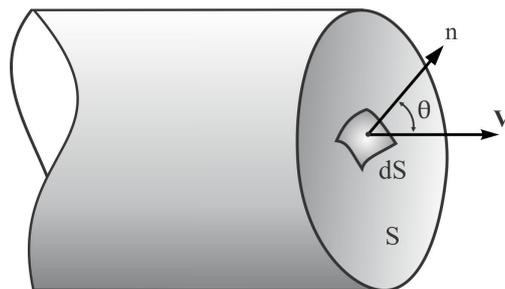


Figura 1.3.1 Vazão volumétrica por uma superfície.

1.4 Propriedades Termodinâmicas de um Fluido

As seguintes propriedades estão permanentemente associadas ao vetor velocidade em qualquer análise de escoamento:

- Pressão, p
- Massa específica, ρ
- Temperatura, T

Quatro outras propriedades termodinâmicas são igualmente importantes quando trabalho, calor e energia são considerados:

- Energia interna, e
- Entalpia, $h = \hat{u} + p/\rho$
- Entropia, s
- Calor específico, c_p e c_v

além dessas, atrito, compressibilidade e condução de calor são considerados pelos coeficientes de

- Viscosidade, μ
- Compressibilidade, k_T
- Condutividade térmica, k

Todas essas quantidades representam propriedades termodinâmicas determinadas pelo estado (termodinâmico) do fluido. Por exemplo, para uma substância simples, como água, ou nitrogênio, duas propriedades básicas como pressão e temperatura são suficientes para determinar o valor das outras

$$\rho = \rho(p, T) \quad h = h(p, T) \quad \mu = \mu(p, T) \quad (1.4.1)$$

e assim para todas as outras propriedades na lista.

1.4.1 O Conceito de Pressão em Hidrodinâmica

Pressão é o efeito de uma força aplicada sobre uma superfície ou elemento de fluido. Em Mecânica define-se pressão como uma força atuando sobre uma unidade de área. Em termos matemáticos

$$p = \frac{F}{A} \quad \text{ou} \quad p = \frac{dF_n}{dA} \quad (1.4.2)$$

onde p é pressão, F_n a força normal e A a área, Fig. 1.4.1.

Num fluido ideal, ou perfeito (incompressível e não viscoso), a força exercida pelo fluido sobre um elemento de superfície dA de uma partícula de fluido é normal à superfície. Neste caso a pressão é a constante de proporcionalidade escalar que relaciona dois vetores normais, força e área

$$d\mathbf{F}_n = -p d\mathbf{A} = -p \mathbf{n} dA \quad \therefore \quad p = -\frac{dF_n}{dA} = -\sigma_n \quad (1.4.3)$$

O sinal negativo aparece pelo fato da força sempre atuar no sentido do elemento de superfície (contra a superfície), enquanto o vetor representando a superfície $d\mathbf{A} = \mathbf{n}dA$, aponta so sentido para fora.

Não é correto, portanto, dizer que *a pressão atua nesta ou naquela direção*. A pressão, sendo um escalar, não tem direção. É a força dada pela eq. (1.4.3) que tem uma direção; no caso de um fluido perfeito apontando na direção normal à superfície. Se

mudarmos a direção normal do elemento de superfície a direção da força mudará de acordo, embora o valor da pressão permaneça a mesma.

No caso de um fluido viscoso (real), isto é, um fluido sujeito a atrito interno (com viscosidade), a tensão atuando sobre o elemento de superfície dA de uma partícula de fluido não é necessariamente normal à superfície dA , tendo componentes nas direções normal σ_n e tangencial τ_{ij} devido à viscosidade. Para um fluido não-viscoso $\mu=0$. De forma análoga, para um fluido estacionário, viscoso, ou não, $\tau_{ij}=0$, a tensão devido à pressão é normal à superfície, isto é, $p=-\sigma_n$.

Entretanto, a experiência mostra que em geral a dependência da tensão normal e tangenciais τ_{ij} com a viscosidade é pequena, de onde se conclui que a tensão atuando sobre o elemento de superfície dA possui basicamente um único componente na direção normal \mathbf{n} . Desta forma, a hipótese de que a pressão atua na direção normal à superfície para qualquer fluido $p=-\sigma_n$ tem mostrado ser suficiente para o ponto de vista de aplicação de engenharia.

Portanto, a pressão é transmitida, em cada ponto, para contorno de corpos sólidos ou através de superfícies arbitrárias de seções normais de fluido para esses contornos ou seções, Fig. 1.4.1; trata-se de um parâmetro fundamental em termodinâmica.

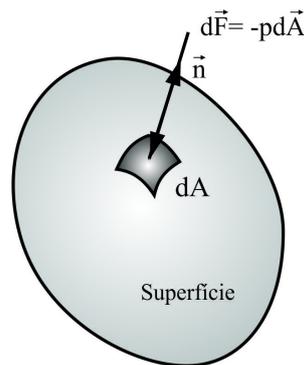


Figura 1.4.1 Pressão atuando sobre uma superfície.

No sistema SI a unidade de pressão é o pascal (Pa), igual a uma força de um newton atuando sobre um metro quadrado ($\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$, ou $\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}^2$). Outras denominações, embora freqüentemente utilizadas, como quilograma-força ou grama-força, para expressar força não são aceitas no sistema SI. A Tabela 1.4.1 mostra a equivalência entre algumas unidades de pressão com Pascal e psi. Note que a unidade técnica para atmosfera padrão é $p_{\text{atm}} = 101325 \text{ Pa}$, correspondente à pressão de uma coluna de 760 mm de mercúrio no

nível do mar a 15,0 °C ($\rho_{\text{Hg}} = 13595,31 \text{ kg/m}^3$); $p_{\text{atm}} = \rho_{\text{Hg}} g_0 \delta h$ na cidade de Paris.

Tabela 1.4.1 - Equivalência de unidades de pressão

Grandeza	Equivalência
1 bar	100 000 Pa
1 milibar	100 Pa
1 atmosfera padrão*	101325 Pa
1 atmosfera padrão*	14,69594 psi
1 psi	6894,761 Pa
1 kgf/cm ²	98066,5 Pa
1 mm Hg (Torr) **	133,3224 Pa
1 in Hg **	3386,389 Pa
1 cm H ₂ O ***	97,89292 Pa
1 m.c.a. ***	9789,292 Pa

* 760 mm de Hg no nível do mar a 15,0 °C, em Paris.

** A 15 °C.

*** Na condição padrão (1 atm, 20 °C e $g_0 = 9,80665 \text{ m/s}^2$).

1.4.2 Energia do Sistema

A energia de um sistema é composta de todas as formas comumente entendidas de energias tais como cinética, potencial e elétrica. Da termodinâmica sabemos que as substâncias armazenam certa quantidade de energia interna devido às atividades moleculares e de forças de interação molecular conhecidas como *energia interna* \hat{u} . Na maioria dos problemas de mecânica dos fluidos podemos admitir que energias devido aos efeitos elétricos, magnéticos e de tensão superficial, por exemplo, são inexistentes ou desprezíveis. Desta forma a energia total atuando no sistema é usualmente composta de três partes: energia molecular (interna), cinética e potencial.

Seja m a massa de um dado sistema e V a velocidade do centro de massa. A energia cinética do sistema será $mV^2/2$. A energia potencial gravitacional será mgz , onde g é a aceleração da gravidade local e z a cota do centro de massa com relação à superfície da terra. Então a energia total por unidade de massa do sistema e será a soma desses três termos

$$e = \hat{u} + \frac{1}{2} V^2 + gz \quad (1.4.4)$$

A energia molecular interna \hat{u} é função de p e T para uma substância pura simples, enquanto as energias cinética e potencial são propriedades cinemáticas.

1.4.3 Relações de Estado para Gases

Para temperaturas moderadas e baixas pressões muitos gases obedecem a *lei dos gases perfeitos*

$$pv = R_g T \quad (1.4.5)$$

onde p é a pressão absoluta, T a temperatura absoluta, v o volume específico e $R_g = c_p - c_v$ a constante do gás. Sendo a massa específica o recíproco do volume específico $\rho = 1/v$ a equação de estado pode ser escrita como

$$\frac{p}{\rho} = R_g T \quad (1.4.6)$$

Uma vez que a Eq.(1.4.6) é dimensionalmente consistente, R_g tem que ter a mesma dimensão de calor específico, $[L^2T^{-2} \theta^{-1}]$. Cada gás tem sua própria constante, igual à constante universal R^* dividida pela massa molecular do gás M_g (g/mol ou kg/kmol)

$$R_g = \frac{R^*}{M_g} \quad (1.4.7)$$

onde $R^* = 8314,462 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{kmol}\cdot\text{s}^2\cdot\text{K}$ ($= 8,314462 \text{ kJ}/\text{kmol}\cdot\text{K}$) no sistema SI.

Para o ar, por exemplo, $M_{ar} = 28,9625 \text{ kg}/\text{kmol}$, então $R_{ar} = 287,0767 \text{ m}^2/(\text{s}^2\cdot\text{K})$. Assim, a massa específica do ar na condição padrão ($p = p_{atm}$ e $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) é

$$\rho_{ar} = \frac{101325}{(287,0767)(273,15+20)} = 1,2040 \text{ kg}/\text{m}^3 \quad (1.4.8)$$

Gases a pressões moderadas para alta não se comportam como ideais, sendo denominados *gases reais*. Nesses casos a equação de estado é escrita incluindo-se o fator de compressibilidade Z , que representa o desvio da idealidade do gás. Logo

$$\frac{p}{\rho} = ZR_g T \quad (1.4.9)$$

Z varia com a pressão e temperatura e pode ser medido e tabulado para vários gases, ou deduzido teoricamente. No final do século XIX Van der Waals apresentou uma nova equação para gases, numa tentativa de aperfeiçoar a equação dos gases perfeitos. Hoje existem mais de uma centena de equações de estado para gases. Maiores detalhes sobre a utilização do fator de compressibilidade e de outras equações de estado serão considerados quando analisarmos escoamentos em gasodutos. Veja também o Apêndice B.

De acordo com experimento de Joule e de princípios básicos da termodinâmica ¹ para gases perfeitos a energia interna é função exclusiva da temperatura, não dependendo de outros parâmetros, como pressão ou volume, por exemplo. Calores específicos são também função somente da temperatura. O calor específico a volume constante (para gás perfeito) é então definido como

$$c_v = \left(\frac{d\hat{u}}{dT} \right)_v = \frac{d\hat{u}}{dT} = c_v(T) \quad \therefore \quad d\hat{u} = c_v(T) dT \quad (1.4.10)$$

De forma análoga, ainda para gás perfeito, a entalpia e o calor específico à pressão constante são funções exclusivas da temperatura

$$h = \hat{u} + \frac{P}{\rho} = \hat{u} + RT = h(T) \quad (1.4.11)$$

Um importante parâmetro no estudo de escoamento compressível é a razão entre os dois calores específicos, também denominado *expoente isentrópico* γ

$$c_p = \left(\frac{dh}{dT} \right)_p = \frac{dh}{dT} = c_p(T) \quad \therefore \quad dh = c_p(T) dT \quad (1.4.12)$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = k(T) \quad (1.4.13)$$

Na análise de escoamento de ar é comum admitir que os calores específicos são constantes: $c_p = 1005$ (J/kg-K), $c_v = 718$ (J/kg-K) e $\gamma = 1,4$.

¹ Sontag, R.E., Borgnakke, C., van Wylen, G.J, *Fundamentals of Thermodynamics*, John Wiley & Sons, 5th, Cap. 5 e 13, 1998.

1.4.4 Relações de Estado para Líquidos

Líquidos são praticamente incompressíveis, apresentando um único, aproximadamente constante, calor específico. Portanto, uma relação de estado idealizada para líquidos é

$$\rho \approx \text{const.} \quad c_p \approx c_v \approx \text{const.} \quad dh \approx c_p dT \quad (1.4.14)$$

Na condição padrão os valores para água são: $\rho = 998,23 \text{ kg/m}^3$ e $c_p = 4180 \text{ J/kg-K}$.

A massa específica de líquidos decresce ligeiramente com a temperatura, crescendo moderadamente com a pressão.

Um exemplo interessante para o comportamento de uma mistura é a da água do mar. Neste caso o líquido é uma mistura de água e sal requerendo três propriedades para definir seu estado: pressão, temperatura e salinidade S_a , definida como a fração da massa de sal dissolvido na massa total da mistura. A salinidade média do mar é de 0,035, usualmente escrita como 35 partes por mil, ou 35‰; portanto, a massa específica da água do mar é aproximadamente 1035 kg/m^3 .

Outra variável freqüentemente utilizada em engenharia é a *densidade relativa* γ_r que é a razão da massa específica do líquido para a massa específica da água pura na condição padrão. Gases utilizam o ar como referência para cálculo da densidade relativa.

Na indústria de petróleo é comum expressar a densidade relativa do óleo γ_o em termos do grau API (American Petroleum Institute) referido a 60°F (15,56 °C), Fig. 1.4.2.

$$\gamma_o = \frac{141,5}{131,5 + API} \quad \therefore \quad API = \frac{141,5}{\gamma_o} - 131,5 \quad (1.4.15)$$

Assim, por exemplo, um óleo API 32 possui densidade $\gamma_o = 0,865$ ($= 141,5/(131,5 + 32)$), com massa específica $\rho_o = 864,2 \text{ kg/m}^3$ ($= 0,865 \times 999,04$), a 15,6 °C, um óleo “médio”.

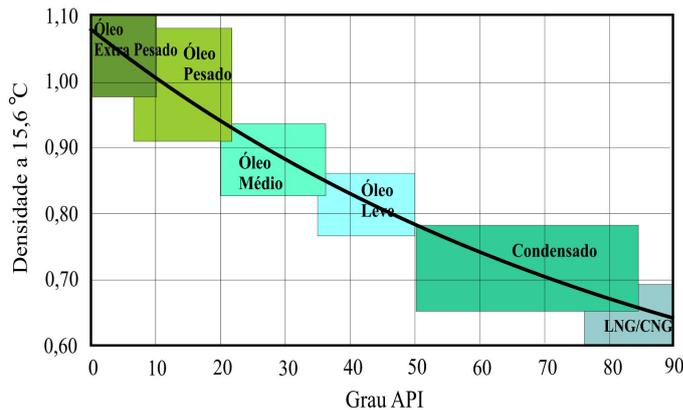


Figura 1.4.2 Distribuição da densidade relativa do óleo em função do grau API ²

1.4.4.1 Óleos de Reservatórios de Petróleo Subsaturados

Óleos provenientes de reservatórios de petróleo são basicamente misturas complexas de compostos de hidrocarbonetos que contêm impurezas tais como nitrogênio, dióxido de carbono e gás sulfídrico. A composição típica desses óleos envolve a presença de compostos como metano, etano, propano, iso-butano, n-butano, hexano, heptano-mais, dentre outros. Em geral a composição do óleo no tanque de estoque (na superfície), proveniente do reservatório, é bastante distinta daquela dos fluidos ainda no reservatório devido à liberação de gases mais “leves” como metano e etano e a vaporização de partes consideráveis de frações de propano, butano e pentano à medida que a pressão cai enquanto o fluido passa do reservatório para o tanque.

Um óleo cru é considerado *saturado* com gás a qualquer pressão e temperatura se, sob uma pequena redução da pressão algum gás é liberado da solução (gás e óleo). Alternativamente, se nenhum gás é liberado, o óleo é dito estar *subsaturado* àquela pressão. O estado subsaturado implica que há uma deficiência de gás no óleo e que se houvesse uma abundância daquele o óleo estaria saturado naquela pressão.

Portanto, a estimativa de propriedades termodinâmicas PVT desses fluidos é tarefa consideravelmente mais complexa do que de substâncias puras usualmente encontradas fora do setor de petróleo. Por requerer um análise especializada da área, propriedades PVT de óleos não serão consideradas em detalhes neste curso. A título de comparação, a massa específica de um *black oil* é determinada pela expressão

² Original em www.engineeringtoolbox.com/api-gravity, dezembro de 2020.

$$\rho_o = \frac{1}{B_o} [\rho_{os} + R_{so} \rho_{gs}] \quad (1.4.16)$$

com

ρ_o = massa específica do óleo, kg/m³

ρ_{os} = massa específica do óleo – condição padrão, kg/m³

ρ_{gs} = massa específica do gás – condição padrão, kg/m³

B_o = fator volume-de-formação, m³_{res}/m³_s

R_{so} = razão de gás em solução, m³_s/m³_s

res = índice inferior – refere-se à condição de reservatório

s = índice inferior – refere-se à condição padrão

Observe que tanto o fator volume-de-formação B_o , quanto a razão de gás em solução R_{so} , são propriedades PVT, dependentes da pressão, temperatura e composição do óleo.

Razão Gás-Óleo e Fator Volume-de-Formação

A solubilidade de gás natural no óleo cru depende da pressão, temperatura e composição química do gás e do óleo. Ao contrário da solubilidade de cloreto de sódio na água (sal), por exemplo, gás é infinitamente solúvel no óleo, sendo esta limitada somente pela pressão ou quantidade de gás disponível.

A razão de gás em solução no óleo R_{so} , ou simplesmente, razão gás-óleo RGO é o número de metros cúbicos de gás na condição padrão que se dissolverá em um metro cúbico de óleo na condição de tanque de estoque na superfície (*stock tank*) quando ambos são transportados para o reservatório na condição existente de pressão e temperatura do reservatório.

O fator volume-de-formação para o óleo B_o é o volume ocupado no reservatório, na condição local de pressão e temperatura por um metro cúbico de óleo no tanque de estoque, mais o gás dissolvido correspondente.

A condição padrão e de tanque referem-se à condição usual correspondente à pressão atmosférica ($p_{atm} = 101325$ Pa) e temperatura de 20 °C (nos sistemas americano e inglês a temperatura padrão é 60 °F, ou 15,6 °C). Deve ser observado que tanto R_{so} quanto B_o são medidos relativo a um metro cúbico de óleo no tanque de estoque, que é a unidade básica utilizada no campo. Para uma dada temperatura os dois parâmetros são estritamente função da pressão, conforme mostrado na Fig. 1.4.3.

Lembramos ainda que na literatura norte-americana a unidade usual de volume

para o óleo é o barril (0,159 m³) enquanto para o gás é o pé-cúbico (0,0283 m³). É comum encontramos R_g especificado na forma scf-gas/stb oil e para B_o bbl/stb onde scf= *standard cubic foot* e stb= *stock tank barrel*.

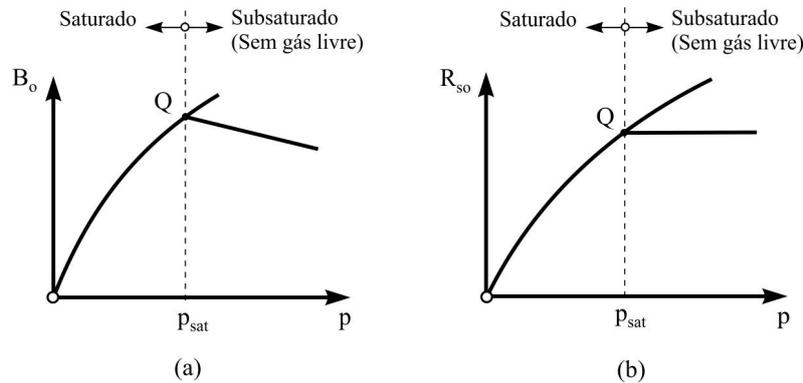


Figura 1.4.3 a) Fator volume-de-formação; b) Razão gás-óleo.

1.4.5 Coeficiente de Viscosidade

O coeficiente de viscosidade foi introduzido ao definirmos fluido no parágrafo 1.1. Vejamos agora com maiores detalhes como esta importante propriedade é definida em função da deformação do fluido.

Consideremos um elemento de fluido em escoamento no plano, conforme mostrado na Fig.1.4.4. O ângulo de deformação $\delta\theta$ crescerá continuamente com o tempo enquanto a tensão cisalhante τ for mantida. Da Fig. 1.4.4a obtém-se para a relação entre deformação angular e gradiente de velocidade

$$\dot{\gamma} = \frac{d\theta}{dt} = \frac{du}{dy} \quad (1.4.17)$$

Para fluidos newtonianos a tensão cisalhante é proporcional à taxa de deformação angular $\tau \propto \delta\theta/\delta t$, também denominada *lei de Stokes*, em contraposição à lei de Hooke para sólidos, onde a tensão é proporcional à deformação. Combinando com a equação acima e introduzindo a constante de proporcionalidade μ obtém-se a mencionada lei de Newton para a viscosidade

$$\tau = \mu \frac{d\theta}{dt} = \mu \frac{du}{dy} = \mu \dot{\gamma} \quad (1.4.18)$$

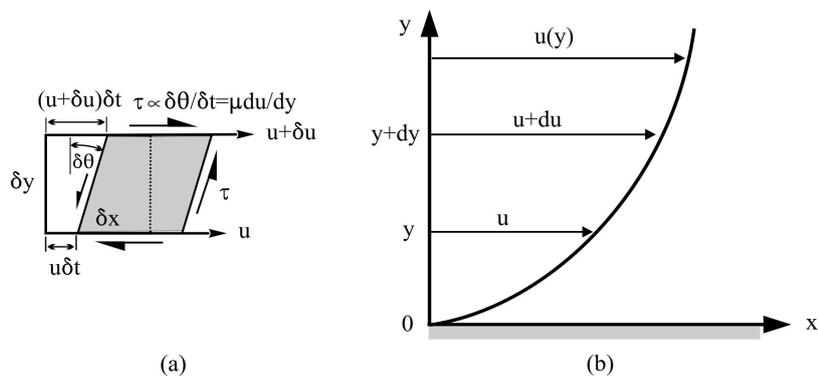


Figura 1.4.4 Deformação no escoamento de um fluido: a) elemento de fluido deformando-se à razão $\delta\theta/\delta t$; b) distribuição de velocidade numa camada cisalhante.

A viscosidade de fluidos newtonianos é uma propriedade termodinâmica, variando com a pressão e temperatura. A Tabela 1.4.1 relaciona a viscosidade e a massa específica para alguns fluidos.

Número de Reynolds

Um dos parâmetros mais importantes no escoamento de fluidos é o *número de Reynolds* que reflete a razão entre forças de inércia e viscosas atuando localmente no fluido

$$Re = \frac{\rho VL}{\mu} = \frac{VL}{\nu} \quad (1.4.19)$$

onde V e L representam, respectivamente, velocidade e comprimento característicos do escoamento. Veremos em capítulos posteriores que o número de Reynolds tem importância fundamental para a caracterização do escoamento para o processo de transferência de calor, na determinação das forças de atrito e do arraste e sustentação provocadas pelo movimento relativo entre fluido e sólidos. No caso particular de escoamento interno em dutos a queda de pressão devido ao escoamento depende fortemente do número de Reynolds, portanto, da viscosidade.

Viscosidade Cinemática

Em muitos problemas encontramos a razão entre a viscosidade absoluta e a massa específica μ/ρ inclusive na definição do número de Reynolds. Esta razão é denominada

viscosidade cinemática ν

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (1.4.20)$$

Unidades para a Viscosidade Absoluta e Cinemática

A dimensão da viscosidade dinâmica pode ser obtida da equação de Newton (1.4.18). No sistema internacional a unidade para a tensão cisalhante é a mesma da pressão, *pascal* (Pa); isto é, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg/m}\cdot\text{s}^2$. Por outro lado, o gradiente de velocidade no sistema SI é $(\text{m/s})/\text{m} = \text{s}^{-1}$. Para obter as unidades para a viscosidade no sistema SI devemos ter então

$$[\mu] = \frac{[\tau]}{[du/dy]} = \frac{[\text{força}/\text{área}]}{[\text{grad. de velocidade}]} = \text{Pa}\cdot\text{s} \quad (1.4.21)$$

Ou seja, a unidade para a viscosidade dinâmica em SI é *Pascal segundo*, $\text{Pa}\cdot\text{s}$.

Na prática de engenharia é ainda comum utilizar o antigo sistema de unidades *cgs* (centímetro-grama-segundo) no qual a viscosidade é medida em *poise* ($1 \text{ poise} = 1 \text{ g/cm}\cdot\text{s}$). Na literatura inglesa é igualmente comum encontrar referências às unidades do sistema britânico e suas variações americanas. Nesses sistemas encontramos expressões para a viscosidade dinâmica em termos de $\text{lb}_f\cdot\text{s}/\text{ft}^2 = \text{slug}/\text{ft}\cdot\text{s}$. Em algumas referências importantes a viscosidade é dada, ainda, como $\text{lb}_m/\text{ft}\cdot\text{s}$. Por se tratar de um número relativamente grande é usual utilizar a unidade derivada *centipoise*, *cp* ($1 \text{ cp} = 0,01 \text{ poise}$). De forma similar, a unidade usual para a viscosidade cinemática ($\nu = \mu/\rho$) é denominada *stoke* ($1 \text{ stoke} = 1 \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$), também com origem no sistema de unidades *cgs*. A unidade correspondente no sistema britânico é ft^2/s . Aqui também é freqüente a utilização da unidade derivada *centistoke* *cSt* ($1 \text{ cSt} = 0,01 \text{ stoke} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$).

Observe da Tabela 1.4.2 que as viscosidades dinâmica e cinemática da água na condição padrão é, aproximadamente, 1 cp e 1 cSt, respectivamente; uma forte razão para utilizar a unidade derivada pois, em ambas, a viscosidade da água tem valor praticamente unitário.

Dependência da Viscosidade com a Pressão e Temperatura

A viscosidade de líquidos e gases é em geral fortemente dependente da temperatura mas

moderadamente da pressão. Líquidos tendem a ser menos dependentes da pressão, sobretudo para valores moderados desta. Para gases até temperaturas duas vezes à crítica, variações da viscosidade com a pressão são bem pequenas até pressões próximas da pressão crítica. Para o ar, à temperatura ambiente, a pressão para a qual variações na viscosidade começam a ser significativas é da ordem de 350 bar.

Inúmeras expressões existem para estimar a viscosidade de gases e líquidos em função da pressão, temperatura e propriedades termodinâmicas; cf. Bird, R.B. *et al.*³, Reid *et al.*⁴ e Rohsenow *et al.*⁵ Apresentamos aqui uma breve introdução ao comportamento da viscosidade de gases e líquidos com a temperatura para pressões baixas e moderadas.

Uma aproximação para a variação da viscosidade de gases com a temperatura é devido a Sutherland (1893)

$$\frac{\mu}{\mu^*} = \left(\frac{T}{T^*} \right)^{3/2} \frac{T^* + S}{T + S} \quad (1.4.22)$$

onde μ^* é a viscosidade conhecida numa temperatura (absoluta) T^* (usualmente 273,15 K), enquanto S é uma temperatura efetiva, denominada de constante de Sutherland, característica do gás.

Uma expressão mais simples, menos precisa do que a de Sutherland, é a lei de potência

$$\frac{\mu}{\mu^*} = \left(\frac{T}{T^*} \right)^n \quad (1.4.23)$$

onde n depende igualmente do gás, sendo aproximadamente igual a 0,70. Valores de S e n são indicados na Tabela 1.4.3 para alguns gases.

³ Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, 2nd. Ed. Revista, 2007.

⁴ Reid, C. R., Prausnitz, J.M. e Poling, B.E., *The Properties of Gases & Liquids*, McGraw-Hill Co., 1987.

⁵ Rohsenow, W.M., Hartnett, J.P., Cho, Y.I., *Handbook of Heat Transfer*, Mc-Graw-Hill Co., 1998.

Tabela 1.4.2 Viscosidade e massa específica de alguns fluidos ($p = p_{atm}$; $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fluido	μ		ν		ρ
	kg/(m-s)	cp*	m ² /s	cSt	kg/m ³
Hidrogênio	$8,9 \times 10^{-6}$	0,0089	$1,06 \times 10^{-4}$	106	0,084
Ar	$1,8 \times 10^{-5}$	0,018	$1,51 \times 10^{-5}$	15,1	1,204
Metano	$1,03 \times 10^{-5}$	0,0103	$1,44 \times 10^{-5}$	14,4	0,716
Etano	$0,93 \times 10^{-5}$	0,0093	$0,68 \times 10^{-5}$	6,8	1,356
Propano (líquido)	$0,76 \times 10^{-5}$	0,0076	$0,38 \times 10^{-5}$	3,8	550
Gasolina	$2,9 \times 10^{-4}$	0,29	$4,27 \times 10^{-7}$	0,427	680
Querosene	$1,82 \times 10^{-3}$	1,82	$2,25 \times 10^{-6}$	2,25	810
Água (20 °C)	$1,0 \times 10^{-3}$	1	$1,00 \times 10^{-6}$	1,00	998,23
Água (60 °F = 15,56 °C)	$1,0 \times 10^{-3}$	1	$1,00 \times 10^{-6}$	1,00	999,04
Água do mar (20 °C) **	$1,04 \times 10^{-3}$	1,04	$1,02 \times 10^{-6}$	1,02	1021
Água do mar (0 °C)	$1,85 \times 10^{-3}$	1,85	$1,81 \times 10^{-6}$	1,81	1024
Etanol	$1,19 \times 10^{-3}$	1,19	$1,51 \times 10^{-6}$	1,51	789,4
Mercúrio (20 °C)	$1,5 \times 10^{-3}$	1,5	$1,16 \times 10^{-7}$	0,116	13.534
Mercúrio (15,0 °C) ***	---	---	---	---	13.595
Glicerina	1,5	1500	$1,19 \times 10^{-3}$	1190	1.263

* 1 cp = 10^{-3} kg/(m-s) = 10^{-3} Pa-s = 10^{-3} N-s/m²; 1 cSt = 10^{-6} m²/s

** Água do mar com salinidade de 3%. *** Pressão atm. padrão de 760mm de Hg a 15,0 °C.

Tabela 1.4.3 Constantes de Sutherland e lei da potência para a viscosidade de gases.

Gás	T* (K)	S (K)	n	μ^* (cp)
Ar	273,15	110,55	0,666	1,716
N ₂	273,15	106,66	0,67	1,663
CO ₂	273,15	222,22	0,79	1,370
Vapor-Água	416,66	861,11	1,04	1,703

No caso de líquidos a viscosidade decresce com a temperatura seguindo aproximadamente uma lei exponencial do tipo $\mu \approx ae^{-bT}$, também denominada fórmula de Guzman-Andrade (1930-1934). Uma boa aproximação para este comportamento é admitir $\ln \mu$ como sendo uma função linear da recíproca da temperatura absoluta

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} \quad (1.4.24)$$

onde A e B são constantes.

Seguem algumas correlações para a viscosidade de alguns líquidos e gases.

A- Água Pura — A viscosidade dinâmica da água pura pode ser obtida pelas seguintes correlações:

A.1- Van Wingen (1950)

$$\mu_w = e^{1,003 - 1,479 \cdot 10^{-2} T^* + 1,982 \cdot 10^{-5} T^{*2}} \quad (1.4.25)$$

Onde $T^* = 1,8T + 32$, sendo T especificado em graus Celsius e a viscosidade em cp. A expressão reproduz a viscosidade da água a baixas pressões, na faixa $0 < T < 130$ °C com erro em torno de 1%, tendendo crescer consideravelmente para temperaturas superiores a 130 °C.

A.2- Bingham (1922)

$$\frac{1}{\mu_w} = 0,021482 \left[T^* + \sqrt{T^{*2} + 8078,4} \right] - 1,20 \quad (1.4.26)$$

onde

$T^* = T - 8,435$	°C
$\mu_w =$ Viscosidade	cp
T = Temperatura	°C

Esta fórmula reproduz a viscosidade da água a baixas pressões na faixa $0 < T < 300$ °C com erro inferior a 1%.

B- Óleo Morto — As seguintes correlações podem ser utilizadas para estimar a viscosidade de óleo morto (sem a presença de gás em dissolução):

B.1- Beggs & Robinson (1975)

A viscosidade é função da densidade relativa do óleo e da temperatura (T é especificado em graus Celsius e μ_o em cp),

$$\mu_o = 10^x - 1 \quad (1.4.27)$$

$$x = (1,8T + 32)^{-1,163} e^{13,108 - 6,591/\gamma_o}$$

B.2- ASTM (1981) — A viscosidade cinemática ($v_o = \mu_o/\rho_o$) de óleo morto é obtida em função da temperatura e calculada em centistoke (μ_o em centipoise e ρ_o em g/cm^3). A temperatura T é especificada em graus Kelvin

$$\log_{10} \log_{10} (Z) = C_1 - C_2 \log_{10} (T) \quad (1.4.28a)$$

onde

$$Z = 0,7 + v_o + e^{-(1,47 + 1,84v_o + 0,51v_o^2)} \quad (1.4.28b)$$

Os parâmetros C_1 e C_2 são calculados a partir da especificação da viscosidade para dois valores distintos da temperatura. Conhecido Z a viscosidade absoluta do óleo μ_o é obtida da função reversa de (1.4.28b) e da massa específica ρ_o

$$Z_o = Z - 0,7$$

$$v_o = \frac{\mu_o}{\rho_o} = Z_o - e^{-0,79098 - 3,05198Z_o + 0,24316Z_o^2 - 0,15903Z_o^3} \quad (1.4.29)$$

Note que a massa específica do óleo morto é também função da temperatura. Portanto, para calcular a viscosidade é necessário conhecer o valor desta à temperatura especificada. Uma expressão sugerida para $\rho_o(T)$ é

$$\rho_o(T) = \rho_o^* - A(T - T^*) + B(T - T^*)^2 \quad (1.4.30)$$

onde ρ_o^* e T^* são os valores de referência (ρ_o em g/cm^3 e T em graus Celsius, ou Kelvin) e $B = (-15,4 + 19\gamma_o) \times 10^{-7}$ (γ_o é a densidade relativa do óleo) e a constante A é dada na tabela a seguir.

Tabela 1.4.4 Constante A na Eq. (1.4.30).

$\gamma_o < 0,840$	$\gamma_o \geq 0,840$
$(1,8906 - 1,465\gamma_o) \times 10^{-3}$	$0,660 \times 10^{-3}$

C- Gás Natural — Uma dos mais consagrados métodos para estimar a viscosidade de gás natural é devido a *Lee, Gonzalez e Eakin*.

C.1- O Método de Lee-Gonzalez-Eakin⁶ A equação é aplicada para gás contendo impurezas se o fator de compressibilidade corrigido para as impurezas for utilizado no cálculo da massa específica. A massa específica ρ_g deve ser especificada em g/cm³, a temperatura em graus Celsius e a viscosidade obtida em centipoise cp

$$\mu_g = K e^{X\rho_g^Y} \quad (1.4.31)$$

onde

$$T_o = 1,8T + 491,7$$

$$K = 10^{-4} (9,379 + 0,01607M_g) \frac{T_o^{1,5}}{209,2 + 19,26M_g + T_o}$$

$$X = 3,448 + 0,0101M_g + \frac{986,4}{T_o}$$

$$Y = 2,447 - 0,2224X$$

M_g é a massa molecular em g/mol ($M_g = 28,96 \gamma_g$) e T a temperatura em graus .

A faixa de utilização para esta correlação é 7 bara < p < 540 bara, 38° C < T < 170° C, 0,90% < CO₂ (mol) < 3,2%, 0% < N₂ (mol) < 4,8%. É importante calcular o fator Z que inclua os efeitos da presença de N₂, CO₂ e H₂S utilizando o método de Wickert e Aziz. O desvio padrão para a viscosidade é de 2,7%, enquanto o desvio máximo observado é de 9%.

⁶ Lee, A., Gonzalez, M., Eakin, B. *The Viscosity of Natural Gases*, SPE Paper 1340, Journal of Petroleum Technology, vol. 18, p. 997-1000, 1966.

As Figs. 1.4.5 e 1.4.6 mostram o comportamento das viscosidades dinâmica e cinemática de alguns fluidos em função da temperatura

Exemplo 1.4 Um poço produz 530.000 m³/d de gás de um reservatório cuja pressão média é de 136 bara (abs) e temperatura de 60 °C. A densidade relativa é 0,72. Calcular a viscosidade do gás pelo método de Lee-Gonzales-Eakin. Condição crítica do gás: p_c= 46,0 bara e T_c= 219 K.

Solução: A massa específica do gás, admitido real, é calculada pela Eq. (1.4.9)

$$\frac{p}{\rho} = ZR_g T$$

onde o fator de compressibilidade Z pode ser calculado conforme indicado no Apêndice-B. Para tanto necessitamos dos valores reduzidos para a pressão e temperatura (ambos especificados em valor absoluto), ou seja, de (B.4)

$$p_{pr} = \frac{136}{46} = 2,956 \quad e \quad T_{pr} = \frac{60+273,2}{219} = 1,521$$

Com esses dois valores a Figura B.1 no Apêndice-B indica Z= 0,78. Portanto, a massa específica é

$$\rho_g = \frac{p}{ZR_g T} = \frac{136 \times 10^5}{0,78 \times 287 / 0,72 \times 333,2} = 131,3 \text{ kg/m}^3 = 0,1313 \text{ g/cm}^3$$

Resolvendo para as constantes em (1.4.31), com a massa molecular M_g= 28,96×0,72= 20,85 g/mol

$$T_o = 1,8 \times 60 + 491,7 = 600$$

$$K = 10^{-4} \times \frac{(9,379 + 0,01607 \times 20,85) \times 600^{1,5}}{209,2 + 19,26 \times 20,85 + 600} = 0,01179$$

$$X = 3,448 + 0,0101 \times 20,85 + \frac{986,4}{600} = 5,30$$

$$Y = 2,447 - 0,2224 \times 5,30 = 1,267$$

$$\therefore \mu_g = K \exp[X \rho_g^Y] = 0,01179 \times \exp[5,3 \times (0,1313)^{1,267}] = 0,0177 \text{ cp}$$

Exemplo 1.5 Uma placa plana se desloca sobre outra imóvel contendo óleo SAE 10 a 20 °C entre elas. Calcular: (a) a força necessária para manter a placa à velocidade constante de 0,7 m/s sendo a distância entre elas de 0,5mm e a dimensão de 0,2m por 0,5m; (b) o número de Reynolds. Massa específica do óleo é ρ= 886 kg/m³.

Solução:

Da Fig. 1.4.5 encontramos para a viscosidade absoluta μ= 100 cp, ou μ= 0,10 Pa-s, e viscosidade cinemática ν/ρ= 0,10/886= 1,128×10⁻⁴ m²/s = 112,8 cSt.

$$F = \tau A = \mu \frac{\delta V}{\delta y} A = 0,10 \times \frac{0,70}{0,0005} \times 0,2 \times 0,5 = 14,0 \text{ N} = 1,43 \text{ kgf}$$

e

$$Re = \frac{Vh}{\nu} = \frac{0,70 \times 0,0005}{1,128 \cdot 10^{-4}} = 3,1$$

Exemplo 1.6 Teste ASTM. Uma instalação offshore prevê o transporte de óleo por um duto localizado à grande profundidade no mar com temperaturas em torno de 4 °C. O cálculo termohidráulico envolve o conhecimento da viscosidade para uma ampla faixa de temperatura, inclusive próximo da temperatura externa. Com base nesta informação estimar o valor da viscosidade do óleo utilizando o método ASTM a partir de duas medições da viscosidade em laboratório conforme os seguintes dados,

No.	Parâmetro	Valor	Unidade
1	Temperatura de teste # 1	5,0	°C
2	Temperatura de teste # 2	32,0	°C
3	Viscosidade cinemática medida no teste # 1	1250,0	cSt
4	Viscosidade cinemática medida no teste # 2	85,0	cSt
5	Temperatura de referência para massa específica	15,56	°C
6	Massa específica na temperatura de referência	0,8646	g/cm ³
7	Densidade relativa na temperatura de referência	0,8654	--
8	Temperatura mínima para cálculo ASTM	5,0	°C
9	Temperatura máxima para cálculo ASTM	80,0	°C

Solução:

Com os valores dos itens 1 a 4 levados na Eq. (1.4.28) obtêm-se duas equações que permitem calcular as incógnitas C_1 e C_2 , cujos valores encontrados estão indicados a seguir

Coefficiente	Valor
C_1	12,9288
C_2	5,0886

Observe-se que os valores que aparecem na expressão para a viscosidade cinemática ν_0 está em cSt, enquanto a temperatura T é em graus Kelvin, ambas em (1.4.28). Com esses valores a viscosidade cinemática final (em cSt), assim como a viscosidade absoluta (em cp), são obtidas da Eq. (1.2.29) em função da temperatura T (K) especificada em (1.4.28a). Note-se que o cálculo da viscosidade absoluta requer o conhecimento da massa específica ρ_0 (em g/cm³) calculada em (1.4.30). A solução para este

problema encontra-se nos três gráficos a seguir para as viscosidades cinemáticas, absolutas e massa específica. Gráficos para as viscosidades estão representados em escalas semi-logorítmicas. Destaque-se que a viscosidade absoluta encontra-se no intervalo 1090 a 6,3 cp para a faixa de temperatura de 5 a 80 °C. Portanto, é de se esperar uma grande resistência ao escoamento deste óleo para as temperaturas mais baixas, sobretudo para até os 40 °C. Interessante observar o comportamento das viscosidades com a temperatura nos dois gráficos quando comparados com aqueles indicados para alguns dos óleos nas Figs. 1.4.5 e 1.4.6.

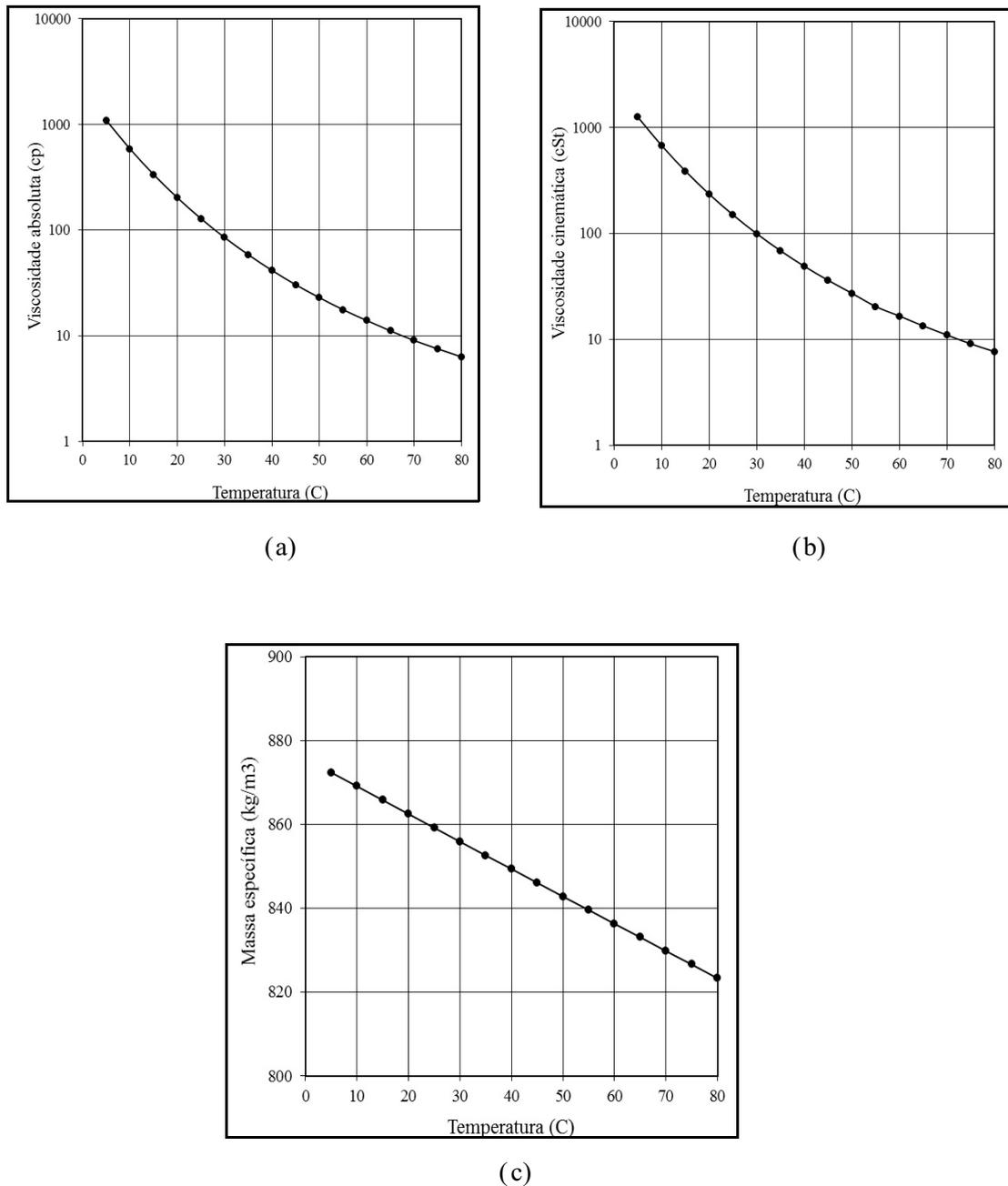


Figura 1.6 Viscosidades absoluta em (a) , cinemática em (b) e massa específica do óleo em (c) em função da temperatura.

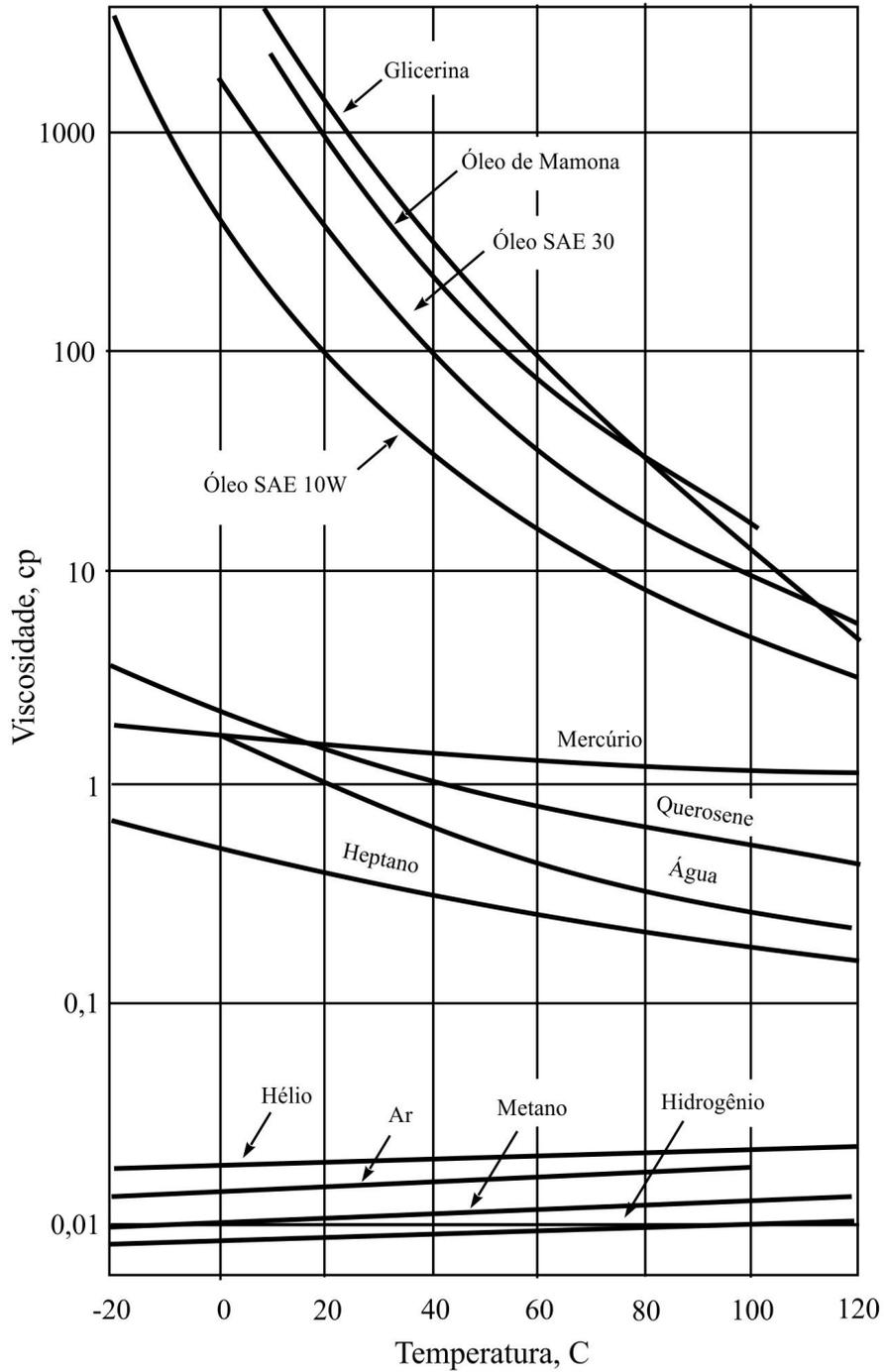


Figura 1.4.5 Viscosidade dinâmica em função da temperatura para alguns fluidos. Ref. Fox, R.W. e MacDonald. A.T., *Introduction to Fluid Mechanics*, John Wiley & Sons, 1978.

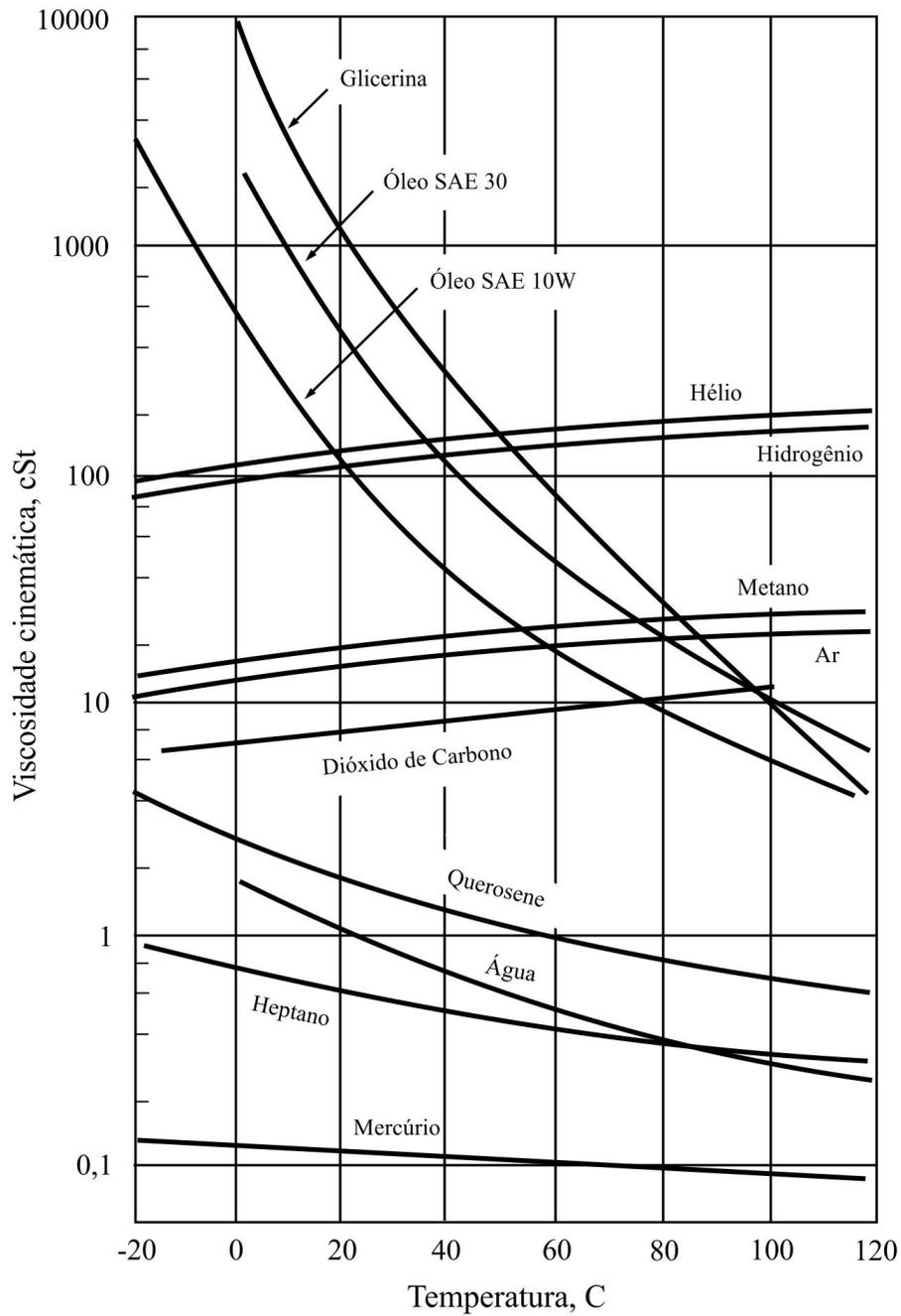


Figura 1.4.6 Viscosidade cinemática em função da temperatura para alguns fluidos. Ref. Fox, R.W. e MacDonald. A.T., *Introduction to Fluid Mechanics*, John Wiley & Sons, 1978.

1.4.6 Fluidos Não-Newtonianos

Fluidos cujos comportamentos reológicos⁷ mostram uma relação não-linear entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento são denominados não-newtonianos, Fig. 1.1.3. Muitos fluidos comuns possuem comportamento não-newtoniano como: tintas, soluções de polímeros, produtos alimentícios, certos sucos de frutas, emulsões de água em óleo, ou de óleo em água, suspensões de sólidos em fibras em polpa líquida de madeira ou carvão e lamas utilizadas na perfuração de poços de petróleo.

Como observado, a relação entre tensão cisalhante e cisalhamento é significativamente mais complexa nos fluidos não-newtonianos do que nos newtonianos. Não existe uma relação matemática generalizada que represente adequadamente todos os fluidos não-newtonianos. Inúmeras equações empíricas, ou “modelos”, têm sido propostos para descrever o comportamento entre τ e du/dy .

Uma apresentação sumária é feita a seguir para três desses modelos: i- Modelo Plástico de Bingham; ii- Modelo de Potência; iii- Modelo de Potência com Escoamento – Herschel-Bulkley. Na literatura inglesa são conhecidos como: *Bingham Plastic Model*, *Power Law Model*, *Yield Power Law* (Herschel-Bulkley), respectivamente. Cada um contém parâmetros empíricos que podem ser estimados numericamente num ajuste de dados entre τ versus du/dy à dada pressão e temperatura. Neste sentido nenhum desses parâmetros representam propriedades termodinâmicas do fluido. Não existe, por exemplo, uma propriedade denominada “viscosidade” para fluido não-newtoniano.

Modelo Plástico de Bingham

Este modelo, ilustrado na Fig. 1.4.7, é definido pela expressão

$$\tau = \tau_o + \mu_p \dot{\gamma} \quad (1.4.32)$$

onde

- τ = tensão cisalhante, Pa
- τ_o = limite de escoamento, Pa
- μ_p = viscosidade plástica, Pa-s
- $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento, s^{-1}

⁷ Reologia (rheo= fluxo e logos= estudo). Ramo da física que estuda a viscosidade, plasticidade, elasticidade e o escoamento da matéria; i.e. o estudo das mudanças na forma e no fluxo de um material. Ciência responsável pelos estudos do fluxo e deformações decorrentes deste fluxo, envolvendo o atrito do fluido.

O modelo Bingham difere notadamente do newtoniano pela presença da tensão de escoamento τ_0 . Enquanto a tensão no fluido não exceder este valor o escoamento não acontece. Uma vez superado τ_0 incrementos iguais na tensão cisalhante provocam incrementos iguais na taxa de cisalhamento. A viscosidade aparente, ou efetiva, definida como a tensão cisalhante dividida pelo cisalhamento ($\mu_a = \tau/\dot{\gamma}$), varia com este.

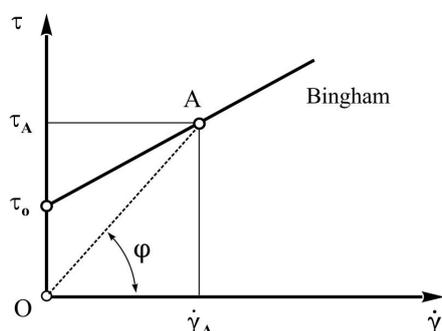


Figura 1.4.7 Tensão cisalhante vs. taxa de cisalhamento para um fluido Plástico-Bingham.

Para uma dada tensão cisalhante τ_A , Fig. 1.4.7, a viscosidade aparente corresponde a inclinação da linha OA; ou seja, $\mu_a = \text{tg } \varphi = \tau_A/\dot{\gamma}_A$. Vemos que a viscosidade aparente decresce com o aumento da tensão cisalhante, fenômeno conhecido como “afinamento do cisalhamento”. Na medida que a deformação tende para infinito a viscosidade aparente tende para a viscosidade plástica μ_p definida em (1.4.32), i.e., para a inclinação da linha plástica de Bingham.

O modelo de Bingham tem sido extensivamente utilizado na indústria de petróleo por ser relativamente simples de usar e representar muitos fluidos (de perfuração, v.g.), com razoável precisão.

Modelo de Potência

O modelo de Potência é definido pela equação

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (1.4.33)$$

onde

- τ = tensão cisalhante, Pa
- K = índice de consistência, Pa·sⁿ
- n = índice de comportamento
- $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento, s⁻¹

Em geral o índice de consistência K descreve a “espessura” do fluido, sendo um tanto análogo à viscosidade aparente. Na medida que K cresce, o fluido (lama, v.g.) torna-se mais espesso. O índice de comportamento n indica o grau de comportamento não-newtoniano. Se n for superior a 1 o fluido é classificado como dilatante, Fig. 1.1.2: a viscosidade aparente cresce com o cisalhamento. Se n for inferior a 1 o fluido é denominado pseudoplástico. Fluidos pseudoplásticos apresentam comportamento de “afinamento”; i.e., a viscosidade aparente decresce à medida que a taxa de cisalhamento cresce.

O modelo de potência, Fig. 1.4.8, é também muito utilizado na indústria de petróleo, superando, inclusive, o modelo de Bingham, especialmente nos escoamentos com baixa taxa de cisalhamento. Todavia, por não incluir uma tensão de escoamento, não é adequado para escoamentos com taxas de cisalhamento extremamente baixas.

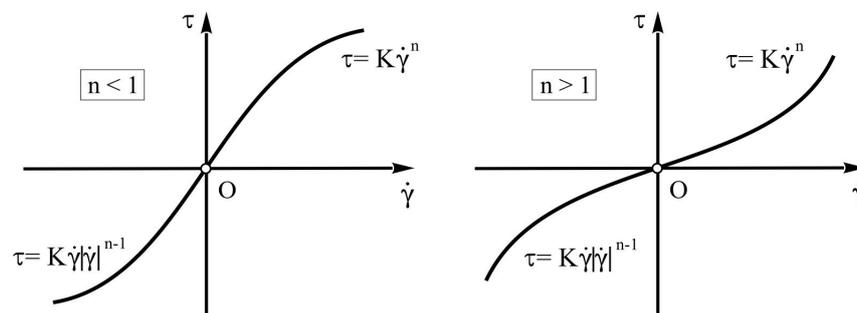


Figura 1.4.8 Tensão cisalhante vs. taxa de cisalhamento para um fluido Lei de Potência.

Modelo de Potência com Escoamento (Herschel-Bulkley)

Neste caso a relação entre tensão cisalhante e taxa de cisalhamento é dada pela equação

$$\tau = \tau_o + K \dot{\gamma}^n \quad (1.4.34)$$

onde

- τ = tensão cisalhante, Pa
- τ_o = limite de escoamento, Pa
- K = índice de consistência, Pa-sⁿ
- n = índice de comportamento
- $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento, s⁻¹

O modelo é, de fato, uma combinação dos dois outros, Bingham e de Potência. Nas aplicações da indústria petrolífera este modelo tem sido pouco utilizado por implicar em expressões matemáticas mais complexas do que os modelos anteriores. Por questões meramente práticas o modelo de Herschel-Bulkley é menos utilizado nesta indústria.

1.4.7 Módulo de Compressibilidade (Módulo Volumétrico) - Bulk Modulus

A razão de um aumento infinitesimal de pressão de um fluido para uma redução infinitesimal do volume, à temperatura constante, é expressa pelo *módulo de compressibilidade*, ou *módulo de elasticidade (módulo de Young)* definido como

$$K_T = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \quad (1.4.35a)$$

A Fig. 1.4.9 mostra o comportamento do módulo de compressibilidade para a água pura em GPa em função da pressão e temperatura.

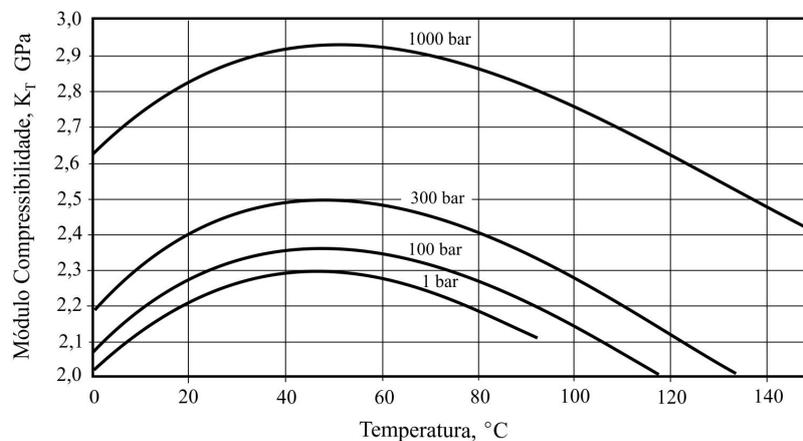


Figura 1.4.9 Módulo de compressibilidade da água pura com a pressão e temperatura ⁸

Importante não confundir com o *coeficiente de compressibilidade*, inverso de K_T , $\beta_T = 1/K_T$, que mede a variação da massa específica com a pressão à temperatura constante

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (1.4.35b)$$

⁸ www.Engineering ToolBox.com, 2020

1.4.8 Coeficiente de Expansão (Dilatação) Volumétrica Térmica

Análogo ao coeficiente de compressibilidade o *coeficiente de expansão — ou dilatação — volumétrica térmica* β_p representa a variação de volume por unidade de volume para uma variação de temperatura à pressão constante. A unidade é K^{-1} ou $^{\circ}C^{-1}$. Quando β_p é positivo um aumento de temperatura induz um aumento no volume. Quando β_p é negativo, um aumento da temperatura provoca uma redução no volume; ver Cora Lind⁹. O coeficiente é definido como

$$\beta_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (1.4.36)$$

A Tabela 1.4.5 mostra valores de β_p para algumas substâncias para temperaturas próximas a 20 °C.

Destaque-se que uma expansão térmica negativa (ETN) constitui um processo raro em que substâncias se contraem quando aquecidas, ao contrário do que ocorre com a maioria dos casos. Talvez a situação mais conhecida de uma substância com (ETN) seja a da água pura entre 0 e 4 °C. A densidade máxima da água pura ocorre à 3,98 °C; portanto, o volume específico $v=1/\rho$ é mínimo neste ponto. Coeficientes de dilatação linear e superficial são igualmente definidos para sólidos, valendo $1/3$ e $1/2$, respetivamente, dos valores volumétricos; para a prata, por exemplo, $\beta_p= 18,8 \times 10^{-6}$ (linear).

⁹ Em anos recentes estão sendo desenvolvidos novos materiais com coeficiente de expansão volumétrica negativo à pressão constante, cf. “Two Decades of Negative Thermal Expansion (NTE) Research: Where Do We Stand?”, Cora Lind, *Materials* 2012, **5**, p.1125-1154.

Tabela 1.4.5 Coeficiente de dilatação volumétrica térmica ¹⁰

Substância	β_p (K ⁻¹ ou °C ⁻¹)
Álcool metílico	0,00118
Freon - R12	0,0026
Gasolina	0,00095
Glicerina	0,0005
n-Heptana	0,00124
n-Octana	0,00114
n-Pentano	0,00158
Óleo parafínico	0,000764
Petróleo	0,001
Água	0,00021
Prata	54×10 ⁻⁶
Ouro	42×10 ⁻⁶
Aço carbono	33×10 ⁻⁶
Alumínio	75×10 ⁻⁶
Cobre	51×10 ⁻⁶

1.4.9 Coeficiente de Condutividade Térmica

A condutividade térmica relaciona o coeficiente de troca de calor por unidade de área com o gradiente de temperatura ∇T . A proporcionalidade, observada experimentalmente, é conhecida como *lei de Fourier para a condução de calor*

$$\mathbf{q} = -k\nabla T \quad (1.4.37)$$

Para um problema unidimensional tem-se

$$q_x = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.4.38)$$

O sinal negativo satisfaz a convenção usual de que o fluxo de calor é positivo na direção negativa do gradiente de temperatura. A condutividade térmica tem por unidade no sistema SI, J/(s·m²·K) = W/(m²·K), sendo uma propriedade termodinâmica que varia com a pressão e temperatura numa forma bastante similar à da viscosidade absoluta.

¹⁰ www.EngineeringToolbox.com e Wikipedia-US

1.4.10 Pressão de Saturação e Cavitação

Líquidos evaporam porque moléculas escapam da sua superfície. As moléculas de vapor exercem uma pressão parcial no espaço denominada de pressão de saturação. Uma vez que este fenômeno depende da atividade molecular, a pressão de vapor de um fluido depende da temperatura, e cresce com esta. Quando a pressão acima de um líquido é igual a pressão de saturação ocorre ebulição. Água, por exemplo, pode entrar em ebulição à temperatura ambiente se a pressão for suficientemente baixa. A 20 °C a pressão de saturação da água é 2450 Pa, a do mercúrio 0,173 Pa.

Em certas situações de escoamento de líquidos é possível que pressões muito baixas sejam produzidas numa certa região do sistema. Sob essas circunstâncias a pressão local pode ser igual ou inferior à pressão de saturação. Quando isto ocorre, o líquido *flashes* sob a forma de vapor e o fenômeno é denominado *cavitação*. Neste caso, o desenvolvimento rápido de uma cavidade de vapor se forma, sendo esta normalmente varrida do seu ponto de origem até entrar numa região do escoamento onde a pressão é maior do que a de vapor onde a cavidade colapsa. Este crescimento e desaparecimento de bolhas de vapor afeta o rendimento de equipamentos como válvulas, orifícios, bocais, bombas e turbinas, podendo limitar a vazão ou causar erosão das partes metálicas na região de cavitação.

Um número adimensional que descreve a ebulição causada pelo escoamento é o número de cavitação

$$C_a = \frac{p_a - p_s}{\rho V^2/2} \quad (1.4.39)$$

onde

- p_a = pressão ambiente
- p_s = pressão de saturação
- ρ = massa específica do fluido
- V = velocidade característica do escoamento

Dependendo da geometria, cada escoamento possui um valor crítico para C_a , abaixo do qual o escoamento começará a cavitatar.

1.4.11 Condição na Superfície Sólida

Quando um fluido é limitado por uma superfície sólida interações moleculares causam o fluido em contato com a superfície procurar equilíbrio para a quantidade de movimento e a energia térmica. Líquidos em geral mantêm-se essencialmente em equilíbrio com a superfície em contato. Gases também, exceto sob condição de extrema rarefação, como no espaço sideral. Excluindo essas situações, admite-se sempre que fluidos em contato com uma parede sólida adquirem a velocidade tangencial e a temperatura da superfície, isto é,

$$V_{\text{fluido}} = V_{\text{parede}} \quad T_{\text{fluido}} = T_{\text{parede}} \quad (1.4.40)$$

Esse estado é denominado de *condição de não-escorregamento* e de *continuidade de temperatura*, respectivamente. Serve como condição de contorno na análise de escoamento de fluidos em torno de sólidos.

Por outro lado, se a temperatura na parede não é conhecida, então a lei de Fourier para condução de calor fornece a condição local. Se q_o representa o fluxo de calor na parede por unidade de área, de (1.4.34)

$$\dot{q}_o = - \left(k \frac{\partial T}{\partial n} \right)_o \quad (1.4.41)$$

onde n representa a direção normal à parede. Neste caso, a superfície responderá ao fluxo de calor q_o , induzindo uma mudança em T_o . Esta situação define uma condição para o *gradiente de temperatura* na parede, em contraposição à especificação da própria temperatura. Portanto, de (1.4.41)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_o = - \frac{\dot{q}_o}{k} \quad (1.4.42)$$

Nas situações em que não ocorre fluxo de calor (por um isolamento térmico, por exemplo), a condição correspondente é denominada *adiabática*, definida simplesmente especificando-se $q_o = 0$, ou seja

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_o = 0 \quad (1.4.43)$$

Logo, nesses casos, a condição de contorno consiste em especificar o gradiente de temperatura na superfície; a temperatura T_0 é obtida após a resolução do problema termo-hidráulico.

Observemos que as condições de contorno associadas com a especificação da velocidade e temperatura na parede sólida são condições físicas impostas pela natureza. Ao modelar um problema deve-se ter em conta a imposição das condições de contorno apropriadas conforme aqui sugerido. Outras propriedades do escoamento, como massa específica e viscosidade, são obtidas a partir da solução do problema, ou seja, a partir do conhecimento local da pressão e da temperatura.

1.5 Não-Idealidade das Propriedades Físicas de um Fluido

1.5.1 Condições Críticas e Além (Super Fluidos ou Fluidos Densos)¹¹

Pressões e temperaturas elevadas podem levar condições termodinâmicas além das condições críticas (quando as fases líquida e gasosa deixam de coexistir) tornando difícil a obtenção das propriedades PVT do fluido, dificultando ainda mais a análise de escoamentos bifásicos, em particular situação gás-líquido que ocorrem nessas condições. Uma breve introdução a respeito é feito neste parágrafo.

1.5.2 Comportamento de Fase para Substância Pura

Um diagrama de fase é um gráfico da pressão versus temperatura mostrando as condições para as quais as fases de uma substância estão presentes e em equilíbrio termodinâmico. A Fig. 1.5.1 mostra o diagrama de fase de uma substância de um único componente. A linha TC é denominada *linha gás-líquido*. A linha separa a condição de pressão e temperatura para as quais a substância encontra-se na fase gasosa ou líquida. Acima da linha a substância é líquida, abaixo é gás. Pontos de pressão e temperatura sobre a linha indicam condição para as quais gás e líquido coexistem.

Ponto Triplo

O ponto T na linha gás-líquido é denominado *ponto triplo*. O ponto representa a condição de pressão e temperatura para a qual sólido, líquido e gás coexistem sob condição de equilíbrio.

Na temperatura abaixo do ponto triplo a linha gás-líquido divide a condição para a qual a substância é sólida e gás BT. Esta linha é também conhecida como *linha de pressão de sublimação*. Teoricamente a linha se estende até a condição de pressão e temperatura correspondente ao zero absoluto.

A *linha sólido-líquido*, ou *de liquefação*, é quase vertical, representada pelo segmento TA na figura.. Ela separa a condição de sólido e líquido. De novo, pontos de pressão e temperatura sobre esta linha representam um estado de equilíbrio bifásico, sólido-líquido.

¹¹ Stuckenbruck, S., Comportamento Físico de Misturas de Hidrocarbonetos - Introdução ao Modelo Black-Oil Generalizado, Relatório PUC-Rio/TecGraf, Junho 2012.

O ponto triplo da água, por exemplo (condição em que água líquida, gelo sólido e vapor d'água coexistem em equilíbrio estável), ocorre a 273,16 K (0,01 °C) à pressão de vapor parcial de 611,73 pascal (6,1173 mbar). Nesta condição é possível mudar toda a mistura em água, gelo ou vapor por uma pequena variação na pressão e temperatura.

Ponto Crítico

O ponto C indica o limite superior da linha gás-líquido, ou o término da linha. A condição para este ponto para a pressão e temperatura é denominada de *pressão crítica* p_{cr} e *temperatura crítica* T_{cr} .

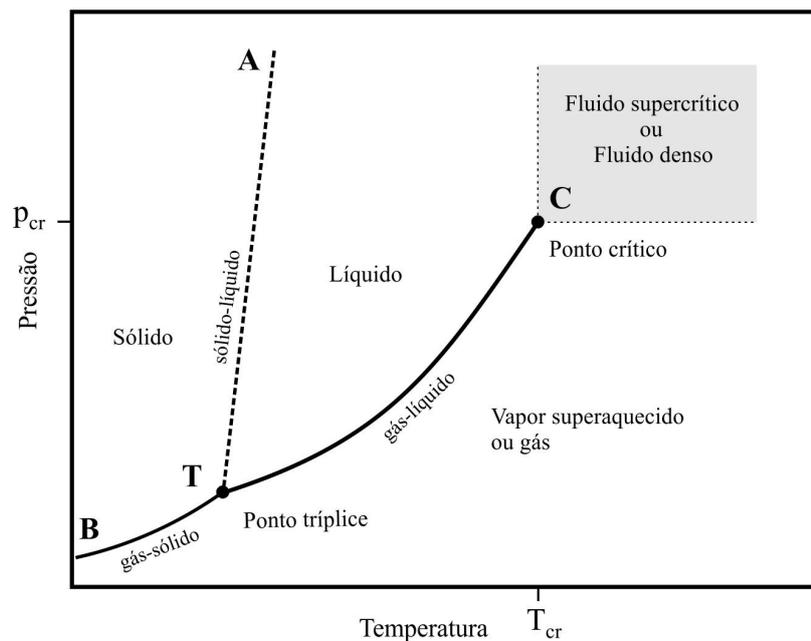


Figura 1.5.1 Diagrama de fase de substância pura: ponto triplo e ponto crítico.

Para uma substância pura a pressão crítica é definida como a pressão acima da qual líquido e gás não podem coexistir para qualquer valor da temperatura. De forma análoga, a temperatura crítica é definida como a temperatura acima da qual gás não pode ser liquefeito, qualquer que seja o valor da pressão. Acima da condição crítica o fluido é denominado *denso*, ou *sob condição supercrítica*, não havendo mais distinção entre as fases líquida e gasosa. Essas definições de propriedades críticas *não são válidas* para sistemas com mais de um componente. Água e dióxido de carbono estão entre os fluidos supercríticos mais comuns.

Os parágrafos seguintes descrevem o comportamento das fases para processos isotérmicos e isobáricos, tanto abaixo quanto acima da condição crítica da temperatura e pressão.

1.5.3 Processo isotérmico

Considere um processo de expansão isotérmica (temperatura mantida constante) de um líquido no interior de um vaso onde o volume pode ser controlado por um procedimento mecânico qualquer. O processo segue a trajetória 123 indicado na Fig. 1.5.2. Na medida em que o volume aumenta a pressão decresce rapidamente do estado 1 até atingir o estado 2 na pressão de vapor do fluido. Neste ponto moléculas de gás deixam o líquido e gás começa a coexistir com o líquido. O aumento progressivo do volume no vaso conduz a um aumento no volume de gás e a redução de líquido até que este desaparece e o vaso encontra-se completamente cheio de gás. Durante este processo a pressão permanece constante, igual à pressão de vapor $p_v = p_2$. Uma vez desaparecido o líquido, posterior expansão do sistema provoca a redução na pressão do gás até atingir o estado 3. Este comportamento se aplica exclusivamente para uma substância pura.

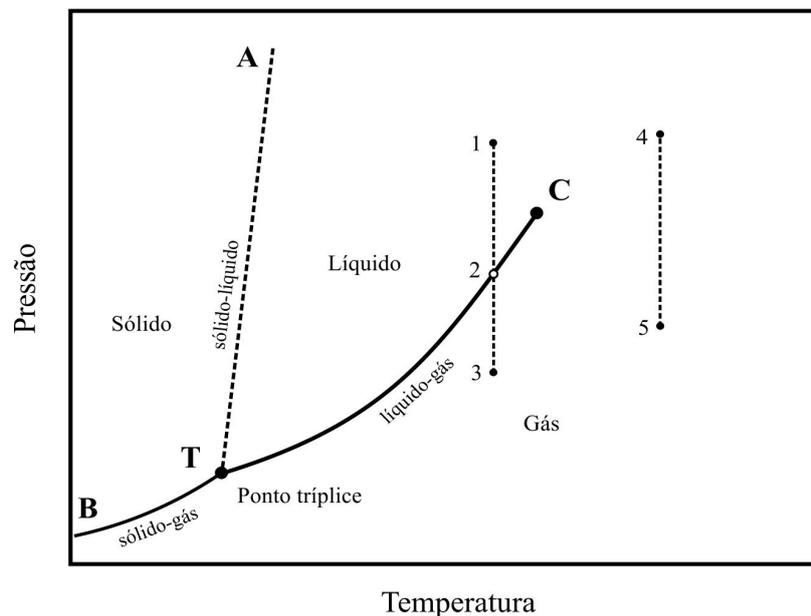


Figura 1.5.2 Diagrama de fase de substância pura com duas linhas de expansão isotérmica: 123 abaixo da temperatura crítica; 45 acima da temperatura crítica.

Se o mesmo processo ocorrer à uma temperatura acima da temperatura crítica, como ao longo da linha 45, o aumento do volume no vaso provocará uma redução de pressão sem que aconteça uma variação brusca na massa específica do fluido. A linha gás-líquido não será cruzada. Neste caso as fases gás e líquido se confundem, tendo perdido suas identidades no ponto crítico C.

1.5.4 Processo isobárico

Considere agora a análise de um processo de aumento de temperatura sob pressão constante como a linha 123 na Fig. 1.5.3. Aumentando a temperatura com a adição de calor a pressão só poderá ser mantida aumentando simultaneamente o volume. Inicialmente o sistema possui somente líquido, ponto 1, à temperatura T_1 , inferior à temperatura de saturação $T_v = T_2$ para a pressão do ensaio. O aumento progressivo da temperatura conduzirá o sistema ao ponto 2, estado de equilíbrio entre gás e líquido. Como na situação anterior, continuando a adição de calor acarretará um aumento no volume de gás com redução de líquido até que este desaparece completamente. A partir daí o sistema conterá somente gás até atingir a temperatura final T_3 . Nesta fase diz-se que o gás encontra-se no *estado superaquecido*, ou seja, acima da condição de saturação, ponto 2.

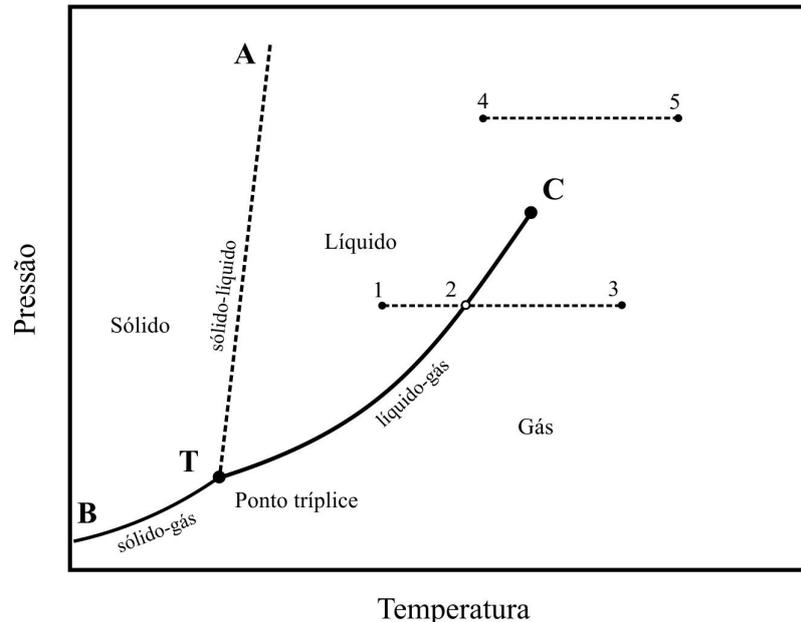


Figura 1.5.3 Diagrama de fase de substância pura com duas linhas de mudança de temperatura isobárica: 123 abaixo da pressão crítica; 45 acima da pressão crítica.

Se o processo ocorrer à uma pressão acima da pressão crítica, como ao longo da linha 45, a adição de calor acarretará um aumento na temperatura sem que aconteça uma variação brusca na massa específica do fluido. De novo, a linha gás-líquido não será cruzada e as fases se confundem uma vez que perderam suas identidades no ponto crítico C.

Na temperatura crítica, e acima, o fluido tem uma única fase que ocupa todo o volume do vaso. Por definição esta fase é um gás. Portanto, a fase líquida não pode ser formada acima da temperatura crítica para nenhum processo de compressão. Para se obter líquido é necessário reduzir a temperatura para abaixo da temperatura crítica. A temperatura crítica do oxigênio, por exemplo, é de 155 K (-118,2 °C); portanto, não é possível produzir oxigênio líquido por compressão simples se a temperatura for superior a 155 K (acima de -118,2 °C). Para liquifazê-lo a temperatura deve primeiro ser reduzida para abaixo de 155 K, e o gás comprimido isotermicamente.

A fase única que enche o volume todo do vaso à temperatura $T > T_c$ é em geral muito mais densa do que um gás típico. Conforme já destacado, acima da pressão crítica o fluido é frequentemente denominado de *fluido supercrítico*, ou *fluido denso*.

1.5.5 Diagrama de volume-pressão para substância pura

O resultado do processo descrito na Fig. 1.5.2 pode ser apresentado na forma de um diagrama de pressão vs. volume. A Fig. 1.5.4 mostra um diagrama PV para etano com quatro isotermas, 15 °C, 26,7 °C, 32 °C e 43 °C. O processo ABFDE corresponde ao processo 1-3, ou 4-5 na Fig. 1.5.2.

Considere o processo de expansão iniciando no ponto A, com etano na fase líquida. A temperatura é mantida constante (aqui à 15 °C) com aumento do volume. A pressão é reduzida de p_A até $p_B = p_v$ (pressão de vapor). Uma pequena redução no volume causa uma redução relativamente grande na pressão uma vez que o líquido é relativamente incompressível. Quando a pressão atinge a pressão de vapor provoca o aparecimento de gás enquanto o aumento progressivo do volume entre B e D causa a vaporização do líquido à pressão constante até que todo o líquido é vaporizado. O ponto 2 na Fig. 1.5.2 representa a linha horizontal BD na Fig. 1.5.4. Após a completa vaporização do líquido o aumento do volume provoca a expansão do gás e a redução da pressão até o ponto E. Uma vez que o gás é bastante compressível a inclinação da isoterma 15 °C é muito menor na região do gás do que na região do líquido – DE é menos inclinada do que AB.

A condição crítica do etano é $p_{cr} = 48,8$ bara e $T_{cr} = 31,85$ °C. Assim, as isotermas de 32 °C e 43 °C na Fig. 1.5.4 ilustram processos acima da temperatura crítica. As duas linhas mostram expansões do fluido sem que ocorram mudanças bruscas nas fases. O ponto C representa o ponto crítico.

Um simples balanço de massa mostra que a razão de massa de líquido para vapor na região saturada, ponto F, por exemplo, é igual à razão dos segmentos FD para BF.

1.5.6 Ponto de bolha e ponto de orvalho

Considere de novo uma expansão isotérmica, conforme ilustrado pela linha ABFDE na Fig. 1.5.4. O ponto em que as primeiras moléculas deixam o líquido para formar uma pequena bolha de gás é denominado de *ponto de bolha*. Por outro lado, o ponto em que uma reduzida porção de líquido permanece na mistura é chamado de *ponto de orvalho*. Os dois pontos, de bolha e de orvalho, caracterizam-se por uma súbita mudança na inclinação da isoterma, pontos B e D na figura. Para uma substância pura a pressão no ponto de bolha e no ponto de orvalho é igual à pressão de vapor na temperatura de interesse. Note que no ponto de bolha o sistema está 100% saturado com líquido em equilíbrio com uma diminuta porção de vapor saturado. No extremo oposto, no ponto de orvalho, a saturação é de 100% de vapor na presença de pequena porção de líquido.

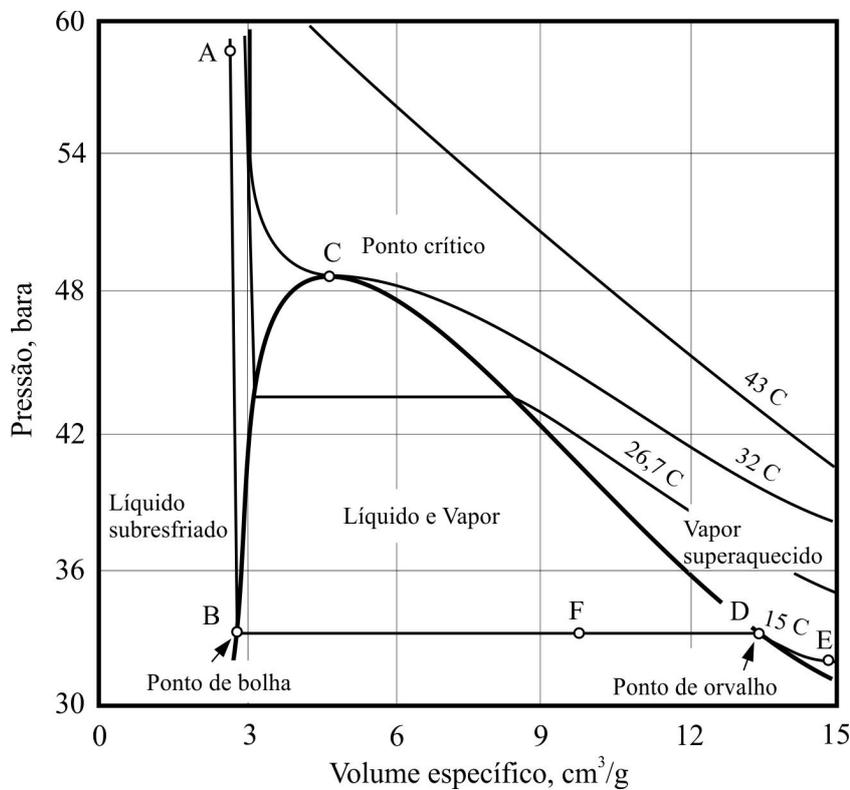


Figura 1.5.4 Diagrama de pressão-volume para quatro isotermas do etano.

Envelope de fase

A linha sólida BCD na Fig. 1.5.4 representa o lugar geométrico de todos os pontos de bolha e de orvalho para o etano. Ou seja, a intersecção das linhas de pressão de vapor (pressão de saturação) com as isotermas abaixo do ponto crítico C. A figura mostra, por exemplo, que a pressão de vapor para a isoterma de 26,7 °C é 43,5 bara, definindo claramente os pontos de bolha e de orvalho. A área dentro da linha BCD indica condição para as quais gás e líquido coexistem, sendo denominada de *(linha) envelope de fase* ou *(linha) envelope de saturação*. Portanto, a região representa uma zona de domínio bifásico gás-líquido. Note que os pontos de bolha e de orvalho coincidem no ponto crítico e que a isoterma apresenta um ponto de inflexão horizontal neste ponto C.

1.5.7 Misturas de Dois Componentes (Binários)

Hidrocarbonetos normalmente não são compostos de somente um ou dois componentes químicos mas de muitos. É interessante analisar e comparar inicialmente as diferenças de comportamento de fases de misturas binárias com unicomponente (substância pura). Essas diferenças são intensificadas nas misturas com maior número de componentes.

Sistemas binários são mais complexos do que unicomponente porque tanto a pressão quanto a temperatura afetam o comportamento das fases na região saturada. Duas importantes diferenças são observadas para esses sistemas: a) a região saturada no diagrama pressão-temperatura é representada por uma linha envelope de fase, e não por uma simples linha de equilíbrio vapor-líquido; b) a condição crítica para a pressão e temperatura não define mais o limite da região bifásica vapor-líquido, como para substância pura.

1.5.8 Diagrama de Fase para Misturas de Dois Componentes

Vimos que para um sistema unicomponente as curvas de ponto de bolha e de ponto de orvalho são a mesma; i.e., elas coincidem com a curva de vapor-líquido, conforme mostrado pelo segmento BD na Fig. 1.5.4. Num sistema binário, ou multicomponente, essas curvas não coincidem, mas formam uma região na qual as duas fases coexistem. Esta região é denominada de *envelope de fase*, *envelope de saturação* ou *região bifásica*. A Fig. 1.5.5 mostra uma curva típica do diagrama de fase para uma mistura de dois componentes. A região bifásica é limitada por um lado por uma curva de ponto de bolha e por outro por uma curva de ponto de orvalho. À esquerda da envelope de fase a mistura se comporta como líquido enquanto à direita o comportamento é vapor (gás). As duas curvas se encontram no ponto crítico onde o equilíbrio termodinâmico tornam as fases fisicamente indistinguíveis. Além disso, em contraste com o sistema simples, as duas

Cricodenterma e Cricodenbar

A maior temperatura na qual duas fases podem coexistir em equilíbrio é denominada de *cricodenterma* (T_{th} na Fig. 1.5.5) [= temperatura + condensação + crítica]. De forma análoga, a maior pressão na qual duas fases podem coexistir em equilíbrio é denominada de *cricodenbar* (p_{th} na Fig. 1.5.5) [= pressão + condensação + crítica].

Diagrama de volume-pressão para mistura de dois componentes

A Fig. 1.5.7 mostra o diagrama de pressão-volume para quatro isotermas de uma mistura de n-pentano e n-hexano. A característica que distingue este diagrama daquele para uma substância pura, Fig. 1.5.4, é que a pressão decresce no processo de passagem do ponto de bolha para o ponto de orvalho. A linha BD para a isoterma de 175 °C não é horizontal, nem reta. A queda de pressão é provocada pela mudança nas composições do líquido e do gás no processo de passagem pela região bifásica. Note também que o ponto crítico não se encontra no topo da envelope de fase, como é para uma substância pura.

No ponto de bolha a composição do líquido é basicamente igual à composição global da mistura, mas uma pequena porção de gás presente é rica no componente mais volátil. De forma análoga, no ponto de orvalho o gás possui basicamente a composição da mistura enquanto uma pequena porção de líquido é rica no componente mais pesado (menos volátil).

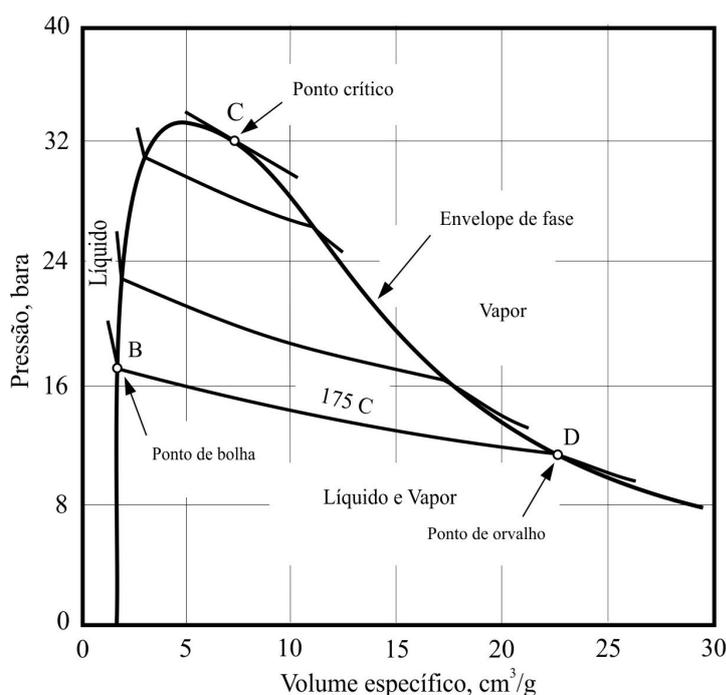


Figura 1.5.7 Diagrama pressão-volume para uma mistura de dois componentes (n-pentano e n-hexano) para quatro isotermas.

Condensação retrógrada

Uma característica interessante para misturas com mais de um componente é ilustrado na Fig. 1.5.8. Para uma substância pura uma redução da pressão provoca uma mudança de fase de líquido para gás ao longo da linha líquido-vapor. O mesmo acontece nos sistemas multicomponentes. Todavia, considere uma redução isotérmica de pressão conforme mostrado pela linha 1-4 na Fig. 1.5.8. Com a redução de pressão a partir do ponto 1 a linha de ponto de orvalho é cruzada em 2 provocando o aparecimento de líquido. Ou seja, uma redução de pressão provoca o aparecimento de líquido a partir de uma condição inicial "gasosa-líquida" (supercrítico).

Esta situação é exatamente o inverso daquilo que normalmente se espera de uma expansão de gás, daí a denominação de *condensação retrógrada*. Prosseguindo-se com a redução de pressão a linha de orvalho é novamente cruzada e o sistema se torna gasoso de novo. Observe que o processo passa por dois pontos de orvalho 2 e 3.

A região de condensação retrógrada acontece para temperaturas entre o ponto crítico C e a cricondenbar. Situação similar ocorre quando a temperatura varia num processo à pressão constante, linha 1-4 Fig. 1.5.9, entre a pressão crítica e a cricondenbar.

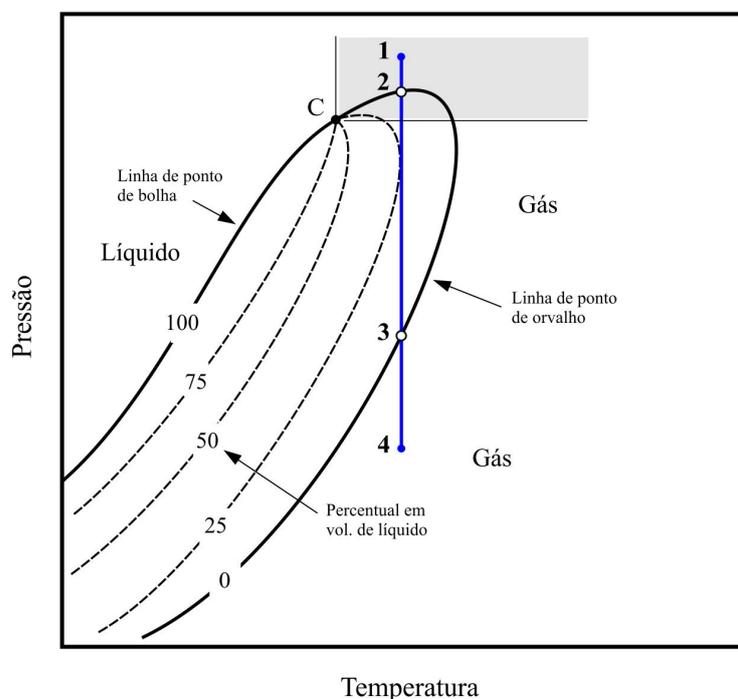


Figura 1.5.8 Diagrama de fase de mistura de dois componentes com linha de expansão isotérmica, para um processo de condensação retrógrada.

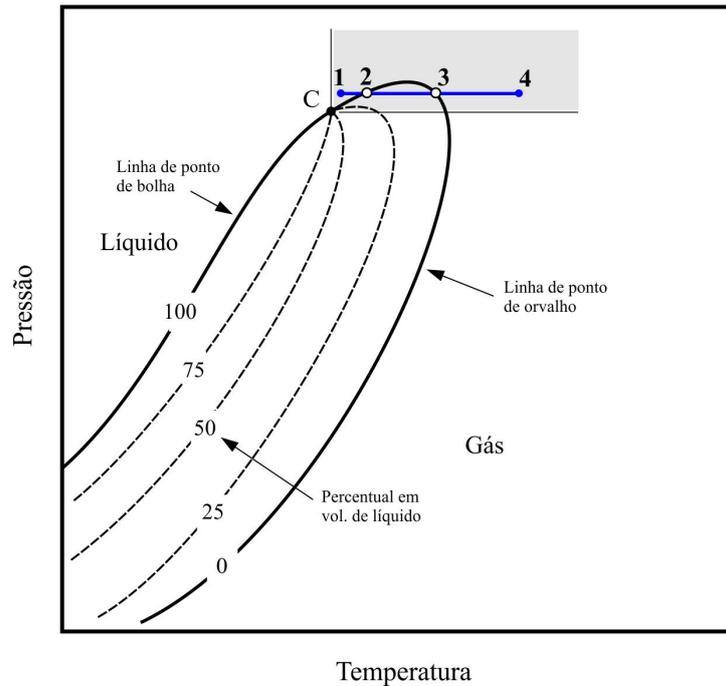


Figura 1.5.9 Diagrama de fase de mistura de dois componentes com linha de expansão isobárica, para um processo de condensação retrógrada.

1.5.9 Propriedades na Região Crítica (Fluidos Densos) ¹²

Fluidos supercríticos têm em geral propriedades termodinâmicas entre os valores das fases gás e líquido. Próximo do ponto crítico pequenas variações na pressão ou temperatura podem resultar em grandes variações nas propriedades, como massa específica e viscosidade¹³. Além disso, nesta região, fluidos (ou componentes) distintos são completamente miscíveis constituindo uma mistura com características termodinâmicas particulares. Numa primeira aproximação a condição crítica de uma mistura pode ser estimada pela média ponderada das respectivas frações molares dos componentes

$$\bar{p}_{cr} = \beta_A p_{crA} + \beta_B p_{crB} \quad e \quad \bar{T}_{cr} = \beta_A T_{crA} + \beta_B T_{crB} \quad (1.5.1)$$

¹² Referência parcial em: https://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_fluid, 2017.

¹³ Ver, v.g. Viscosity of Pure Carbon Dioxide at Supercritical Region: Measurement and Correlation Approach, E. Heidaryan *et al*, J. of Supercritical Fluids, Volume 56, pp. 144-151, 2011.

onde β_A e β_B representam as frações molares dos componentes A e B, e p_{cr} e T_{cr} as pressões e temperaturas críticas, respectivamente. Valores mais precisos são obtidos por equações de estado para os fluidos.

Diagrama de Fase para a Massa Específica e Pressão para o CO₂

Como vimos, no diagrama de fase para pressão e temperatura para uma substância pura, Fig. 1.5.1, as fases são separadas pela linha gás-líquido até o ponto crítico a partir do qual se confundem numa única fase supercrítica. A Fig. 1.5.10 mostra o diagrama de fase para o dióxido de carbono com características para os valores críticos de 7,38 MPa (73,8 bar) e 304,1 K (31 °C) e ponto triplo de 0,517 MPa (5,17 bar) e 216,6 K (-56,6 °C). Note-se o aspecto geral do diagrama, similar daquele da Fig. 1.5.1

Uma análise interessante para o comportamento do CO₂ é mostrado na Fig. 1.5.11 onde a massa específica é apresentada contra a pressão para diversas isotermas no intervalo de 280 a 400 K (6,8 a 126,8 °C); ou seja, abaixo e acima da temperatura crítica. Abaixo do valor crítico, como ao longo da isoterma 280K (24,1 °C abaixo da temperatura crítica), ao comprimir progressivamente o gás até 40 bar o gás condensa num líquido bastante denso mostrado pelo ponto-a na figura, atingindo massa específica em torno de 900 kg/m³. Nesta condição o fluido é composto de uma fase gasosa de baixa massa específica (ponto-b) e líquida de alta massa específica (ponto-a), num estado de equilíbrio saturado gás-líquido indicado pela linha a-b. Aumentando-se a temperatura para 300 K (agora somente 4,1 °C abaixo da temperatura crítica) o estado de equilíbrio saturado continua, como para a linha c-d, Fig. 1.5.11, correspondendo, aproximadamente, a

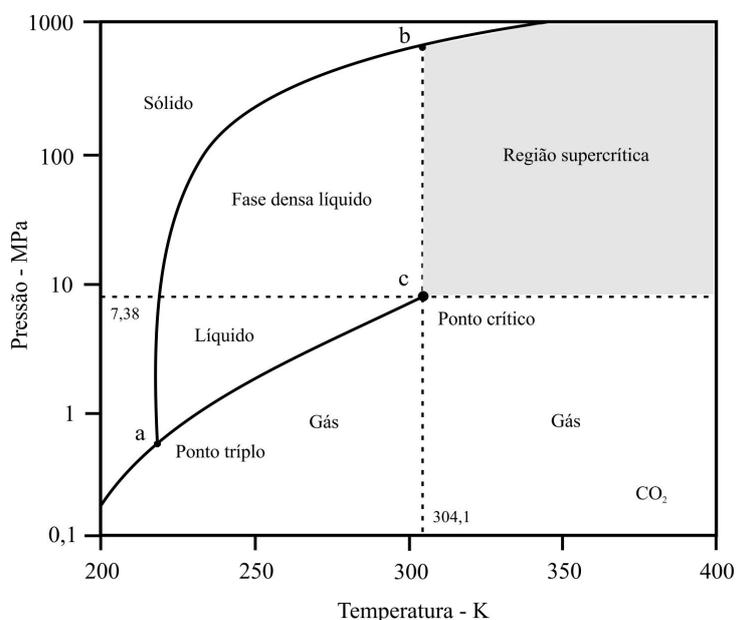


Figura 1.5.10 Diagrama de fase para CO₂: ponto triplo, ponto crítico e região supercrítica.

pressão de 65 bar. Elevando-se a temperatura e a pressão para o valor crítico (304,1 K e 73,8 bar), ponto-e, a variação na massa específica deixa de existir; as duas fases se tornam uma única fase crítica, ou densa. Pouco acima da temperatura crítica, como à 310 K, ainda com a pressão próxima da crítica, a variação da massa específica é extremamente elevada para pequenas variações na pressão. À medida que a temperatura sobe o comportamento da massa específica torna-se gradativamente mais suave, chegando praticamente a uma reta para 400 K (126,8 °C), todo esse comportamento ocorre dentro da região supercrítica, acima da pressão e temperatura críticas.

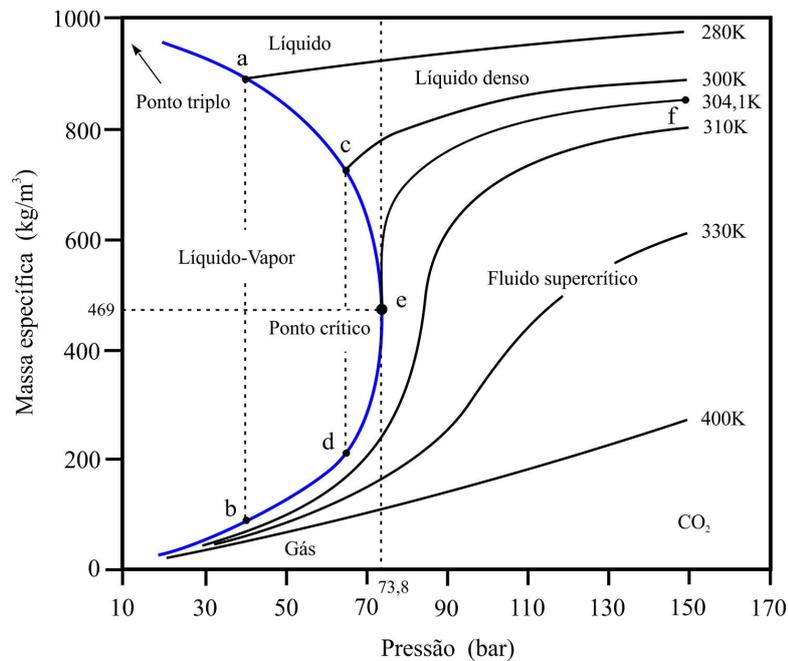


Figura 1.5.11 Diagrama de fase para a massa específica vs. pressão para o dióxido de carbono.

Uma alternativa para análise é apresentada na Fig. 1.5.12, a mesma Fig. 1.5.11, girando-a em 90° no sentido anti-horário. Agora o diagrama mostra a pressão vs. a massa específica na abcissa. Note que a massa específica é o inverso do volume específico ($v=1/\rho$). Assim podemos considerá-lo na forma do clássico diagrama de pressão vs. volume específico, como exemplificado na Fig. 1.5.4 para o etano. Observe que a curva *acedb* é o *envelope de fase* e a área dentro da linha indica condição para as quais vapor e líquido coexistem. O ponto crítico *e* está localizado no ponto mais elevado da curva, que acaba definindo também a região crítica para as temperaturas acima do valor crítico de 304,1 K. Regiões de definição de líquido, líquido denso, gás e fluido supercrítico são comparáveis àquelas do diagrama para o etano.

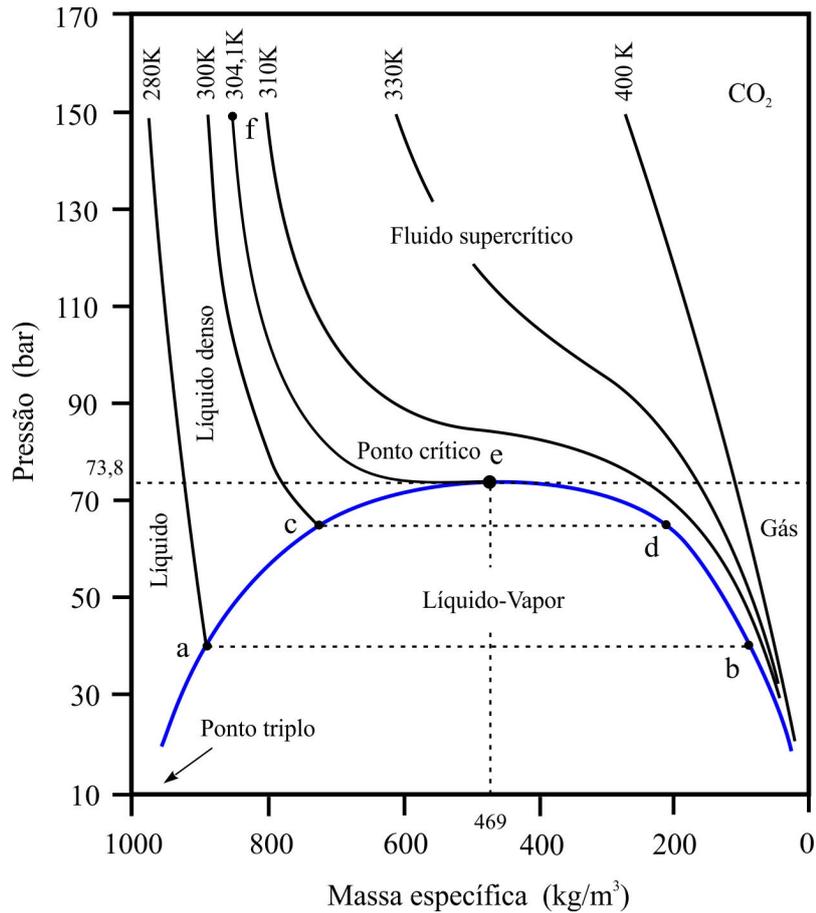


Figura 1.5.12 Diagrama de fase para a massa específica vs. pressão para o dióxido de carbono. Mesmo diagrama da Fig. 1.5.11, aqui girado no sentido anti-horário.

Outros gases pressurizados são na verdade supercríticos. Nitrogênio, por exemplo, tem condição crítica de 3,4MPa (34 bar) e 126,2K (-147 °C). Nitrogênio (ou ar comprimido) em um cilindro de gás comprimido, acima da temperatura crítica, é na verdade um fluido supercrítico. Em temperatura ambiente e comprimido ele está muito acima da temperatura crítica, comportando-se como um gás, como CO₂ a 400K (126,8 °C).

A Tabela 1.5.1 mostra propriedades de alguns componentes utilizados na região crítica.

Tabela 1.5.1 Propriedades críticas de alguns componentes ¹⁴

Componente	Fórmula	Massa molecular	P _{cr}	T _{cr}	ρ _{cr}
		g/mol	MPa	K	kg/m ³
Metano	CH ₄	16,04	4,60	190,4	162
Etano	C ₂ H ₆	30,07	4,87	305,3	203
Propano	C ₃ H ₈	44,09	4,25	369,8	217
Metanol	CH ₃ Oh	32,04	8,09	512,6	272
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	6,14	513,9	276
Hidrogênio	H ₂	2,016	1,30	33,2	33
Nitrogênio	N ₂	28,013	33,9	126,2	312
Oxigênio	O ₂	31,999	50,4	154,6	436
Dióxido de Carbono	CO ₂	44,01	7,38	304,1	469
Água	H ₂ O	18,015	22,12	647,3	322

Efeitos de Contaminantes nas Misturas Supercríticas

Uma característica importante do dióxido de carbono é sua baixa temperatura crítica de 31 °C. CO₂ pode ser transportado em dutos como gás, como um fluido supercrítico, ou um líquido subresfriado, dependendo da condição de pressão e temperatura do sistema. Uma vez que CO₂ é altamente corrosivo o conteúdo de água deve ser reduzido. Além disso, frequentemente o transporte de CO₂ contém impurezas ou contaminantes como água, ar, SO₂, H₂ e NO_x. Pequenas frações desses compostos modificam significativamente a condição crítica e o comportamento do fluido nesta região. Valores para a queda de pressão em dutos, por exemplo, mudam de forma importante (maior perda de carga). A simulação numérica (importante mecanismo para análise de transporte em dutos) é fortemente afetada pela presença de contaminantes no CO₂. Situação similar ocorre para outros fluidos operando na região supercrítica. Para maiores informações consulte a referência abaixo ¹⁵

¹⁴ Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill Book Co., 4th. Ed., pp. 658-683, 1988.

¹⁵ S. Verma, C. S. Oakes, N. Chugunov, T. S. Ramakrishnan, Effect of Contaminants on the Thermodynamic Properties of CO₂-rich Fluids and Ramifications in the Design of Surface and Injection Facilities for Geologic CO₂ Sequestration, Elsevier Energy Procedia 4 pp. 2340–2347, 2011.