

## DIFUSÃO DE SAIS EM LÍQUIDOS

**Aluno: João Pedro Aiex Naccache**

**Orientador: Paulo R. de Souza Mendes**

### Introdução

A perfuração em domos salinos representa um novo desafio para indústria do petróleo, pois pode ocorrer a solubilização do sal da formação pelo fluido. Esse processo pode gerar graves problemas operacionais como fratura da região acima da zona salina, arrombamento e até desmoronamento do poço. Portanto, para analisar o impacto do fluido empregado na perfuração de domos salinos é fundamental conhecer o coeficiente de difusão do sal da formação neste fluido.

Com isso, através de uma bancada experimental, foi possível determinar o coeficiente de difusão de sais em líquidos newtonianos através da aplicação do método de dispersão de Taylor. Em seguida, será avaliada a influência da viscosidade no coeficiente de difusão.

### Materiais e métodos utilizados

Para que um experimento ideal possa ser realizado, deve-se ter uma mistura líquida homogênea das espécies envolvidas escoando em fluxo laminar em um tubo infinitamente longo, isotérmico, de seção circular uniforme de raio  $R$  e com paredes impermeáveis. Além disso, a velocidade média tem que ser constante e igual a  $U$  e no tempo  $t = 0$  uma amostra da mistura líquida dos mesmos componentes do fluido inicial, mas com concentração diferente, deve ser introduzida no tubo em  $z = 0$  (na forma de um  $\delta$ ). A massa específica e a viscosidade devem ser constantes. A amostra deve preencher a seção transversal do tubo em  $z = 0$ , sendo o experimento ideal representado na Fig. 1.

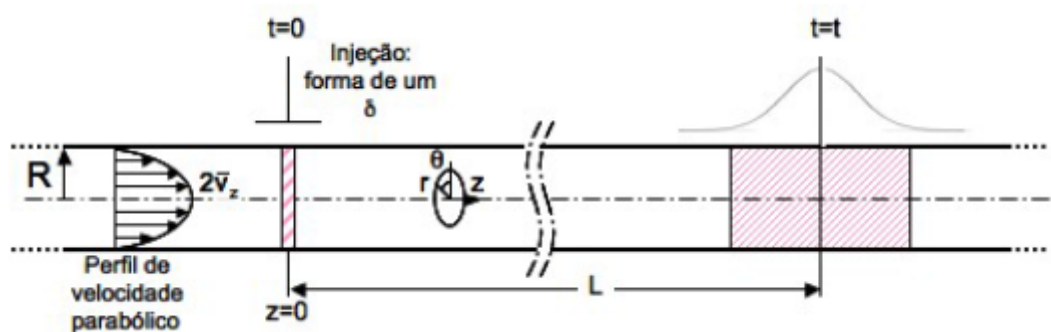


Figura 1: O experimento ideal para o Método de Taylor

Na prática é quase impossível reproduzir um experimento exatamente como o ideal para realizar medidas de coeficiente de difusão. Para realizar esse experimento usando o mesmo princípio, é necessário fazer algumas adaptações ao método experimental e examinar o que o este experimento difere do ideal. Taylor fez uma análise das condições sob as quais o experimento proposto por ele em 1953 [1] fosse válido [5]. Posteriormente, Alizadeh, Nieto de Castro e Wakeham [3] também estudaram a influência dessas adaptações no resultado

experimental e também determinaram algumas condições a serem respeitadas para se obter resultados confiáveis. Para estabelecer o raio  $R$  do tubo, o raio  $R_s$  da serpentina, o comprimento  $L$  do tubo (comprimento do tubo do momento da injeção do pico de soluto até o aparelho de medida da concentração de soluto no escoamento) e a velocidade  $v_z$  dada pela bomba, escolheu-se valores próximos dos experimentos descritos nos diferentes trabalhos que utilizam o método e que são compatíveis com os equipamentos disponíveis (por exemplo o  $R_s$  é limitado pela largura do banho) e verificou-se se todas as condições eram atendidas. Estimando um coeficiente de difusão com ordem de grandeza de  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , os valores selecionados para compor a bancada foram:

- Tubo com diâmetro externo de 1/8 de polegada (raio interno de 0.0008775m);
- Tubo com comprimento de 10 metros, compreendendo desde a região da injeção até chegar ao refratômetro diferencial;
- Diâmetro da serpentina de 32cm.

Optou-se então por utilizar tubo em peek, um polímero termoplástico semi-cristalino de alto desempenho, sendo este resistente a solventes orgânicos e inorgânicos, apresentando boa flexibilidade e resistente em temperaturas de até  $260^\circ\text{C}$ , como pode ser visto na Fig. 2 que representa um desenho esquemático da bancada experimental.

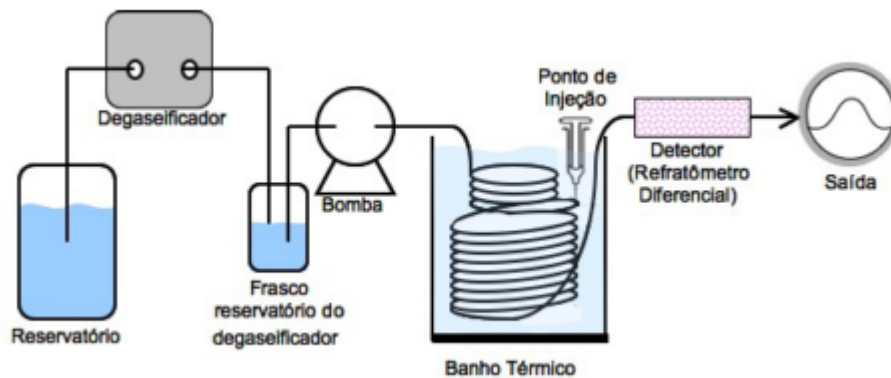


Figura 2: Esquema do experimento

Além disso, um outro fator importante é que utiliza-se o solvente com uma baixa concentração de soluto ao invés de solvente puro, para que a diferença de densidade e viscosidade importante entre o fluido inicial e o fluido injetado (com maior concentração de soluto) seja minimizada. Portanto, usa-se concentrações próximas entre os dois, pois a sensibilidade dos aparelhos para a determinação da concentração é bem apurada.

O fluido sai do reservatório e passa por um degaseificador, para minimizar a presença de bolhas. Após ser armazenado em um frasco do degaseificador, o fluido passa por uma bomba HPLC, que é capaz de controlar uma vazão de 0.001 a 10.000mL/min com incrementos de 0.001mL/min, com uma precisão de  $\pm 0,1\%$ . Em seguida o líquido bombeado vai para uma serpentina de 3 espiras de  $R_{s2} = 240\text{mm}$  de diâmetro que fica dentro do banho térmico. Nela percorre cerca de 2 metros antes da injeção do pico de soluto. Essas espiras iniciais servem para homogeneizar a temperatura do líquido antes da injeção. Com a temperatura já estável, tem-se então a injeção do pico de soluto (dissolvido no solvente). Sabe-se que na prática é impossível inserir um pulso na forma de uma função delta, mas pode-se inserir um pulso aproximadamente retangular de comprimento finito em  $z = 0$ , que satisfaça a condição de ser uniforme na seção do tubo. Se o volume da amostra não exceder 1% do volume do tubo de difusão, o erro é desprezível [6]. Neste experimento a amostra é injetada no sistema por uma microseringa em uma válvula de 6 vias. Note que, dado o tubo

escolhido com o raio  $R = 0.0008775\text{m}$  e comprimento  $L = 10\text{m}$ , o volume total do tubo é de  $24,19\text{mL}$ .

Após a injeção da amostra, o líquido passa por 10 metros de tubo, que estão em forma de serpentina dentro do banho térmico. Finalmente a mistura passa pelo refratômetro diferencial que indica a dispersão da concentração, medindo o índice de refração da mistura. Estes são instrumentos utilizados para a determinação da concentração de soluções aquosas através de um índice de refração, pois o índice de refração delas variam com a concentração (a refração da luz aumenta proporcionalmente à medida que aumenta a concentração da solução). Com isso, utilizou-se um refratômetro diferencial, pois com ele pode-se usar um fluido de referência, sendo esse o fluido utilizado antes da injeção do pulso de soluto. Na saída do tubo então o refratômetro, fixo em  $z = L$ , mede a concentração da solução em função do tempo e a conecta-se a um computador um sistema de captura de dados para posterior análise.

## Metodologia

Para a determinação experimental do coeficiente de difusão em líquidos em condições supercríticas, destaca-se o método de dispersão de Taylor, também chamado de Chromatographic Broadening Technique. Baseado no trabalho de Taylor [1] e aprofundado por Aris [2] e Wakeham[3], esse método difere completamente dos outros métodos devido ao conceito utilizado: ele analisa a dispersão de um pulso de um material solúvel em um solvente escoando laminarmente em um tubo de seção circular.

O princípio do método de dispersão de Taylor consiste em usar o perfil de velocidade característico do fluxo laminar para realçar a dispersão de um pulso de soluto causada pela difusão molecular isolada (devido ao gradiente de concentração). Acoplando a dispersão forçada pelo fluxo laminar com a difusão molecular, uma dispersão significativa do pulso inicialmente concentrado é alcançada em pouco tempo sendo possível uma formulação matemática para encontrar uma equação que forneça a concentração de soluto em uma determinada localização do tubo em um determinado instante de tempo em função de diferentes parâmetros conhecidos (como raio do tubo, velocidade do escoamento, entre outros), calculando-se, portanto, o coeficiente de difusão.

Para entender o que ocorre no caso da dispersão de Taylor, pode-se dividir a difusão do soluto no tubo em difusão longitudinal e difusão transversal. Como a difusão é um processo muito lento, a difusão longitudinal é muito lenta em relação à alteração da dispersão longitudinal devido à convecção, sendo assim desprezada.

Quando a difusão transversal não é suficientemente grande para desaparecer com o efeito da convecção longitudinal, a distribuição transversal da concentração não seria uniforme a menos que a distribuição longitudinal seja igualmente uniforme. Logo, sem o efeito da difusão transversal, a distribuição transversal só será uniforme se não há variação na concentração longitudinalmente.

Esta observação contém a chave da solução do problema, para a verificação de que se a distribuição longitudinal é uniforme não ocorrerá uma difusão transversal, não havendo assim um gradiente de concentração transversal. Com isso, a taxa em que a substância dissolvida passa por uma seção que se desloca com a velocidade média do fluxo é zero.

Por outro lado, se há um pequeno gradiente longitudinal da concentração ao longo do tubo, a convecção causará uma pequena variação transversal da concentração que, por sua vez, causará a difusão transversal. Podemos então perceber que este pequeno transporte de partícula do soluto que ocorre na seção e o pequeno gradiente de concentração longitudinal devido a convecção devem ser proporcionais entre si.

Em suma, o soluto é disperso por ação de uma combinação de processos devido à difusão molecular, causada pelo gradiente de concentração, e ao perfil parabólico de

velocidades do eluente. Estes processos atuam em oposição: o fluxo laminar distorce o pulso inicial de soluto, tendendo a dispersá-lo; se a difusão molecular transversal é rápida o suficiente, as moléculas do soluto movimentam-se do interior do tubo para a região próxima as paredes, e vice-versa, em um movimento radial que diminui o efeito da dispersão axial. Por isso, solutos com maiores coeficientes de difusão apresentam menor dispersão. [4]

Para a formulação matemática de fluidos newtonianos, consideram-se as hipóteses de que: escoamento laminar não é alterado em função do pulso, logo a velocidade varia somente com o raio; o transporte de massa é dominado pela difusão radial e convecção axial, sendo outros mecanismos de transporte desprezados. Combina-se então, um balanço de massa e a lei de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial c}{\partial r} - v_z(r) \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1.1)$$

Para o escoamento laminar de um fluido newtoniano, o perfil de velocidade é:

$$v_z = 2v \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (1.2)$$

Então a Eq. 1.1 fica:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial c}{\partial r} - 2v \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1.3)$$

E tem as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$\text{em } t = 0, \quad \forall \quad z, \quad c = \frac{M}{\pi R^3} \delta(z) \quad (1.4)$$

$$\text{em } t > 0, \quad \text{para } r = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (1.5)$$

$$\text{para } r = R, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (1.6)$$

onde M é a quantidade de sal injetada e  $\delta(z)$  é a função delta de Dirac.

A solução da Eq. 1.3 é:

$$\bar{c} = \frac{M}{\pi R^2} \frac{\exp[-(z - \bar{v}_z t)^2 / 4Et]}{\sqrt{4\pi Et}} \quad (1.7)$$

$$\text{onde } \bar{c} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R c 2\pi r dr \quad \text{e} \quad E = \frac{(R\bar{v}_z)^2}{48D}$$

Pode-se agora comparar esta equação com a equação diferencial que fornece a concentração nos pontos  $x$  do meio em cada instante de tempo na difusão simples unidimensional, demonstrada abaixo:

$$c(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (1.8)$$

De fato verifica-se a afirmação de que o efeito combinado da convecção longitudinal e da difusão transversal é dispersar longitudinalmente o soluto relativo a uma seção que move-se na velocidade média do fluxo por um mecanismo que obedeça a mesma lei que a difusão de uma dimensão ordinária relativo a um líquido em repouso! Neste caso o coeficiente de difusão aparente é dado por  $E$ .

#### Determinação do Coeficiente de Difusão

Na seção anterior, chegou-se à equação geral abaixo, que fornece a concentração em função de  $\zeta$  e  $\tau$  (que na prática é função da posição  $z$  e do tempo  $t$ ):

$$\bar{c} = \frac{M/\pi R^3}{\sqrt{4\pi D^* \tau}} \exp\left(\frac{-\zeta^2}{4D^* \tau}\right), \quad \text{para } \tau > Pe \quad (1.9)$$

Onde  $(\zeta, \tau)$  são as variáveis adimensionais independentes, definidas como  $\zeta \equiv (z - \bar{v}_z t)/R$  e  $\tau \equiv (z - \bar{v}_z t)/R$ ;  $D^*$  é o coeficiente de dispersão adimensional, definido por  $D^* = \left(\frac{1}{Pe} + \frac{Pe}{48} F(n)\right)$  e  $Pe$  o número de Péclet, dado por  $Pe \equiv (\bar{v}_z R)/D$ .

No experimento o refratômetro está fixo em um ponto  $L$ , logo experimentalmente será obtido a curva da dispersão da concentração em função do tempo -  $\bar{c}(t)$ . Assim, se for feita a substituição de  $z$  por  $L$  na definição da variável independente  $\zeta$ , a Eq. 1.9 passa a oferecer a concentração em  $L$  em função do tempo  $t$  e é esta a correlação entre os dados experimentais e a determinação do coeficiente de difusão  $D$ . Existem muitas formas de se determinar o coeficiente  $D$  a partir dessa equação. Observando a Eq. (1.9) pode-se notar a presença do termo  $M$ , significando que a concentração depende da quantidade de sal injetada, sendo esse parâmetro dado em moles de soluto presentes na amostra injetada. Mesmo conhecendo esse valor, já que se escolheu a concentração e preparou-se a solução no balão volumétrico, não há precisão no mesmo. Assim não é desejável depender desse dado para encontrar o valor de  $D$ . Graças aos recursos computacionais atuais pode-se determinar  $D$  através de um *curve-fitting*. Entretanto, a Eq. 1.9 fornece a concentração em função do tempo, e o que é medido no refratômetro diferencial é um valor de tensão em função do tempo, sendo necessário uma pequena manipulação antes do *curve-fitting*. Sem as variáveis adimensionais, a Eq. (1.9) é dada por:

$$\bar{c} = \frac{M}{\pi R^2 \sqrt{4\pi D^* LR}} \sqrt{\frac{t_r}{t}} \exp\left[-\frac{v_z(t_r - t)^2}{4RD^* t}\right] + c_\infty \quad (1.10)$$

Como a diferença máxima de concentração  $\Delta c_{max}$  que é possível encontrar é entre a concentração no tempo de retenção  $t_r$  e a concentração da fase móvel ( $c_\infty$ ), tem-se:

$$\Delta c_{max} = \bar{c}(t_r) - c_\infty = \frac{M}{\pi R^2 \sqrt{4\pi D^* LR}} \exp[0] + c_\infty - c_\infty = \frac{M}{\pi R^2 \sqrt{4\pi D^* LR}} \quad (1.11)$$

Assim, pode-se substituir a Eq.(1.11) na Eq.(1.10), escrevendo  $\bar{c}(t)$  em função de  $\Delta c_{max}$

$$\bar{c} = c_{max} \sqrt{\frac{t_r}{t}} \exp \left[ -\frac{v_z(t_r - t)^2}{4RD^*t} \right] + c_{\infty} \quad (1.12)$$

Se os testes são feitos com pequenas diferenças de concentrações, garante-se que as mudanças na concentração de soluto na saída do tubo produzam mudanças proporcionais na tensão medida pelo refratômetro. Sabe-se que:

$$v(t) - v_{\infty} = KA[c(t) - c_{\infty}] \quad (1.13)$$

Onde  $v_{\infty}$  é a tensão da linha de base,  $A = dn/dc$  é a derivada do índice de refração  $n$  da solução em relação à concentração do soluto e  $K = dV/dn$  é a sensibilidade do detector. Substituindo a Eq.(1.14) na Eq.(1.13) chegamos em:

$$v(t) - v_{\infty} = KA\Delta c_{max} \sqrt{\frac{t_r}{t}} \exp \left[ -\frac{v_z(t_r - t)^2}{4RD^*t} \right] \quad (1.14)$$

Além disso, tem-se também que:

$$V_{max} = KA\Delta c_{max} \quad (1.15)$$

Finalmente substituindo a Eq. (1.15) na Eq. (1.14) e somando um termo  $v_1 t$  para permitir inclinações, encontra-se:

$$V(t) = v_{\infty} + v_1 t + V_{max} \sqrt{\frac{t_r}{t}} \exp \left[ -\frac{v_z(t_r - t)^2}{4RD^*t} \right] \quad (1.16)$$

Agora se pode fazer um *curve-fitting* dessa equação com os dados experimentais, assim obtêm-se  $D^*$  e, a partir deste,  $D$ .

## Resultados

### *Influência da concentração e temperatura*

A bancada experimental e a modelagem proposta foram validadas com um fluido newtoniano, água, pois formulação do problema é robusta. É muito difícil encontrar coeficientes de difusão tabelados para sistemas binários em diferentes temperaturas, principalmente quando se trata de líquidos não newtonianos. Sendo assim, uma vez obtidos valores de  $D$  similares aos tabelados, o aparato experimental é considerado validado.

Foram feitos testes com soluções aquosas de NaCl, KCl e CaCl<sub>2</sub> em diferentes temperaturas (25, 30, 50 e 80°C) e em três pares de concentrações de fase móvel e a amostra injetada (40 e 50; 60 e 70; 80 e 90 g/L). Cada condição experimental foi testada, pelo menos, 3 vezes de modo a garantir a repetibilidade. Também foram realizados alguns testes com MgCl<sub>2</sub>.

Foi realizada uma caracterização para obter viscosidade e massa específica para cada um dos fluidos estudados, visto que esta é uma premissa para a utilização do método de dispersão de Taylor. Os resultados para cada par de fluidos foi consistente já que a diferença nos parâmetros foi pequena o suficiente para ser desprezada.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos, com soluções salinas aquosas e o respectivo desvio padrão.

Fase móvel	Amostra injetada	T [°C]	Média [m <sup>2</sup> /s]	Desvio-padrão [m <sup>2</sup> /s]	Desvio-padrão [%]
solução aquosa de NaCl 40 g/L	solução aquosa de NaCl 50 g/L	25	1,48E-09	5,29E-11	3,58%
		30	1,64E-09	6,24E-11	3,80%
		50	2,48E-09	1,73E-11	0,70%
		80	3,72E-09	3,56E-11	0,96%
solução aquosa de NaCl 60 g/L	solução aquosa de NaCl 70 g/L	25	1,46E-09	1,52E-11	1,04%
		30	1,63E-09	2,26E-10	13,93%
		50	2,45E-09	1,12E-10	4,56%
		80	3,85E-09	7,08E-11	1,84%
solução aquosa de NaCl 80 g/L	solução aquosa de NaCl 90 g/L	25	1,49E-09	5,60E-11	3,75%
		30	1,70E-09	2,27E-11	1,33%
		50	2,46E-09	1,27E-10	5,16%
		80	3,83E-09	1,08E-10	2,81%
solução aquosa de KCl 40 g/L	solução aquosa de KCl 50 g/L	25	1,89E-09	2,72E-11	1,44%
		30	2,09E-09	3,97E-12	0,19%
		50	2,98E-09	1,71E-11	0,58%
		80	4,38E-09	7,93E-11	1,81%
solução aquosa de KCl 60 g/L	solução aquosa de KCl 70 g/L	25	1,89E-09	1,95E-11	1,03%
		30	2,13E-09	4,72E-11	2,21%
		50	3,00E-09	3,87E-11	1,29%
		80	4,40E-09	1,18E-10	2,67%
solução aquosa de KCl 80 g/L	solução aquosa de KCl 90 g/L	25	1,91E-09	2,10E-11	1,10%
		30	2,12E-09	2,64E-11	1,24%
		50	3,06E-09	2,68E-11	0,88%
		80	4,49E-09	7,61E-11	1,69%
solução aquosa de CaCl <sub>2</sub> 40 g/L	solução aquosa de CaCl <sub>2</sub> 50 g/L	25	1,17E-09	3,68E-11	3,15%
		30	1,27E-09	8,39E-12	0,66%
		50	1,85E-09	1,86E-11	1,00%
		80	2,84E-09	3,10E-11	1,09%
solução aquosa de CaCl <sub>2</sub> 60 g/L	solução aquosa de CaCl <sub>2</sub> 70 g/L	25	1,19E-09	3,34E-11	2,80%
		30	1,29E-09	4,12E-11	3,20%
		50	1,88E-09	1,86E-11	0,99%
		80	2,86E-09	2,12E-11	0,74%
solução aquosa de CaCl <sub>2</sub> 80 g/L	solução aquosa de CaCl <sub>2</sub> 90 g/L	25	1,18E-09	1,97E-11	1,67%
		30	1,30E-09	2,61E-11	2,00%
		50	1,88E-09	4,49E-11	2,39%
		80	2,86E-09	4,44E-11	1,55%
solução aquosa de MgCl <sub>2</sub> 40 g/L	solução aquosa de MgCl <sub>2</sub> 50 g/L	25	1,07E-09	9,01E-11	8,38%
		30	1,19E-09	3,33E-11	2,80%
		50			
		80			

Tabela 1: Sais investigados, suas respectivas concentrações, temperaturas de teste e resultados.

As Figs. 3, 4 e 5 apresentam os resultados obtidos para os diferentes sais em diferentes temperaturas. A partir desses gráficos, pode-se observar uma tendência linear de incremento do coeficiente de difusão com a temperatura. Também pode-se observar que, para um mesmo sal, a variação de 10g/L entre a fase móvel e a amostra injetada não altera os valores obtidos.

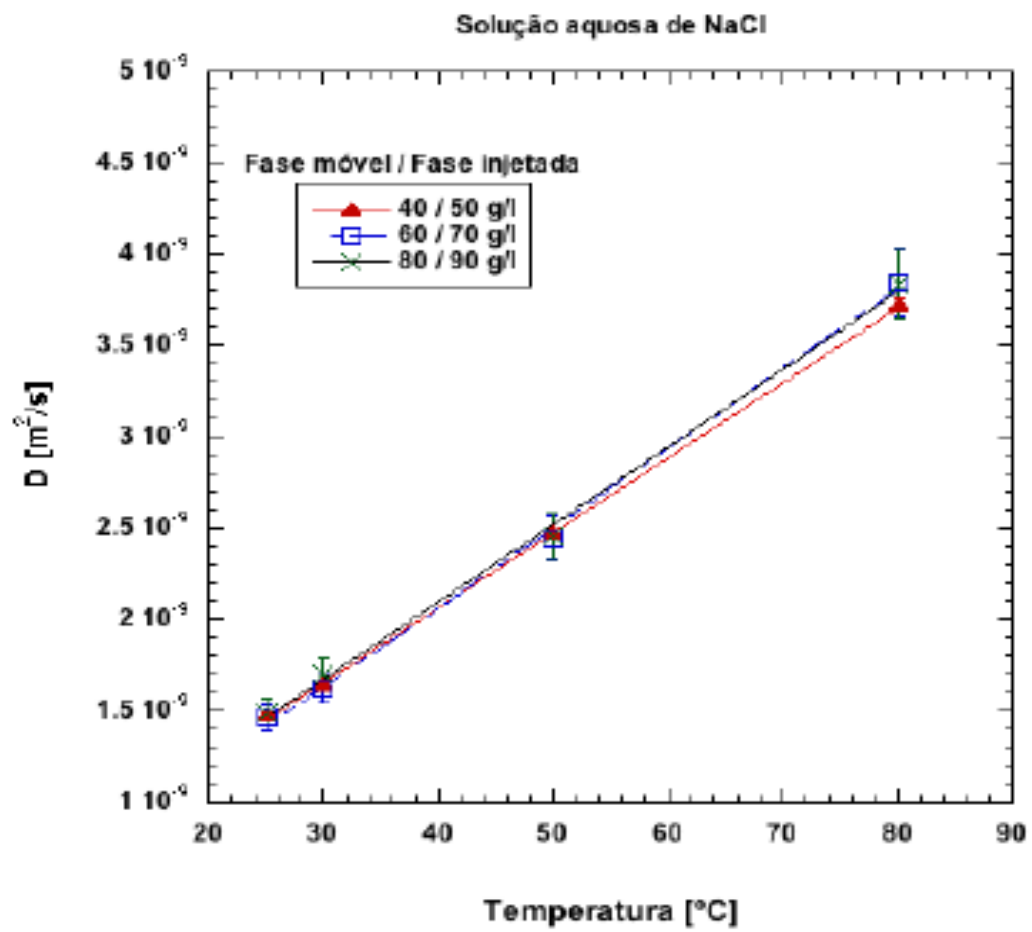


Figura 3: Resultados com solução aquosa de NaCl



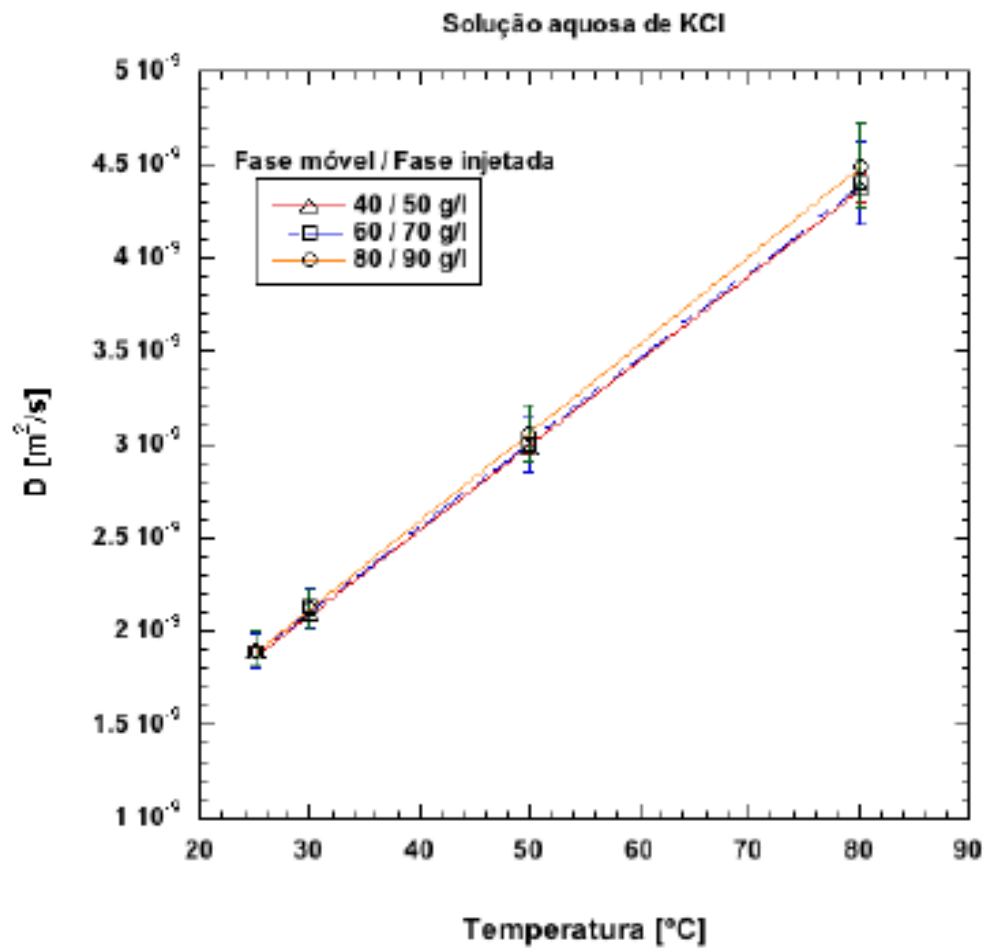


Figura 4: Resultados com solução aquosa de KCl

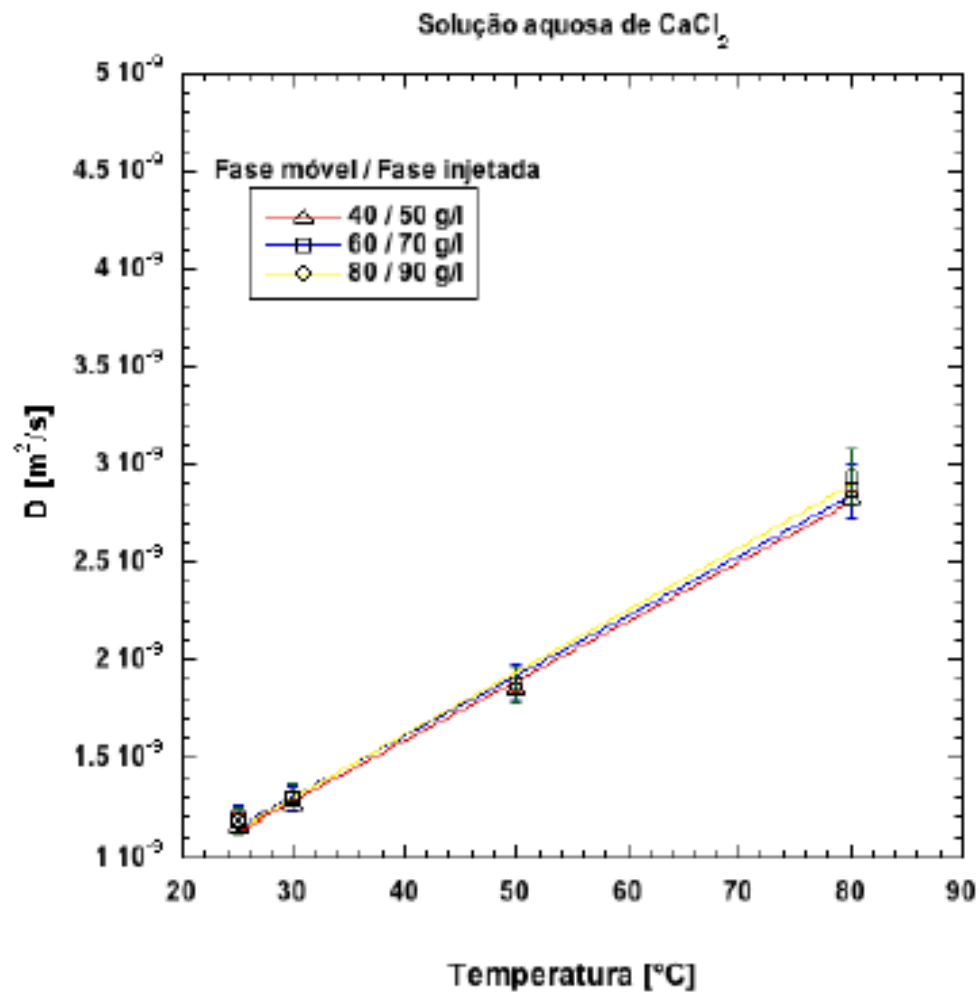


Figura 5: Resultados com solução aquosa de  $\text{CaCl}_2$

#### *Avaliação dos efeitos de viscosidade em fluidos newtonianos*

A fim de avaliar os efeitos da viscosidade no coeficiente de difusão de sais em líquidos newtonianos, testes com solução aquosa de glicerina foram realizados.

Para que as limitações impostas pela bancada experimental sejam atendidas (limite máximo de pressão especialmente), caracterizações de diversas concentrações de soluções aquosas de glicerina foram realizadas para determinar as respectivas viscosidades e densidades.

A tabela exposta na Figura 6 apresenta os valores de viscosidade de soluções aquosas de glicerina em função da concentração e temperatura. Para evitar mais danos aos equipamentos que compõe a bancada, as composições de 20%, 40% e 60% glicerina foram as escolhidas por apresentar viscosidades maiores que a da água a 30°C.

Viscosidade [mPa.s] de soluções aquosas de glicerina								
Concentração [%]	Temperatura [°C]							
	10	20	30	40	50	60	70	80
0	1.308	1.005	0.8007	0.656	0.5494	0.4688	0.4061	0.3565
10	1.74	1.31	1.03	0.826	0.68	0.575	0.5	-
20	2.41	1.76	1.35	1.07	0.879	0.731	0.635	-
30	3.49	2.5	1.87	1.46	1.16	0.956	0.816	0.69
40	5.37	3.72	2.72	2.07	1.62	1.3	1.09	0.918
50	9.01	6	4.21	3.1	2.37	1.86	1.53	1.25
60	17.4	10.8	7.19	5.08	3.76	2.85	2.29	1.84
65	25.3	15.2	9.85	6.8	4.89	3.66	2.91	2.28
67	29.9	17.7	11.3	7.73	5.5	4.09	3.23	2.5
70	38.8	22.5	14.1	9.4	6.61	4.86	3.78	2.9
75	65.2	35.5	21.2	13.6	9.25	6.61	5.01	3.8
80	116	60.1	33.9	20.8	13.6	9.42	6.94	5.13
85	223	109	58	33.5	21.2	14.2	10	7.28
90	498	219	109	60	35.5	22.5	15.5	11
91	592	259	127	68.1	39.8	25.1	17.1	11.9
92	729	310	147	78.3	44.8	28	19	13.1
93	860	367	172	89	51.5	31.6	21.2	14.4
94	1040	437	202	105	58.4	35.4	23.6	15.8
95	1270	523	237	121	67	39.9	26.4	17.5
96	1580	624	281	142	77.8	45.4	29.7	19.6
97	1950	765	340	166	88.9	51.9	33.6	21.9
98	2460	939	409	196	104	59.8	38.5	24.8
99	3090	1150	500	235	122	69.1	43.6	27.8
100	3900	1410	612	284	142	81.3	50.6	31.9

Figura 6: Tabela de viscosidade de soluções aquosas de glicerina em função da concentração e da temperatura

Através da realização de um *curve-fitting* com os dados experimentais obtidos no refratômetro, como exemplificado na Fig. 7, verifica-se que o método experimental utilizado pode ser extremamente preciso quando comparado com o modelo teórico.

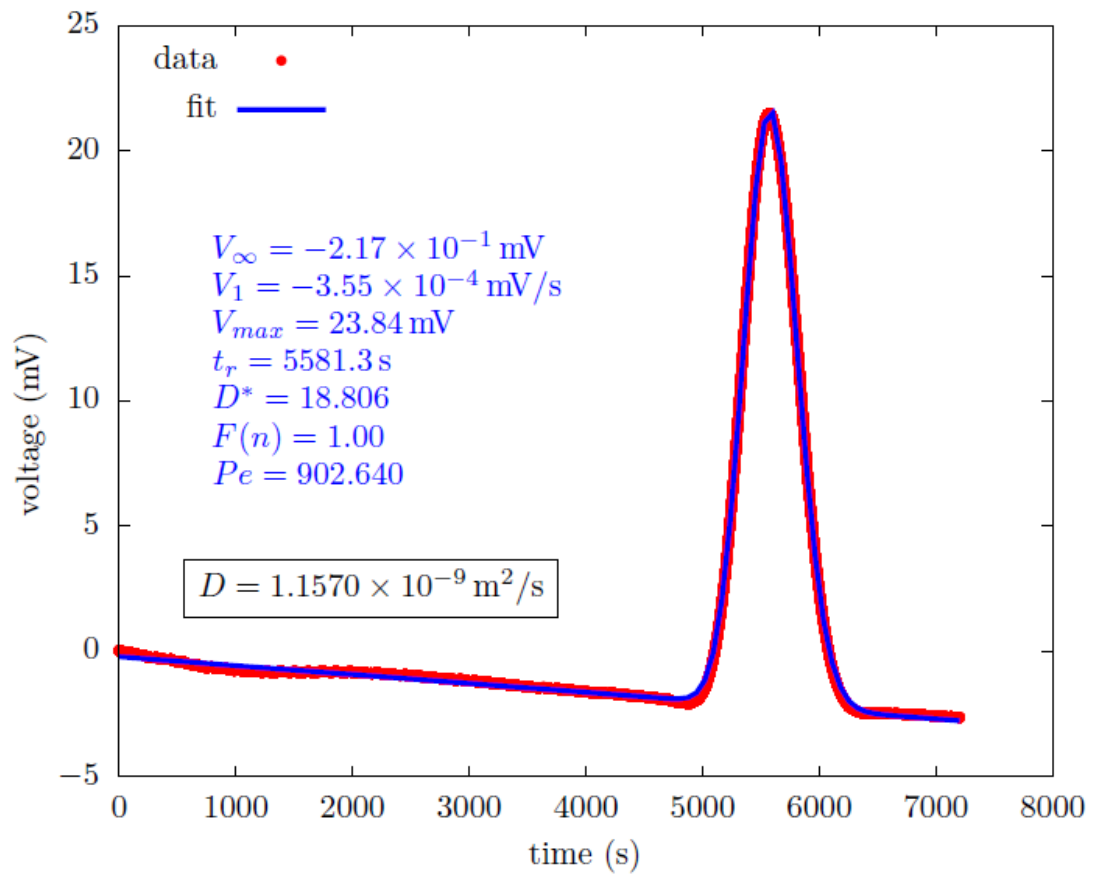


Figura 7: Exemplo de *curve-fitting* dos dados experimentais

Assim, com a visualização da Tabela 2 e da Fig. 8 pode-se perceber o efeito da viscosidade do fluido sobre o coeficiente de difusão, sendo cada vez menor o coeficiente de difusão à medida que a viscosidade dos fluidos utilizados aumenta.

Tabela 2: Resultados obtidos a partir dos dados experimentais

Fase móvel	Amostra injetada	Viscosidade (Pa.s) [Fase móvel   Fase injetada]		T [°C]	D [m <sup>2</sup> /s]	Média[m <sup>2</sup> /s]	Desvio-padrão [m <sup>2</sup> /s]	Desvio- padrão [%]
solução aquosa de NaCl 40 g/L	solução aquosa de NaCl 50 g/L	8,881E-04	8,886E-04	30	1,718E-09	1,7210E-09	2,263E-12	0,13%
solução aquosa de NaCl 40 g/L	solução aquosa de NaCl 50 g/L	8,881E-04	8,886E-04	30	1,725E-09		2,899E-12	0,17%
solução aquosa de NaCl 40 g/L	solução aquosa de NaCl 50 g/L	8,881E-04	8,886E-04	30	1,720E-09		6,364E-13	0,04%
solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 40 g/L	solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 50 g/L	1,734E-03	1,752E-03	30	1,128E-09	1,197E-09	4,908E-11	4,10%
solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 40 g/L	solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 50 g/L	1,734E-03	1,752E-03	30	1,231E-09		2,416E-11	2,02%
solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 40 g/L	solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 50 g/L	1,701E-03	1,789E-03	30	1,229E-09		2,218E-11	1,85%
solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 40 g/L	solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 50 g/L	1,701E-03	1,789E-03	30	1,222E-09		1,731E-11	1,45%
solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 40 g/L	solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 50 g/L	1,701E-03	1,789E-03	30	1,157E-09		2,844E-11	2,38%
solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 40 g/L	solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 50 g/L	1,701E-03	1,789E-03	30	1,243E-09		3,230E-11	2,70%
solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 40 g/L	solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 50 g/L	1,701E-03	1,789E-03	30	1,146E-09	7,339E-10	3,651E-11	3,05%
solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 40 g/L	solução aquosa de Glicerina 20% + NaCl 50 g/L	1,701E-03	1,789E-03	30	1,223E-09		1,808E-11	1,51%
solução aquosa de Glicerina 40% + NaCl 40 g/L	solução aquosa de Glicerina 40% + NaCl 50 g/L	3,792E-03	3,909E-03	30	7,392E-10		3,757E-12	0,51%
solução aquosa de Glicerina 40% + NaCl 40 g/L	solução aquosa de Glicerina 40% + NaCl 50 g/L	3,792E-03	3,909E-03	30	7,365E-10		1,841E-12	0,25%
solução aquosa de Glicerina 40% + NaCl 40 g/L	solução aquosa de Glicerina 40% + NaCl 50 g/L	3,792E-03	3,909E-03	30	7,260E-10		5,598E-12	0,76%

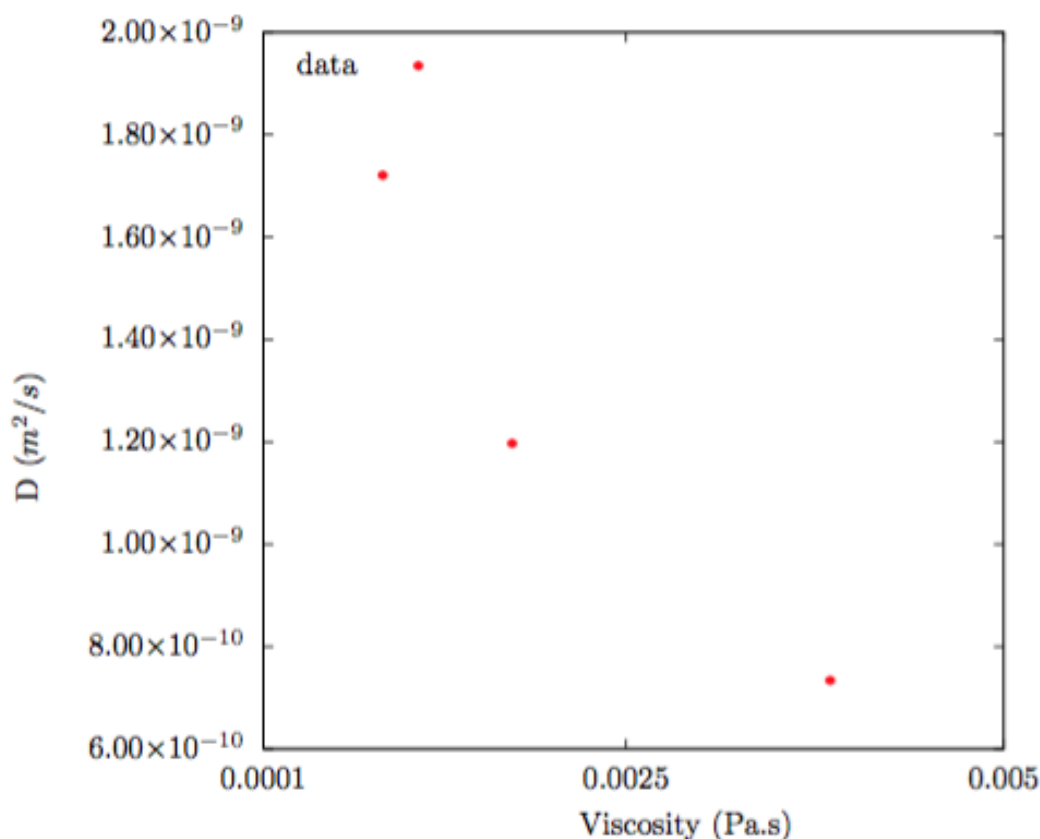


Fig 8: Gráfico da relação entre o coeficiente de difusão e a viscosidade

Para o caso de uma solução aquosa de 60% glicerina, os testes realizados não foram satisfatórios devido à impossibilidade de realizar-se um *curve-fitting* assim como a necessidade de um intervalo de tempo muito grande para cada um dos testes realizados.

### Conclusão

Foi investigado neste trabalho a difusão de sais em fluidos newtonianos através do princípio físico do método de dispersão de Taylor. A bancada experimental foi adaptada e ao longo desse período diversas manutenções corretivas foram feitas. Foi desenvolvido um modelo matemático para obter o coeficiente de difusão a partir dos dados experimentais através de um simples *curve-fitting*.

A próxima etapa do projeto consiste em avaliar o coeficiente de difusão, dos mesmos sais investigados em soluções aquosas, em um fluido newtoniano mais viscoso que a água. Os primeiros testes foram feitos com solução aquosa com 60%, 40% e 20% de glicerina com NaCl.

### Referências

- [1] TAYLOR, G. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. **Proceedings of the Royal Society of London**, 219(1137):186–203, 1953.
- [2] ARIS, R. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. **Proceedings of the Royal Society of London**, 235(1200):67–77, April 1956.
- [3] WAKEHAM, W. A. et al. The theory of the Taylor dispersion technique for liquid diffusivity measurements. **International Journal of Thermo physics**, 1(3):243–284, 1980.
- [4] WATSON, L. A técnica de dispersão de Taylor para estudos de difusão em líquidos e suas aplicações. **Química Nova**, 20(5), Sept./Oct. 1997.

[5]TAYLOR, G. Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion. **Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences**, 225(1163):473–477, 1954.

[6] WAKEHAM, W. A. PRATT, K. C. The mutual diffusion coefficient of ethanol-water mixtures: determination by a rapid, new method. **Proceedings of the Royal Society of London**, 336(1606):393–406, 1974.