

GIOVANNI NEUBONER NARDOMARINO

**SIMULAÇÃO DA DIFUSÃO DE MOLÉCULAS
POLARES EM ÓLEO POR ELEMENTOS FINITOS**

Trabalho de Conclusão apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do diploma de
Engenharia de Petróleo.

São Paulo
2025

GIOVANNI NEUBONER NARDOMARINO

**SIMULAÇÃO DA DIFUSÃO DE MOLÉCULAS
POLARES EM ÓLEO POR ELEMENTOS FINITOS**

Trabalho de Conclusão apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do diploma de
Engenharia de Petróleo.

Área de Concentração:
Petrofísica Especial

Orientador:
Rafael dos Santos Goria

São Paulo
2025

RESUMO

A tensão interfacial dinâmica (DIFT – Dynamic Interfacial Tension) é um fenômeno de grande relevância na caracterização de sistemas óleo–água em reservatórios de petróleo, estando associada à difusão e à adsorção de componentes polares do óleo, como asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos, na interface. Diante da importância desses fenômenos para a compreensão do comportamento interfacial ao longo do tempo, este trabalho tem como objetivo desenvolver e implementar um programa de simulação numérica baseado no método dos elementos finitos (FEM) para modelar a difusão e adsorção dessas moléculas em sistemas óleo–água de salmoura (brine) e analisar sua influência na DIFT. Para seguir com este estudo foram geradas malhas idênticas a Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006) para confrontar o modelo criado, e foram utilizadas as equações de Yang-Laplace para se obter os dados necessários através da análise de uma malha de gota pendente ADSA (*Axisymmetric Drop Shape Analysis*) do próprio artigo base. Além disso, foi aplicado o modelo de Ward e Tordai (1946) para estimar parâmetros de difusão e excesso superficial, a fim de avaliar sua capacidade de reproduzir os tempos característicos de adsorção. A formulação numérica desenvolvida permitiu simular a difusão no *bulk* com as condições de contorno representando processos de adsorção na interface. Os resultados mostraram que a dinâmica interfacial pôde ser adequadamente descrita por uma função não linear de adsorção, aproximando a resposta numérica dos dados experimentais e também de modelos empíricos, como o de Hua e Rosen (1988). De modo geral, o trabalho demonstra que a abordagem numérica proposta constitui uma ferramenta consistente para a análise da tensão interfacial dinâmica em sistemas óleo–água, contribuindo para a compreensão integrada dos fenômenos interfaciais e de transporte de massa. Os resultados obtidos reforçam o potencial do modelo para apoiar investigações futuras e aplicações em estudos experimentais e numéricos voltados à engenharia de reservatórios.

Palavras-chave – Tensão Interfacial; Elementos Finitos; DIFT; Asfaltenos; Difusão.

ABSTRACT

Dynamic interfacial tension (DIFT) is a phenomenon of great relevance in the characterization of oil–water systems in petroleum reservoirs, being associated with the diffusion and adsorption of polar oil components, such as asphaltenes, resins, and naphthenic acids, at the interface. Given the importance of these phenomena for understanding interfacial behavior over time, this work aims to develop and implement a numerical simulation program based on the finite element method (FEM) to model the diffusion and adsorption of these molecules in oil–brine systems and to analyze their influence on DIFT. To carry out this study, meshes identical to those of Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006) were generated to compare with the created model, and the Yang–Laplace equations were used to obtain the necessary data through the analysis of a pendant drop mesh using ADSA (Axisymmetric Drop Shape Analysis) from the base article itself. Furthermore, the model of Ward e Tordai (1946) was applied to estimate diffusion parameters and surface excess, in order to evaluate its ability to reproduce the characteristic adsorption times. The numerical formulation developed in this work allowed simulating bulk diffusion combined with boundary conditions representing adsorption processes at the interface. The results showed that the interfacial dynamics could be adequately described by a non-linear adsorption function, bringing the numerical response closer to the experimental data and also to empirical models such as that of Hua e Rosen (1988). Overall, the work demonstrates that the proposed numerical approach constitutes a consistent tool for the analysis of dynamic interfacial tension in oil–water systems, contributing to an integrated understanding of interfacial phenomena and mass transport. The results obtained reinforce the potential of the model to support future investigations and applications in experimental and numerical studies focused on reservoir engineering.

Keywords – Interfacial Tension; Finite Elements; DIFT; Asphaltenes; Diffusion.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|---|---|----|
| 1 | Migração e adsorção de componentes polares do óleo na interface óleo-água ao longo do tempo. Fonte: Zhang <i>et al.</i> (2018) | 13 |
| 2 | Condição de equilíbrio mecânico para uma superfície curva. Fonte: Adamson e Gast (1997) | 18 |
| 3 | Esquema da geometria de uma gota pendente. Fonte: Gupta <i>et al.</i> (2021) | 19 |
| 4 | Definição do sistemas de coordenadas cartesianas para uma gota séssil. Fonte: Saad e Neumann (2016). | 20 |
| 5 | Sistema de coordenada polar usado para solução da equação de Young-Laplace. Fonte: Berry <i>et al.</i> (2015) | 21 |
| 6 | (a) Resultados de 20 medições de IFT sequenciais sobre gotas de água com diferentes volumes formadas por agulhas de distintos diâmetros, em função de Bo. A linha tracejada indica o valor da tensão superficial da água a 22 °C e 1 atm, amplamente encontrada na literatura. (b) Os mesmos dados apresentados em função do número de Wo, onde observa-se que, diferentemente do número de Bond, valores de Wo > 0.58 resultam em desvios inferiores a 1 %, indicando maior estabilidade e confiabilidade dos experimentos. Fonte: Berry <i>et al.</i> (2015). | 26 |
| 7 | Erro relativo na determinação da tensão interfacial ($\Delta\gamma/\gamma$) em função do número de Neumann (Ne_{crit}). Para valores baixos de Ne, observa-se um aumento significativo no erro experimental, indicando falha experimental. À medida que Ne aumenta, os valores medidos tornam-se mais estáveis e precisos. Fonte: Yang, Yu e Zuo (2017) | 27 |
| 8 | Erro na determinação do ângulo de contato (CA) em função da resolução da imagem e do deslocamento da linha de base em 1 pixel, considerando modelos numéricos, analíticos e dados experimentais. Fonte: Vuckovac <i>et al.</i> (2019) | 28 |

| | | |
|----|--|----|
| 9 | Faixa de valores de tensão interfacial (IFT) entre óleo e água (salmoura) compilada por Dandekar (2013) a partir de diferentes estudos reportados na literatura, em sua maioria em condições de laboratório para óleo morto (<i>dead oil</i>). Cada rótulo no eixo horizontal corresponde a uma referência bibliográfica, e as barras verticais representam o intervalo de valores de IFT encontrado em cada trabalho. Fonte: Dandekar (2013). | 29 |
| 10 | Um diagrama esquemático do mecanismo de adsorção dinâmica. Após as moléculas se adsorverem a partir da subfase ($x = 0$), ocorre a difusão a partir de um comprimento de difusão ($x = l$). Em longa duração, a dessorção também pode ocorrer. Fonte: Chang e Franses (1995) | 30 |
| 11 | Tensão interfacial dinâmica generalizada (γ), em função do logaritmo do tempo t , região I: indução; região II: queda rápida; região III: meso-equilíbrio; região IV: equilíbrio. Fonte: Hua e Rosen (1988) | 33 |
| 12 | Variação dinâmica da tensão interfacial (DIFT) do sistema óleo cru/água desionizada a 80 °C e 1000 psi, mostrando o ajuste pelos modelos de adsorção controlados por difusão em curto e longo tempo (eq 2.49 e eq 2.50). A interseção entre ambos os regimes define o tempo característico de adsorção que foi de aproximadamente 680 segundos. Fonte: Lashkarbolooki, Ayatollahi e Riazi (2016) | 35 |
| 13 | Efeito da geometria da interface na tensão superficial dinâmica (DST). Fonte: Li <i>et al.</i> (2009) | 35 |
| 14 | Resultados de simulação mostrando o efeito da curvatura da superfície na taxa de adsorção. Fonte: Li <i>et al.</i> (2009) | 36 |
| 15 | (a) Malha retirada de Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006) para coleta de dados adicionais. (b) Malha escurecida para identificar os contornos da gota virtual. | 38 |
| 16 | Distribuição dos subpixels identificados pelo algorítimo entre gota pendente (vermelho) e agulha (azul). | 39 |
| 17 | Ajuste das curvas de Young-Laplace e agulha sobre os pontos encontrados. | 40 |
| 18 | Distribuição do erro em pixels ao longo da curva \bar{s} | 40 |
| 19 | Sistema de coordenada polar usado para solução da equação de difusão. Fonte: Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006) | 42 |

| | | |
|----|--|----|
| 20 | Malhas com diferentes tamanhos característicos (5, 1, 0.5 e 0.1), dispostas em ordem da esquerda para a direita e de baixo para cima, após normalização dos eixos. | 51 |
| 21 | Simulações com diferentes tamanhos característicos (5, 1, 0.5 e 0.1), dispostas em ordem da esquerda para a direita e de baixo para cima. A cor mais verde representa alto índice de concentração de saturação de gás, enquanto tons mais azulados representam baixo índice. | 52 |
| 22 | Comparação entre simulação retirada de Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006) (esquerda) e réplica obtida neste trabalho (direita), no tempo adimensional ($\tau = 6.0$). | 53 |
| 23 | Malha escolhida (tamanho característico igual a 0.05) extrudada para visão 3D com adição da agulha. | 54 |
| 24 | Simulação tridimensional para a malha apresentada na Figura 23. | 55 |
| 25 | Primeira imagem capturada do sistema água–óleo na técnica de gota pendente. | 56 |
| 26 | DIFT observada ao longo de 4800 segundos, atingindo o equilíbrio em 3240 segundos. | 57 |
| 27 | Variação do número de Neumann ao longo do tempo. | 58 |
| 28 | Ajuste dos dados experimentais pelo modelo empírico de Hua e Rosen (1988), evidenciando as três regiões características da dinâmica interfacial: a região de queda rápida, a região de meso-equilíbrio, que se inicia em aproximadamente em $t = 1743$, e a região de equilíbrio, observada a partir de cerca de $t = 3240$ segundos. | 58 |
| 29 | DIFT do experimento em função de \sqrt{t} e $1/\sqrt{t}$ para definição dos intervalos de tempo curto e longo utilizados no ajuste para o modelo de Ward e Tordai (1946). Para o regime de tempo curto foram considerados todos os pontos antecessores a 400 segundos, enquanto para o regime de tempo longo foram utilizados os pontos sucessores a 400 segundos. | 59 |

| | | |
|----|--|----|
| 30 | Ajuste da curva DIFT por Ward e Tordai (1946) fixando a concentração no <i>bulk</i> ($c_b = 0.05 \text{ mol/m}^3$) em todo o tempo. Observa-se que, com a otimização simultânea dos parâmetros de difusão e de excesso superficial, o modelo reproduz saitsfatoriamente o comportamento experimental nos regimes de tempo curto e longo. | 60 |
| 31 | Malha de gota pendente em 2D do experimento com eixos normalizados por r_n . A cor laranja representa a zona de troca de massa entre interfaces, cor azul representa o contato agulha-liquido, e a cor verde indica a entrada do liquido na agulha. | 62 |
| 32 | Variação da concentração de saturação no <i>bulk</i> entre o ápice e o extremo lateral da gota para ambas as condições de contorno e diferentes valores de k_D (0.1, 1, 5, 10, 15 e 20). | 63 |
| 33 | Variação da concentração de saturação no <i>bulk</i> no ápice da gota para ambas as condições de contorno e diferentes valores de k_D (0.1, 1, 5, 10, 15 e 20). | 63 |
| 34 | Melhor ajuste obtido para a curva de DIFT utilizando o modelo de Ward e Tordai (1946) com condição de contorno não linear, considerando a variação temporal da concentração no <i>bulk</i> ($c_b(t)$) e fixando o coeficiente de transferência de massa em $k_D = 17.5$ | 64 |
| 35 | Simulação da difusão para $k_D = 17.5$ com condição não linear no fim do experimento ($\tau \approx 2$). A região mais amarelada representa menor concentração de asfaltenos no <i>bulk</i> , enquanto as regiões em azul representam concentrações mais elevadas. | 65 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|---|--|----|
| 1 | Parâmetros físicos extraídos por análise computacional da malha da gota apresentada em Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006), utilizando o software desenvolvido em Nardomarino (2025) | 38 |
| 2 | Parâmetros físicos extraídos no início da medição ($t = 0$). | 56 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introdução | 11 |
| 1.1 | Objetivo | 13 |
| 1.2 | Justificativa | 14 |
| 1.3 | Escopo | 14 |
| 1.4 | Organização do trabalho | 14 |
| 2 | Revisão Bibliográfica | 16 |
| 2.1 | Derivação de Young-Laplace | 17 |
| 2.2 | Solução e Otimização de Young-Laplace | 21 |
| 2.3 | Incertezas e Limitações no Método ADSA na Medição deIFT e CA | 24 |
| 2.4 | Mecanismos e Fenomenologia do DIFT em Sistemas Óleo-Água | 28 |
| 2.4.1 | Modelos de Difusão e Adsorção | 30 |
| 2.4.2 | Modelos de Tensão Interfacial Dinâmica | 31 |
| 3 | Metodologia | 37 |
| 3.1 | Aquisição de Dados Necessários para Replicar Artigo de Referência | 37 |
| 3.2 | Modelagem da Difusão de Componente para a Interface | 41 |
| 3.3 | Simulação Temporal da Difusão: Métodos de Elementos Finitos (FEM) . . | 43 |
| 3.3.1 | Condição de Contorno Linear e Não Linear | 46 |
| 3.4 | Configuração e Construção das Malhas | 47 |
| 3.5 | Calibração dos Parâmetros para Modelo de Ward e Tordai (1946) | 48 |
| 4 | Resultados | 49 |
| 4.1 | Validação do Modelo Numérico | 49 |
| 4.2 | Aplicação do Modelo à Solução Óleo-Água | 56 |

| | |
|---|-----------|
| 5 Conclusão | 66 |
| 5.1 Trabalhos Futuros | 66 |
| Referências | 68 |
| Anexo A – Artigo Síntese do Trabalho de Conclusão do Curso | 72 |

1 INTRODUÇÃO

A tensão interfacial, que é a força que atua na interface entre dois fluidos, é um parâmetro crítico na físico-química de reservatórios. Fenômenos de adsorção, absorção e difusão desempenham papéis fundamentais nesse contexto (FIROOZABADI, 1999), influenciando a dinâmica dos fluidos em meios porosos. Adsorção é um fenômeno de interface no qual moléculas polares se organizam na superfície de separação entre dois fluidos, resultando em alterações na tensão interfacial (IFT) de forma localizada. Por outro lado, absorção refere-se ao processo pelo qual moléculas de um fluido se incorporam a outro. Já a difusão descreve a movimentação espontânea de partículas de uma região de alta concentração para uma de baixa concentração. Estes processos podem ser observados na tensão interfacial dinâmica (DIFT), onde as interações entre fases distintas impactam diretamente na mobilidade, na molhabilidade e na distribuição de fluidos no reservatório (DANDEKAR, 2013).

Compreender o DIFT é essencial para otimizar a recuperação de petróleo e gás (LASH-KARBOOOKI; AYATOLLAHI; RIAZI, 2016; WARD; TORDAI, 1946), pois isto afeta a eficiência da produção, a migração de fluidos e a estabilidade da emulsão (DANDEKAR, 2013). O crescimento de pesquisas em tensão interfacial reflete a necessidade de metodologias de medição aprimoradas, dada a maior precisão experimental. Nesse contexto, não apenas a adsorção, a absorção e a difusão afetam as medições, como observado por Lashkarbolooki, Ayatollahi e Riazi (2016) ao analisar as condições experimentais e o equilíbrio entre fases, mas também os modelos preditivos que descrevem o comportamento dos fluidos do reservatório, uma vez que estes influenciam indiretamente as medidas de IFT ao dependerem de parâmetros experimentais e, portanto, podem amplificar incertezas nos resultados (DANDEKAR, 2013). Assim, tecnologias de medição mais confiáveis e precisas, como o método da gota pendente, precisam ser exploradas e aplicadas para aumentar a eficiência durante as estratégias de produção, proporcionando uma compreensão mais acurada das propriedades e do comportamento dos fluidos nos reservatórios.

Além da tensão interfacial (IFT), o ângulo de contato (CA) constitui outro parâmetro

fundamental, por estar diretamente relacionado à molhabilidade, a qual desempenha um papel crucial na recuperação de petróleo e gás (DANDEKAR, 2013), uma vez que ela representa a afinidade entre os fluidos e as superfícies sólidas dos poros do reservatório. Reservatórios com boa molhabilidade à água, por exemplo, favorecem a expulsão de óleo durante a injeção de água, enquanto reservatórios com molhabilidade ao óleo podem dificultar a recuperação de hidrocarbonetos. A molhabilidade, por sua vez, afeta diretamente a capilaridade, a distribuição de fluidos e a eficiência de deslocamento durante os processos de produção. Além disso, estratégias de modificação de molhabilidade, como o uso de surfactantes, têm sido amplamente exploradas para aumentar a recuperação em campos maduros, pois esses tensoativos atuam reduzindo a tensão interfacial (IFT), o que, por sua vez, diminui a capilaridade no reservatório, facilitando o deslocamento do óleo para as zonas produtoras (FIROOZABADI, 1999).

Por fim, além dos fenômenos capilares já discutidos, outro conceito fundamental nesse contexto é o potencial químico (μ), que descreve a tendência de uma substância migrar e desempenha um grande papel para a compreensão do equilíbrio termodinâmico entre fases e na dinâmica de emulsões. Sendo definido como a energia livre por partícula em um sistema, o potencial químico governa as leis e processos de difusão, onde moléculas migram para regiões de menor para maior potencial, assim buscando o equilíbrio termodinâmico (FIROOZABADI, 1999). Essa relação é particularmente relevante em sistemas com vários componentes, como os encontrados em reservatórios de petróleo, onde a composição dos fluidos e dos próprios hidrocarbonetos variam no espaço e no tempo. A difusão, formada por gradientes de potencial químico, influencia diretamente a formação e a estabilidade de emulsões, assim como na formação do envelope de fases do reservatório. Alterações na composição, temperatura, pressão e volume modificam o potencial químico das espécies presentes no reservatório e, consequentemente, afetam a estabilidade das emulsões e a miscibilidade entre fluidos, como exemplificado na Figura 1. Em reservatórios de óleo contendo gás e água, variações no potencial químico podem induzir separação de fases, formação de micelas ou espumas, e até mesmo coacervação, impactando a eficiência de processos de recuperação secundária, como a injeção de água ou gás, ao alterar o deslocamento e a mobilidade dos fluidos.

Portanto, este trabalho apresenta um código projetado para simulação de difusão com adsorção na interface para a coleta e análise de dados das propriedades de difusão e adsorção associado a um sistema que apresenta tensão interfacial dependente da componente adsorvida. O programa permite simular métodos experimentais específicos, como o método da gota pendente, para a coleta de dados de difusão e adsorção, e utiliza técnicas

avançadas de elementos finitos para simular os modelos tanto em malhas de 2 dimensões como em malhas de 3 dimensões. E também é projetado para reduzir os desvios associados a pontos flutuantes e feito para agilizar o processamento das medições difusão. Além disso, o trabalho apresenta uma vasta coleta de informações relacionadas à capilaridade, abordando métodos de medição da tensão interfacial (IFT) e do ângulo de contato (CA), utilizando-se da técnica ADSA –*Axisymmetric Drop Shape Analysis*, tudo isso com grande ênfase na análise dinâmica da tensão interfacial (DIFT), investigando o impacto da presença de asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos que atuam em todo o sistema como agentes surfactantes.

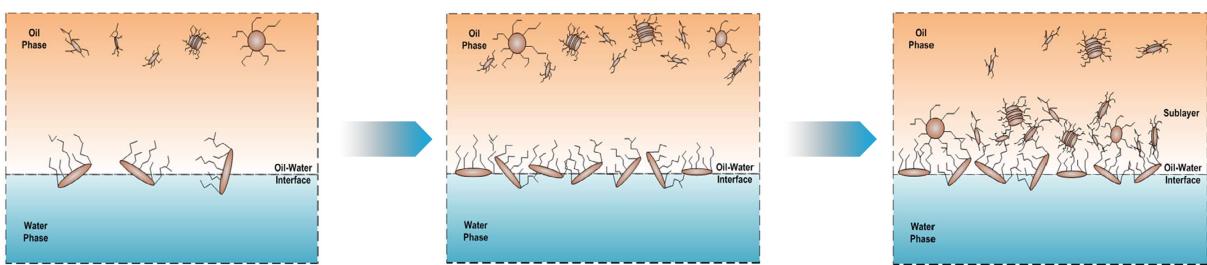


Figura 1: Migração e adsorção de componentes polares do óleo na interface óleo-água ao longo do tempo. Fonte: Zhang *et al.* (2018)

1.1 Objetivo

O objetivo central deste trabalho é desenvolver um software de simulação por elementos finitos capaz de representar a difusão e a adsorção de componentes que afetam a tensão interfacial entre óleo e água, com o intuito de associar a resposta temporal da DIFT com a razão entre difusividade e taxa de adsorção.

Como objetivos específicos e intermediários:

- Validar a implementação do modelo reproduzindo resultados semelhantes aos apresentados em Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006) para sistemas água e CO₂, confirmado a precisão e confiabilidade do método numérico adotado.
- Aprofundar a compreensão dos mecanismos de difusão e adsorção de moléculas polares no óleo, com foco na determinação da razão entre a taxa de adsorção e a difusividade, permitindo avaliar como essas interações influenciam a dinâmica da tensão interfacial sob condições típicas de reservatório de petróleo.

- Avaliar possíveis relações entre a variação de concentração dos componentes ativos de uma mistura água-óleo com sua DIFT, testando iterativamente se uma função de ajuste linear ou não linear é capaz de descrever essa correlação entre queda de IFT e concentração de forma consistente.

1.2 Justificativa

Como já ressaltado anteriormente, a compreensão dos fenômenos interfaciais entre água e óleo em reservatórios, tais como a difusão de componentes ativos no óleo, sua adsorção na interface óleo–água e a consequente variação temporal da tensão interfacial, é essencial para o avanço das técnicas de recuperação avançada de petróleo (EOR).

Enquanto experimentos laboratoriais geralmente ocorrem em condições simplificadas do reservatório, sem a reprodução das condições reais de pressão e temperatura, muitas vezes utilizando apenas óleo morto, a literatura ainda apresenta lacunas na caracterização de processos complexos, como a difusão de asfaltenos do meio oleoso para o aquoso e sua subsequente adsorção na interface óleo–água, que são de difícil quantificação. Simulações computacionais visam explorar estes parâmetros a fim de compatibilizar medições de DIFT com a dinâmica das componentes polares no *bulk* e na interface.

1.3 Escopo

Esta pesquisa busca avaliar se é possível aplicar o modelo usado em Yang, Ton-tiwachwuthikul e Gu (2006) para um novo sistema (óleo–água), bem como reproduzir o experimento original (gás–água), a fim de verificar a consistência dos resultados com os apresentados no artigo. E também pretende-se analisar o tempo de migração dos asfaltenos entre as fases e estimar a taxa de transferência de massa que devem estar associados ao decaimento observado na DIFT.

1.4 Organização do trabalho

O trabalho está estruturado da seguinte forma: A introdução está apresentada no capítulo um; o capítulo dois comprehende a revisão da literatura, abordando os princípios teóricos da capilaridade, difusão e fundamentos da equação de Young-Laplace, que sustentam o desenvolvimento deste estudo; a metodologia é descrita no capítulo três, focando

na implementação da simulação por elementos finitos; as análises de resultados e considerações finais são abordadas, respectivamente, nos capítulos quatro e cinco.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De acordo com Andreas, Hauser e Tucker (2002), a tensão interfacial, também chamada de tensão superficial e tensão limite, é uma medida da energia livre presente na interface entre dois fluidos imiscíveis. Essa força física tem sido amplamente utilizada para descrever o comportamento energético de superfícies fluidas e desempenha um papel crucial na compreensão de fenômenos interfaciais.

Um dos métodos mais comumente usados para estudar a tensão interfacial é o método da gota pendente (FORDHAM, 1948; HANSEN; RØDSRUD, 1991; ADAMSON; GAST, 1997). Segundo o autor Vuckovac *et al.* (2019), o método ADSA está sendo amplamente utilizado porque permite a análise precisa das mudanças na tensão interfacial ao longo do tempo e é ainda possível utilizá-lo para estudar sistemas dinâmicos onde as propriedades interfaciais podem mudar devido a fatores externos como temperatura, pressão ou composição.

A tensão interfacial de uma gota pendente pode ser determinada diretamente através de uma análise das tensões presentes na superfície da gota. Esse cálculo é baseado em duas condições fundamentais:

- Equilíbrio de Pressões: A primeira condição estabelece que a pressão resultante da curvatura da superfície da gota é diretamente proporcional ao produto entre a tensão interfacial e a curvatura principal da superfície. Este princípio é derivado da equação de Young-Laplace, que relaciona a pressão interna da gota com a tensão na interface, apresentado na equação 2.1:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.1)$$

sendo R_1 e R_2 os raios de curvatura principal (vertical e horizontal) da superfície da gota (Figura 2), γ a tensão interfacial e ΔP a diferença de pressão entre o interior e o exterior da gota.

- Equilíbrio de Forças: Essa segunda condição afirma que, quando a gota atinge

um estado de equilíbrio estático, as forças verticais atuantes em qualquer plano horizontal ao longo da gota estão em equilíbrio. Esse equilíbrio garante que a forma da gota seja estável e pode ser utilizada para determinar a tensão interfacial a partir de imagens da forma da gota (ANDREAS; HAUSER; TUCKER, 2002), apresentada na equação (2.2):

$$2\pi xy \sin \phi = g\gamma V \Delta\rho + \pi x^2 \Delta P \quad (2.2)$$

sendo x e y as coordenadas radiais e verticais de um ponto na superfície da gota, ϕ é o ângulo tangente à superfície nesse ponto, g representa a aceleração da gravidade, V é o volume da gota, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre os fluidos da gota e do meio circundante.

Porém este segundo método é mais complicado de implementar pois depende da localização precisa do plano de inflexão da gota, e além disso seria necessário calcular o volume da gota, que é um processo mais complexo uma vez que deve ser realizado por integração gráfica ou com um planímetro especial e muito caro. Portanto o primeiro método é preferível, porém a solução não é tão simples, já que não se tem os parâmetros R_1 e R_2 . Para isso, deve-se destrinchar a equação de Young-Laplace (ADAMSON; GAST, 1997).

2.1 Derivação de Young-Laplace

Além de ser referida como uma energia livre por unidade de área, a tensão interfacial também pode ser entendida como uma força por unidade de comprimento (ADAMSON; GAST, 1997), e seu trabalho pode ser relacionado da seguinte forma:

$$W = \gamma dA \quad (2.3)$$

Para analisar a superfície curvada da gota, considerando os dois raios principais, utiliza-se a geometria ilustrada na Figura 2. A partir dessa representação e por comparação de triângulos semelhantes, podem-se obter as seguintes expressões:

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy = x dy + y dx \quad (2.4)$$

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \quad (2.5)$$

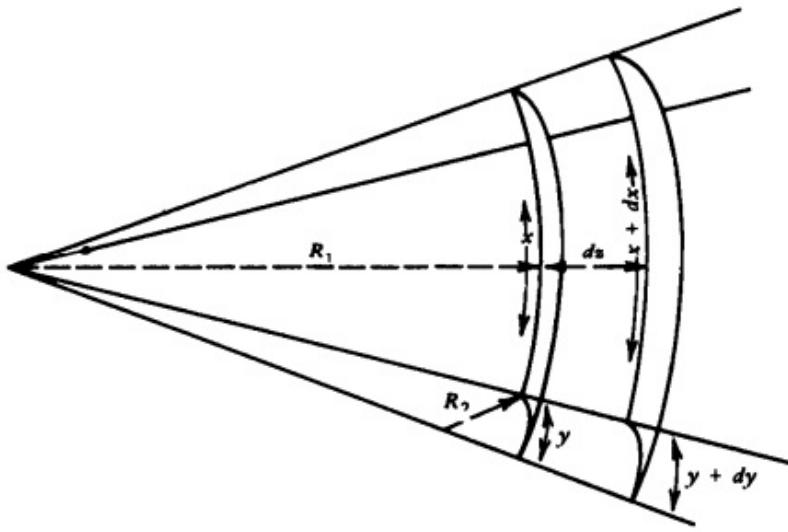


Figura 2: Condição de equilíbrio mecânico para uma superfície curva. Fonte: Adamson e Gast (1997)

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \quad (2.6)$$

Juntando as equações 2.4 e 2.3:

$$W = \gamma(x dy + y dx) \quad (2.7)$$

Haverá uma diferença de pressão ΔP através da superfície; ela atua na área xy e através de uma distância dz . O trabalho correspondente é, portanto:

$$W = \Delta P xy dz \quad (2.8)$$

Por fim, juntando as equações 2.5, 2.6 e 2.8, chega-se à fórmula tradicional de Young-Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.9)$$

Durante o trabalho de Andreas, Hauser e Tucker (2002), o método proposto para a resolução dessa equação acaba sendo um método muito complexo, pois envolve a discretização de R_1 e R_2 em equações derivadas da geometria analítica. Mas o estudo avança significativamente em gotas pendentes com a introdução da nova variável S que é o fator da forma da gota e ela relaciona D_s que é o diâmetro da gota medido horizontalmente com a distância D_e do ápice da gota (Figura 3).

$$S = \frac{D_s}{D_e} \quad (2.10)$$

Além disso, podem ser considerados os parâmetros adimensionais H e Bo , que descrevem o equilíbrio da gota a partir da razão entre os efeitos da gravidade e da tensão interfacial. Para $H, Bo < 1$, a gota é aproximadamente esférica, com domínio da tensão interfacial; $H, Bo = 1$ caracteriza uma condição de equilíbrio; e $H, Bo > 1$ indica gotas deformadas, nas quais a gravidade é o efeito predominante. O parâmetro R_0 corresponde ao raio da gota no ápice.

$$Bo = \frac{\Delta \rho g R_0^2}{\gamma} \quad (2.11)$$

$$H = Bo \left(\frac{D_e}{R_0} \right)^2 \quad (2.12)$$

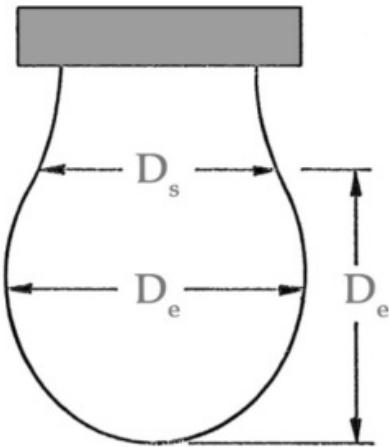


Figura 3: Esquema da geometria de uma gota pendente. Fonte: Gupta *et al.* (2021)

Com isso, vários autores (STAUFFER, 1965; GIRIAULT; SCHIFFRIN; SMITH, 1982; HANSEN; RØDSRUD, 1991) se basearam neste estudo para criar relações empíricas para achar o número de Bond e, consequentemente, sua tensão interfacial, baseando-se apenas em dimensões da gota, como largura e altura.

Porém estas dimensões, altura e largura apenas, não são suficientes para se ter uma estimativa precisa do número de Bond. Com esse desafio em mente, foram desenvolvidas equações diferenciais que representam a forma da gota baseadas na equação de Young-Laplace para aprimorar a análise (FORDHAM, 1948), substituindo R_1 e R_2 por parâmetros geométricos da própria gota (Figura 4).

Para uma interface líquido-fluido assimétrica, o raio de curvatura principal, R_1 , está associado ao comprimento do arco e ao ângulo de inclinação da interface em relação à horizontal. Já o raio de curvatura secundário, R_2 , referente ao plano vertical, pode ser

determinado de forma direta por meio de relações trigonométricas. Os valores de R_1 e R_2 podem ser obtidos conforme indicado nas equações 2.13 e 2.14, respectivamente.

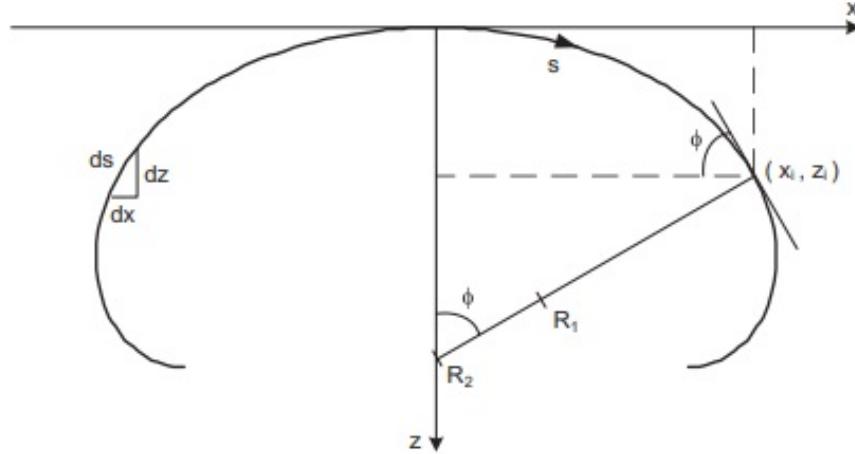


Figura 4: Definição do sistemas de coordenadas cartesianas para uma gota séssil. Fonte: Saad e Neumann (2016).

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\phi}{ds} \quad (2.13)$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{\sin \phi}{x} \quad (2.14)$$

E lembrando que a pressão (ΔP) pode ser escrita como a diferença entre as forças capilares e as forças gravitacionais:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R_0} - gz\Delta\rho \quad (2.15)$$

Com todas as equações necessárias 2.9–2.15, usando conceitos de trigonometria para as equações 2.17 e 2.18, e realizando a transformação das coordenadas cartesianas para polares (\bar{r}, \bar{z}, ϕ) (Figura 4), chega-se, por fim, às três equações principais que descrevem o formato da gota axissimétrica em equilíbrio:

$$\frac{d\phi}{d\bar{s}} = 2 - Bo\bar{z} - \frac{\sin \phi}{\bar{r}} \quad (2.16)$$

$$\frac{d\bar{r}}{d\bar{s}} = \cos \phi \quad (2.17)$$

$$\frac{d\bar{z}}{d\bar{s}} = \sin \phi \quad (2.18)$$

E as condições de contorno para este sistema são $\bar{r} = 0$, $\bar{z} = 0$, $\phi = 0$ em $\bar{s} = 0$.

2.2 Solução e Otimização de Young-Laplace

O primeiro método desenvolvido para a resolução dessa equação foi proposto por Fordham (1948), o qual empregou a técnica de integração simultânea por diferenças finitas para determinar as soluções das equações 2.16–2.18, ao determinar os valores de ϕ , \bar{r} e \bar{z} em função de s . Em cada iteração, a próxima entrada na tabela de diferenças finitas $d\phi/ds$ em relação a s é estimada aplicando a fórmula de integração expressa em termos de diferenças retroativas. Este procedimento permite uma aproximação consistente de valores sucessivos, garantindo uma solução precisa em toda a faixa de integração.

Huh e Reed (1983) aplicaram o método de Runge–Kutta combinado a técnicas de regressão linear para estimar numericamente os parâmetros da forma da gota, porém esses métodos tendem a ser menos eficientes em termos computacionais, resultando em tempos de execução significativamente mais longos.

Posteriormente, o método proposto por Berry *et al.* (2015) consolidou-se como uma das abordagens mais robustas para a obtenção dos parâmetros de forma. Esse estudo avança ao usar métodos de otimização de mínimos e máximos e métodos para zeros de função, e adicionou a obtenção de um parâmetro w , que representa o ângulo de desalinhamento da câmera em relação à agulha, como ilustrado na Figura 5. A modificação resultou em métodos com menor tempo computacional e mais precisos por considerar desalinhamentos experimentais entre câmera e gota.

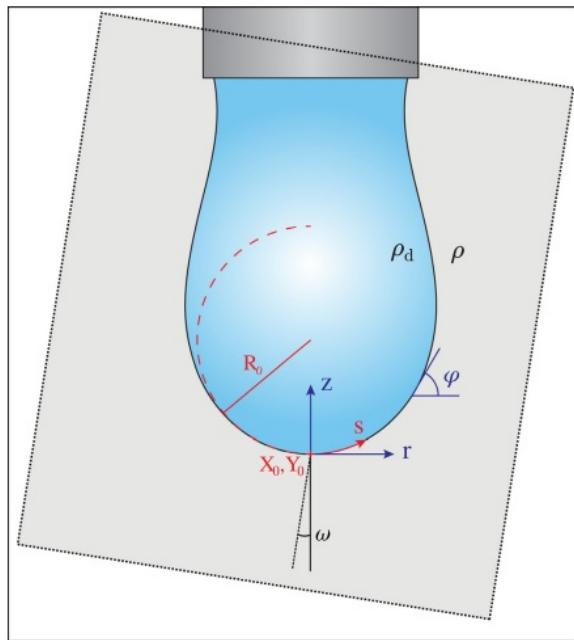


Figura 5: Sistema de coordenada polar usado para solução da equação de Young-Laplace.
Fonte: Berry *et al.* (2015)

O método *-Axisymmetric Drop Shape Analysis* (ADSA), originalmente proposto por Stauffer (1965) e posteriormente aperfeiçoado por Berry *et al.* (2015), considera o contorno completo da gota para determinar os parâmetros de forma e posição. O vetor de parâmetros a ser estimado é dado por:

$$\beta = [X_0, Y_0, R_0, w, \text{Bo}] \quad (2.19)$$

sendo (X_0, Y_0) a coordenada do ápice, R_0 o raio principal da gota no ápice, w a inclinação da gota na imagem, Bo o número de Bond.

O método consiste em otimizar os parâmetros até atingir o menor erro (diferença entre curva e imagem). Inicialmente, são feitos palpites para os valores dos pontos e raio no ápice da gota, do ângulo e do número de Bond, construindo assim o conjunto inicial de palpites para os parâmetros β^0 . Agora é preciso calcular os erros da estimação do Runge-Kutta para as eq. 2.16–2.18, com os valores obtidos com a técnica de contorno, sua equação é dessa forma:

$$\begin{aligned} e_i^r(\bar{s}) &= |(x_i - X_0) \cos(w) - (y_i - Y_0) \sin(w)| - R_0 \cdot \bar{r}(\bar{s}) \\ &= \pm \{(x_i - X_0) \cos(w) - (y_i - Y_0) \sin(w)\} - R_0 \cdot \bar{r}(\bar{s}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$e_i^z(\bar{s}) = \{(x_i - X_0) \sin(w) - (y_i - Y_0) \cos(w)\} - R_0 \cdot \bar{z}(\bar{s}) \quad (2.21)$$

representando os erros como distâncias na direção radial e z respectivamente, sendo \bar{s} a posição no arco da curva teórica que é mais próxima ao dado.

Como deve-se assumir que a curva não se adéqua perfeitamente às medições, é necessário calcular a posição nas coordenadas de arco (\bar{s}) que são mais próximas dos dados experimentais, i.e. isto é a curva que minimiza o erro da curva teórica com o dado observado. Este termo pode ser calculado por meio do método de Newton-Raphson para encontrar zeros de funções. Esse método resolve iterativamente a equação, atualizando a aproximação de \bar{s} a cada iteração, até que a solução convergente seja obtida a uma determinada tolerância. Conforme as equações:

$$\bar{s}_i^{(k+1)} = \bar{s}_i^{(k)} - \frac{f_i(\bar{s}_i^{(k)})}{f'_i(\bar{s}_i^{(k)})} \quad (2.22)$$

$$f_i(\bar{s}) = \frac{d}{d\bar{s}} (e_i^r(\bar{s})^2 + e_i^z(\bar{s})^2) = -2R_0 (e_i^r(\bar{s}) \cos \phi(\bar{s}) + e_i^z(\bar{s}) \sin \phi(\bar{s})) \quad (2.23)$$

$$f'_i(s) = 2R_0 \left\{ R_0 + \frac{d\phi}{ds} (e^r(\bar{s}) \sin \phi(\bar{s}) - e_i^z(\bar{s}) \cos \phi(\bar{s})) \right\} \quad (2.24)$$

Com os novos valores do arco \bar{s} , será aplicada a solução utilizando o método de Runge-Kutta para as eq. 2.16–2.18. Em seguida, o jacobiano será construído para ajustar o sistema de variáveis β até o sistema convergir.

$$J_{ij} = \frac{\partial e_i}{\partial \beta_j} = \frac{1}{2e_i} \frac{\partial}{\partial \beta_j} (e_i^2) = \frac{1}{\sqrt{e_i^r(\bar{s}_i)^2 + e_i^z(\bar{s}_i)^2}} \cdot \left(e_i^r(\bar{s}_i) \frac{\partial e_i^r}{\partial \beta_j} \Big|_{\bar{s}_i} + e_i^z(\bar{s}_i) \frac{\partial e_i^z}{\partial \beta_j} \Big|_{\bar{s}_i} \right) \quad (2.25)$$

As derivadas de e_i^z e e_i^r por β_j podem ser encontradas derivando as eq. 2.20–2.21:

$$\frac{\partial e_i^r}{\partial X_0} = \pm \cos(w) \quad \frac{\partial e_i^z}{\partial X_0} = \sin(w) \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial e_i^r}{\partial Y_0} = \pm \sin(w) \quad \frac{\partial e_i^z}{\partial Y_0} = \cos(w) \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial e_i^r}{\partial R_0} = \bar{r}(\bar{s}_i) \quad \frac{\partial e_i^z}{\partial R_0} = -\bar{z}(\bar{s}_i) \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial e_i^r}{\partial w} &= \pm ((x_i - X_0) \sin(w) + (y_i - Y_0) \cos(w)) \\ \frac{\partial e_i^z}{\partial w} &= (x_i - X_0) \cos(w) + (y_i - Y_0) \sin(w) \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial e_i^r}{\partial Bo} = -R_0 \frac{\partial \bar{r}}{\partial Bo} \quad \frac{\partial e_i^z}{\partial Bo} = -R_0 \frac{\partial \bar{z}}{\partial Bo} \quad (2.30)$$

Para encontrar as derivadas parciais em relação ao número de Bond, precisa-se resolver um conjunto de equações diferenciais que estão ligadas umas às outras. Isso é feito diferenciando as eq. 2.16–2.18 em relação ao Bo e, depois, trocando a ordem da diferenciação. Isso resulta em um sistema de equações diferenciais acopladas. Quando o número de Bond é constante, essas derivadas podem ser resolvidas numericamente como se fossem equações diferenciais ordinárias.

$$\frac{d}{d\bar{s}} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \right) = -\bar{z} - \frac{\partial \bar{z}}{\partial Bo} \Big|_{Bo} Bo - \frac{\partial \varphi}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \frac{\cos \varphi}{\bar{r}} + \frac{\partial \bar{r}}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \frac{\sin \varphi}{\bar{r}^2} \quad (2.31)$$

$$\frac{d}{d\bar{s}} \left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \right) = -\frac{\partial \varphi}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \sin \varphi \quad (2.32)$$

$$\frac{d}{d\bar{s}} \left(\frac{\partial \bar{z}}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \right) = +\frac{\partial \varphi}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \cos \varphi \quad (2.33)$$

E do mesmo jeito para as eq. 2.16–2.18, as condições de contorno do sistema se dão

por:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \text{Bo}} \Big|_{\text{Bo}} = 0, \quad \frac{\partial \bar{r}}{\partial \text{Bo}} \Big|_{\text{Bo}} = 0, \quad \frac{\partial \bar{z}}{\partial \text{Bo}} \Big|_{\text{Bo}} = 0 \quad \text{em } \bar{s} = 0. \quad (2.34)$$

Com o jacobiano em mãos, finalmente pode-se aplicar o método de Levenberg-Marquardt, onde, para cada iteração, ele atualizará a matriz β utilizando a seguinte expressão:

$$\beta^{k+i} = \beta^k + \delta \quad (2.35)$$

Onde este δ é determinado resolvendo a seguinte equação relaxada pelo parâmetro λ :

$$(J^T J + \lambda \text{diag}(J^T J)) \delta = -J^T e \quad (2.36)$$

Então cada iteração atualiza o β continuamente até atingir a convergência. Por fim, após todo este processo, obtém-se a tensão interfacial a partir do número de Bond na eq. 2.11, e vários outros fatores podem ser obtidos, como assimetria, diâmetros da gota e outras propriedades como volume e área superficial, descritas por:

$$V_d = \pi \int \bar{r}^2 \sin(\phi) d\bar{s} \quad A_d = 2\pi \int \bar{r} d\bar{s} \quad (2.37)$$

2.3 Incertezas e Limitações no Método ADSA na Medição de IFT e CA

A técnica ADSA é amplamente utilizada para medir tensões superficiais e interfaciais, desde que a gota seja aproximadamente axissimétrica. Porém, a precisão dessa técnica pode ser influenciada por diversos fatores, especialmente quando o volume da gota analisada é pequeno, resultando numa gota quase esférica. Isso ocorre porque gotas menores apresentam menor deformação gravitacional, tornando a curvatura da interface mais difícil de ser analisada com precisão e, conforme o volume da gota diminui, as interações de tensão interfacial sólido-líquido começam a se tornar mais relevantes. Esses efeitos fazem com que o perfil da gota divirja da forma prevista pela equação de Young-Laplace, que assume uma interface ideal sob condições de equilíbrio e, consequentemente, essa divergência introduz desvios na estimativa da IFT (BERRY *et al.*, 2015).

Surgem diversos questionamentos de como esse erro de experimento pode ser evitado, e Adamson e Gast (1997) sugere o uso do número de Bond (eq. 2.11) como um critério para avaliar a dominância das forças gravitacionais sobre as forças capilares. Esse critério foi amplamente aplicado para validar a significância de experimentos de tensão interfacial, porém, posteriormente, foi constatado que este método é muito irregular e não é confiável

em certas condições, por exemplo, para determinar o limite experimental para volumes de gotas muito pequenos (BERRY *et al.*, 2015), como ilustrado na Figura 6.

Berry *et al.* (2015) identificou essa limitação e propôs o número de Worthington (Wo) como um novo critério para avaliar se a gota apresenta um volume adequado para a determinação da tensão interfacial. Vale observar que o número de Worthington é a razão entre o volume observado da gota e volume máximo de que essa pode ser mantida pendente em equilíbrio, ou seja $Wo \leq 1$ sempre. Esse método representou um avanço em relação ao número de Bond, proporcionando uma análise mais precisa da veracidade dos experimentos; quanto maior Wo , mais confiável é a IFT, e segundo Yang, Yu e Zuo (2017), valores superiores a aproximadamente 0.2 indicam menor influência de incertezas experimentais para algumas substâncias.

No entanto, o Wo apresenta uma relação linear com o volume da gota, o que pode restringir seu uso, uma vez que não considera a altura da gota (H) (YANG; YU; ZUO, 2017). Essa limitação torna sua utilização menos adequada em condições nas quais a gota assume uma forma quase esférica, dificultando a avaliação precisa da deformação, como é possível observar na Figura 6. Ademais, sua utilização é limitada a gotas pendentes, uma vez que sua formulação (eq. 2.38) depende diretamente do diâmetro da agulha (D_n) empregada no experimento. Consequentemente nenhum limite universal pôde ser definido.

$$Wo = \frac{\Delta\rho g V_d}{\pi\gamma D_n} \quad (2.38)$$

O número de Neumann (Ne), criado por Yang, Yu e Zuo (2017), é um número adimensional como os outros, e foi introduzido para superar as limitações dos critérios anteriores na avaliação da confiabilidade da medição da tensão interfacial. Ele utiliza a média geométrica do raio de curvatura no ápice da gota e a altura da gota como comprimento característico (L), lembrando que o comprimento característico é igual à constante capilar.

$$L = a = \sqrt{\gamma/(\Delta\rho g)} = \sqrt{R_0 H} \quad (2.39)$$

$$Ne = \frac{\Delta\rho R_0 H}{\gamma} \quad (2.40)$$

Para garantir medições confiáveis, foi identificado um valor crítico (Ne_{crit}), abaixo do qual as medições obtidas pelo método ADSA tornam-se imprecisas (Figura 7). Para sistemas com baixa constante capilar ($a = 1.8$ mm), o valor crítico é aproximadamente 0.45, enquanto para sistemas com alta constante capilar ($a = 4.5$ mm) ele se reduz para cerca de 0.25. Ainda assim, Yang, Yu e Zuo (2017) recomendam que o valor de Ne seja mantido acima de 0.5 para assegurar maior confiabilidade na coleta dos dados.

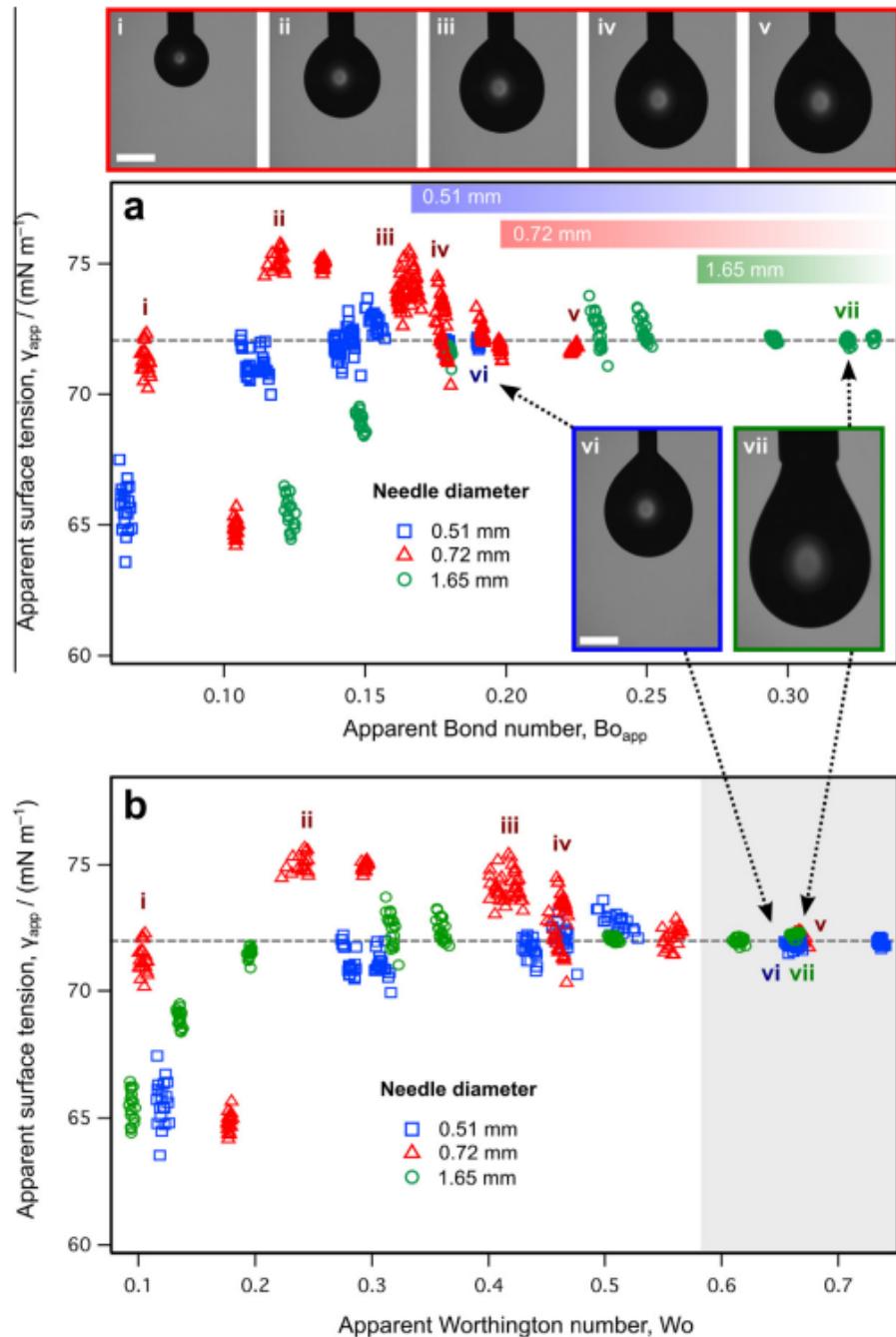


Figura 6: (a) Resultados de 20 medições de IFT sequenciais sobre gotas de água com diferentes volumes formadas por agulhas de distintos diâmetros, em função de Bo . A linha tracejada indica o valor da tensão superficial da água a 22 °C e 1 atm, amplamente encontrada na literatura. (b) Os mesmos dados apresentados em função do número de Wo , onde observa-se que, diferentemente do número de Bond, valores de $Wo > 0.58$ resultam em desvios inferiores a 1 %, indicando maior estabilidade e confiabilidade dos experimentos. Fonte: Berry *et al.* (2015).

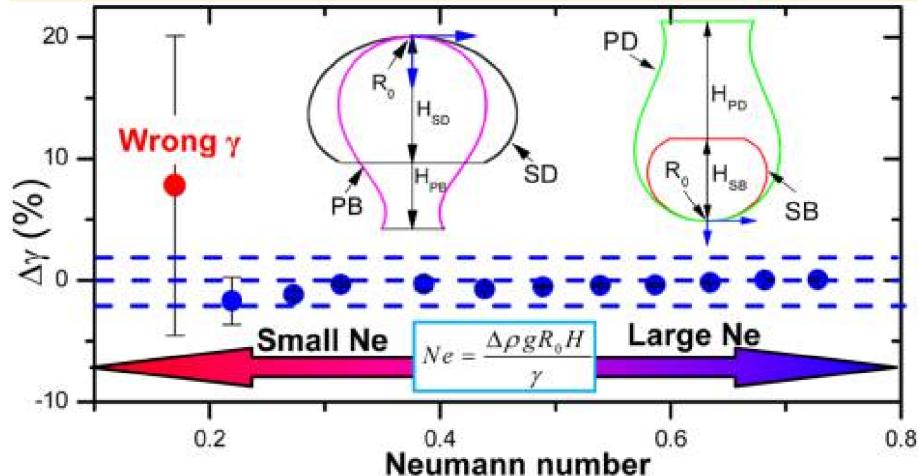


Figura 7: Erro relativo na determinação da tensão interfacial ($\Delta\gamma/\gamma$) em função do número de Neumann (Ne_{crit}). Para valores baixos de Ne , observa-se um aumento significativo no erro experimental, indicando falha experimental. À medida que Ne aumenta, os valores medidos tornam-se mais estáveis e precisos. Fonte: Yang, Yu e Zuo (2017)

Até o presente momento, não foram encontrados na literatura estudos que quantifiquem diretamente a incerteza da tensão interfacial (IFT) em função da resolução da imagem. No entanto, análises semelhantes estão disponíveis para a determinação do ângulo de contato (CA), permitindo estabelecer uma relação conceitual entre ambas as grandezas, uma vez que tanto a estimativa da IFT pela técnica de *Axisymmetric Drop Shape Analysis* (ADSA) quanto a medição do CA dependem da identificação precisa do contorno da gota e do ajuste da equação de Young–Laplace ao perfil experimental.

De acordo com Vuckovac *et al.* (2019), para gotas com volume aproximado de $9 \mu\text{L}$, um deslocamento da linha de base da ordem de um único pixel pode resultar em erros no ângulo de contato variando entre $0,5^\circ$ e 8° , dependendo do regime hidrofóbico da superfície. Observa-se ainda que essas incertezas aumentam rapidamente à medida que o ângulo de contato se aproxima de 180° .

Para mitigar essas incertezas, Vuckovac *et al.* (2019) recomendam que sejam usados sistemas de imagem de alta resolução e técnicas avançadas de processamento de imagem, como a detecção de bordas em subpixel. Entretanto, mesmo com melhorias tecnológicas, os erros não podem ser completamente eliminados, como é possível observar na Figura 8.

Como pequenas imprecisões na detecção do contorno da gota impactam diretamente o ajuste da equação de Young–Laplace, é razoável assumir que a incerteza da IFT associada à resolução da imagem apresenta comportamento proporcional àquele observado para o ângulo de contato, especialmente em regimes de elevada curvatura..

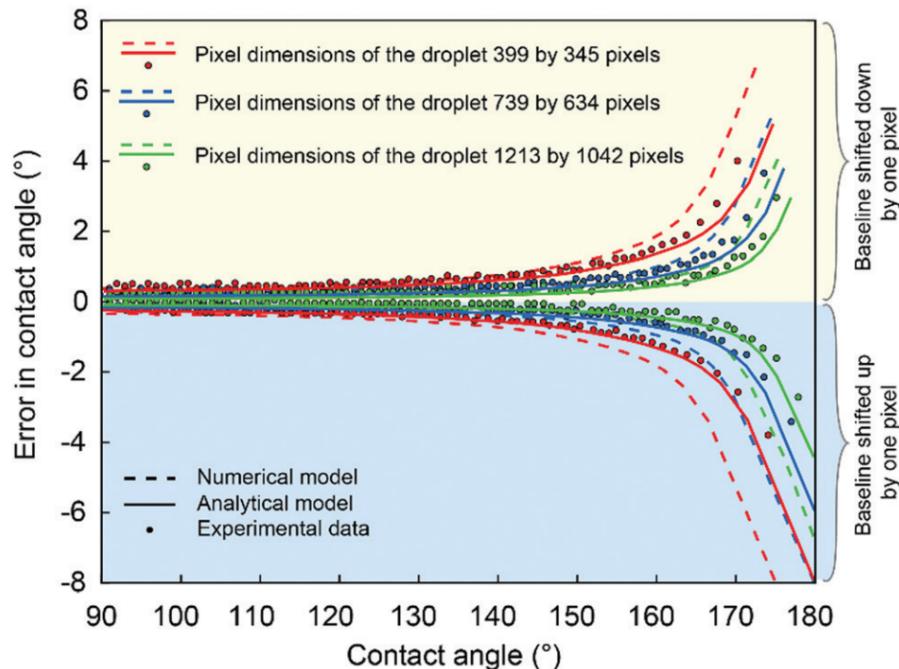


Figura 8: Erro na determinação do ângulo de contato (CA) em função da resolução da imagem e do deslocamento da linha de base em 1 pixel, considerando modelos numéricos, analíticos e dados experimentais. Fonte: Vuckovac *et al.* (2019)

2.4 Mecanismos e Fenomenologia do DIFT em Sistemas Óleo-Água

A tensão interfacial dinâmica (DIFT) é fundamental para a engenharia de reservatórios e para processos de recuperação avançada de petróleo (EOR). Diferentemente da tensão interfacial em equilíbrio, o DIFT descreve a evolução da tensão ao longo do tempo, refletindo os efeitos da cinética de adsorção, da difusão e da recombinação de moléculas ativas na interface óleo/água ao mesmo tempo. Como os mecanismos de deslocamento de óleo em meios porosos sofrem mudanças de temperatura e pressão ao longo do tempo, a DIFT é mais representativa para prever molhabilidade, estabilidade de emulsões e forças capilares (ADAMSON; GAST, 1997).

Entretanto, esse fenômeno combinado de difusão e adsorção ainda não é completamente caracterizado dentro da comunidade científica, em contraste com o comportamento já bem estabelecido da tensão superficial (ST). De forma geral, o aumento da temperatura causa uma diminuição no ST pois promove um maior afastamento entre moléculas, que consequentemente enfraquece as forças intermoleculares coesivas, e o aumento de pressão promove maior concentração de gás no óleo (dissolução), que também enfraquece a atração interna entre as moléculas (LASHKARBOOOKI; AYATOLLAHI; RIAZI, 2016).

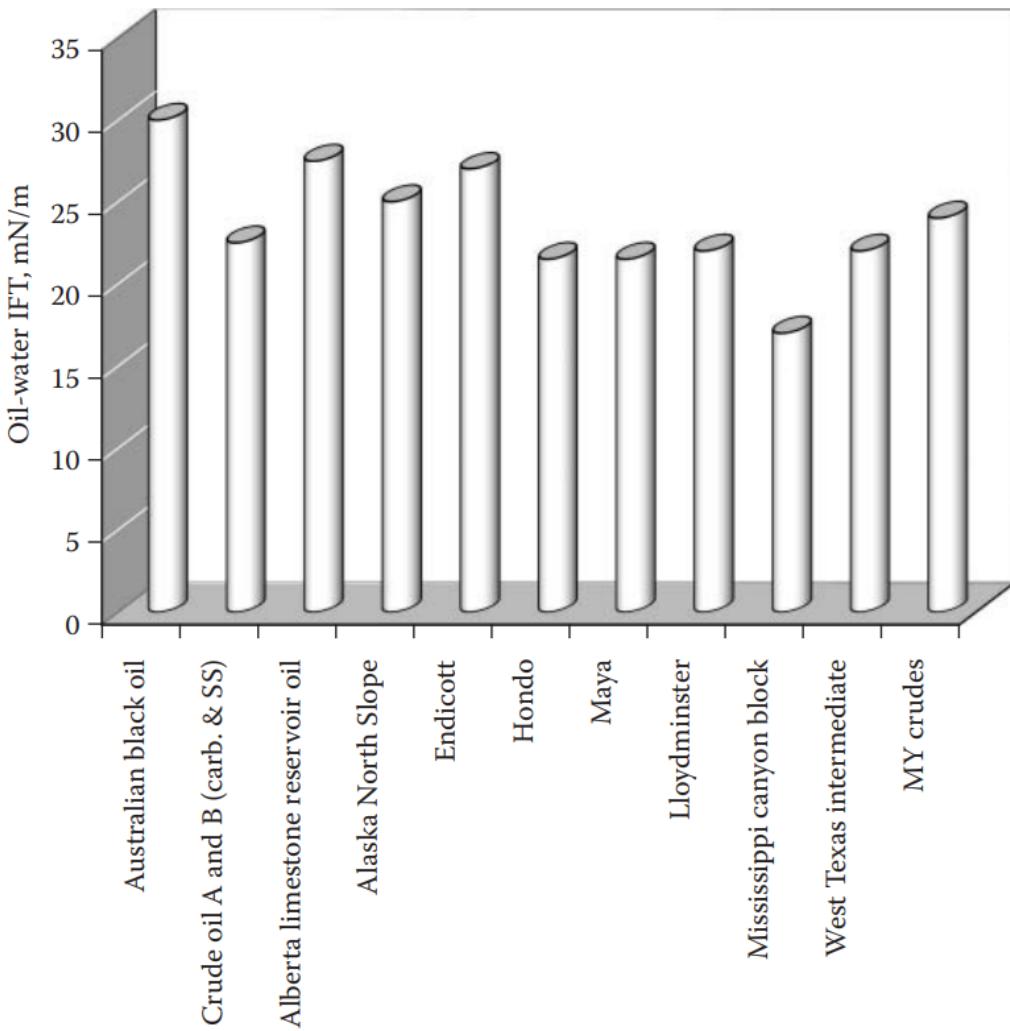


Figura 9: Faixa de valores de tensão interfacial (IFT) entre óleo e água (salmoura) compilada por Dandekar (2013) a partir de diferentes estudos reportados na literatura, em sua maioria em condições de laboratório para óleo morto (*dead oil*). Cada rótulo no eixo horizontal corresponde a uma referência bibliográfica, e as barras verticais representam o intervalo de valores de IFT encontrado em cada trabalho. Fonte: Dandekar (2013).

No caso da tensão interfacial (IFT) entre óleo e água, o comportamento é menos previsível e apresenta elevada dispersão nos dados experimentais. Conforme citado por Lashkarbolooki, Ayatollahi e Riazi (2016) e Dandekar (2013) em diversos sistemas, é possível observar que o aumento da temperatura leva à diminuição da IFT. Entretanto, há casos em que ocorre o comportamento completamente oposto, com a IFT aumentando em função da temperatura, caracterizando um fenômeno reverso ao esperado (LASHKARBOLOOKI; AYATOLLAHI; RIAZI, 2016). E quanto ao efeito da pressão, até o momento, não há consenso nem correlação aceita (GIORIA *et al.*, 2023).

A Figura 9 apresenta uma ampla coletânea de resultados experimentais para diferentes sistemas interfaciais, sem a adição de espécies interfacialmente ativas, como surfactantes,

sob condições de laboratório. A IFT entre óleo–água (salmoura) apresenta em média 25 mN/m que acabam sendo adotados como referência prática pela indústria do petróleo na ausência de medições específicas.

Para melhorar a caracterização da IFT, diversos modelos dinâmicos de difusão–adsorção foram desenvolvidos na tentativa de descrever de forma mais realista a evolução temporal da tensão interfacial.

2.4.1 Modelos de Difusão e Adsorção

Para descrever a fenomenologia da difusão, Ward e Tordai (1946) propuseram um modelo que assume uma solução inicialmente uniforme no momento da formação de uma nova interface plana entre a solução e o ar, como na Figura 10, o soluto positivamente adsorvido tende a se mover do *bulk* para a interface, pois encontra menor energia potencial lá. A região imediatamente adjacente à superfície, denominada sub-superfície, recebe moléculas do *bulk* mais lentamente do que a superfície as adsorve nos instantes iniciais, quando ainda está praticamente vazia. À medida que a superfície se torna progressivamente ocupada, as moléculas provenientes da sub-superfície passam a encontrar sítios já preenchidos, permanecendo nessa região. Esse processo leva à possibilidade de difusão reversa, isto é, o retorno de moléculas da sub-superfície para o *bulk*. A concentração sub-superficial sobe até igualar a do *bulk* em equilíbrio, como exemplificado na Figura 10.

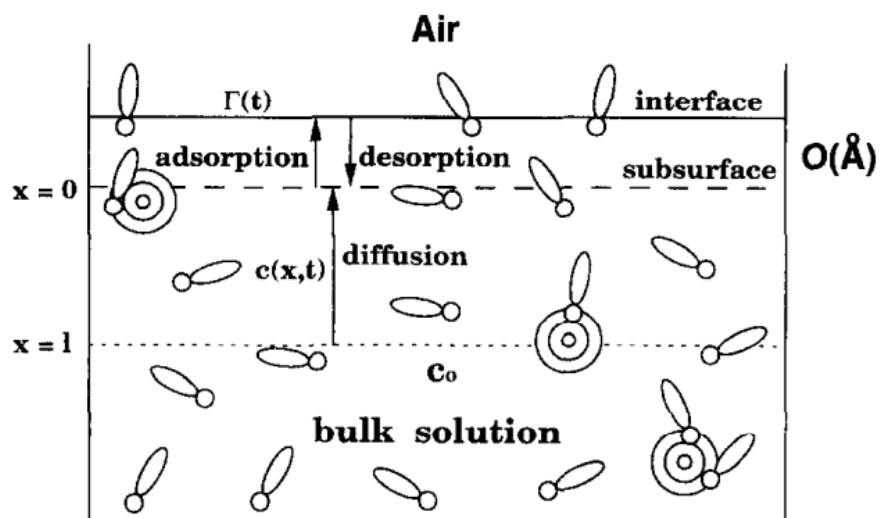


Figura 10: Um diagrama esquemático do mecanismo de adsorção dinâmica. Após as moléculas se adsorverem a partir da subfase ($x = 0$), ocorre a difusão a partir de um comprimento de difusão ($x = l$). Em longa duração, a dessorção também pode ocorrer. Fonte: Chang e Franses (1995)

Se a concentração na sub-superfície em cada instante fosse conhecida ao longo desse processo, a difusão de moléculas do *bulk* para a sub-superfície poderia ser tratada pela aplicação das equações de difusão ordinárias. Mas, na prática, as concentrações sub-superficiais não podem ser obtidas diretamente. Com isso em mente, Ward e Tordai (1946) propuseram um modelo de difusão geral que pode ser expressa pela equação 2.41:

$$\Gamma(t) = 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \left\{ c_b \sqrt{t} - \int_0^{\sqrt{t}} c(\tau) d(\sqrt{t-\tau}) \right\} \quad (2.41)$$

Onde Γ é o excesso de superfície, expresso em $mol \cdot m^{-2}$, representando a quantidade de moléculas adsorvidas por unidade de área, este parâmetro é frequentemente utilizado para quantificar o surfactante presente na interface. A variável t corresponde ao tempo (s), enquanto τ é uma variável auxiliar de tempo (s) introduzida para a integração. Já c_b e $c(\tau)$ são as concentrações do *bulk* e da sub-superfície, respectivamente.

O primeiro termo da equação descreve a difusão direta, ou seja, o transporte de moléculas do *bulk* para a sub-superfície. O segundo termo corresponde à difusão de retorno, que representa o fluxo de moléculas da sub-superfície de volta para o *bulk*.

Por fim, Ward e Tordai (1946) demonstraram que a difusão obtida a partir da variação da tensão interfacial $\gamma(t)$ pela equação de Gibbs (eq. 2.42), foi da mesma ordem de grandeza que o coeficiente de difusão estimado pela relação de Stokes–Einstein (eq. 2.43), então o processo de adsorção é controlado pela difusão no *bulk* em direção à interface. No entanto, quando o valor calculado é significativamente menor que o previsto teoricamente, isso indica a presença de uma barreira de ativação na interface, a qual passa a controlar a cinética e limitar a taxa de adsorção.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(-\frac{\partial \gamma}{\partial \ln(c_b)} \right) \quad (2.42)$$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (2.43)$$

Sendo R a constante universal dos gases, k_B a constante de Boltzmann, η a viscosidade do fluido e r o raio hidrodinâmico.

2.4.2 Modelos de Tensão Interfacial Dinâmica

O comportamento dinâmico da tensão interfacial em sistemas óleo cru–água é determinado principalmente pelos componentes polares ou surfactantes naturais presentes

nos líquidos. Dessa forma, torna-se essencial identificar quais modelos são mais adequados para descrever esse sistema específico. A teoria de Gibbs considera o processo de adsorção como sendo sempre reversível. No entanto essa premissa não se aplica a macromoléculas como asfaltenos (SERRIEN *et al.*, 1992), (ZHANG *et al.*, 2018).

Isso ocorre porque o modelo não contempla a possibilidade de reconformação molecular. No início da difusão, as moléculas tendem a se acomodar de forma desordenada na superfície, e com o tempo, sem necessariamente aumentar a quantidade de adsorvidos, elas passam a se reorganizar e a se reorientar espacialmente (SERRIEN *et al.*, 1992). Mesmo a tensão interfacial sendo a menor energia necessária para manter a estabilidade da área interfacial, minimizando a área, devido ao grande tamanho das moléculas envolvidas, esse processo reverso de reorganização não ocorre de forma instantânea.

Alguns métodos empíricos foram criados para ajustar a curva de tensão interfacial ao longo do tempo. Lankveld e Lyklema (1972) propuseram que a variação da tensão interfacial poderia ser ajustada a um decaimento exponencial simples, se a adsorção fosse limitada pela barreira de energia de ativação, onde γ_0 e γ_e são a tensão inicial e a de equilíbrio respectivamente.

$$\gamma(t) = \gamma_e + (\gamma_0 - \gamma_e)e^{-t/\tau} \quad (2.44)$$

Posteriormente, Serrien *et al.* (1992) desenvolveram um modelo para uma ampla faixa de escala de tempo: difusão, adsorção e reorganização molecular na interface ocorrem em taxas diferentes. O modelo de Serrien *et al.* (1992) incorpora um processo controlado por difusão, especialmente dominante para tempos curtos, juntamente com o rearranjo na superfície. Este modelo pode ser considerado um aprimoramento do modelo anterior, onde $\Delta\gamma_{01}$ e $\Delta\gamma_{02}$ são as amplitudes associadas a cada escala de tempo, de modo que $\Delta\gamma_{01} + \Delta\gamma_{02} = \gamma_0 - \gamma_e$, e τ_D o tempo de relaxação por difusão.

$$\gamma(t) = \gamma_e + \left[\Delta\gamma_{01} \exp\left(-\sqrt{\frac{4t}{\pi\tau_D}}\right) + \Delta\gamma_{02} \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.45)$$

Outra abordagem empírica foi proposta por Hua e Rosen (1988) para descrever as diferentes escalas de tempo observadas nas medições dinâmicas de tensão interfacial. Nesse modelo, a resposta temporal é dividida em quatro regiões, cada uma associada a fenômenos distintos, que tem grande significado em sistemas óleo-água:

- Região de indução (I): processo dominado pela difusão das moléculas do *bulk* para interface do sistema;
- Região de queda rápida (II): caracterizada por seu comportamento não linear, devido

à formação de uma barreira de asfaltenos que dificulta a chegada de novas moléculas à interface;

- Região de meso-equilíbrio (III): associada à reorientação lenta das moléculas já adsorvidas na interface;
- Região de equilíbrio (IV): valor de equilíbrio que, em experimentos envolvendo asfaltenos, é frequentemente obtido por extração.

Para caracterizar a evolução da tensão, os autores também propuseram a análise de γ_t em função de $\log((\gamma_0 - \gamma_t)/(\gamma_t - \gamma_e))$. A Figura 11 permite observar de forma clara essas quatro etapas do processo dinâmico, e sua equação pode ser escrita por:

$$\gamma(t) = \frac{[\gamma_0 + (t/t^*)^n \gamma_e]}{[1 + (t/t^*)^n]} \quad (2.46)$$

Onde t^* e n são constantes, sendo t^* um termo que possui dimensões de tempo, na mesma unidade de t , enquanto n é um parâmetro adimensional.

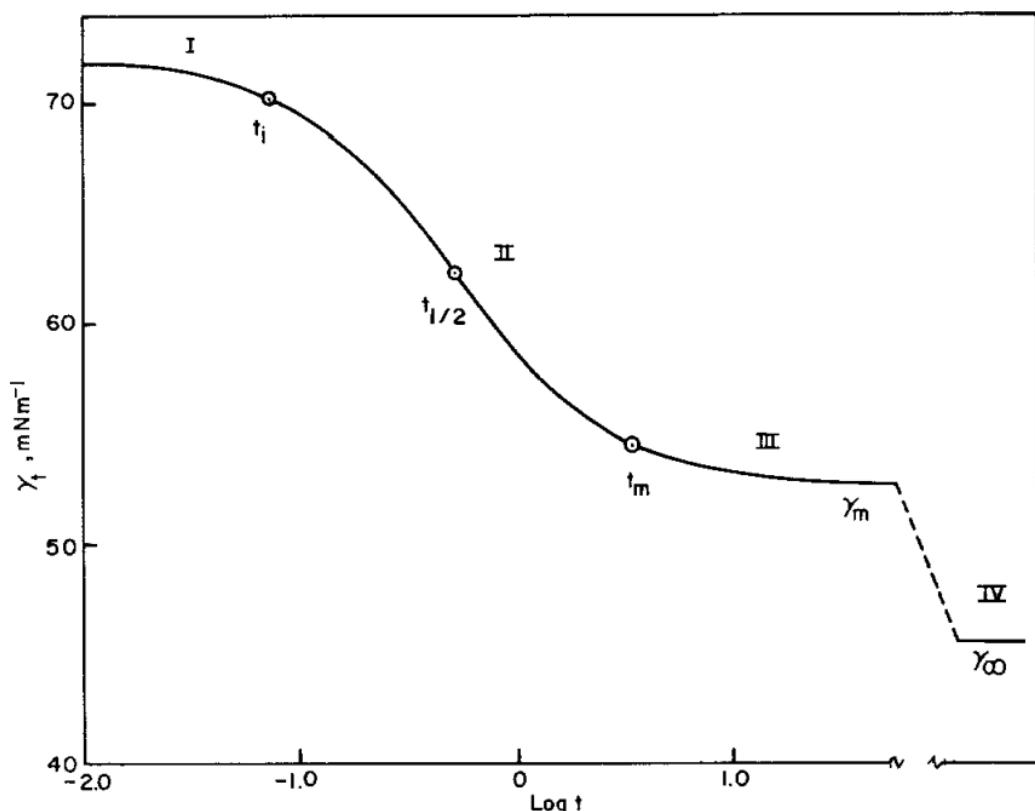


Figura 11: Tensão interfacial dinâmica generalizada (γ), em função do logaritmo do tempo t , região I: indução; região II: queda rápida; região III: meso-equilíbrio; região IV: equilíbrio. Fonte: Hua e Rosen (1988)

Após a determinação de t^* e n por meio do método de mínimos quadrados aplicado à eq. 2.46, é possível identificar os limites característicos entre as regiões cinéticas do processo de adsorção. Esses limites são obtidos a partir das seguintes relações logarítmicas:

$$\log t_i = \log t^* - \frac{1}{n} \quad (2.47)$$

$$\log t_m = \log t^* + \frac{1}{n} \quad (2.48)$$

Onde t_i representa o final da região de indução e t_m corresponde ao início da região de meso-equilíbrio. Já o final da região de meso-equilíbrio e o início do regime de equilíbrio não possuem uma forma analítica e fica mais na interpretação gráfica e visual do modelo.

As equações que estão sendo mais utilizadas até o momento para modelar a tensão interfacial dinâmica para a técnica ADSA são aproximações da equação de Ward e Tordai (1946), com algumas modificações. Considera-se uma superfície convexa com surfactantes iônicos sem presença de eletrólito em excesso.

Com estas premissas, a equação 2.49 representa a região de queda rápida, e mostra que existe uma relação linear entre γ e $t^{1/2}$, na qual a difusividade pode ser considerada como a inclinação dessa linha. Já a equação 2.50 indica que, após tempos longos, espera-se uma relação linear entre γ e $t^{-1/2}$, e também pode ser usada para estimar a difusão pela aproximação assintótica.

$$\gamma(t) = \gamma_0 - 2RTc_b \sqrt{\frac{3Dt}{7\pi}} \quad (2.49)$$

$$\gamma(t) = \gamma_e + \frac{RT\Gamma^2}{c_b} \sqrt{\frac{7\pi}{12Dt}} \quad (2.50)$$

Portanto $\gamma_0 - \gamma(t)$ vs. \sqrt{t} e $\gamma(t) - \gamma_e$ vs. $1/\sqrt{t}$ podem ser analisados graficamente, e se os valores de D obtidos nas duas janelas são compatíveis com a difusividade esperada para o surfactante, então o sistema é dominado por difusão. Porém, se houver desvios da linearidade, isso pode indicar que processos de reorganização molecular ou barreiras de adsorção influenciam a cinética do sistema, como ilustrado na Figura 12.

Por fim, vale ressaltar que a geometria da interface exerce papel relevante na determinação da DIFT (Figura 13), influenciando diretamente a cinética de adsorção (LI *et al.*, 2009). Entretanto, as variações de curvatura ao longo do tempo não apresentam impacto tão significativo quando comparadas ao efeito predominante da difusão (Figura 14). Portanto as simplificações adotadas nesta seção e na seção 3.2 ainda são válidas.

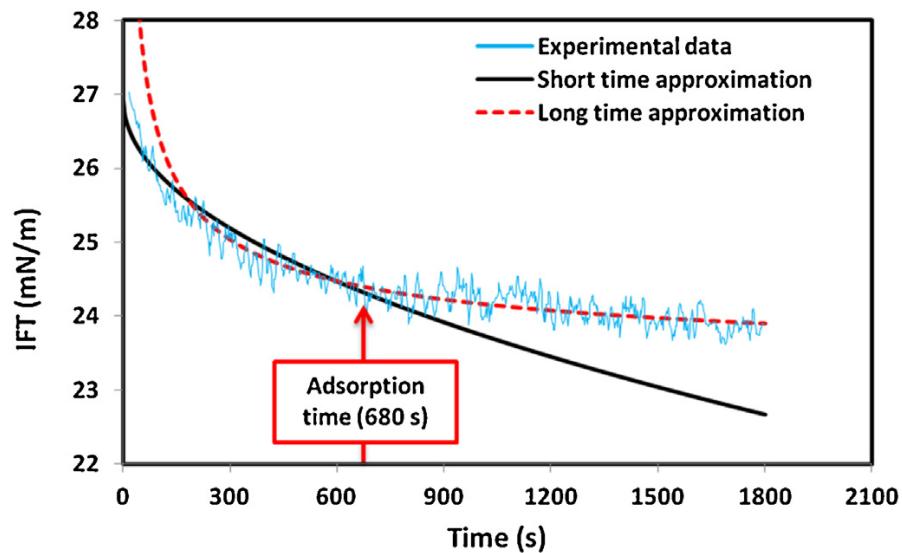


Figura 12: Variação dinâmica da tensão interfacial (DIFT) do sistema óleo cru/água desionizada a 80 °C e 1000 psi, mostrando o ajuste pelos modelos de adsorção controlados por difusão em curto e longo tempo (eq 2.49 e eq 2.50). A interseção entre ambos os regimes define o tempo característico de adsorção que foi de aproximadamente 680 segundos. Fonte: Lashkarbolooki, Ayatollahi e Riazi (2016)

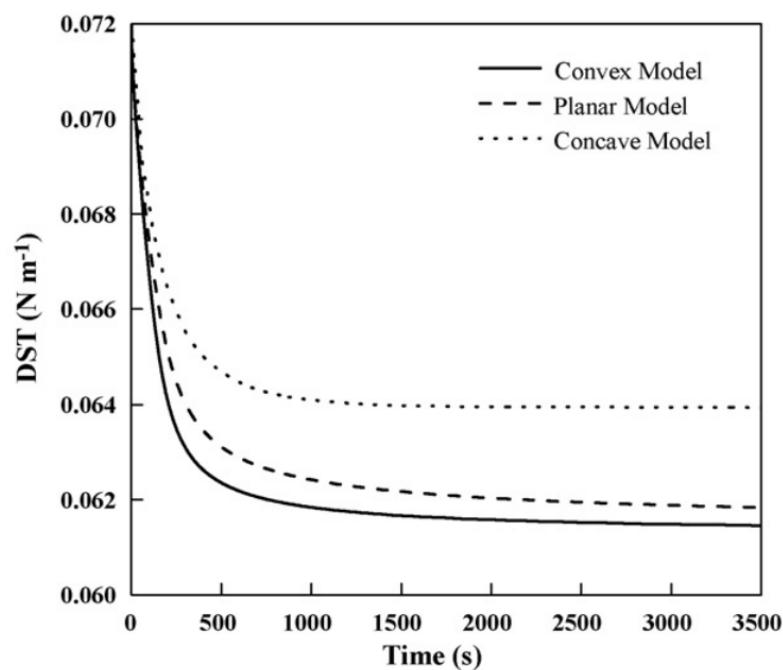


Figura 13: Efeito da geometria da interface na tensão superficial dinâmica (DST). Fonte: Li *et al.* (2009)

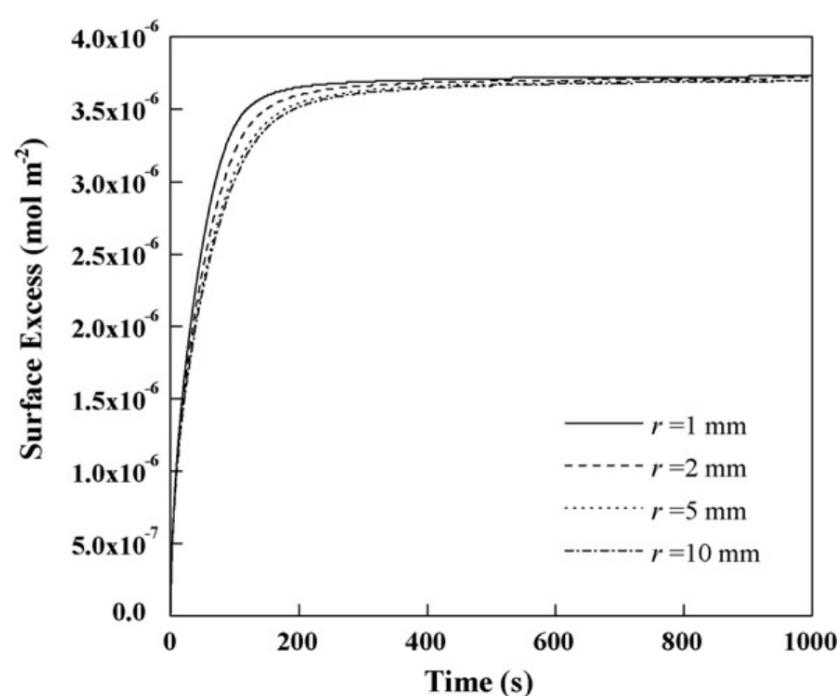


Figura 14: Resultados de simulação mostrando o efeito da curvatura da superfície na taxa de adsorção. Fonte: Li *et al.* (2009)

3 METODOLOGIA

Este capítulo comprehende as abordagens e ferramentas utilizadas neste trabalho, e estas se dividem em duas frentes principais. A primeira refere-se à aquisição e organização de dados adicionais necessários para a replicação do artigo de Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006), suprindo lacunas deixadas pelos autores, utilizando um software interativo para medição de tensão interfacial formulado anteriormente a este estudo. As demais frentes concentram-se no desenvolvimento de um código numérico dedicado à resolução da equação da difusão por meio dos métodos de elementos finitos, como também a criação da malhas em duas e três dimensões, e ajuste das curvas de Ward e Tordai (1946).

3.1 Aquisição de Dados Necessários para Replicar Artigo de Referência

No trabalho de Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006) é apresentado diversos dados importantes como a tensão interfacial da mistura de água (salmoura) com dióxido de carbono ($\gamma = 40.84 \text{ mN/m}$), volume ($V_d = 12.492 \text{ mm}^3$), pressão ($P = 5.67 \text{ MPa}$), temperatura ($T = 27^\circ\text{C}$), e densidade da água da salmoura ($\rho_w = 1.045 \text{ g/cm}^3$), com todos esses parâmetros no tempo inicial, porém esses dados por si só não são suficientes para replicar o experimento, por isso foi utilizado um software, desenvolvido em Nardomarino (2025), que replica as equações de Berry *et al.* (2015) para resolver as equações de Young-Laplace, fazendo então uma leitura precisa da imagem da malha da gota do artigo de referência, conseguindo extrair diversos dados relevantes para replicar o modelo (Tabela 1).

Esse software, conta com uma interface interativa e apresenta alta eficiência computacional na realização dos cálculos numéricos necessários, pois utiliza o método de Levenberg-Marquardt para ajuste de mínimos quadrados. Para a aquisição de dados do contorno da gota foi necessário escurecer a malha (Figura 15), para assim obter pixéis envolta da gota utilizando um gradiente de intensidade de cor. O software também utiliza

uma técnica de subpixel desenvolvida por Trujillo-Pino *et al.* (2013) conseguindo ainda mais pontos para minimizar os erros de aproximação da curva.

Tabela 1: Parâmetros físicos extraídos por análise computacional da malha da gota apresentada em Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006), utilizando o software desenvolvido em Nardomarino (2025)

| Propriedades Físicas | Valores |
|---|----------------------|
| Diferença de densidade ($\Delta\rho$) | 637,579 [kg/m^3] |
| Numero de Bond (Bo) | 0,34 [-] |
| Numero de Worthington (Wo) | 0,68 [-] |
| Numero de Neumann (Ne) | 0,93 [-] |
| Raio (R_0) | 1,49 [mm] |
| Largura (D_e) | 3,19 [mm] |
| Altura (H) | 4,07 [mm] |
| Área (A_d) | 37,05 [mm^2] |
| Volume (V_d) | 22,01 [mm^3] |
| Erro Médio Y.L ($\bar{e}_{\bar{s}}$) | 0,60 [px] |
| Numero de Pontos (N_p) | 1055[-] |

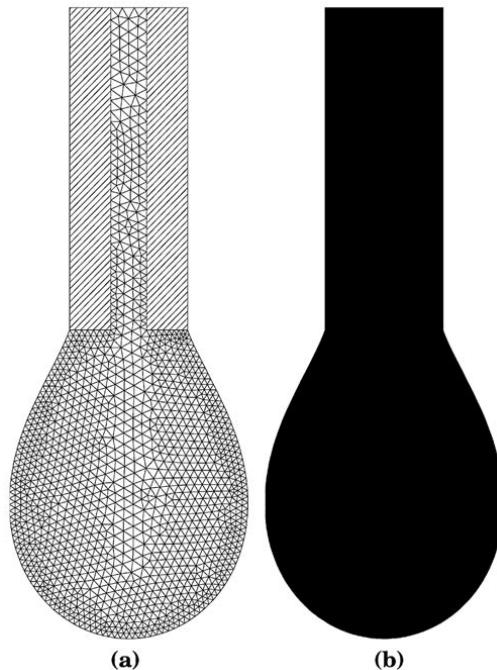


Figura 15: (a) Malha retirada de Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006) para coleta de dados adicionais. (b) Malha escurecida para identificar os contornos da gota virtual.

Analizando a Tabela 1, é possível notar os valores físicos são coerentes com o contexto do problema, e os valores de Wo e Ne indicam que a gota não apresenta imprecisão significativa em relação a tensão interfacial ($\Delta\gamma < 1\%$). Porém algo que preocupa a replicabilidade do artigo é a grande divergência do volume encontrado pelo software em relação ao do artigo com uma diferença de 10 mm^3 . Essa diferença pode estar associada à calibração do sistema óptico ou a pequenas variações na determinação do fator de escala (pixel/mm).

Pela Figura 16 retirada do próprio software, é possível ver que os subpixels identificados estão bem ajustados ao redor da agulha e gota, e as Figuras 17 e 18 mostram que o ajuste de Young-Laplace sobre os pontos foi bem preciso, com apenas alguns *outliers*, que podem ser facilmente identificados visualmente nas Figuras 16 e 17. Com esses dados dos gráficos conseguimos determinar a quantidade de subpixels encontradas ($N_p = 1055$) e o erro médio ($\bar{e}_s = 0.60$), lembrando que erros por volta de 2 pixels estão mais localizados no inicio da formação da gota pois os efeitos sólido-liquido não são incorporados na equação da curva de ajuste.

Como isso, pode-se concluir que o erro de precisão não é significativo para a diferença entre os volumes, o que significa que há 2 possibilidades: o autor pode ter cometido um erro ao registrar os dados; ou a malha extraída do artigo não representa fielmente a geometria real da gota (talvez tenha sido modificada com o intuito de melhorar a resolução visual no artigo).

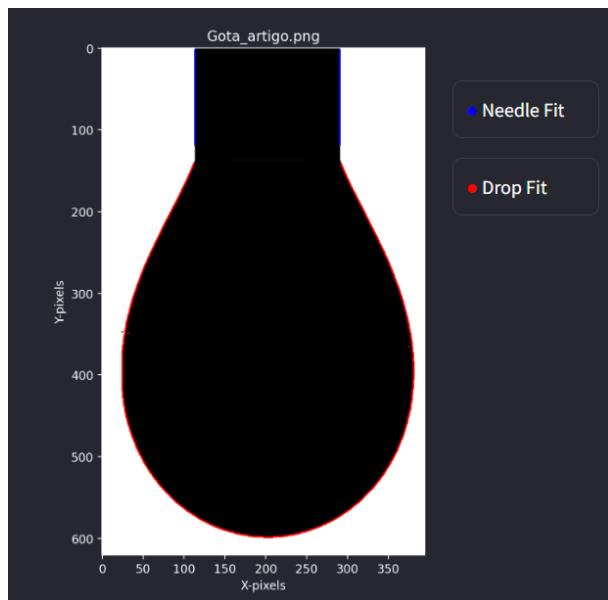


Figura 16: Distribuição dos subpixels identificados pelo algorítimo entre gota pendente (vermelho) e agulha (azul).

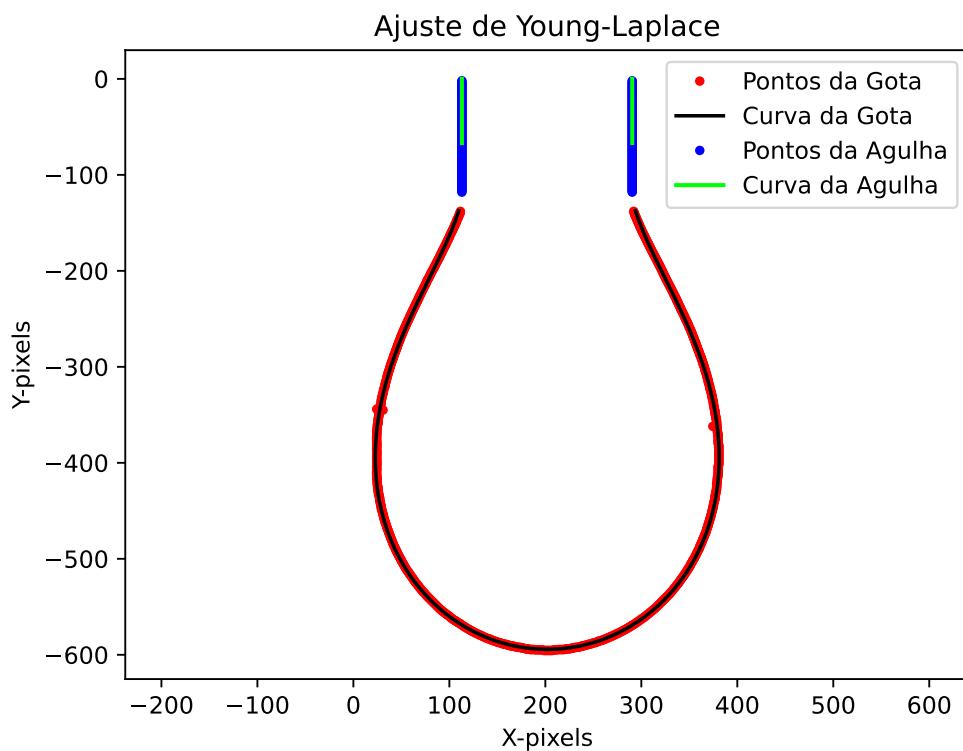


Figura 17: Ajuste das curvas de Young-Laplace e agulha sobre os pontos encontrados.

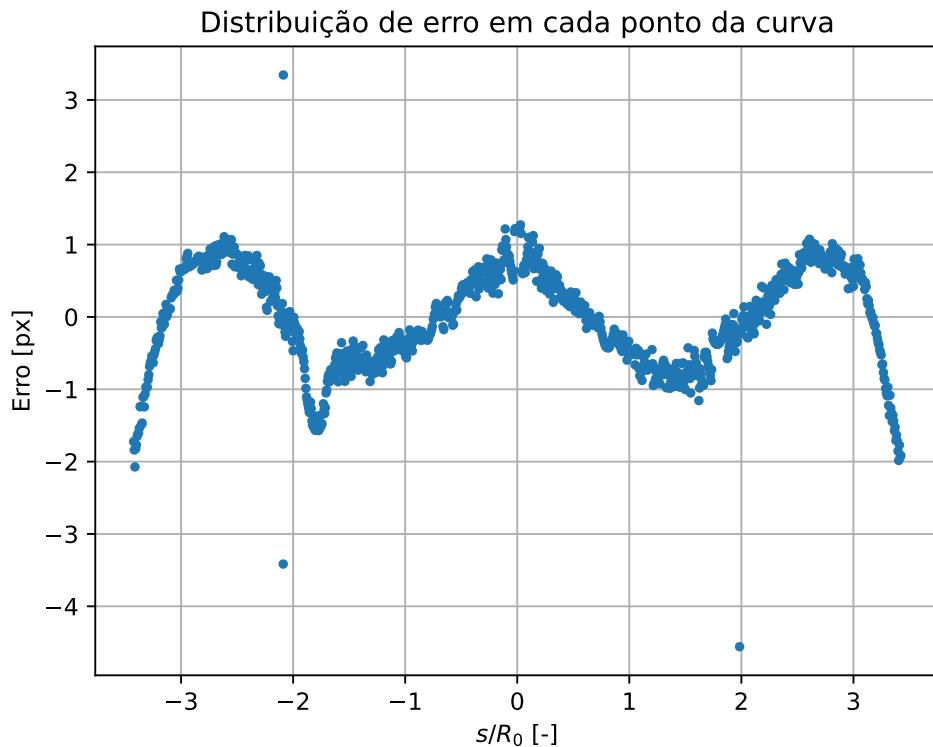


Figura 18: Distribuição do erro em pixels ao longo da curva \bar{s} .

3.2 Modelagem da Difusão de Componente para a Interface

Formulada por Fick, a difusão é um dos principais mecanismos de transporte de massa, sendo responsável pelo movimento de partículas de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração, devido ao gradiente de concentração. Esse processo é descrito matematicamente pela primeira e segunda lei de Fick, onde a primeira lei (eq. 3.1) descreve o fluxo de massa por difusão sob condições de estado estacionário, no qual a concentração é constante, e a segunda lei (eq. 3.4) descreve o processo de difusão em função do tempo, considerando a variação da concentração.

$$J_{xyz} = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial c}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial c}{\partial z} \hat{k} \right) \quad (3.1)$$

Incorporando a primeira lei na equação de conservação de espécie, fica-se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot J_{xyz} + \nabla \cdot (\vec{u}c) = R \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + -D\nabla^2 c + \nabla \cdot (\vec{u}c) = R \quad (3.3)$$

Essa equação descreve como a taxa de concentração evolui no tempo devido à contribuição de três mecanismos principais: difusão ($\nabla \cdot J_{xyz}$), convecção ($\nabla \cdot (\vec{u}c)$) e reações químicas (R). Considerando que a gota permanecerá estática em todo o experimento, o termo convectivo pode ser desprezado, e também para efeito prático, as reações químicas serão desprezadas, portanto \vec{u} e R serão iguais a zero. Por fim, como pressão e temperatura são constantes ao longo de todo o experimento, considera-se também que o coeficiente de difusividade D é constante. Com essas simplificações adotadas, a equação de conservação se reduz à forma clássica da segunda Lei de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D\nabla^2 c = 0 \quad (3.4)$$

Para o método ADSA, o transporte de massa na gota é dominado exclusivamente pela difusão molecular, pois os efeitos de convecção por vibração e convecção térmica podem ser desprezados. Como premissa para o modelo adotado, os efeitos dinâmicos sobre a forma e volume da gota durante o processo de difusão foram considerados desprezíveis (YANG; TONTIWACHWUTHIKUL; GU, 2006), permitindo tratar a gota como estacionária, facilitando os cálculos, lembrando que isso pode ser adotado para vários casos,

pois a variação de altura e largura durante os experimentos é mínima.

Para sistemas mais complexos como asfaltenos, a suposição de transporte de massa descrito pela Lei de Fick não é completamente válida, pois se trata de um modelo ideal que não representa completamente o comportamento dessas moléculas polares no óleo, como agregação e variações locais nas propriedades de transporte. Ainda assim, para as condições e escalas de tempo consideradas neste trabalho, essa abordagem simplificada pode ser adotada como uma aproximação prática (YANG; GU, 2008).

Como as gotas pendentes apresentam simetria axial, torna-se mais conveniente a utilização de coordenadas cilíndricas (as quais são muito parecidas com a seção passada) para descrever o sistema, uma vez que essa escolha simplifica a representação matemática da interface da gota em um eixo. Dessa forma, foi adotado o sistema de coordenadas apresentado na Figura 19, no qual o eixo de simetria coincide com o eixo vertical da gota.

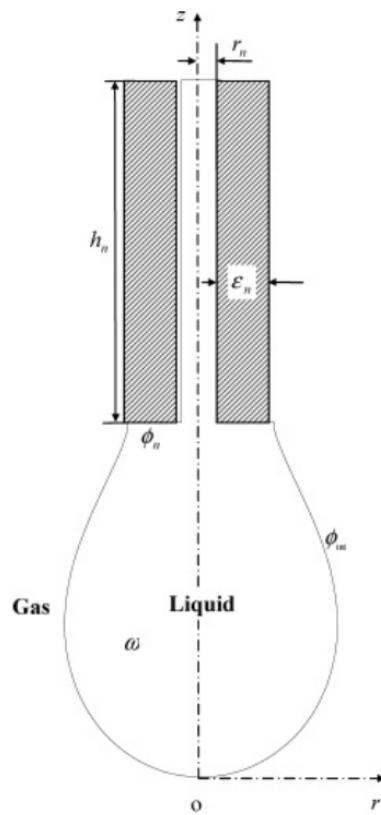


Figura 19: Sistema de coordenada polar usado para solução da equação de difusão. Fonte: Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006)

Portanto, a equação de difusão para descrever a distribuição de concentração de uma substância $c(r,z,t)$ dentro da gota pendente, incluindo a fase líquida dentro da agulha de

injeção da seringa, pode ser expressa como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right], \quad (r, z) \in \omega, t > 0 \quad (3.5)$$

Onde o raio da agulha é representado por r_n e a sua altura por h_n , e a espessura da parede é representada por ϵ_n . O domínio físico ocupado pela gota, incluindo a fase dentro da agulha, é denotado por ω . As fronteiras formadas entre as paredes da agulha e a fase líquida, bem como o plano de corte no topo da agulha da seringa, são expressas por ϕ_n e, por fim, a interface água-óleo é representada por ϕ_{int} .

No artigo, os autores consideram que o gás presente no lado externo difunde-se para o interior da gota, e, por esse motivo, surgem as seguintes condições de contorno (considerando que as paredes da agulha são impermeáveis):

$$c(r, z, t)|_{t=0} = 0, \quad (r, z) \in \omega \quad (3.6)$$

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial r} n_r + \frac{\partial c}{\partial z} n_z \right) \Big|_{(r, z) \in \phi_n} = 0 \quad (3.7)$$

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial r} n_r + \frac{\partial c}{\partial z} n_z \right) \Big|_{(r, z) \in \phi_{int}} = k \left[c_{eq} - c(r, z, t) \Big|_{(r, z) \in \phi_{int}} \right] \quad (3.8)$$

No qual n_r e n_z são os cossenos diretores dos vetores r e z respectivamente. Por fim, para visualizar melhor a malha e fugir de erros de ponto flutuante, as variáveis podem ser normalizadas em sua forma adimensional:

$$C = \frac{c}{c_{eq}}, \quad R = \frac{r}{r_n}, \quad Z = \frac{z}{r_n}, \quad \tau = \frac{Dt}{r_n^2}, \quad k_D = \frac{k r_n}{D} \quad (3.9)$$

Aqui, C é a concentração de gás adimensional; R e Z são as coordenadas radiais e axiais adimensionais, respectivamente; τ é o tempo adimensional; e k_D é o chamado número de Biot de transferência de massa.

3.3 Simulação Temporal da Difusão: Métodos de Elementos Finitos (FEM)

Segundo os autores Hirsch (2007) e Zienkiewicz, Taylor e Zhu (2005), o método dos elementos finitos teve origem no campo da engenharia civil em análise estrutural, princi-

palmente entre 1940 e 1960. Em muitas situações, um modelo adequado é obtido usando um número finito de componentes bem definidos, que são chamados de sistemas de discretos. Em outros casos, a subdivisão é feita indefinidamente e leva a equações diferenciais que implicam um número infinito de elementos, os quais são denominados sistemas contínuos.

Com o avanço computacional, problemas discretos podem ser geralmente resolvidos facilmente, mesmo que o número de elementos seja muito grande. Como a capacidade de todos os computadores é finita, problemas contínuos só podem ser resolvidos exatamente por manipulação matemática. As técnicas matemáticas disponíveis para soluções exatas geralmente limitam as possibilidades a situações excessivamente simplificadas. Para superar essas dificuldades, diversos métodos de discretização têm sido propostos, como Crank-Nicolson, um método muito difundido usado para discretização temporal, e Galerkin, outro método muito utilizado para discretização numérica no espaço (HIRSCH, 2007).

Ao utilizar o método de Galerkin para discretizar equações diferenciais, cria-se uma forma aproximada da solução continua $u(x,t)$ através da projeção da equação original sobre o mesmo espaço gerado pelas funções interpoladoras ϕ_i , onde $\hat{\mathbf{u}}(t)$ é a incógnita do sistema que produz a solução aproximada no tempo que pode ser encontrado utilizando o método de Galerkin dos resíduos ponderados selecionando funções iguais as ϕ_i . Assim, a solução pode ser representada como:

$$u(x,t) = \sum_{\text{elements}} \sum_i \hat{\mathbf{u}}_i(t) \phi_i(x) \quad (3.10)$$

Para conseguir resolver a equação 3.1 será necessário escrevê-la em sua forma variacional (eq. 3.11). Neste modelo, também conhecido como forma fraca, u representa a solução aproximada do problema (neste caso a concentração c), e nesta solução a equação será resolvida por integração por partes, utilizando uma função de teste arbitrária $v \in V$ (onde V é o espaço das funções de teste admissíveis), e integrando sobre o domínio Ω , que é o espaço discretizado em elementos poligonais com finitos graus de liberdade.

$$\int_{\Omega} \frac{\partial u}{\partial t} \cdot v \, d\Omega - D \int_{\Omega} \nabla^2 u \cdot v \, d\Omega = 0 \quad (3.11)$$

Aplicando integração por partes no segundo termo obtemos a seguinte expressão:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial u}{\partial t} \cdot v \, d\Omega + D \int_{\Omega} \nabla u \cdot \nabla v \, d\Omega - D \int_{\partial\Omega} (\nabla u \cdot \mathbf{n}) \cdot v \, dS = 0 \quad (3.12)$$

Agora que a equação da difusão em forma fraca está bem definida, pode-se transformar o sistema de coordenadas para polar, sendo r o jacobiano do sistema:

$$d\Omega = r \ dr dz d\theta \quad ; \quad dS = r \ dz d\theta \quad (3.13)$$

Lembrando que para isso ocorrer, a transformação do sistema cartesiano para polar também implica em uma mudança no divergente e no laplaciano:

$$\nabla u = \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{\partial u}{\partial z} \quad ; \quad \nabla^2 u = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (3.14)$$

Mas algumas simplificações podem ser adotadas para facilitar os cálculos. No geral gotas são simétricas no eixo θ , portanto as derivadas em relação a este termo (eq. 3.14) serão nulas, e observando a equação 3.13 o termo $d\theta$ após ser integrado irá se tornar em 2π , no entanto este valor eventualmente será cancelado na equação, e por fim chamando de Ω_{rz} o espaço formado por r e z , chega-se na seguinte expressão:

$$\int_{\Omega_{rz}} \frac{\partial u}{\partial t} \cdot vr \ d\Omega_{rz} + D \int_{\Omega_{rz}} \nabla u \cdot \nabla v \cdot r \ d\Omega_{rz} - D \int_{\Omega_z} (\nabla u \cdot \mathbf{n}) \cdot vr \ dz = 0 \quad (3.15)$$

Usando o método de Crank-Nicolson consegue-se discretizar a equação acima no tempo, fazendo uma média entre os tempos t e $t + \Delta t$, utilizando as equações a seguir:

$$\frac{\partial u}{\partial t} \approx \frac{u^{n+1} - u^n}{\Delta t} \quad ; \quad \nabla u \approx \nabla \left(\frac{u^{n+1} - u^n}{2} \right) \quad (3.16)$$

Unindo as equações 3.15 e 3.16, chega-se na seguinte expressão:

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega_{rz}} \frac{u^{n+1} - u^n}{\Delta t} \cdot vr \ d\Omega_{rz} + D \int_{\Omega_{rz}} \nabla \left(\frac{u^{n+1} - u^n}{2} \right) \cdot \nabla v \cdot r \ d\Omega_{rz} \dots \\ & \dots - D \int_{\Omega_z} \left[\nabla \left(\frac{u^{n+1} - u^n}{2} \right) \cdot \mathbf{n} \right] \cdot vr \ dz = 0 \end{aligned} \quad (3.17)$$

Com isso, definimos as condições de contorno para o problema de transporte de massa no interior da gota, considerando a distribuição inicial de concentração, o fluxo na parede e a cinética de adsorção na interface, utilizando-se dos mesmos parâmetros da Figura 19:

$$u(r,z,t)|_{t=0} = 0, \quad (r,z) \in \Omega_{rz} \quad (3.18)$$

$$D(\nabla u \cdot \mathbf{n})|_{(r,z) \in \phi_n} = 0 \quad (3.19)$$

$$D(\nabla u \cdot \mathbf{n})|_{(r,z) \in \phi_{int}} = k \left[c_{eq} - u(r,z,t)|_{(r,z) \in \phi_{int}} \right] \quad (3.20)$$

Por fim, as equações 3.17, 3.18, 3.19 e 3.20 podem ser normalizadas dividindo-se todos os termos pelas constantes características do sistema: a difusividade D , a concentração de equilíbrio c_{eq} e o raio interno da agulha r_n (mesma normalização da eq 3.9). Após essa normalização, a função u passa a representar a solução aproximada da concentração adimensional C , resultando nas seguintes expressões finais:

$$\int_{\Omega_{RZ}} \frac{u^{n+1} - u^n}{\Delta\tau} \cdot v R d\Omega_{RZ} + \int_{\Omega_{RZ}} \nabla \left(\frac{u^{n+1} - u^n}{2} \right) \cdot \nabla v \cdot R d\Omega_{RZ} \dots \\ \dots - \int_{\Omega_Z} \left[\nabla \left(\frac{u^{n+1} - u^n}{2} \right) \cdot \mathbf{n} \right] \cdot v R dZ = 0 \quad (3.21)$$

$$u(R, Z, \tau) \Big|_{\tau=0} = 0, \quad (R, Z) \in \Omega_{RZ} \quad (3.22)$$

$$(\nabla u \cdot \mathbf{n}) \Big|_{(R, Z) \in \phi_n} = 0 \quad (3.23)$$

$$(\nabla u \cdot \mathbf{n}) \Big|_{(R, Z) \in \phi_{int}} = k_D \left[1 - u(R, Z, \tau) \Big|_{(R, Z) \in \phi_{int}} \right] \quad (3.24)$$

Essas condições de contorno podem, variar de acordo com o sistema físico analisado, principalmente em relação ao comportamento da concentração observada nas diferentes regiões da gota.

3.3.1 Condição de Contorno Linear e Não Linear

Como discutido previamente na seção 2.4.2, a DIFT em sistemas contendo asfaltenos e surfactantes naturais apresenta um comportamento tipicamente lento, dominado por processos de adsorção e reorganização molecular que não ocorrem de forma rápida ou instantânea. Por esse motivo, é pouco provável que este modelo seja representado apenas por uma condição de contorno linear simples entre fluxo e concentração. Por tanto a ideia é testar e comparar o modelo linear com um não linear.

Uma maneira possível de construir a condição não linear, mantendo a implementação computacional simples, é expandir a condição linear em um polinômio por meio da série de Taylor, introduzindo termos de ordem superior que capturam de forma aproximada a resposta não linear observada experimentalmente. Então voltando a eq. 3.20 em 1D para simplificar os cálculos e utilizando o Crank-Nicolson, integrando esta equação temos:

$$u(t) = u^n \cdot e^{-k_D \cdot t} + c_{eq} \quad (3.25)$$

Usando a transformada de Taylor até a segunda ordem:

$$u(t) = u^n + k_D \cdot (c_{eq} - u^n) \cdot t - k_D^2 \cdot (c_{eq} - u^n) \cdot t^2 / 2 \quad (3.26)$$

Derivando novamente a expressão da série de Taylor, obtém-se a taxa de variação temporal associada à concentração:

$$\frac{du}{dt} = k_D \cdot (c_{eq} - u^n) - k_D^2 \cdot (c_{eq} - u^n) \cdot t \quad (3.27)$$

Observa-se que o segundo termo da expansão já pode ser desprezado, pois sua contribuição é mínima devido ao fator quadrático no numero de Biot (k_D^2), que torna essa parcela significativamente menor que os demais termos. Além disso, para assegurar que a condição não linear preserve a mesma taxa inicial de decrescimento da condição linear, é necessário normalizar a eq. 3.27, obtendo assim a equação 3.28:

$$\frac{du}{dt} = k_D \cdot \frac{c_{eq} - u^n}{c_{eq} - 1} \cdot (c_{eq} - u(t)) \quad (3.28)$$

3.4 Configuração e Construção das Malhas

As malhas tanto em 2D como em 3D, foram criadas em *Python* a partir da API do *Gmsh* (versão 4.13.1), este que é um software amplamente utilizado para gerar malhas. A malha 2D foi gerada pelo algoritmo baseado na triangulação de *Delaunay*, enquanto a malha 3D utilizou o algoritmo baseado na tetraedralização de *Delaunay*, juntamente com o método `gmsh.model.mesh.optimize.optimize("Netgen")`, que corresponde a um método frontal baseado no algoritmo *Netgen* de *J. Schoeberl*.

Para padronizar as malhas, os eixos foram normalizados pelo tamanho do raio interno da agulha, como descrito na Seção 3.2. Por fim, serão avaliadas diferentes escalas de refinamento da malha, com tamanho característico de 5, 1, 0.5 e 0.1, afim de determinar qual é a melhor relação entre precisão e tempo computacional. Esses valores representam a distância média entre os nós vizinhos que compõem o domínio numérico e são um parâmetro adimensional, uma vez que a distância foi normalizada pelo raio interno da agulha, conforme os demais termos definidos na Seção 3.2.

3.5 Calibração dos Parâmetros para Modelo de Ward e Tordai (1946)

Para ajustar a curva proposta por Ward e Tordai (1946) aos dados experimentais obtidos do DIFT exige, inicialmente, a identificação das regiões de tempo curto e tempo longo. Essa etapa é necessária para selecionar corretamente os pontos que participarão do ajuste por mínimos quadrados, seguindo o critério de linearidade das funções de $\gamma(t)$ vs \sqrt{t} e $\gamma(t)$ vs $(1/\sqrt{t})$. Porém ao considerar a variação temporal da concentração no *bulk* (c_b), o mesmo princípio pode ser aplicado, substituindo as grandezas por $c_b(t)$ vs \sqrt{t} e $c_b(t)$ vs $(1/\sqrt{t})$.

Com os limites de linearidade em mãos, procede-se ao ajuste pelo método dos mínimos quadrados, adotando como palpite inicial $D = 1 \times 10^{-12}$ e $\Gamma = 1 \times 10^{-7}$. Esses valores seguem a ordem de magnitude reportada por Zhang *et al.* (2018) para sistemas mais difusivos, considerando que o óleo aqui analisado é potencialmente mais reativo e de menor densidade do que o estudado pelo autor.

Para o caso em que c_b é mantido constante, a convergência é direta. Entretanto, quando a concentração varia no tempo, é necessário realizar uma série de testes sucessivos fixando diferentes valores de k_D . Essa estratégia permite identificar o melhor valor de k_D que minimiza o erro global. Um ponto adicional para esse caso, é que após cada iteração do método, é preciso redefinir o resultado de D e Γ para o palpite inicial. Isso ocorre porque a atualização desses parâmetros altera o limite da região de tempo curto e longo, exigindo um processo iterativo e parcialmente manual até o sistema convergir.

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir da modelagem desenvolvida por elementos finitos. Na seção 4.1, será avaliado a precisão do modelo em relação ao artigo de Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006), verificando sua capacidade de reproduzir os mesmos resultados. E na seção 4.2, o modelo será testado para uma solução óleo-água, a fim de analisar a difusão do sistema.

4.1 Validação do Modelo Numérico

A reprodução da gota pendente do artigo de Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006) foi realizada a partir da extração dos parâmetros obtidos pelo método ADSA (Tabela 1) aplicado na Figura 15, com isso foram geradas quatro malhas com diferentes tamanhos característicos (Figura 20).

Analizando as simulações para cada malha (Figura 21), observa-se que, à medida que o tamanho característico dos elementos diminui, há um aumento na resolução da interface, resultando em melhor definição dos contornos e maior precisão numérica do modelo. Entretanto, a partir de certo nível de refinamento, os espaçamentos entre os nós tornam-se excessivamente reduzidos, elevando significativamente o custo computacional da simulação e podendo introduzir efeitos associados a erros de ponto flutuante. Esse aumento ocorre de forma não linear, com tempos de simulação da ordem de 5 s para tamanho característico 5, 10 s para 1, 30 s para 0.5 e 120 s para 0.1. Dessa forma, a malha com tamanho característico de 0.5 representa o melhor compromisso entre custo computacional e precisão numérica para a aplicação do gradiente de difusão.

Com estes resultados, a Figura 22 apresenta a comparação direta entre o resultado original de Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006) e a réplica aplicando o mesmo modelo no tempo adimensional ($\tau = 6.0$). A similaridade entre os campos de concentração de CO_2 confirma a coerência do modelo implementado e comprova que a diferença do volume encontrado versus ao que foi apresentado trabalho original, indicado na seção 3.1, foi

devido ao estiramento vertical da imagem apresentada no artigo, provavelmente realizado com o intuito de melhorar a visualização dos resultados, o que impacta diretamente o cálculo do volume pelo software.

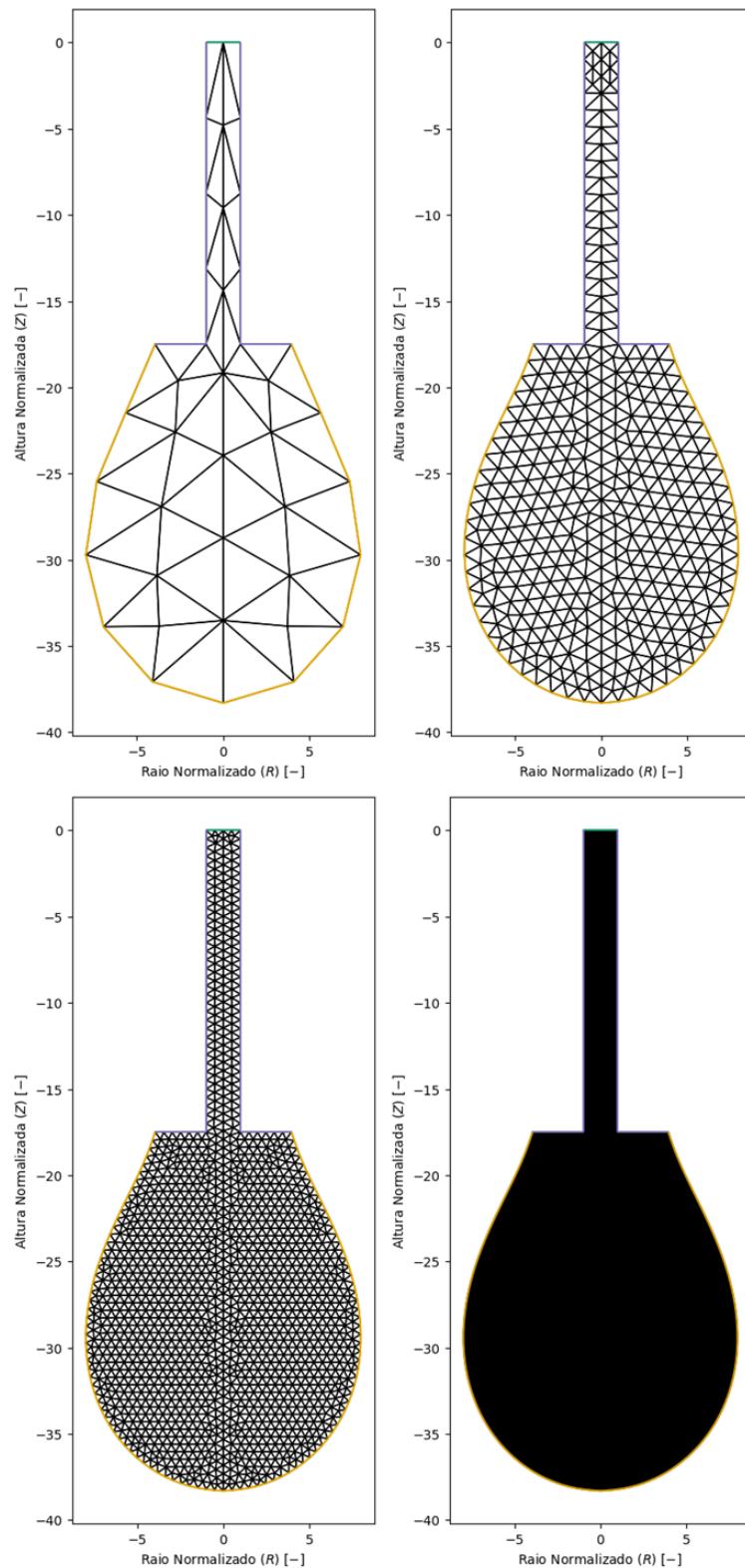


Figura 20: Malhas com diferentes tamanhos característicos (5, 1, 0.5 e 0.1), dispostas em ordem da esquerda para a direita e de baixo para cima, após normalização dos eixos.

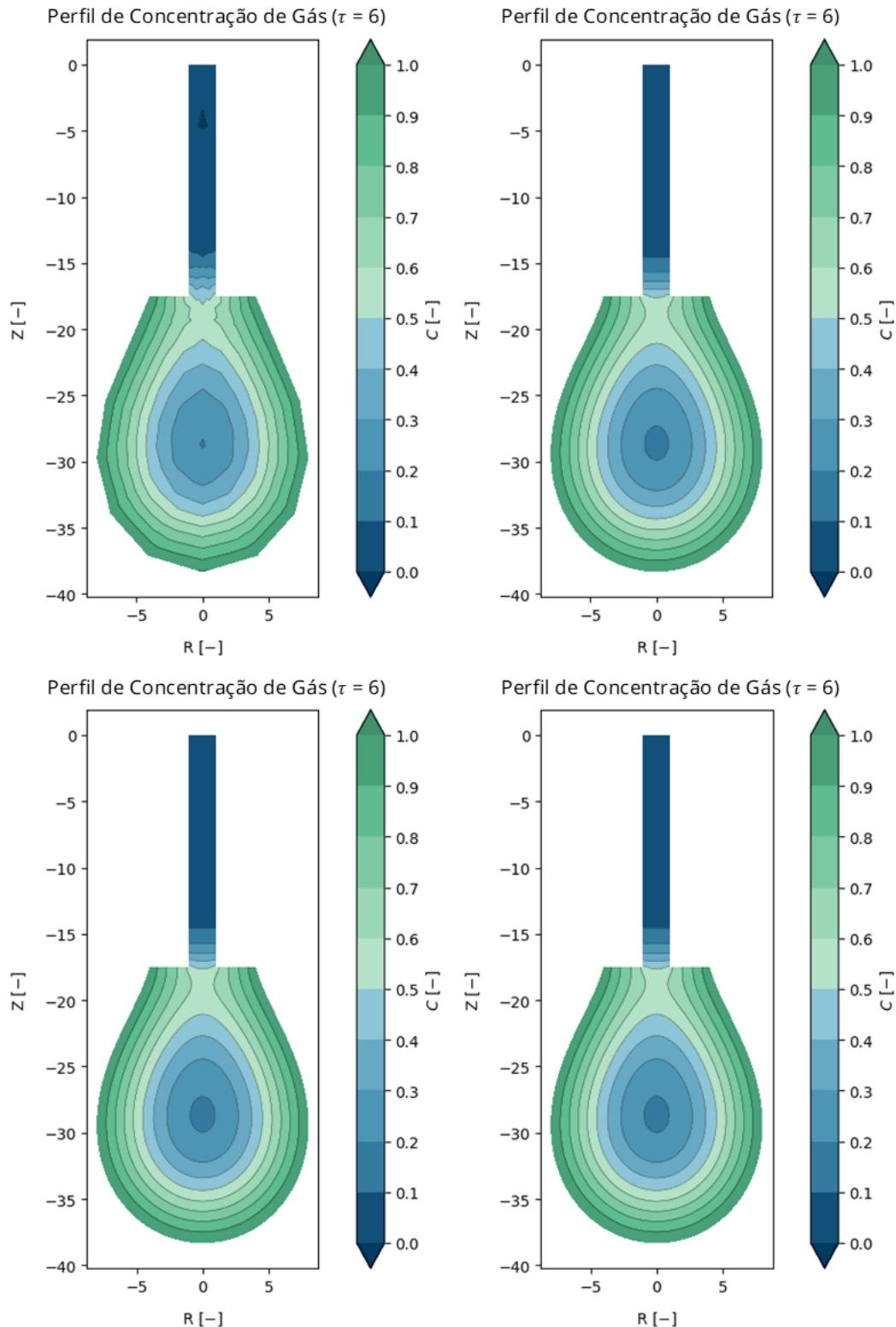


Figura 21: Simulações com diferentes tamanhos característicos (5, 1, 0.5 e 0.1), dispostas em ordem da esquerda para a direita e de baixo para cima. A cor mais verde representa alto índice de concentração de saturação de gás, enquanto tons mais azulados representam baixo índice.

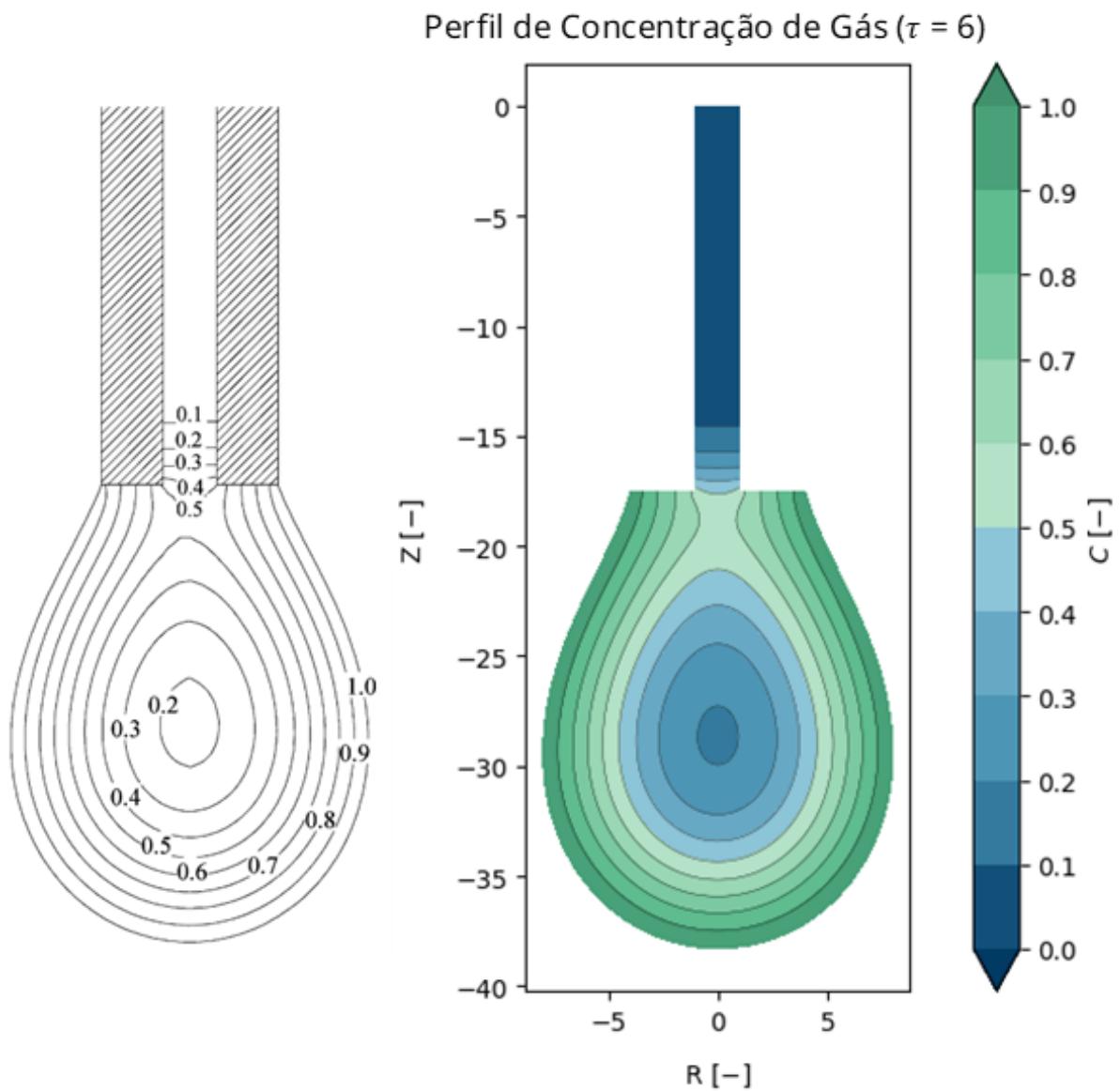


Figura 22: Comparação entre simulação retirada de Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006) (esquerda) e réplica obtida neste trabalho (direita), no tempo adimensional ($\tau = 6.0$).

Agora com a malha finalmente definida, foi possível empregar os mesmos parâmetros para criar uma representação tridimensional do domínio (Figura 23), com o objetivo de verificar eventuais desvios numéricos no modelo. Já que, embora a formulação do modelo seja formalmente definida em 3 dimensões, a variável angular θ não aparece de forma explícita na equação 3.12.

Comparando as simulações em 2D e 3D (Figuras 22 e 24), é possível notar que ambas apresentaram os mesmos resultados. Essa equivalência decorre da ausência de termos não lineares, e também de que a variação do volume ao longo do tempo é desprezada, mantendo o comportamento da difusão estável e simétrico em ambas as dimensões.

Entretanto, em situações nas quais o sistema não se mantém em equilíbrio geométrico, com variações significativas na forma da gota ao longo do tempo, a hipótese de simetria deixa de ser válida, o que pode acarretar divergências entre os modelos 2D e 3D. Nesses casos, o modelo tridimensional mostra-se mais adequado, por ser capaz de representar de forma mais fiel a evolução geométrica da interface e, consequentemente, fornecer resultados mais confiáveis.

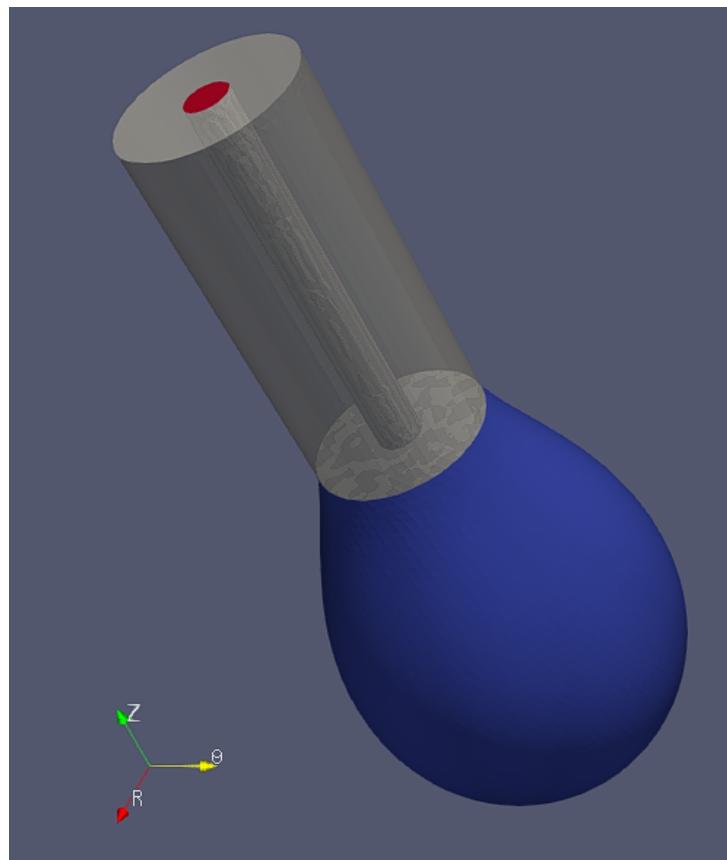


Figura 23: Malha escolhida (tamanho característico igual a 0.05) extrudada para visão 3D com adição da agulha.

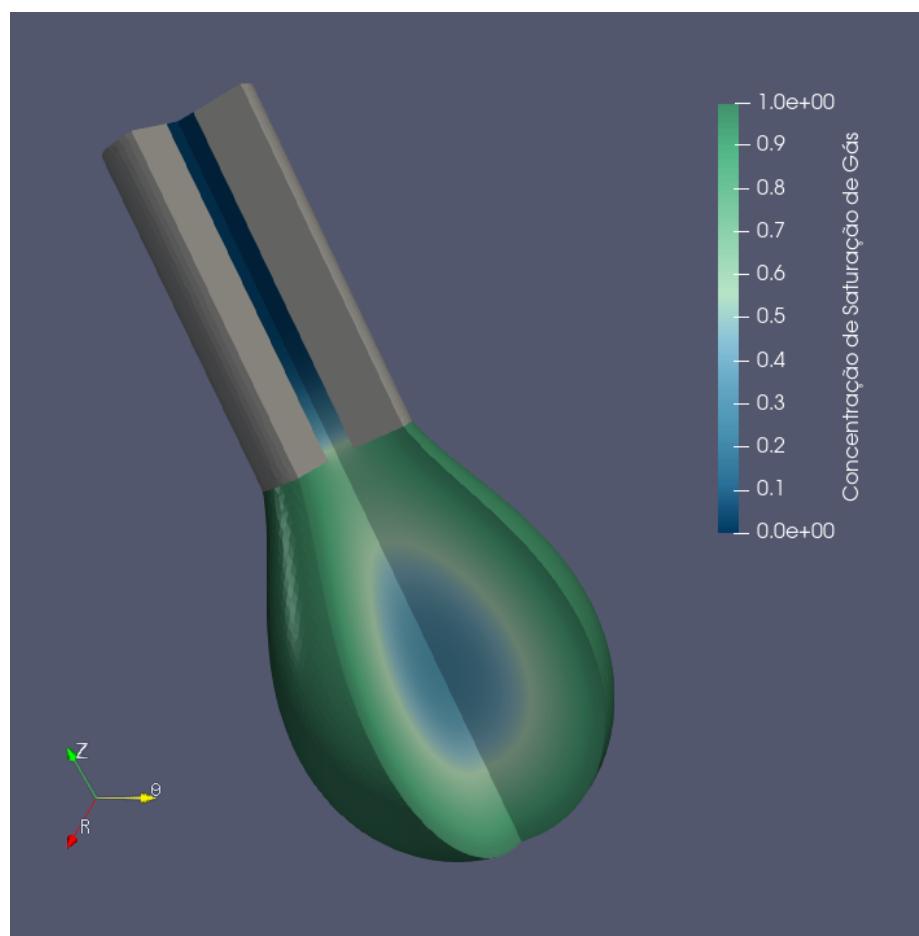


Figura 24: Simulação tridimensional para a malha apresentada na Figura 23.

4.2 Aplicação do Modelo à Solução Óleo-Água

O experimento foi conduzido utilizando óleo morto e água de salmoura como fases oleosa e aquosa, respectivamente, sob condições controladas de temperatura e pressão. A temperatura foi mantida constante em 60°C, enquanto a pressão foi estabilizada em 4000 psi ao longo de todas as medições. As densidades dos fluidos foram previamente determinadas, sendo 1.127 g/cm³ para a água (salmoura) e 0.888 g/cm³ para o óleo, o qual, com base em sua densidade, é classificado como um óleo médio (27.8°API).

As imagens e os dados experimentais utilizados neste trabalho foram extraídos de Gioria *et al.* (2023). A gota ascendente permaneceu suspensa por 4800 segundos, sendo registrada a cada 30 segundos, totalizando 160 imagens processadas. A agulha utilizada possui raio interno (r_n) igual a 0.155 mm espessura (ϵ_n) igual a 0.46 mm. Os dados calculados para a imagem inicial (Figura 25) são apresentados na Tabela 2. Além disso, o volume da gota permaneceu praticamente constante ao longo de todo o experimento.

Tabela 2: Parâmetros físicos extraídos no início da medição ($t = 0$).

| Propriedades Físicas | Valores |
|--------------------------------|--------------------------|
| Numero de Bond (Bo) | 0,272 [-] |
| Raio (R_0) | 1,41 [mm] |
| Largura (D_e) | 2,97 [mm] |
| Altura (H) | 3,64 [mm] |
| Área (A_d) | 30,95 [mm ²] |
| Volume (V_d) | 16,60 [mm ³] |
| Erro Médio Y.L (\bar{e}_s) | 0,20 [px] |
| Numero de Pontos (N_p) | 393[-] |



Figura 25: Primeira imagem capturada do sistema água–óleo na técnica de gota pendente.

Observando apenas a Figura 26, é possível ver que a IFT inicia em cerca de 17,1 mN/m, apresenta uma queda expressiva até aproximadamente $t = 500$ s e depois aproxima-se gradualmente do valor de equilíbrio de 14 mN/m. Esse decaimento está em linha com o estudo de Lashkarbolooki, Ayatollahi e Riazi (2016) para sistemas contendo asfaltenos, pois tanto este componente como os surfactantes naturais tendem a se adsorver progressivamente na interface óleo–água, formando filmes, e consequentemente reduzindo a tensão interfacial ao longo do tempo.

Além disso, a Figura 27 mostra que as medições apresentam alta confiabilidade, uma vez que todos os valores de N_e estão acima de 0,5, indicando que o erro experimental da IFT foi inferior a 1% (YANG; YU; ZUO, 2017).

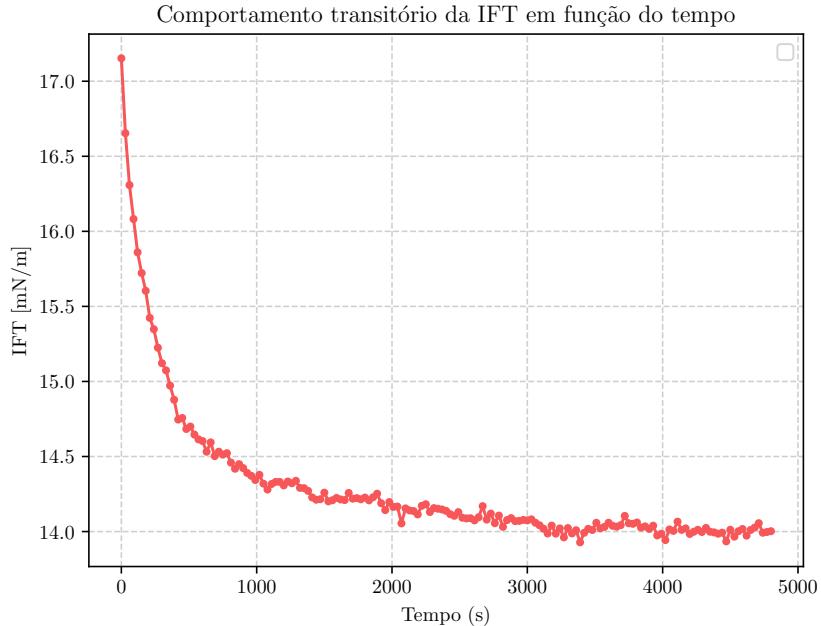


Figura 26: DIFT observada ao longo de 4800 segundos, atingindo o equilíbrio em 3240 segundos.

O comportamento da DIFT pode ser interpretada a partir das três regiões características previstas pelo modelo de Hua e Rosen (1988) (Figura 28). No inicio do experimento, observa-se a região de queda rápida, onde pequenas quantidades de moléculas se adsorvem na interface. Na sequência, em $t = 1743$ s estabelece-se a região de meso-equilíbrio, na qual a IFT começa a decair lentamente, pois essa etapa representa o transporte de difusão e reorientação das moléculas, sendo este um processo bem mais lento em relação a adsorção. Por fim, em $t = 3420$ s a curva atinge o equilíbrio. Nota-se que a região inicial (Figura 11) de indução não é visível, pois o modelo foi originalmente desenvolvido para moléculas maiores do que os asfaltenos presentes neste sistema.

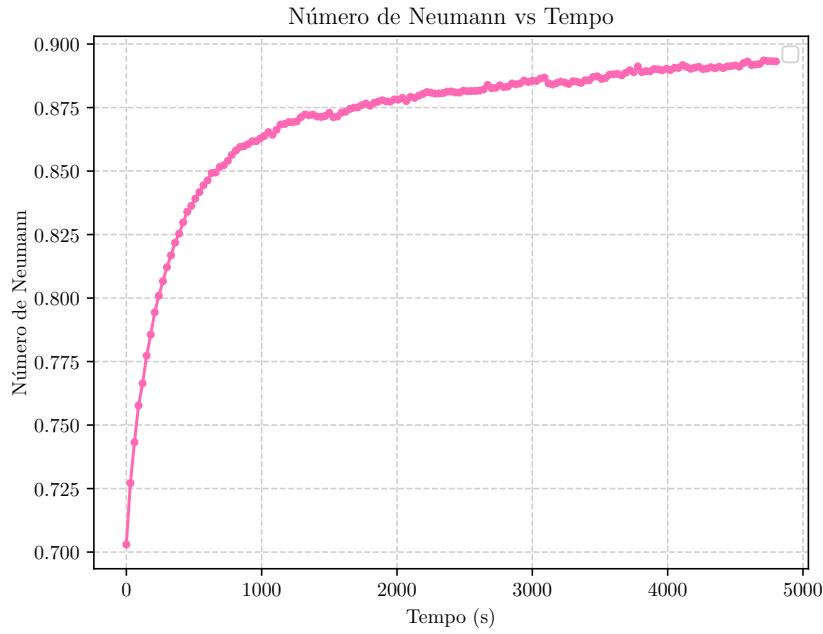


Figura 27: Variação do número de Neumann ao longo do tempo.

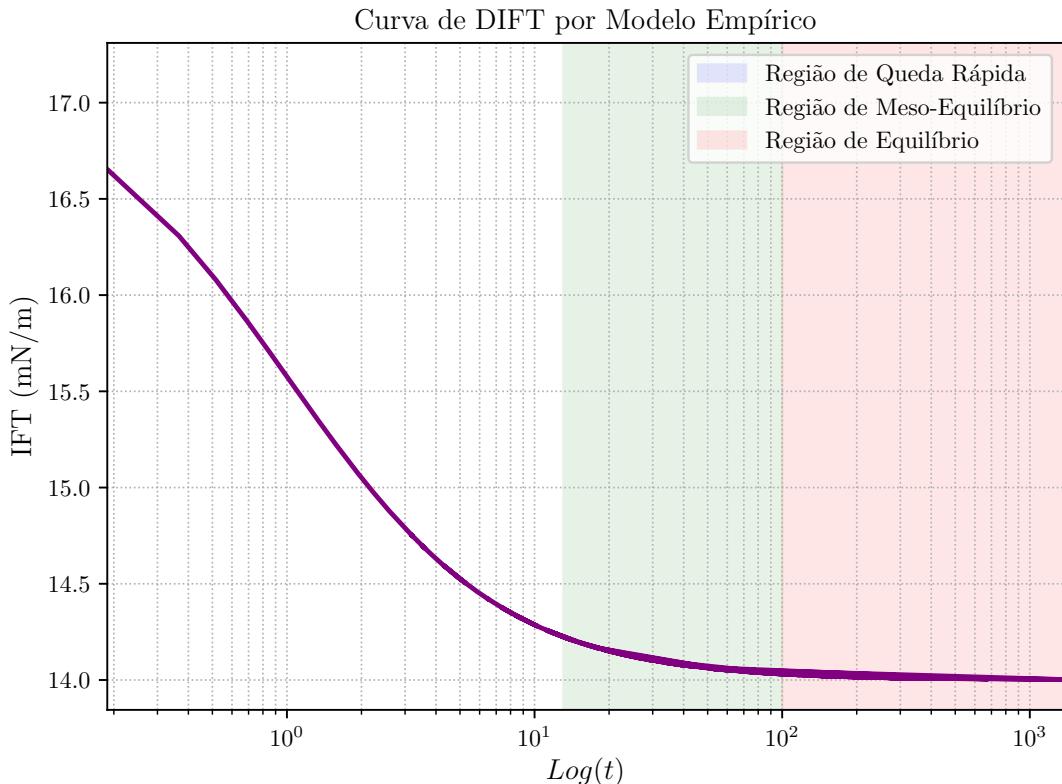


Figura 28: Ajuste dos dados experimentais pelo modelo empírico de Hua e Rosen (1988), evidenciando as três regiões características da dinâmica interfacial: a região de queda rápida, a região de meso-equilíbrio, que se inicia em aproximadamente em $t = 1743$, e a região de equilíbrio, observada a partir de cerca de $t = 3240$ segundos.

Para reproduzir a curva de Ward e Tordai (1946), foi necessário definir os limites dos regimes de tempo curto e tempo longo, nos quais a IFT em função de \sqrt{t} e $1/\sqrt{t}$ exibem comportamento linear. A Figura 29 evidencia que, para o regime de tempo curto, a linearidade ocorre para todos os pontos anteriores a $t = 400$ s, enquanto o regime de tempo longo é representado pelos demais instantes.

A partir desses intervalos e fixando a concentração no *bulk* (c_b) em 0.05 mol/m^3 , a aplicação da técnica de mínimos e máximos permitiu determinar de forma robusta os parâmetros do modelo, resultando nos valores de difusividade $D = 1.28 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e excesso superficial $\Gamma = 3.09 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2$. Esses resultados estão em concordância moderada com os valores reportados por Lashkarbolooki, Ayatollahi e Riazi (2016) e Zhang *et al.* (2018), ainda que o sistema estudado por esses autores seja significativamente mais simples, composto por misturas bicomponentes e submetidas a tensões interfaciais iniciais mais elevadas.

Contudo, observa-se que a solução obtida a partir do modelo de Ward e Tordai (1946) não descreve adequadamente a DIFT, pois como mostrado na Figura 30, as curvas associadas às expansões de tempo curto e tempo longo ajustam-se apenas às suas respectivas regiões, sem reproduzir de forma satisfatória o comportamento intermediário e total da DIFT.

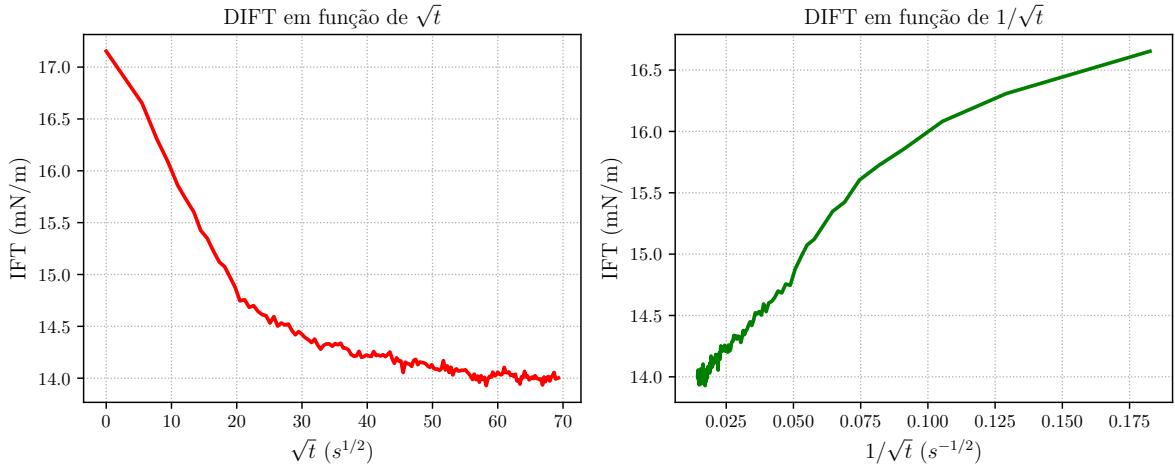


Figura 29: DIFT do experimento em função de \sqrt{t} e $1/\sqrt{t}$ para definição dos intervalos de tempo curto e longo utilizados no ajuste para o modelo de Ward e Tordai (1946). Para o regime de tempo curto foram considerados todos os pontos antecessores a 400 segundos, enquanto para o regime de tempo longo foram utilizados os pontos sucessores a 400 segundos.

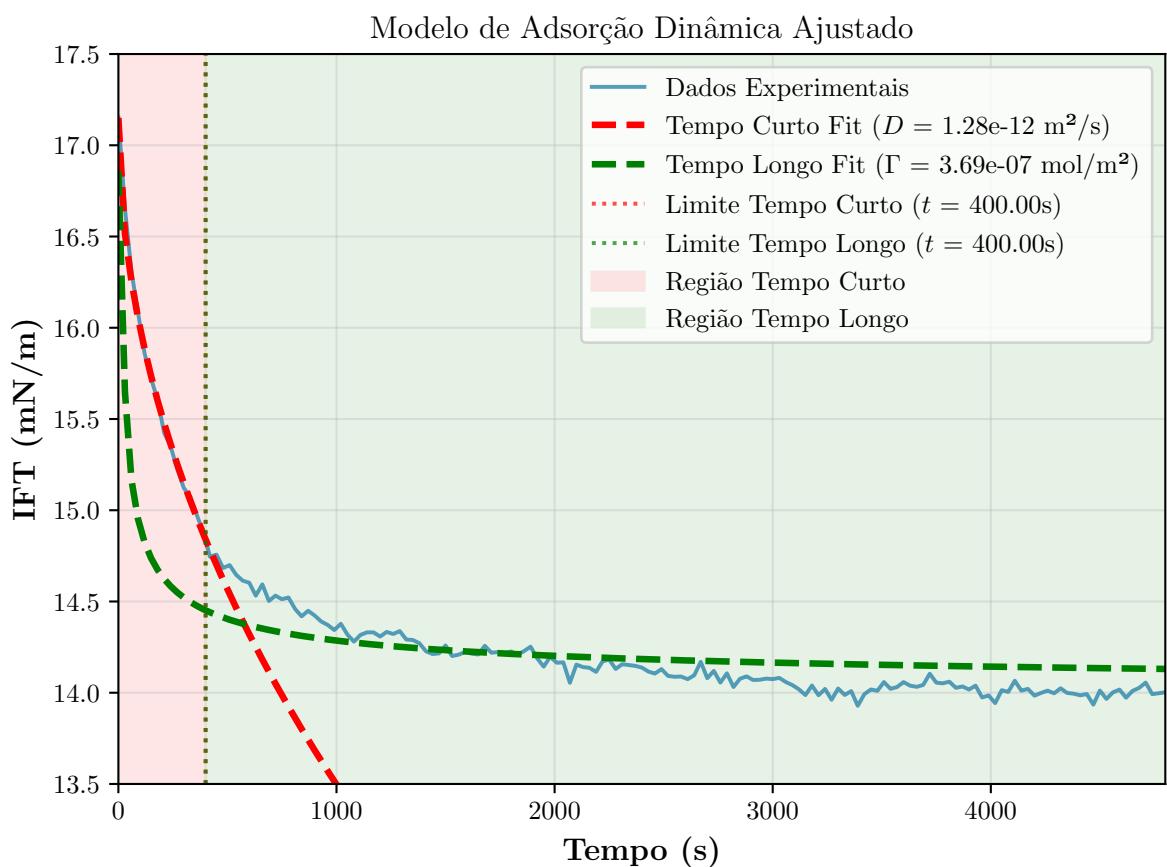


Figura 30: Ajuste da curva DIFT por Ward e Tordai (1946) fixando a concentração no *bulk* ($c_b = 0.05 \text{ mol}/\text{m}^3$) em todo o tempo. Observa-se que, com a otimização simultânea dos parâmetros de difusão e de excesso superficial, o modelo reproduz saistfatoriamente o comportamento experimental nos regimes de tempo curto e longo.

Segundo então, foi feito uma malha com tamanho característico 0.5 (Figura 31), para analisar o decrescimento da concentração no *bulk* para ambas condições de contorno (linear e não linear). Foi constatado que para valores de Biot maiores que 20 a concentração não é uniforme em toda a região, principalmente no contorno, pois foi observado que a concentração no ápice da gota e na região lateral (D_e), começam a ter leves diferenças (Figura 32). À medida que o número de Biot avança, essa diferença se torna mais pronunciada, evidenciando um gradiente de concentração ao longo da interface.

Esse gradiente é indesejável porque, uma vez que a concentração deixa de ser homogênea na interface, o efeito Marangoni passa a desempenhar um papel mais relevante, alterando o campo de tensões interfaciais. Nessa condição, o modelo clássico, que assume transporte puramente difusivo sem variações deixa de representar adequadamente o fenômeno.

Porém para valores menores que 20 esse efeito se torna menos evidente. A Figura 33 mostra a queda da concentração ao longo de τ e é possível notar que na condição não linear a concentração decai em um passo menor em relação ao linear. Além disso, a condição não linear apresenta um comportamento com maior sentido físico, pois a concentração não se estabiliza tão rapidamente quanto na condição linear. Esse atraso na estabilização indica que o processo de reorientação molecular e da própria difusão estão bem representados dentro da formulação não linear, refletindo o fenômeno de forma mais realista.

Com isso, foram feitos varias otimizações para encaixar a DIFT no modelo de Ward e Tordai (1946) tanto para a condição linear, como para a não linear, em todos os valores de k_D da Figura 33, utilizando agora a curva de concentração de saturação por \sqrt{t} e $1/\sqrt{t}$ para definir os regimes de tempo curto e tempo longo, e variando c_b no tempo.

O melhor ajuste foi obtido para a condição não linear, utilizando $k_D = 17.5$, assim obtendo $D = 9.56 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e $\Gamma = 7.14 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^2$, como pode ser observado na Figura 34. Onde a curva do regime de tempo curto passa a coincidir na DIFT experimental, observa-se um tempo de adsorção de $t = 2000 \text{ s}$, sendo um valor próximo ao previsto por Hua e Rosen (1988), que indica um tempo de adsorção de $t = 1743 \text{ s}$. Além disso, os resultados permanecem dentro da faixa reportada por Lashkarbolooki, Ayatollahi e Riazi (2016) e Zhang *et al.* (2018). Já para a condição linear, o modelo não apresentou desempenho superior ao mostrado na Figura 30, indicando que essa formulação não reproduz adequadamente a dinâmica observada no experimento.

Por fim, a Figura 35 apresenta o estado final da simulação da difusão das moléculas polares do óleo para interface óleo-água, com o ajuste de condição não linear ($k_D = 17.5$).

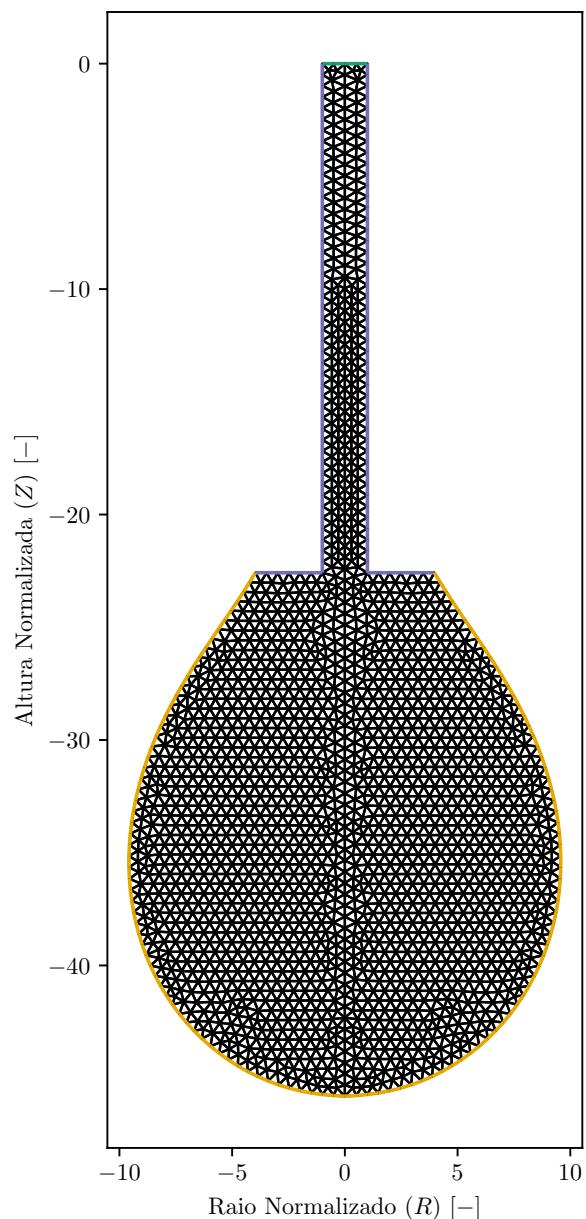


Figura 31: Malha de gota pendente em 2D do experimento com eixos normalizados por r_n . A cor laranja representa a zona de troca de massa entre interfaces, cor azul representa o contato agulha-liquido, e a cor verde indica a entrada do liquido na agulha.

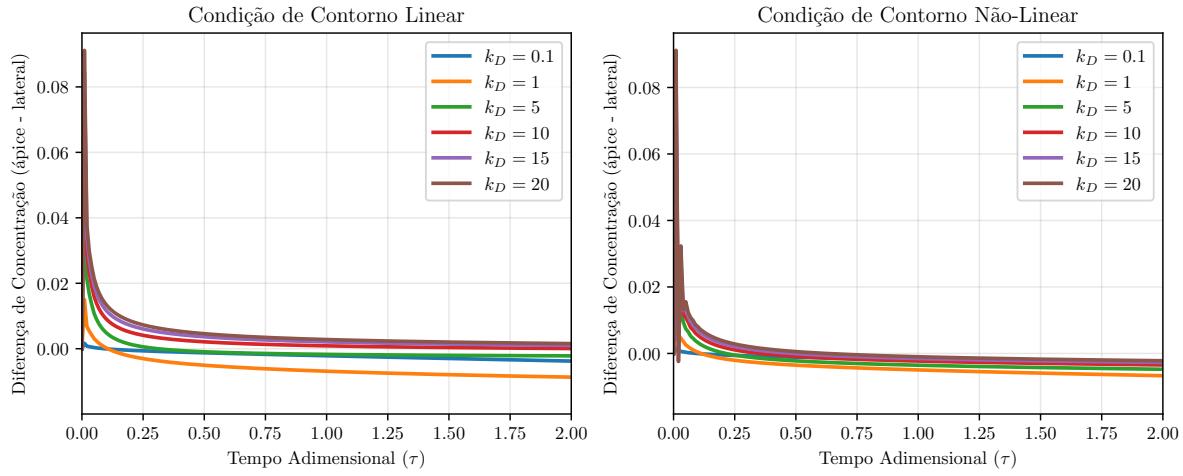


Figura 32: Variação da concentração de saturação no *bulk* entre o ápice e o extremo lateral da gota para ambas as condições de contorno e diferentes valores de k_D (0.1, 1, 5, 10, 15 e 20).

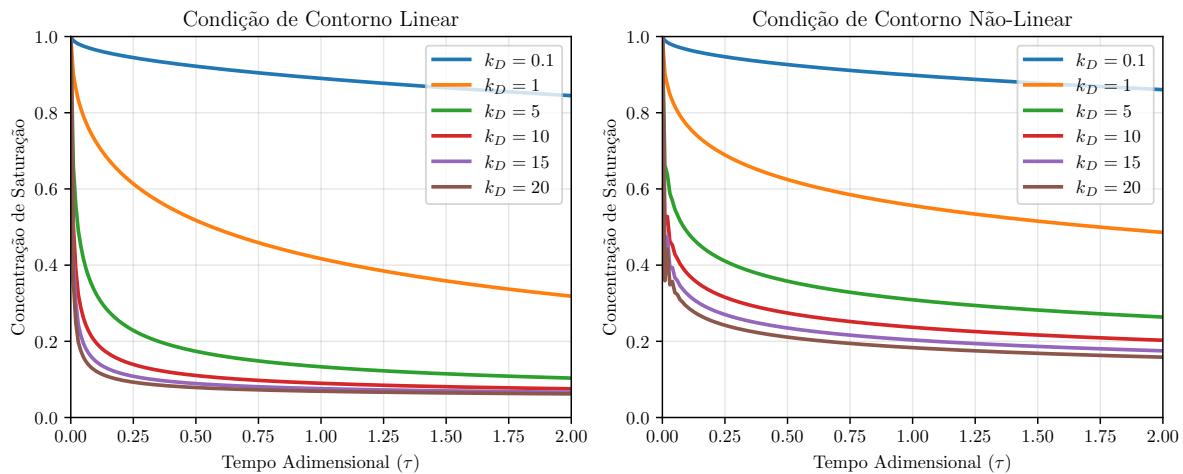


Figura 33: Variação da concentração de saturação no *bulk* no ápice da gota para ambas as condições de contorno e diferentes valores de k_D (0.1, 1, 5, 10, 15 e 20).

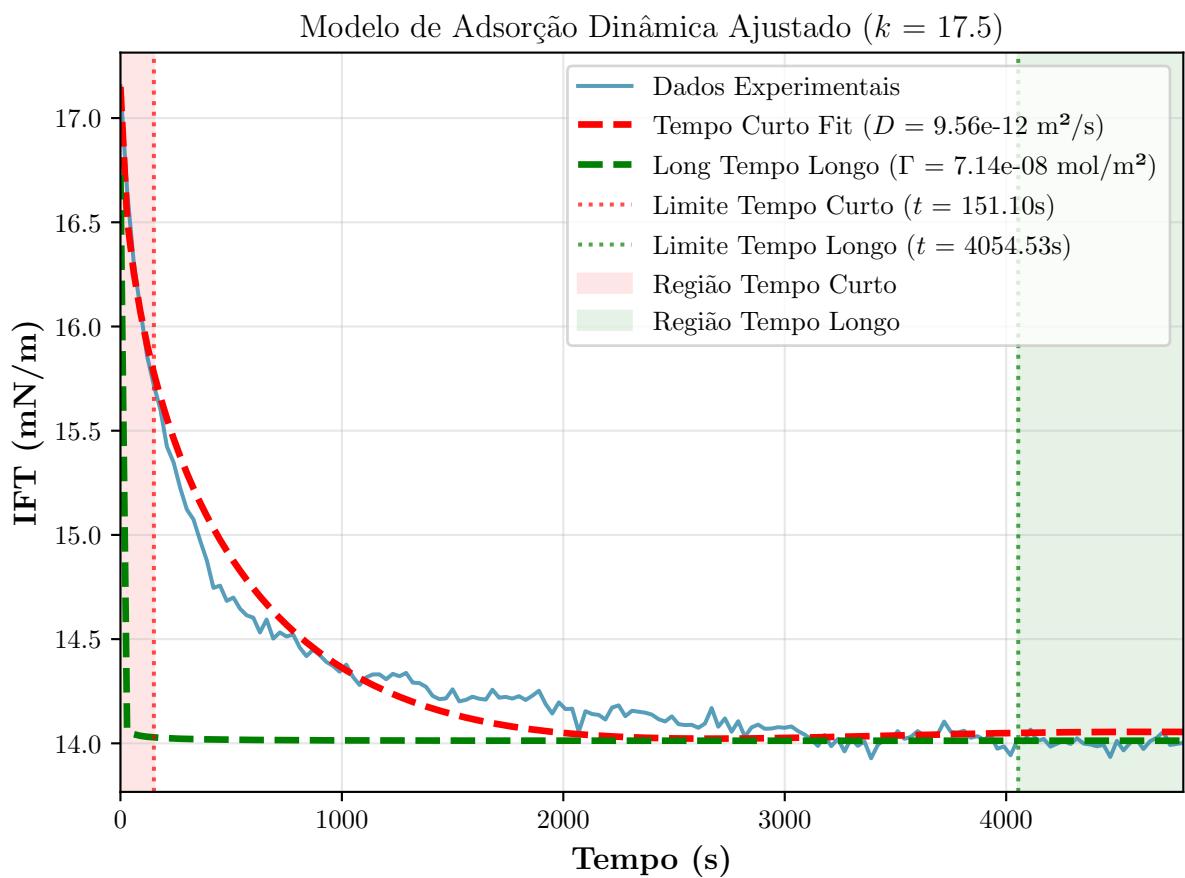


Figura 34: Melhor ajuste obtido para a curva de DIFT utilizando o modelo de Ward e Tordai (1946) com condição de contorno não linear, considerando a variação temporal da concentração no *bulk* ($c_b(t)$) e fixando o coeficiente de transferência de massa em $k_D = 17.5$.

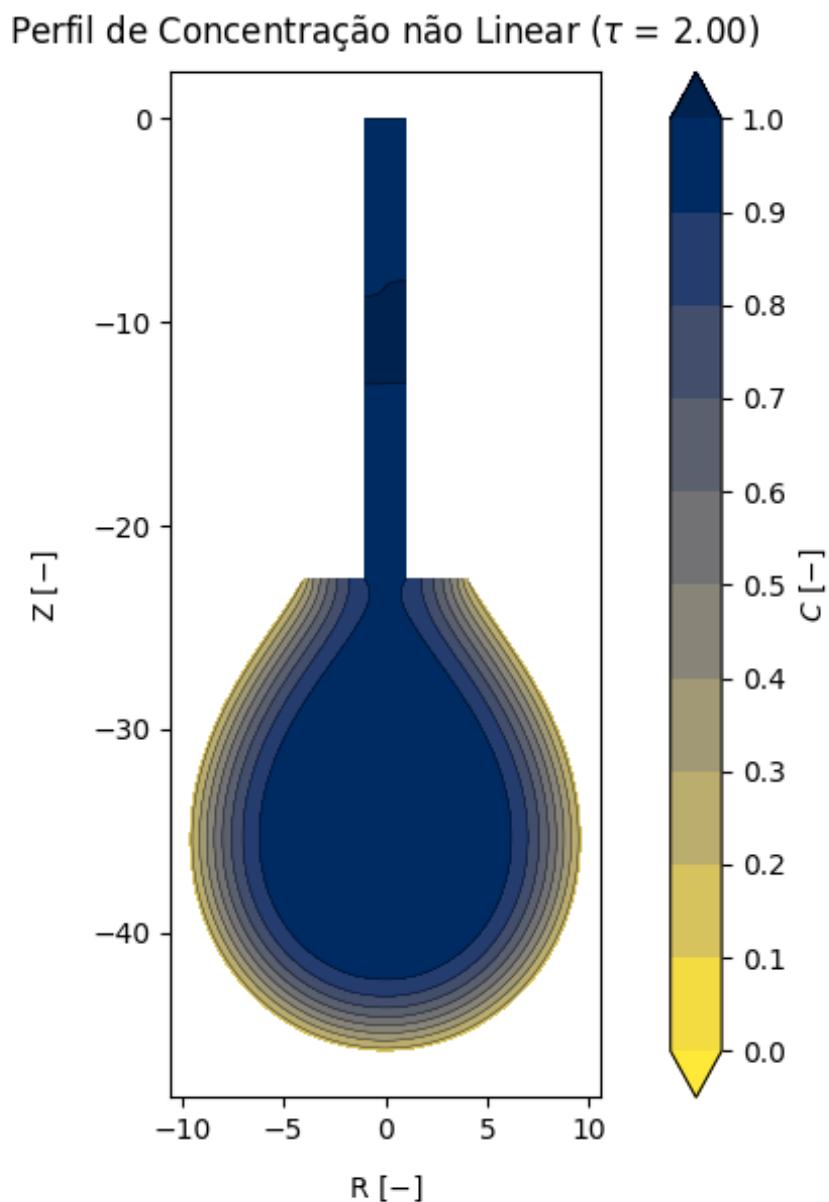


Figura 35: Simulação da difusão para $k_D = 17.5$ com condição não linear no fim do experimento ($\tau \approx 2$). A região mais amarelada representa menor concentração de asfaltenos no *bulk*, enquanto as regiões em azul representam concentrações mais elevadas.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho desenvolveu e aplicou um modelo numérico baseado no método dos elementos finitos para investigar o comportamento da difusão e adsorção de componentes polares em sistemas água-óleo, buscando relacionar esses mecanismos ao comportamento temporal da tensão interfacial dinâmica (DIFT). Neste estudo foi possível replicar as equações de Yang, Tontiwachwuthikul e Gu (2006) e atingir os mesmos resultados que os autores, entender os mecanismos de difusão e adsorção que regem a dinâmica interfacial, e unir os modelos de DIFT com a variação de concentração no *bulk*.

Para atingir esses resultados, foi utilizado a metodologia ADSA para extração precisa dos parâmetros da forma da gota como também para o cálculo da IFT. A partir disso, foi possível analisar a evolução da DIFT, identificando regiões características de queda rápida, meso-equilíbrio e equilíbrio. Após essas análises, o modelo de Ward e Tordai (1946) foi aplicado para obter os parâmetros de difusão e excesso superficial e também para verificar se o modelo consegue descrever com precisão os tempos de adsorção e difusão.

A formulação numérica permitiu simular a difusão no *bulk* junto a uma condição de contorno na interface representando a adsorção. Os resultados mostraram que a escolha das condições de contorno influenciam a dinâmica de migração e acúmulo de espécies superficiais, sendo necessário utilizar funções não lineares para que a resposta se aproxime da DIFT medida experimentalmente, e também de modelos empíricos como o de Hua e Rosen (1988).

5.1 Trabalhos Futuros

Como desdobramentos futuros deste estudo, destacam-se diversas oportunidades de avanços que podem ampliar significativamente a precisão física do modelo e sua capacidade de reproduzir fenômenos interfaciais complexos observados experimentalmente, como:

- Implementar de forma mais completa a condição de contorno com sub-camada e me-

canismos de rearranjo interfacial, de modo a representar explicitamente a resistência cinética próxima à interface e permitir previsões mais realistas para sistemas contendo surfactantes naturais e asfaltenos.

- Incorporar a variação de volume para aumentar a precisão no método de elementos finitos como também melhorar a formulação geral do modelo de Ward e Tordai (1946) para representar a geometria da gota pendente.
- Desenvolver uma formulação de otimização dedicada à estimativa dos parâmetros de difusão e excesso superficial do modelo de Ward e Tordai (1946), reduzindo a intervenção manual no ajuste e acelerando o processo de identificação do conjunto (k_D, D, Γ) que melhor reproduzem a DIFT experimental.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6. ed. New York [u.a.]: Wiley, 1997. 784 p. (A @Wiley-Interscience publication). Literaturangaben. ISBN 0471148733.
- ANDREAS, J. M.; HAUSER, E. A.; TUCKER, W. B. Boundary tension by pendant drops. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 42, n. 8, p. 1001–1019, 2002.
- BERRY, J. D.; NEESON, M. J.; DAGASTINE, R. R.; CHAN, D. Y.; TABOR, R. F. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier BV, v. 454, p. 226–237, set. 2015. ISSN 0021-9797. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.05.012.
- CHANG, C.-H.; FRANCES, E. I. Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier Science B.V., v. 100, n. 100, p. 1–45, jul. 1995. DOI: 10.1016/0927-7757(94)03061-4.
- DANDEKAR, A. Y. **Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties**. Second Edition. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013. Available as eBook (PDF). ISBN 978-1-4398-7645-9.
- FIROOZABADI, A. **Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs**. [S. l.]: McGraw Hill LLC, 1999. P. 353. ISBN 9780070220713.
- FORDHAM, S. On the Calculation of Surface Tension from Measurements of Pendant Drops. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society, v. 194, n. 1036, p. 1–16, jul. 1948. ISSN 2053-9169. DOI: 10.1098/rspa.1948.0063.
- GIORIA, R. S.; SILVEIRA, B. M. O.; SKINNER, R.; ULSEN, C.; CARNEIRO, C. C.; FERRARI, J. V. Model selection for dynamic interfacial tension of dead crude oil/brine to estimate pressure and temperature effects on the equilibrium tension. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 231, p. 212444, 2023. ISSN 2949-8910. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212444>.
- GIRault, H. H.; SCHIFFRIN, D. J.; SMITH, B. D. V. Drop image processing for surface and interfacial tension measurements. **Journal of Electroanalytical**

Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Elsevier BV, v. 137, n. 2, p. 207–217, jul. 1982. ISSN 0022-0728. DOI: 10.1016/0022-0728(82)80036-3.

GUPTA, A.; PANDEY, A.; KESARWANI, H.; SHARMA, S.; SAXENA, A. Automated determination of interfacial tension and contact angle using computer vision for oil field applications. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, Springer Science e Business Media LLC, v. 12, n. 5, p. 1453–1461, nov. 2021. ISSN 2190-0566. DOI: 10.1007/s13202-021-01398-6.

HANSEN, F. K.; RØDSRUD, G. Surface tension by pendant drop. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier BV, v. 141, n. 1, p. 1–9, jan. 1991. ISSN 0021-9797. DOI: 10.1016/0021-9797(91)90296-k.

HIRSCH, C. **Numerical Computation of Internal and External Flows: Volume 1 – Fundamentals of Computational Fluid Dynamics**. 2. ed. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Butterworth-Heinemann, an imprint of Elsevier, 2007. ISBN 978-0-7506-6594-0.

HUA, X. Y.; ROSEN, M. J. Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions. I. Basic Parameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, Academic Press, Inc., v. 124, n. 2, p. 652–659, ago. 1988. DOI: 10.1016/0021-9797(88)90203-2.

HUH, C.; REED, R. L. A method for estimating interfacial tensions and contact angles from sessile and pendant drop shapes. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier BV, v. 91, n. 2, p. 472–484, fev. 1983. ISSN 0021-9797. DOI: 10.1016/0021-9797(83)90361-2.

LANKVELD, J. M. G.; LYKLEMA, J. Adsorption of Polyvinyl Alcohol on the Paraffin-Water Interface. I. Interfacial Tension as a Function of Time and Concentration. **Journal of Colloid and Interface Science**, Academic Press, v. 41, n. 3, p. 521–530, dez. 1972. DOI: 10.1016/0021-9797(72)90371-2.

LASHKARBOOOKI, M.; AYATOLLAHI, S.; RIAZI, M. Mechanistic study on the dynamic interfacial tension of crude oil + water systems: Experimental and modeling approaches. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, p. 408–416, fev. 2016. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.01.021.

LI, X.; SHAW, R.; EVANS, G. M.; STEVENSON, P. A simple numerical solution to the Ward-Tordai equation for the adsorption of non-ionic surfactants. **Computers & Chemical Engineering**, Elsevier Ltd., v. 33, n. 12, p. 1543–1547, set. 2009. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2009.08.004.

NARDOMARINO, G. N. Análise de medições de tensão interfacial e ângulo de contato por gotas pendentes/sésseis. Relatório de IC, Orientador: R.S. Gioria, Depto Eng. Minas e Petróleo, Escola Politécnica da USP, 2025.

SAAD, S. M.; NEUMANN, A. W. Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA): An Outline. **Advances in Colloid and Interface Science**, Elsevier BV, v. 238, p. 62–87, dez. 2016. ISSN 0001-8686. DOI: 10.1016/j.cis.2016.11.001.

SERRIEN, G.; GEERAERTS, G.; GHOSH, L.; JOOS, P. Dynamic surface properties of adsorbed protein solutions: BSA, casein and buttermilk. **Colloids and Surfaces**, Elsevier Science Publishers B.V., v. 68, n. 4, p. 219–233, 1992. DOI: 10.1016/0166-6622(92)80208-J.

STAUFFER, C. E. The Measurement of Surface Tension by the Pendant Drop Technique. **The Journal of Physical Chemistry**, American Chemical Society (ACS), v. 69, n. 6, p. 1933–1938, jun. 1965. ISSN 1541-5740. DOI: 10.1021/j100890a024.

TRUJILLO-PINO, A.; KRISSIAN, K.; ALEMÁN-FLORES, M.; SANTANA-CEDRÉS, D. Accurate subpixel edge location based on partial area effect. **Image Vis. Comput.**, v. 31, p. 72–90, 2013. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:40153339>.

VUCKOVAC, M.; LATIKKA, M.; LIU, K.; HUHTAMÄKI, T.; RAS, R. H. A. Uncertainties in contact angle goniometry. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 15, n. 35, p. 7089–7096, 2019. ISSN 1744-6848. DOI: 10.1039/c9sm01221d.

WARD, A. F. H.; TORDAI, L. Time-Dependence of Boundary Tensions of Solutions I. The Role of Diffusion in Time-Effects. **The Journal of Chemical Physics**, v. 14, p. 453, 1946. DOI: 10.1063/1.1724167.

YANG, D.; GU, Y. Determination of Diffusion Coefficients and Interface Mass-Transfer Coefficients of the Crude Oil–CO₂ System by Analysis of the Dynamic and Equilibrium Interfacial Tensions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, American Chemical Society, 2008. DOI: 10.1021/ie800053d.

YANG, D.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; GU, Y. Dynamic Interfacial Tension Method for Measuring Gas Diffusion Coefficient and Interface Mass Transfer Coefficient in a Liquid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, American Chemical Society, v. 45, p. 4999–5008, 2006. ISSN 0888-5885. DOI: 10.1021/ie060047e.

YANG, J.; YU, K.; ZUO, Y. Y. Accuracy of Axisymmetric Drop Shape Analysis in Determining Surface and Interfacial Tensions. **Langmuir**, American Chemical Society (ACS), v. 33, n. 36, p. 8914–8923, ago. 2017. ISSN 1520-5827. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b01778.

ZHANG, S.; ZHANG, L.; LU, X.; SHI, C.; TANG, T.; WANG, X.; HUANG, Q.; ZENG, H. Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature. **Fuel**, Elsevier, v. 212, p. 387–394, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.10.051.

ZIENKIEWICZ, O.; TAYLOR, R.; ZHU, J. **The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals**. 6. ed. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 0-7506-6320-0.

ANEXO A – ARTIGO SÍNTESE DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DO CURSO

Nas próximas páginas está anexado o Artigo Síntese referente a este Trabalho de Conclusão de Curso.

Universidade de São Paulo

Engenharia de Petróleo — Escola Politécnica

Número USP: 12555245

Data: 16/11/2025



Simulação da Difusão de Moléculas Polares em Óleo por Elementos Finitos

Giovanni Neuboner Nardomarino

Orientador: Rafael dos Santos Gioria

Artigo Síntese referente à disciplina PMI3349 — Trabalho de Conclusão de Curso II

Este artigo foi preparado como requisito para completar o curso de Engenharia de Petróleo na Escola Politécnica da USP. Template Latex versão 2025v00.

Resumo

A tensão interfacial dinâmica (DIFT – Dynamic Interfacial Tension) é um fenômeno de grande relevância na caracterização de sistemas óleo–água em reservatórios de petróleo, estando associada à difusão e à adsorção de componentes polares do óleo, como asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos, na interface. Diante da importância desses fenômenos para a compreensão do comportamento interfacial ao longo do tempo, este trabalho tem como objetivo desenvolver e implementar um programa de simulação numérica baseado no método dos elementos finitos (FEM) para modelar a difusão e adsorção dessas moléculas em sistemas óleo–água de salmoura (brine) e analisar sua influência na DIFT. Para seguir com este estudo foram geradas malhas idênticas a Yang et al. (2006) para confrontar o modelo criado, e foram utilizadas as equações de Yang-Laplace para se obter os dados necessários através da análise de uma malha de gota pendente ADSA (*Axisymmetric Drop Shape Analysis*) do próprio artigo base. Além disso, foi aplicado o modelo de Ward & Tordai (1946) para estimar parâmetros de difusão e excesso superficial, a fim de avaliar sua capacidade de reproduzir os tempos característicos de adsorção. A formulação numérica desenvolvida permitiu simular a difusão no *bulk* com as condições de contorno representando processos de adsorção na interface. Os resultados mostraram que a dinâmica interfacial pode ser adequadamente descrita por uma função não linear de adsorção, aproximando a resposta numérica dos dados experimentais e também de modelos empíricos, como o de Hua & Rosen (1988). De modo geral, o trabalho demonstra que a abordagem numérica proposta constitui uma ferramenta consistente para a análise da tensão interfacial dinâmica em sistemas óleo–água, contribuindo para a compreensão integrada dos fenômenos interfaciais e de transporte de massa. Os resultados obtidos reforçam o potencial do modelo para apoiar investigações futuras e aplicações em estudos experimentais e numéricos voltados à engenharia de reservatórios.

Abstract

Dynamic interfacial tension (DIFT) is a phenomenon of great relevance in the characterization of oil–water systems in petroleum reservoirs, being associated with the diffusion and adsorption of polar oil components, such as asphaltenes, resins, and naphthenic acids, at the interface. Given the importance of these phenomena for understanding interfacial behavior over time, this work aims to develop and implement a numerical simulation program based on the finite element method (FEM) to model the diffusion and adsorption of these molecules in oil–brine systems and to analyze their influence on DIFT. To carry out this study, meshes identical to those of Yang et al. (2006) were generated to compare with the created model, and the Yang-Laplace equations were used to obtain the necessary data through the analysis of a pendant drop mesh using ADSA (*Axisymmetric Drop Shape Analysis*) from the base article itself. Furthermore, the model of Ward & Tordai (1946) was applied to estimate diffusion parameters and surface excess, in order to evaluate its ability to reproduce the characteristic adsorption times. The numerical formulation developed in this work allowed simulating bulk diffusion combined with boundary conditions representing adsorption processes at the interface. The results showed that the interfacial dynamics could be adequately described by a non-linear adsorption function, bringing the numerical response closer to the experimental data and also to empirical models such as that of Hua & Rosen (1988). Overall, the work demonstrates that the proposed numerical approach

constitutes a consistent tool for the analysis of dynamic interfacial tension in oil–water systems, contributing to an integrated understanding of interfacial phenomena and mass transport. The results obtained reinforce the potential of the model to support future investigations and applications in experimental and numerical studies focused on reservoir engineering.

1 Introdução

1.1 Contextualização

A tensão interfacial é um parâmetro crítico na físico-química de reservatórios, pois ela dita as interações entre fases, influenciando tanto na molhabilidade quanto na distribuição dos fluidos em meios porosos (Firoozabadi, 1999). Fenômenos como adsorção, absorção e difusão determinam o comportamento dinâmico dessas interfaces e afetam diretamente a recuperação de petróleo e gás (Dandekar, 2013). Portanto compreensão da tensão interfacial dinâmica (DIFT) é crucial para otimizar a produção e aprimorar a modelagem dos processos de fluxo em reservatórios (Lashkarbolooki et al., 2016; Zhang et al., 2018; Ward & Tordai, 1946).

Além da IFT, o ângulo de contato (CA) é outro parâmetro fundamental e está relacionado à molhabilidade das rochas e à eficiência de deslocamento de fluidos (Dandekar, 2013). Estratégias de alteração de molhabilidade, como o uso de surfactantes, reduzem a IFT e favorecem a recuperação de hidrocarbonetos. Outro conceito igualmente importante é o potencial químico, que governa a difusão e o equilíbrio termodinâmico entre fases. Em sistemas multicomponentes, variações de potencial químico influenciam a estabilidade de emulsões e a miscibilidade de fluidos, afetando diretamente a eficiência dos processos de recuperação secundária (Firoozabadi, 1999).

Portanto, este trabalho apresenta um código projetado para simulação de difusão com adsorção na interface para a coleta e análise de dados das propriedades de difusão e adsorção associado a um sistema que apresenta tensão interfacial dependente da componente adsorvida. Utilizando-se da técnica ADSA –*Axisymmetric Drop Shape Analysis* (Berry et al., 2015) juntamente com elementos finitos, para a predição da DIFT, investigando o impacto da presença de asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos que atuam em todo o sistema como agentes surfactantes.

1.2 Objetivos

O objetivo central deste trabalho é desenvolver um software de simulação por elementos finitos capaz de representar a difusão e a adsorção de componentes que afetam a tensão interfacial entre óleo e água, com o intuito de associar a resposta temporal da DIFT com a razão entre difusividade e taxa de adsorção. Como objetivos específicos e intermediários:

- Validar a implementação do modelo reproduzindo resultados semelhantes aos apresentados em Yang et al. (2006) para sistemas água e CO₂, confirmando a precisão e confiabilidade do método numérico adotado.
- Aprofundar a compreensão dos mecanismos de difusão e adsorção de moléculas polares no óleo, com foco na determinação da razão entre a taxa de adsorção e a difusividade, permitindo avaliar como essas interações influenciam a dinâmica da tensão interfacial sob condições típicas de reservatório de petróleo.
- Avaliar possíveis relações entre a variação de concentração dos componentes ativos de uma mistura água–óleo com sua DIFT, testando iterativamente se uma função de ajuste linear ou não linear é capaz de descrever essa correlação entre queda de IFT e concentração de forma consistente.

2 Metodologia

2.1 Modelagem da Difusão de Componente para a Interface

A Primeira Lei de Fick expressa o fluxo de massa sob condições estacionárias, enquanto a Segunda Lei descreve a variação temporal da concentração. Quando desprezados os efeitos de convecção, reações químicas e variações de pressão e temperatura, obtém-se a forma clássica da Segunda Lei de Fick (eq. 1), que relaciona a taxa de variação da concentração ao gradiente de difusão.

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \nabla^2 c = 0 \quad (1)$$

No método ADSA, a difusão é o mecanismo dominante de transporte dentro da gota, uma vez que os efeitos convectivos e dinâmicos sobre sua forma e volume são desprezíveis (Yang et al., 2006). Assim, o modelo assume uma gota estacionária com simetria axial, o que permite a formulação do problema em coordenadas cilíndricas (Figura 1), simplificando a descrição matemática do campo de concentração e das condições de contorno.

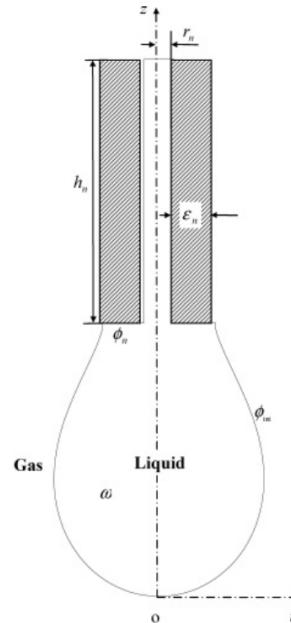


Figura 1 – Sistema de coordenada polar usado para solução da equação de difusão. Fonte: Yang et al. (2006)

Esse modelo (eq. 2) considera a variação espacial da concentração dentro da gota pendente e na fase líquida contida na agulha. As fronteiras são definidas como impermeáveis nas paredes da agulha e como uma interface de troca na fronteira água-óleo (equações 3, 4 e 5). Por fim, o sistema é adimensional (eq. 6), sendo introduzindo variáveis reduzidas para concentração, coordenadas e tempo, além do número de Biot (k_D), que expressa a razão entre a transferência interfacial e a difusão no interior da gota.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right], \quad (r,z) \in \omega, t > 0 \quad (2)$$

$$c(r,z,t)|_{t=0} = 0, \quad (r,z) \in \omega \quad (3)$$

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial r} n_r + \frac{\partial c}{\partial z} n_z \right) \Big|_{(r,z) \in \phi_n} = 0 \quad (4)$$

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial r} n_r + \frac{\partial c}{\partial z} n_z \right) \Big|_{(r,z) \in \phi_{int}} = k \left[c_{eq} - c(r,z,t) \Big|_{(r,z) \in \phi_{int}} \right] \quad (5)$$

$$C = \frac{c}{c_{eq}}, \quad R = \frac{r}{r_n}, \quad Z = \frac{z}{r_n}, \quad \tau = \frac{Dt}{r_n^2}, \quad k_D = \frac{k r_n}{D} \quad (6)$$

Onde c é a concentração do soluto, D o coeficiente de difusão, r e z as coordenadas cilíndricas, t o tempo, ω o domínio físico, ϕ_n a fronteira impermeável da agulha e ϕ_{int} a interface água-óleo, com vetor normal $\mathbf{n} = (n_r, n_z)$. As grandezas adimensionais são definidas por C , R , Z e τ , sendo r_n o raio interno da agulha e k_D o número de Biot difusivo, que relaciona a transferência interfacial à difusão no interior da gota.

2.1.1 Simulação Temporal da Difusão: Métodos de Elementos Finitos (FEM)

Para este problema específico, a solução contínua $u(x,t)$ é aproximada pela combinação de funções de forma ϕ_i e coeficientes temporais $\hat{u}_i(t)$, conforme o método de Galerkin dos resíduos ponderados ((Hirsch, 2007)). A equação diferencial é então escrita em sua forma fraca, integrando-se por partes sobre o domínio Ω , o que reduz a ordem das derivadas e permite impor condições de contorno naturalmente. Para discretizar o tempo, adota-se o método de Crank–Nicolson, que combina os estados t e $t + \Delta t$, garantindo estabilidade e precisão.

2.1.2 Condição de Contorno Linear e Não Linear

Como discutido previamente, a DIFT em sistemas contendo asfaltenos e surfactantes naturais apresenta um comportamento tipicamente lento, dominado por processos de adsorção e reorganização molecular que não ocorrem de forma rápida ou instantânea. Por esse motivo, é pouco provável que este modelo seja representado apenas por uma condição de contorno linear simples entre fluxo e concentração. Por tanto a ideia é testar e comparar o modelo linear (eq. 5) com um não linear, apresentado na equação 7.

$$\frac{du}{dt} = k_D \cdot \frac{c_{eq} - u^n}{c_{eq} - 1} \cdot (c_{eq} - u(t)) \quad (7)$$

3 Resultados

3.1 Validação do Modelo Numérico

Extraíndo os dados pela técnica ADSA do artigo de Yang et al. (2006), a Figura 2 apresenta a comparação direta entre o resultado original e a réplica aplicando o mesmo modelo no tempo adimensional ($\tau = 6.0$). A similaridade entre os campos de concentração de CO_2 confirma a coerência do modelo implementado.

Com a malha final definida, foi possível ainda realizar uma simulação tridimensional com os mesmos parâmetros (Figura 2), a fim de avaliar possíveis desvios numéricos. A comparação entre os resultados 2D e 3D mostrou-se idêntica, confirmando que, na ausência de termos não lineares e ao se desconsiderar a variação de volume, o comportamento da difusão permanece igual entre as duas dimensões.

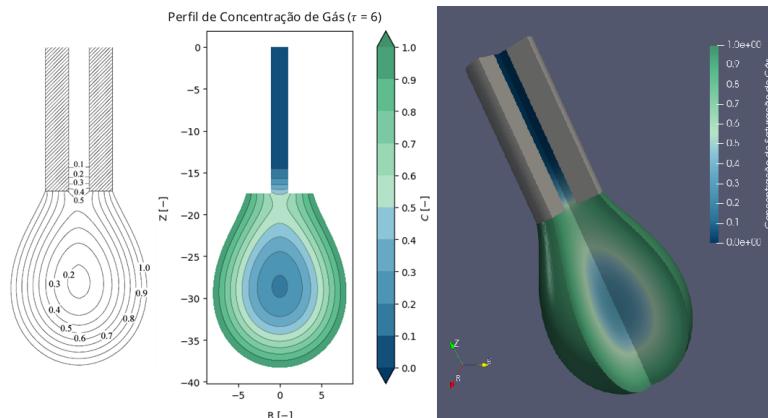


Figura 2 – Comparação entre simulação retirada de Yang et al. (2006) (esquerda) e réplica obtida neste trabalho (meio) junta ao seu modelo 3D (direita), no tempo adimensional ($\tau = 6.0$).

3.2 Aplicação do Modelo à Experimento Óleo-Água

Foram utilizados dados experimentais obtidos a partir de ensaios com gota pendente de água (salmoura) formada em óleo morto, que compõe a fase externa do sistema, sob condições controladas de temperatura e pressão. Os experimentos foram conduzidos a 60°C e 4000 psi, com densidades previamente determinadas de 1.127 g/cm^3 para a fase aquosa e 0.888 g/cm^3 para a fase oleosa, caracterizada como óleo médio (27.8°API). As imagens e dados utilizados foram extraídos de Goria et al. (2023).

O melhor ajuste foi obtido após uma série de análises para diferentes valores do número de Biot (Figura ??), sendo a condição de adsorção não linear melhor representada pelo valor $k_D = 17.5$, assim obtendo $D = 9.56 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e $\Gamma = 7.14 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^2$, como pode ser observado na Figura 5. Onde a curva do regime de tempo curto passa a coincidir na DIFT experimental, observa-se um tempo de adsorção de $t = 2000 \text{ s}$, sendo um valor próximo ao previsto por Hua & Rosen (1988) (Figura 3), que indica um tempo de adsorção de $t = 1743 \text{ s}$. Além disso, os resultados permanecem dentro da faixa reportada por Lashkarbolooki et al. (2016) e Zhang et al. (2018). Já para a condição linear, o modelo não apresentou desempenho superior, indicando que essa formulação não reproduz adequadamente a dinâmica observada no experimento.

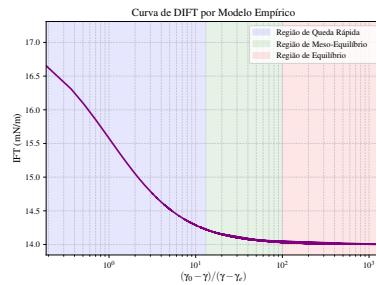


Figura 3 – Ajuste dos dados experimentais pelo modelo empírico de Hua & Rosen (1988), evidenciando as três regiões características da dinâmica interfacial: a região de queda rápida, a região de meso-equilíbrio, que se inicia em aproximadamente em $t = 1743$, e a região de equilíbrio, observada a partir de cerca de $t = 3240$ segundos.

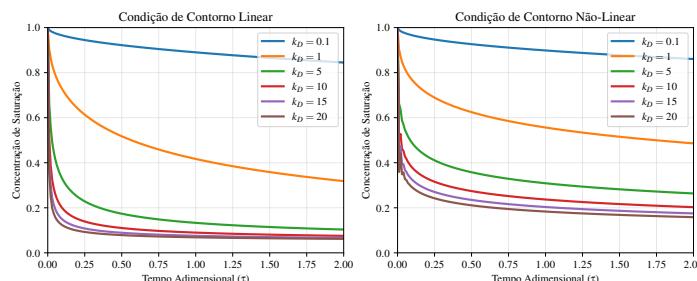


Figura 4 – Variação da concentração de saturação no bulk no ápice da gota para ambas as condições de contorno e diferentes valores de k_D (0.1, 1, 5, 10, 15 e 20).

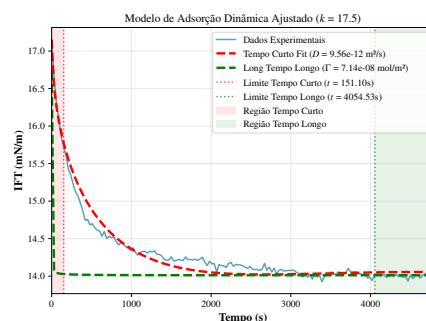


Figura 5 – Melhor ajuste obtido para a curva de DIFT utilizando o modelo de Ward & Tordai (1946) com condição de contorno não linear, considerando a variação temporal da concentração no bulk ($c_b(t)$) e fixando o coeficiente de transferência de massa em $k_D = 17.5$.

4 Conclusão

O presente trabalho desenvolveu e aplicou um modelo numérico baseado no método dos elementos finitos para investigar o comportamento da difusão e adsorção de componentes polares em sistemas água-óleo, buscando relacionar esses mecanismos ao comportamento temporal da tensão interfacial dinâmica (DIFT). Neste estudo foi possível replicar as equações de Yang et al. (2006) e unir os modelos de DIFT com a variação de concentração no *bulk*.

A formulação numérica permitiu simular a difusão no *bulk* junto a uma condição de contorno na interface representando a adsorção. Os resultados mostraram que a escolha das condições de contorno influenciam a dinâmica de migração e acúmulo de espécies superficiais, sendo necessário utilizar funções não lineares para que a resposta se aproxime da DIFT medida experimentalmente e também de modelos empíricos como o de Hua & Rosen (1988).

5 Referências Bibliográficas

- BERRY, J. D., NEESON, M. J., DAGASTINE, R. R., CHAN, D. Y., TABOR, R. F. (2015). Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry, *Journal of Colloid and Interface Science* **454**: 226–237.
- DANDEKAR, A. Y. (2013). *Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties*, second edition edn, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. Available as eBook (PDF).
- FIROOZABADI, A. (1999). *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*, McGraw Hill LLC.
- GIORIA, R. D. S., DE OLIVEIRA SILVEIRA, B. M., SKINNER, R., ULSHEN, C., DE CARVALHO CARNEIRO, C., FERRARI, J. V. (2023). Model selection for dynamic interfacial tension of dead crude oil/brine to estimate pressure and temperature effects on the equilibrium tension, *Geoenergy Science and Engineering* **231**: 212444.
URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S294989102301031X>
- HIRSCH, C. (2007). *Numerical Computation of Internal and External Flows: Volume 1 – Fundamentals of Computational Fluid Dynamics*, 2 edn, Butterworth-Heinemann, an imprint of Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo.
- HUA, X. Y., ROSEN, M. J. (1988). Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions. i. basic parameters, *Journal of Colloid and Interface Science* **124**(2): 652–659.
- LASHKARBOOLOKI, M., AYATOLLAHI, S., RIAZI, M. (2016). Mechanistic study on the dynamic interfacial tension of crude oil + water systems: Experimental and modeling approaches, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **35**: 408–416.
- WARD, A. F. H., TORDAI, L. (1946). Time-dependence of boundary tensions of solutions i. the role of diffusion in time-effects, *The Journal of Chemical Physics* **14**: 453.
- YANG, D., TONTIWACHWUTHIKUL, P., GU, Y. (2006). Dynamic interfacial tension method for measuring gas diffusion coefficient and interface mass transfer coefficient in a liquid, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45**: 4999–5008.
- ZHANG, S., ZHANG, L., LU, X., SHI, C., TANG, T., WANG, X., HUANG, Q., ZENG, H. (2018). Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature, *Fuel* **212**: 387–394.