

MÁRIO CELSO NEVES DE ANDRADE

Organizador

TERMODINÂMICA

PRÁTICA E SEM MISTÉRIOS

LEBNODIWNICY



editora científica

MÁRIO CELSO NEVES DE ANDRADE

Organizador

TERMODINÂMICA

PRÁTICA E SEM MISTÉRIOS

LEBNODINWICV

1ª EDIÇÃO



editora científica

2021 - GUARUJÁ - SP

Copyright© 2021 por Editora Científica Digital

Copyright da Edição © 2021 Editora Científica Digital

Copyright do Texto © 2021 Os Autores

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)**

T319 Termodinâmica [livro eletrônico] : prática e sem mistérios /
Organizador Mário Celso Neves De Andrade. – Guarujá, SP:
Científica Digital, 2021.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-89826-50-7

DOI 10.37885/978-65-89826-50-7

1. Termodinâmica – Estudo e ensino. I. Andrade, Mário Celso
Neves De.

CDD 536.7

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

Parecer e Revisão Por Pares

Os textos que compõem esta obra foram submetidos para avaliação do Conselho Editorial da Editora Científica Digital, bem como revisados por pares, sendo indicados para a publicação.

O conteúdo dos capítulos e seus dados e sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. É permitido o download e compartilhamento desta obra desde que no formato Acesso Livre (Open Access) com os créditos atribuídos aos respectivos autores, mas sem a possibilidade de alteração de nenhuma forma ou utilização para fins comerciais.

Capa

- Imagem: Adobe Stock - licensed by contato@editoracientifica.org

- Arte: Equipe de Arte



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).



editora científica

EDITORA CIENTÍFICA DIGITAL LTDA

Guarujá - São Paulo - Brasil

www.editoracientifica.org - contato@editoracientifica.org

CORPO EDITORIAL

Direção Editorial

Reinaldo Cardoso

João Batista Quintela

Editor Científico

Prof. Dr. Robson José de Oliveira

Assistentes Editoriais

Elielson Ramos Jr.

Erick Braga Freire

Bianca Moreira

Sandra Cardoso

Bibliotecário

Maurício Amormino Júnior - CRB6/2422

Jurídico

Dr. Alandelon Cardoso Lima - OAB/SP-307852



editora científica

CONSELHO EDITORIAL

MESTRES, MESTRAS, DOUTORES E DOUTORAS

Robson José de Oliveira

Universidade Federal do Piauí, Brasil

Eloisa Rosotti Navarro

Universidade Federal de São Carlos, Brasil

Rogério de Melo Grillo

Universidade Estadual de Campinas, Brasil

Carlos Alberto Martins Cordeiro

Universidade Federal do Pará, Brasil

Ernane Rosa Martins

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Brasil

Rossano Sartori Dal Molin

FSG Centro Universitário, Brasil

Edilson Coelho Sampaio

Universidade da Amazônia, Brasil

Domingos Bombo Damião

Universidade Agostinho Neto, Angola

Elson Ferreira Costa

Universidade do Estado do Pará, Brasil

Carlos Alexandre Oelke

Universidade Federal do Pampa, Brasil

Patrício Francisco da Silva

Universidade CEDMA, Brasil

Reinaldo Eduardo da Silva Sales

Instituto Federal do Pará, Brasil

Dalízia Amaral Cruz

Universidade Federal do Pará, Brasil

Susana Jorge Ferreira

Universidade de Évora, Portugal

Fabricio Gomes Gonçalves

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

Erival Gonçalves Prata

Universidade Federal do Pará, Brasil

Gevair Campos

Faculdade CNEC Unaí, Brasil

Flávio Aparecido De Almeida

Faculdade Unida de Vitória, Brasil

Mauro Vinicius Dutra Girão

Centro Universitário Inta, Brasil

Clóvis Luciano Giacomet

Universidade Federal do Amapá, Brasil

Giovanna Moraes

Universidade Federal de Uberlândia, Brasil

André Cutrim Carvalho

Universidade Federal do Pará, Brasil

Silvani Verruck

Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Auristela Correa Castro

Universidade Federal do Pará, Brasil

Oswaldo Contador Junior

Faculdade de Tecnologia de Jahu, Brasil

Claudia Maria Rinhel-Silva

Universidade Paulista, Brasil

Dennis Soares Leite

Universidade de São Paulo, Brasil

Silvana Lima Vieira

Universidade do Estado da Bahia, Brasil

Cristina Berger Fadel

Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brasil

Graciete Barros Silva

Universidade Estadual de Roraima, Brasil

Juliana Campos Pinheiro

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil

Cristiano Marins

Universidade Federal Fluminense, Brasil

Silvio Almeida Junior

Universidade de Franca, Brasil

Raimundo Nonato Ferreira Do Nascimento

Universidade Federal do Piauí, Brasil

Marcelo da Fonseca Ferreira da Silva

Escola Superior de Ciências da Santa Casa de Misericórdia de Vitória, Brasil

Carlos Roberto de Lima

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil

Daniel Luciano Gevehr

Faculdades Integradas de Taquara, Brasil

Maria Cristina Zago

Centro Universitário UNIFAAT, Brasil

Wesley Viana Evangelista

Universidade do Estado de Mato Grosso, Brasil

Samylla Maira Costa Siqueira

Universidade Federal da Bahia, Brasil

Gloria Maria de Franca

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil

Antônio Marcos Mota Miranda

Instituto Evandro Chagas, Brasil

Carla da Silva Sousa

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Brasil

Dennys Ramon de Melo Fernandes Almeida

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil

Francisco de Sousa Lima

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Brasil

Reginaldo da Silva Sales

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Brasil

Mário Celso Neves De Andrade

Universidade de São Paulo, Brasil

Maria do Carmo de Sousa

Universidade Federal de São Carlos, Brasil

Mauro Luiz Costa Campello

Universidade Paulista, Brasil

Sayonara Cotrim Sabioni

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Baiano, Brasil

Ricardo Pereira Sepini

Universidade Federal de São João Del-Rei, Brasil

Flávio Campos de Moraes

Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

Sonia Aparecida Cabral

Secretaria da Educação do Estado de São Paulo, Brasil

Jonatas Brito de Alencar Neto

Universidade Federal do Ceará, Brasil

Moisés de Souza Mendonça

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Brasil

Pedro Afonso Cortez

Universidade Metodista de São Paulo, Brasil

Iara Margolis Ribeiro

Universidade do Minho, Brasil

Juliano Pizzano Ayoub

Universidade Estadual do Centro-Oeste, Brasil

Vitor Afonso Hoeflich

Universidade Federal do Paraná, Brasil

Bianca Anacleto Araújo de Sousa

Universidade Federal Rural de Pernambuco, Brasil

Bianca Cerqueira Martins

Universidade Federal do Acre, Brasil

Daniela Remião de Macedo

Faculdade de Belas Artes da Universidade de Lisboa, Portugal

Dioniso de Souza Sampaio

Universidade Federal do Pará, Brasil

Rosemary Laís Galati

Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil



Maria Fernanda Soares Queiroz

Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil

Letícia Cunha da Hungria

Universidade Federal Rural da Amazônia, Brasil

Leonardo Augusto Couto Finelli

Universidade Estadual de Montes Claros, Brasil

Thais Ranielle Souza de Oliveira

Centro Universitário Euroamericano, Brasil

Alessandra de Souza Martins

Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brasil

Claudimir da Silva Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas, Brasil

Fabício dos Santos Ritá

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas, Brasil

Danielly de Sousa Nóbrega

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Acre, Brasil

Livia Fernandes dos Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Acre, Brasil

Liege Coutinho Goulart Dornellas

Universidade Presidente Antônio Carlos, Brasil

Ticiano Azevedo Bastos

Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

Walmir Fernandes Pereira

Miami University of Science and Technology, Estados Unidos da América

Jônata Ferreira De Moura

Universidade Federal do Maranhão, Brasil

Camila de Moura Vogt

Universidade Federal do Pará, Brasil

José Martins Juliano Eustaquio

Universidade de Uberaba, Brasil

Adriana Leite de Andrade

Universidade Católica de Petrópolis, Brasil

Francisco Carlos Alberto Fonteles Holanda

Universidade Federal do Pará, Brasil

Bruna Almeida da Silva

Universidade do Estado do Pará, Brasil

Clecia Simone Gonçalves Rosa Pacheco

Instituto Federal do Sertão Pernambucano, Brasil

Ronei Aparecido Barbosa

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas, Brasil

Julio Onésio Ferreira Melo

Universidade Federal de São João Del Rei, Brasil

Juliano José Corbi

Universidade de São Paulo, Brasil

Thadeu Borges Souza Santos

Universidade do Estado da Bahia, Brasil

Francisco Sérgio Lopes Vasconcelos Filho

Universidade Federal do Cariri, Brasil

Francine Náthalie Ferraresi Rodrigues Queluz

Universidade São Francisco, Brasil

Maria Luzete Costa Cavalcante

Universidade Federal do Ceará, Brasil

Luciane Martins de Oliveira Matos

Faculdade do Ensino Superior de Linhares, Brasil

Rosenerly Pimentel Nascimento

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

Irlane Maia de Oliveira

Universidade Federal do Amazonas, Brasil

Lívia Silveira Duarte Aquino

Universidade Federal do Cariri, Brasil

Xaene Maria Fernandes Mendonça

Universidade Federal do Pará, Brasil

Thaís de Oliveira Carvalho Granado Santos

Universidade Federal do Pará, Brasil

Fábio Ferreira de Carvalho Junior

Fundação Getúlio Vargas, Brasil

Anderson Nunes Lopes

Universidade Luterana do Brasil, Brasil

Carlos Alberto da Silva

Universidade Federal do Ceara, Brasil

Keila de Souza Silva

Universidade Estadual de Maringá, Brasil

Francisco das Chagas Alves do Nascimento

Universidade Federal do Pará, Brasil

Réia Sílvia Lemos da Costa e Silva Gomes

Universidade Federal do Pará, Brasil

Arinaldo Pereira Silva

Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Brasil

Laís Conceição Tavares

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Brasil

Ana Maria Aguiar Frias

Universidade de Évora, Brasil

Willian Douglas Guilherme

Universidade Federal do Tocantins, Brasil

Evaldo Martins da Silva

Universidade Federal do Pará, Brasil

Biano Alves de Melo Neto

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Brasil

António Bernardo Mendes de Seica da Providência Santarém

Universidade do Minho, Portugal

Valdemir Pereira de Sousa

Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

Sheylla Susan Moreira da Silva de Almeida

Universidade Federal do Amapá, Brasil

Miriam Aparecida Rosa

Instituto Federal do Sul de Minas, Brasil

Rayme Tiago Rodrigues Costa

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Brasil

Priscyla Lima de Andrade

Centro Universitário UniFBV, Brasil

Andre Muniz Afonso

Universidade Federal do Paraná, Brasil

Marcel Ricardo Nogueira de Oliveira

Universidade Estadual do Centro Oeste, Brasil

Gabriel Jesus Alves de Melo

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Brasil

Deise Keller Cavalcante

Secretaria de Estado de Educação do Rio de Janeiro

Larissa Carvalho de Sousa

Instituto Politécnico de Coimbra, Portugal

Susimeire Vivien Rosotti de Andrade

Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Daniel dos Reis Pedrosa

Instituto Federal de Minas Gerais

Wiaslan Figueiredo Martins

Instituto Federal Goiano

Lênio José Guerreiro de Faria

Universidade Federal do Pará

Tamara Rocha dos Santos

Universidade Federal de Goiás

Marcos Vinicius Winckler Caldeira

Universidade Federal do Espírito Santo

Gustavo Soares de Souza

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo

Adriana Cristina Bordignon

Universidade Federal do Maranhão

Norma Suely Evangelista-Barreto

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Larry Oscar Chañi Paucar

Universidad Nacional Amazónica de Madre de Dios, Peru

Pedro Andrés Chira Oliva

Universidade Federal do Pará



APRESENTAÇÃO

Esta obra constituiu-se a partir de um processo colaborativo entre professores, estudantes e pesquisadores que se destacaram e qualificaram as discussões neste espaço formativo. Resulta, também, de movimentos interinstitucionais e de ações de incentivo à pesquisa que congregam pesquisadores de diferentes áreas do conhecimento e de diferentes Instituições de Educação Superior públicas e privadas de abrangência nacional e internacional. Tem como objetivo integrar ações interinstitucionais nacionais e internacionais com redes de pesquisa que tenham a finalidade de fomentar a formação continuada dos profissionais da educação, por meio da produção e socialização de conhecimentos de diversas áreas ou saberes, integradas na produção de um compêndio cujo foco é o estudo da Física, em particular da Termodinâmica.

Agradecemos aos autores pelo empenho, disponibilidade e dedicação para o desenvolvimento e conclusão dessa obra. Esperamos também que esta obra sirva de instrumento de consulta e referência para estudantes, professores dos diversos níveis de ensino e demais interessados pela temática.

Mário Celso Neves de Andrade



SUMÁRIO

CAPÍTULO 01

INTERDISCIPLINARIDADE E TRANSVERSALIDADE DA TERMODINÂMICA

Mário Celso Neves de Andrade

doi 10.37885/210604963.....12

CAPÍTULO 02

AS LEIS DA TERMODINÂMICA: CONTEXTO HISTÓRICO, DEFINIÇÕES E APLICAÇÕES

Jailton dos Santos Filho

doi 10.37885/210303684.....33

CAPÍTULO 03

TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES: APLICAÇÕES EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

Elinéia Castro Costa; Vânia Maria Borges Cunha; Marcilene Paiva da Silva; Nélio Teixeira Machado; Marilena Emmi Araujo

doi 10.37885/210604947.....42

CAPÍTULO 04

ANÁLISE DA PERDA DE CALOR EM LINHAS DE SUPERFÍCIE AÉREAS DE INJEÇÃO DE VAPOR

Mário Celso Neves de Andrade; Lílian Lima Bomfim; Ronnie Matos Tavares Feitosa; Josan Carvalho de Figueiredo Filho; Kaique Dantas Silva; Larissa Ferreira Torres

doi 10.37885/210404106.....65

CAPÍTULO 05

ANÁLISE DO AQUÍFERO *SWEET LAKE*: UM RESERVATÓRIO GEOTÉRMICO E GEOPRESSURIZADO

Mário Celso Neves de Andrade

doi 10.37885/210404178.....79

CAPÍTULO 06

O FENÔMENO DA TERMOLUMINESCÊNCIA

Marcos Antonio Passos Chagas

doi 10.37885/210404297.....102

SUMÁRIO

CAPÍTULO 07

CÁLCULO DA TEMPERATURA EFETIVA DO SOL ATRAVÉS DA LEI DE STEFAN-BOLTZMANN: UMA REVISÃO TEÓRICA

Thaynara Santos Nascimento

doi 10.37885/210504656..... 119

CAPÍTULO 08

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE MATERIAIS ARGILOSOS A DIFERENTES TAXAS DE AQUECIMENTO

Cochiran Pereira dos Santos; Adriana de Jesus Santos

doi 10.37885/210504605..... 128

CAPÍTULO 09

OS JOGOS DE CELULAR NO ENSINO DE FÍSICA: RELATO DE UMA EXPERIÊNCIA

Ruth Brito de Figueiredo Melo; Giovanna Kelly Matias do Nascimento; Olavio Vinícios Barbosa; Deivyson Anderson Silva Candido; José Edielson da Silva Neves; Pedro Steinmüller Pimentel; Maria Juliana da Silva Souza

doi 10.37885/210604909..... 144

SOBRE O ORGANIZADOR..... 158

ÍNDICE REMISSIVO 159

Interdisciplinaridade e transversalidade da Termodinâmica

| Mário Celso Neves de **Andrade**

RESUMO

Este artigo mostra a abrangência da Termodinâmica, mostrando suas áreas de correlação e de interrelação com outros conhecimentos. Longe de ser um capítulo estanque da Física, a Termodinâmica é um pré-requisito na abordagem de assuntos tão variados quanto a Química, a Biologia, as Engenharias, a Meteorologia, as Ciências Sociais e as Ciências Humanas, como a Psicologia da Percepção, entre outros. O foco de estudo da Termodinâmica, a energia térmica, não é um assunto discutido e aprofundado apenas por ela mesma. Dentro da Física, é insumo para o entendimento de fenômenos da Natureza que envolvem a geração e o consumo de calor, incluindo aplicações na Mecânica, na Ciência dos Materiais, Astronomia, Física Ondulatória, Física Nuclear, Física Molecular, Eletricidade, Magnetismo, Física Quântica, apenas para citar alguns. Como tudo que funciona gera calor, o funcionamento não só de máquinas, mas de organismos, redes de computadores, átomos, sistemas biológicos ou estelares, tudo gera calor de alguma forma. Um dos sistemas mais perfeitos do organismo humano é o sistema termo-regulador, um dispositivo composto de órgãos, células especiais e sensores, capaz de manter a temperatura média do corpo a 36,5 °C, mas também de alarmar (subir essa temperatura homeostática) quando alguma ameaça externa for detectada, como o ataque por bactérias, vírus ou agentes traumáticos. O calor é a forma mais abundante de energia no Universo. Seu principal revés é a baixa eficiência na utilização prática; as máquinas térmicas são um importante meio de aplicação do calor, mas são conhecidas pelo baixo rendimento energético quando comparadas a outras modalidades.

Palavras-chave: Termodinâmica, Calor, Energia Térmica, Relações Interdisciplinares, Transversalidade, Física Aplicada.



■ INTRODUÇÃO

A Física, por ser uma ciência da Natureza, que se propõe a descrever os fenômenos naturais de maneira objetiva (sua linguagem é a Matemática), penetra uma variada gama de conhecimentos, a depender do objeto de sua descrição. Com o avanço da Ciência, hoje é praticamente impossível o aprofundamento nos estudos de Física, sem antes separá-la, nem que seja apenas para fins didáticos, em várias disciplinas. Algumas dessas disciplinas são específicas, como é o caso da Física das Partículas Subatômicas (mesmo assim com vastíssimo conteúdo!); algumas são mais abrangentes e transversais, perpassando uma série de outras áreas da própria Física ou de suas aplicações tecnológicas, ou ainda de outras ciências aparentemente não correlatas.

Uma das disciplinas com maior interdisciplinaridade e transversalidade dentro da Física é a Termodinâmica, que se caracteriza pelo estudo de uma forma específica de energia, o calor. Como o calor está presente em praticamente todos os fenômenos da Natureza, a Termodinâmica se presta a descrever, pelo menos em parte, muitos dos fenômenos naturais, como também os sistemas biológicos, tecnológicos e até sociais, que apresentam comportamentos cuja descrição objetiva pode se espelhar ou mantém estreita relação com a Termodinâmica.

Termodinâmica vem do grego *thermos*, que significa calor, e *dýnamis*, poder, que por sua vez vem de *dýnasthai*, que significa ser capaz, ter poder, ser forte o suficiente. Em suma, o termo faz alusão ao “poder do calor”, ou seja, da ação do calor em suas manifestações na Natureza. Em sua perspectiva macroscópica, a Termodinâmica focaliza o estudo de propriedades como pressão, temperatura e volume dos sistemas físicos; em sua versão microscópica, destina-se ao estudo do movimento das partículas e moléculas que compõem a matéria, analisando e descrevendo o seu movimento coletivo, através de observações estatísticas.

Dentro da Física, possui leis próprias, que interagem de diversas maneiras com outras ciências, com outros postulados, como é o caso da Química, da Biologia e de várias aplicações tecnológicas, já que a Termodinâmica se propõe, além de descrever os fenômenos relacionados à energia térmica, a relacionar esse tipo de energia a outras formas diferentes, como a energia mecânica, luminosa etc.

De acordo com a KHAN ACADEMY – THERMODYNAMICS, a Termodinâmica pode ser descrita através de quatro leis, ou quatro grandes postulados.

A Lei Zero, embora tenha sido a última a ser formulada, afirma que se dois sistemas estão em equilíbrio térmico com um terceiro sistema, então estarão em equilíbrio térmico entre si. Resumidamente, isso quer dizer que se dois sistemas têm a mesma temperatura de um terceiro, então os três sistemas estão à mesma temperatura.





A Primeira Lei afirma que a energia total de um sistema permanece constante, mesmo que parte ou toda a energia do sistema seja convertida de uma forma para outra. Um exemplo é a conversão da energia de um objeto em movimento (energia cinética) em energia térmica (calor), quando algum tipo de freio é acionado, para desacelerá-lo. Algumas formas mnemônicas ajudam a lembrança da Primeira Lei; é comum ouvir-se “*Trabalho é calor e calor é trabalho*”, uma maneira simples de afirmar que a energia mecânica (trabalho) e a energia térmica (calor) são equivalentes.

A Segunda Lei afirma que o calor não flui espontaneamente de um sistema a uma temperatura mais baixa para um sistema a uma temperatura mais alta. Para que isso ocorra, é preciso realizar trabalho, ou seja, é preciso adicionar uma certa quantidade de energia ao sistema. Assim, se um cubo de gelo é colocado em água à temperatura ambiente, digamos à 20 °C, o gelo derrete porque o calor da água é cedido para ele. É um equívoco dizer que o gelo no balde esfria a cerveja na garrafa; é a cerveja na garrafa que cede calor ao gelo da cuba, porque tem temperatura mais alta do que o gelo. Ao ceder calor ao gelo, a garrafa de cerveja “perde calor” e o resultado é uma cerveja mais fria do que antes. Outro exemplo são os aparelhos de ar condicionado. Tecnicamente falando, é incorreto dizer que o ar que sai do aparelho “esfria” o ambiente da sala. O correto é dizer que o ar da sala (que está mais quente) cede calor ao ar frio que sai do aparelho de ar condicionado, “esquentando” esse ar mais frio. Ao ceder calor, o ar da sala esfria, fazendo com que a temperatura da sala fique mais baixa.

A Terceira Lei tem relação com o conceito de entropia, afirmando que essa grandeza em qualquer sistema se aproxima de zero quando a temperatura desse sistema se aproxima do *zero absoluto*, ou seja, zero na escala Kelvin. *Entropia* é a energia que um sistema tem disponível para realizar trabalho. Nenhum sistema pode, na verdade, atingir o limite de *entropia zero*, porque nenhum sistema pode chegar à temperatura de zero Kelvin. Nessa temperatura (o zero absoluto), átomos e moléculas parariam de vibrar, porque não teriam energia para realizar trabalho, nem mesmo o trabalho de movimento de vibração de suas partículas atômicas. Einstein¹ chegou a teorizar que, atingindo o zero absoluto, a matéria não estaria mais em sua forma conhecida, com seus átomos e moléculas vibrando, com elétrons e prótons interagindo ora como partículas ora como ondas. Em zero Kelvin, o movimento cessaria e a matéria se mostraria como algo que não sabemos como descrever, ainda.

De acordo com a Terceira Lei, a *entropia* de um sistema, portanto, nunca chegaria a zero. Entretanto, é possível deduzir, através dessa lei, que a variação de entropia é sempre

¹ Albert Einstein (1879 – 1955): físico alemão responsável pelo desenvolvimento da *Teoria da Relatividade Geral*. Inaugurou a Física Moderna, questionando os postulados da Física Clássica de então, baseada nas teorias de Isaac Newton.





de um estado de menor entropia para um de maior, ao contrário do fluxo de calor. Por exemplo, uma parede ou um muro de tijolos, deixados indefinidamente como foram construídos, se deterioram, se desgastam e podem até desmoronar pela ação de forças externas, como o clima. O contrário, no entanto, é impossível: uma pilha de tijolos ou de pedras, jamais se transformará em uma parede ou um muro, se for deixada indefinidamente como está. Para se transformar em algo mais ordenado, é preciso que seja adicionada alguma energia (trabalho) a ela.

Outro exemplo é o caso das cartas de um baralho, soltadas em queda livre, em ordem, mas sem estarem presas umas às outras, de uma altura de 2 metros, em um ambiente com ventilação. Ao atingirem o solo, as cartas estarão mais desarrumadas, fora de ordem, em um estado de entropia *maior* do que estavam originalmente (*maior caos*). Ao contrário, se soltarmos o mesmo pacote de cartas, da mesma altura, no mesmo ambiente, mas originalmente desarrumadas e fora de ordem, elas jamais estarão em ordem ao atingirem o solo. Podem estar mais desarrumadas do que estavam originalmente, mas nunca em situação de *menor entropia*, ou *menor caos*. Assim, a tendência dos sistemas em todo o Universo, é o de *aumento* da entropia; deixados como estão, os sistemas tendem ao aumento do caos, ou no máximo à manutenção do estado original de entropia. Matematicamente, pode-se afirmar que a derivada primeira da entropia em relação ao tempo é sempre igual ou maior do que zero: $\frac{dS}{dt} \geq 0$, onde S é a entropia. Einstein, em seus estudos a respeito do cosmos, afirmou que o Universo está em permanente transformação e sua entropia aumenta continuamente, ou seja, o Universo tende ao caos, apesar de sua exuberante harmonia!

As leis da Termodinâmica descrevem a disciplina e garantem sua correlação com outras áreas da ciência. É através desses postulados que acontece a interdisciplinaridade e a transversalidade com as mais diferentes áreas do conhecimento.

■ OBJETIVO

O objetivo deste artigo é mostrar as variadas interfaces da Termodinâmica com diferentes áreas do saber científico. A Termodinâmica, muito além de ser uma área específica da Física, com nomenclatura, postulados e linhas de pesquisa próprias, é também um pré-requisito para o entendimento de fenômenos da Natureza e sistemas sociais, cuja descrição tem correlação com os teoremas termodinâmicos. A vasta gama de interfaces da Termodinâmica com outras áreas do saber é derivada do fato de que ela estuda o calor, a forma mais abundante de energia no Universo.

Todos os sistemas físicos, independentemente de sua classificação em termos energéticos, produzem calor. A descrição objetiva desses sistemas inclui as causas e as consequências do aparecimento da energia térmica em seus funcionamentos, promovendo assim





um estreito relacionamento entre a forma de energia primordialmente estudada no sistema e sua interrelação com o calor.

Além dos sistemas físicos, também os sistemas químicos, sociais, biológicos, fisiológicos e até psicológicos, mostram relação com os postulados da Termodinâmica. Assim, quando falamos que “a temperatura esquentou naquela manifestação popular”, estamos falando de que temperatura? Qual a relação da temperatura, grandeza física mensurável, com a temperatura de uma manifestação social?

Essas e outras interrelações fazem da Termodinâmica um tema abrangente, de estudo interdisciplinar e com alta transversalidade na pesquisa de todos os fenômenos que geram, dissipam ou transformam diferentes formas de energia. Este trabalho propõe mostrar, de forma sucinta, algumas dessas relações.

■ TERMODINÂMICA: UMA BASE COMUM

A interdependência da Física

Por se constituir no estudo de uma forma de energia, o calor, a Termodinâmica é considerada uma área da Física. Portanto, sua interatividade com as demais áreas de conhecimento da própria Física é natural, pois, como forma de energia, o calor é gerado a partir da transformação de energias diversas, assim como ele próprio se transforma nelas.

Dentro de sua própria área de investigação, a Termodinâmica permite saber como os materiais reagem a diferentes temperaturas. É a Termodinâmica que nos descreve o cozimento de um ovo (tempo, temperatura necessária), quanto de calor é necessário para ferver a água ou derreter o gelo, e como os metais se comportam quando aquecidos (pontos de fusão, vaporização, transformações intermoleculares). A Termodinâmica abrange desde a definição de conceitos básicos (temperatura e propriedades dos materiais) até o cálculo das condições em que ocorrem mudanças do estado físico dos materiais, quando submetidos a diferentes temperaturas. Essas condições são determinadas nos chamados *diagramas de fase*, um gráfico de pressão versus temperatura que delimita regiões de existência dos materiais em cada uma de suas fases: sólida, líquida ou gasosa (vapor), apontando também regiões onde é possível a coexistência de mais de uma fase ao mesmo tempo, os chamados pontos duplos ou triplos.

Um dos exemplos mais comuns de interrelação da Termodinâmica com outros campos da Física é a Mecânica, área de conhecimento que estuda e descreve os fenômenos físicos oriundos do movimento dos corpos, submetidos ou não à ação de forças externas. O movimento dos corpos, quando realizado sobre superfícies de qualquer combinação de materiais, gera atrito. O atrito é o resultado da fricção entre o corpo e a superfície onde ele está apoiado. Para que um corpo inicie o movimento, é necessária a aplicação de uma força externa sobre





ele, maior do que o atrito que o “prende” à superfície. A essa força se dá o nome de *força de atrito*. Quando a inércia do corpo é vencida pela força, ele entra em movimento. A fricção do corpo sobre a superfície, dada pelo movimento, gera calor. Esse calor pode ser quantificado pela caracterização dos materiais que compõem o corpo e a superfície sobre a qual ele se desloca, pela mensuração do chamado coeficiente de atrito, que representa a maior ou menor resistência ao movimento, dada por aquela superfície e pelo cálculo da parcela da energia cinética (energia de movimento do corpo) que é transformada em calor, na fricção.

Além do calor gerado pela fricção de um corpo em movimento sobre uma superfície, a Mecânica também se preocupa em quantificar o calor gerado pela fricção, entre si, de partes de uma máquina, por exemplo. No funcionamento de um motor, é obrigatório o movimento relativo de partes em relação umas às outras, como os rolamentos em relação às suas bases. Nesse movimento, por maior que seja a lubrificação, a fricção inclui as forças de atrito e o atrito produz calor. Quanto maior for o coeficiente de atrito entre as partes, maior será a resistência ao movimento relativo entre elas, maior será o calor gerado. Esse calor será conduzido pelas partes sólidas ou líquidas presentes no ambiente das peças, aparecerá pela convecção dos líquidos (lubrificantes) presentes e será irradiado através das superfícies, podendo atingir outras peças, aquecê-las e até danificá-las. O cálculo da quantidade de calor gerada nesses movimentos relativos é de suma importância para o dimensionamento de sistemas de refrigeração, que se propõem a fazer a captura do calor gerado na fricção, antes que seja levado às partes que podem se danificar pelo aquecimento.

A interface da Termodinâmica com a Mecânica não para por aí. Além do calor gerado pelo atrito, há também que se considerar os processos de combustão, presentes nas máquinas térmicas, geradoras de movimento (energia cinética) a partir do calor (energia térmica). Nos processos de combustão, o calor liberado pela reação de combustão é transformado em trabalho mecânico, através da expansão de gases, empuxo de êmbolos, movimento de turbinas e geração de energia elétrica, a partir da queima de combustíveis fósseis, carvão mineral ou fissão atômica. Todas essas formas de geração de eletricidade dependem da utilização do calor gerado nas reações de combustão. Essa eletricidade gerada é entregue às redes de distribuição, para movimentar máquinas, equipamentos e cidades inteiras.

A Física se propõe a estudar e descrever os fenômenos da Natureza, associando os conceitos de matéria, campo e energia. Como as diferentes formas de energia presentes no Universo são intercambiáveis e a transformação de uma em outra forma é comum em todos os fenômenos físicos, a Termodinâmica, por ser o estudo de uma dessas formas de energia (o calor), se relaciona, de forma direta, com todas as outras áreas da Física.

Com a dedução da equação de Einstein², a equivalência entre matéria e energia ficou demonstrada. Com isso, qualquer matéria pode ser vista como um *quantum* de energia densa

2 Equação da equivalência entre matéria e energia, de Einstein: $E = m c^2$. Esta equação demonstra que matéria (m) e energia (E) são fases de uma mesma grandeza e podem ser transformadas uma na outra. A constante de transformação é a velocidade da luz ao quadrado (c^2).





e qualquer energia pode ser vista como uma forma de matéria sutil. Como as energias se transformam umas nas outras, de forma reversível ou não, a relação entre elas é direta e permanente. Nesse contexto, o calor pode se transformar em qualquer outro tipo de energia pela ação de processos adequados, ou qualquer energia pode se transformar em calor, quando exposta a determinadas situações ou ambientes.

A estreita relação com a Química

Se a combustão de combustíveis libera calor que pode ser aproveitado para gerar movimento (Mecânica), as reações químicas são um substrato importante no estudo da Termodinâmica. Em qualquer reação química, há a formação ou quebra de ligações entre as moléculas dos reagentes, formando moléculas dos produtos. A Termodinâmica descreve as trocas energéticas entre reagentes e produtos durante uma reação. As reações químicas podem ser analisadas de acordo com o calor gerado ou absorvido durante o processo de reação (SILVA, 2019).

Reações endotérmicas absorvem energia; reações exotérmicas liberam energia. As reações de combustão são exemplos de reações exotérmicas, enquanto que a fotossíntese é um exemplo de reação endotérmica. Na combustão, a queima de uma substância pela ação do oxigênio libera uma certa quantidade de calor; parte dessa energia irá aumentar a temperatura dos produtos formados na reação. Na fotossíntese, a energia externa, vinda do sol, é utilizada pelas plantas para realizar a síntese de compostos essenciais para a existência e manutenção da vida das plantas, ficando parte dessa energia armazenada em moléculas específicas para consumo posterior, na circulação da seiva e na troca de gases com o meio ambiente.

Além da Química macroscópica, a Termodinâmica também está presente na descrição dos fenômenos intra-atômicos, na aquisição ou cessão de energia dos elétrons, quando estes mudam de nível energético (camada eletrônica) dentro do átomo. Quando um elétron recebe uma quantidade de energia, que pode vir de uma ligação química em que o átomo participa ou de uma fonte externa, ele se excita e aumenta o nível de vibração dentro do átomo. Essa agitação pode provocar a mudança de nível energético desse elétron dentro do átomo. Assim, se for um metal, isso pode acarretar a liberação desse elétron para fluir como corrente elétrica pelo material. Ao contrário, quando um elétron perde uma certa quantidade de energia, seja pela emissão de um *quantum* de energia ou fóton, ele pode baixar seu nível vibratório dentro do átomo. A quantidade de energia absorvida ou cedida pelos elétrons dentro do átomo, nos processos internos de interação desses átomos com os demais, são objeto de estudo não só da Química, mas também da Físico-Química, ciência que se propõe a descrever os fenômenos que envolvem as reações, interações químicas e as trocas





de energia envolvidas. Como nessas interações está sempre presente a energia térmica (absorvida ou liberada), a Termodinâmica também se faz sempre presente nesses estudos.

A energia da vida

De acordo com SANTOS (2016), os avanços da Biologia se devem, em grande parte, à Termodinâmica, que nos últimos 50 anos tem sido cada vez mais importante no estudo dos sistemas biológicos.

O passo inicial foi dado por Erwin Schrödinger³, em 1944, ao publicar *O que é vida?*, descrevendo fisicamente a célula viva, em termos da Mecânica Quântica, Mecânica Estatística e Termodinâmica. A célula, de acordo com Schrödinger, seria um sistema energético em constante mutação, com trocas energéticas simultâneas e transformações modais de uma energia em outra, na interação das organelas celulares. Daí surgiu a estrutura molecular do DNA, não só sua estrutura física, mas também o modelo de troca energética entre as substâncias (proteínas) que compõem a famosa molécula da dupla hélice. As trocas energéticas dentro da molécula do DNA propiciam a transmissão dos códigos para manter em funcionamento o sistema da vida. Coube ao químico russo Ilya Prigogine a formulação da Teoria das Estruturas Dissipativas, o que lhe valeu o Prêmio Nobel de Química, em 1977. Essa teoria descreve o sistema intracelular como um complexo sistema termodinâmico. Prigogine concluiu seus estudos na University of Texas at Austin, em Austin / Texas, Estados Unidos da América.

Para Prigogine (SANTOS, 2016), a Termodinâmica Clássica se refere a sistemas fechados, em condição de equilíbrio. Os sistemas biológicos são sistemas abertos, em condições de não-equilíbrio. Por isso, a teoria de Prigogine teve que desenvolver os conceitos clássicos da Termodinâmica para suportar as condições não previstas de não-equilíbrio, presentes nos sistemas biológicos. A Termodinâmica anterior a Prigogine não era aplicável aos sistemas biológicos; era necessário questionar alguns de seus paradigmas e adaptá-los à vida.

As leis da Termodinâmica Clássica afirmam que os sistemas em equilíbrio evoluem para um estado no qual a energia (chamada de *energia interna*) é mínima e a entropia é máxima. A entropia é um conceito associado ao estado de desordem, que na linguagem técnica é associado à disponibilidade de energia para o sistema. Quanto maior a entropia, menor a energia disponível ao sistema. Um estado de zero entropia, impossível de se obter na prática, seria um sistema com zero de energia disponível.

3 Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887 – 1961): físico teórico austríaco, que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1933, por suas contribuições à Física Quântica. É conhecido como o “pai da Mecânica Quântica”.





Antes de Prigogine, Schrödinger havia postulado um aparente paradoxo: os seres (sistemas) vivos são estados altamente organizados. Schrödinger observou que os sistemas vivos tendem sempre para estados de maior ordem, ou seja, de menor entropia à medida que evoluem, em aparente contramão das leis da Termodinâmica. Se a vida é a evolução dos sistemas orgânicos, como é possível que os sistemas orgânicos evoluam para se tornarem mais organizados?

Foi nesse paradoxo que Prigogine fundamentou seus estudos, reconhecendo que a Física dos sistemas vivos não segue a Termodinâmica Clássica, não pode ser estudada como um conjunto de sistemas em equilíbrio. São sistemas abertos que trocam massa e energia com o meio que os cerca. Embora Schrödinger tenha reconhecido esse fato, foi Prigogine que transformou essas hipóteses que contradiziam os paradigmas vigentes em equações que descrevem o fenômeno da vida e a mecânica das células.

Segundo SANTOS (2016), a tendência dos sistemas que obedecem à Termodinâmica Clássica é a morte rápida: condição de energia interna mínima e entropia máxima. Como, então, os organismos vivos contradizem essa tendência durante toda a sua existência, que no caso dos humanos pode chegar a um século? De acordo com Schrödinger, a resposta é simples: os organismos vivos fazem isso comendo, bebendo e respirando, ou seja, através do metabolismo. O termo *metabolismo* significa troca. No caso dos organismos vivos, seria troca do quê? O que é que os sistemas vivos recebem e trocam para evitar a perda total da energia interna e o aumento da entropia que os levaria à morte? Para Schrödinger, os organismos vivos extraem “entropia negativa” do meio ambiente, ou seja, eles reduzem sua própria entropia se organizando continuamente através do recebimento desse quantum de entropia negativa (organização) do meio ambiente. Em resumo, Schrödinger postulou que a vida se alimenta de entropia negativa, para frear o aumento de sua própria entropia, aumentando o tempo para que essa entropia se aproxime do máximo.

O que Prigogine fez foi descrever essa suposição de Schrödinger através de equações, criando a chamada *Termodinâmica do não-Equilíbrio*, aplicável aos *Sistemas Dissipativos*, como os seres vivos, sistemas que trocam energia e matéria com o meio ambiente e evoluem, de forma irreversível, do nascimento até a morte. Pela teoria de Prigogine, a entropia total de um sistema é constituída de dois termos: a *entropia interna*, cujo crescimento (derivada em relação ao tempo) é sempre igual ou maior do que zero, e a *entropia transferida do meio ambiente*, cujo crescimento (derivada em relação ao tempo) pode assumir qualquer valor: menor, igual ou maior do que zero. Em qualquer situação, a entropia total do sistema sempre cresce; o que a entropia transferida do meio ambiente faz é apenas reduzir a velocidade de crescimento da entropia total, mas nunca reduzir o valor pontual da entropia total do sistema, ao longo da vida. A entropia total continua sendo positiva, seu crescimento ao longo da





vida continua sendo positivo (aumento sempre crescente), mas esse crescimento pode ficar menos acentuado, com a troca de entropia com o meio ambiente (SANTOS, 2016).

Entrando no clima

O trabalho produzido por COSTA *et al.* (2014) mostra a aplicação da teoria da máquina térmica, ou Segunda Lei da Termodinâmica, para calcular a diferença de pressão existente entre dois pontos localizados no centro e na periferia de um VCAN⁴. O modelo desenvolvido por esses autores, baseado na teoria da máquina térmica, conseguiu representar com bastante precisão um evento atmosférico ocorrido em 2011 no Nordeste brasileiro, com boa concordância com as simulações feitas pelo modelo BRAMS (*Brazilian Developments on the Regional Atmospheric Modeling System*).

Para os autores, durante o verão no Hemisfério Sul, a alta troposfera na América do Sul é caracterizada pela circulação anticiclônica, conhecida como Alto da Bolívia, e por um cavado localizado a leste da costa do Nordeste brasileiro e sobre o Oceano Atlântico adjacente a essa costa. Esse fenômeno influencia diretamente o tempo na região tropical e também em partes da região Sul e Sudeste do Brasil. Eles podem ser definidos como sistemas de baixa pressão, formados inicialmente na troposfera, podendo se estender a níveis mais baixos, com circulação ciclônica fechada e o centro mais frio do que a periferia. Os VCANs são conhecidos como sistemas ambíguos, pois por um lado são capazes de produzir grandes precipitações pluviométricas devidas à convecção (um conceito termodinâmico!) gerada em sua periferia e, por outro lado, podem inibir a formação de nuvens devido ao movimento descendente do ar frio e seco no seu centro. Esse potencial em influenciar o regime pluviométrico de uma região em um curto espaço de tempo faz com que o VCAN seja classificado como um sistema muito importante, independente da região onde atue. Vários modelos são utilizados para compreender os sistemas meteorológicos em todo o planeta, desde modelos atmosféricos numéricos até o uso de teorias capazes de analisar adequadamente os eventos meteorológicos.

Uma teoria bastante utilizada para compreender os mecanismos de formação dos VCANs é a *Teoria da Máquina Térmica*, baseada no princípio da convecção atmosférica, em analogia com uma Máquina de Carnot. Com o uso dessa teoria, é possível explicar a circulação geral da atmosfera, a convecção atmosférica natural, sistemas de furacões e trombas d'água, assim como a formação de circulações termodinamicamente forçadas em

4 VCAN = Vórtice Ciclônico em Altos Níveis Extratropicais: terminologia utilizada em Meteorologia para designar fenômenos atmosféricos associados a fortes chuvas e geadas, que acontece na troposfera.



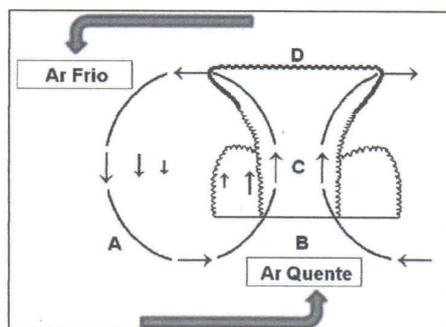


superfícies heterogêneas. Uma máquina térmica é definida como um mecanismo que transforma calor em trabalho (COSTA *et al.*, 2014).

Segundo COSTA *et. al* (2014) *apud* Woolard (1926), a atmosfera age como uma máquina térmica gigante, transformando a energia radiante do Sol em energia dos fenômenos meteorológicos. O reservatório quente da máquina térmica atmosférica seriam as áreas do planeta que recebem mais energia do Sol (logo, se aquecem mais, como os trópicos) e o reservatório frio seriam as regiões mais frias do planeta, como os polos, onde há perda de calor.

A convecção atmosférica também pode ser descrita utilizando a Teoria da Máquina Térmica. Durante um ciclo da convecção, o calor é retirado da camada superficial (fonte de calor) e uma porção dele é rejeitada para a troposfera (sumidouro de calor), de onde é irradiado para o espaço. O saldo é transformado em trabalho mecânico, que é gasto na manutenção dos movimentos convectivos. Desta forma, os mecanismos de manutenção dos VCANs podem ser compreendidos e descritos com precisão, através de um modelo termodinâmico por excelência, o modelo da máquina térmica. A Figura 1 mostra, esquematicamente, o modelo de um VCAN visto como uma máquina térmica.

Figura 1. Vórtice Ciclônico em Altos Níveis Extratropicais (VCAN) visto como uma máquina térmica.



Fonte: COSTA, R. L., SOUZA, E. P. e SANTOS, F. D., 2014 – v. 29, p. 98, Figura 1.

Na Figura 1, o comportamento da convecção atmosférica é mostrado na borda de um VCAN. O ponto “A” representa o raio de influência do vórtice, região onde o fluxo converge para o vórtice. O ponto “B” representa um ponto ao longo da trajetória espiral do ar em torno do vórtice na região de vento tangencial máximo, onde os ventos convergem. O ponto “C” é o ponto de estagnação, onde os ventos horizontais se anulam perto do centro do vórtice e o ponto “D” está na região de rejeição de calor (divergência dos ventos).

Juntamente com o simulador BRAMS, utilizado para identificar o VCAN que foi estudado, as equações da teoria termodinâmica (modelo da máquina térmica) foram aplicadas para calcular a diferença de pressão entre duas regiões distintas do sistema, localizadas no centro (ponto “A”) e na periferia (ponto “B”) do vórtice. Aplicou-se a Teoria da Máquina Térmica para melhor compreender a diferença de pressão existente entre o centro do VCAN





e sua periferia. A eficiência termodinâmica considerada foi de 10%, compatível com os valores característicos das máquinas térmicas e para sistemas precipitantes associados à convecção profunda (COSTA *et al.* (2014) *apud* Rennó (2008)). Com a diferença de pressão calculada, é possível determinar a velocidade dos ventos que atingirão determinada região e a quantidade de precipitação pluviométrica naquela região.

A aplicação comparativa do modelo numérico atmosférico BRAMS e da Teoria da Máquina Térmica para representar o VCAN ocorrido sobre a região Nordeste do Brasil permitiu analisar a atividade convectiva associada ao VCAN e calcular com precisão a queda de pressão que ocorre entre o centro e a periferia de um sistema como esse. A Teoria da Máquina Térmica foi aplicada para calcular, de forma mais simplificada, a diferença de pressão não-hidrostática entre os dois pontos considerados. Os valores da diferença de pressão entre os pontos calculados pelo BRAMS e pela teoria termodinâmica mostraram a consistência da teoria em representar essa variável. Os valores obtidos pelo modelo BRAMS e pelo modelo termodinâmico conseguiram uma boa convergência e coerência na captura da variabilidade diurna da pressão não-hidrostática dentro do vórtice, quando os processos convectivos são geralmente iniciados (COSTA *et al.*, 2014).

Tempero calórico

Uma das aplicações mais comuns da Termodinâmica no cotidiano das pessoas é a culinária. Na culinária, é muito fácil ver os princípios termodinâmicos em ação nos processos de cozimento, espessamento de caldos e preparação de bebidas como o café, por exemplo.

No cozimento, está em jogo a transmissão de calor para a panela e desta para o conjunto água-alimento-condimentos. Se houver quantidade suficiente de líquido na panela, estarão presentes as três formas de transmissão de calor: condução (fogo – panela – conteúdo da panela), convecção (correntes convectivas que irão se formar dentro da panela, através do líquido) e radiação (emissão de calor para o ambiente através da superfície externa da panela). Se houver vaporização dos líquidos, há ainda a transição de fase de líquido para vapor, com conseqüente alteração do perfil de temperatura durante a mudança de fase. Todos esses fenômenos são regidos pelas leis da Termodinâmica e descritos objetivamente através de suas equações.

O espessamento de caldos e sopas pressupõe a evaporação de parte do líquido desse caldo, tornando-o mais concentrado, o que normalmente aumenta a sua viscosidade. Esse fenômeno envolve, no mínimo, a evaporação de líquidos, transformando-os em vapor e liberando-os para o ambiente. Em alguns casos, o espessamento conta com o apoio de coloides ou espessantes (o amido de milho, por exemplo), que agregam moléculas de líquido às suas estruturas, formando compostos com viscosidade aumentada e compostos

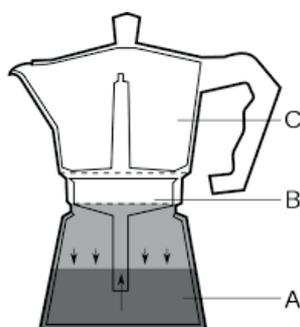




gelificados. O aumento da viscosidade do substrato pela ação de espessantes, ou mesmo a gelificação, é um fenômeno estudado pela termodinâmica dos coloides ou termodinâmica micelar. A ação de gelificar um substrato só é possível após alcançar determinada temperatura, característica de cada material espessante, e da composição e interação química das moléculas do espessante com o substrato. Todos esses fenômenos (espessamento por evaporação dos líquidos ou por ação de gelificantes) são descritos em disciplinas específicas como Termoquímica e Dinâmica Micelar.

Na preparação de bebidas semidestiladas, como é o caso do café, as leis da Termodinâmica estão ainda mais presentes. Tome-se, por exemplo, o preparo do café em aparelhos como a chamada “cafeteira italiana”, conhecida como Moka.

Figura 2. Cafeteira italiana (Moka).



Fonte: [www.gazetadopovo.com.br/como fazer café na cafeteira italiana Moka.](http://www.gazetadopovo.com.br/como-fazer-cafe-na-cafeteira-italiana-moka)

Nesse tipo de cafeteira, calor é transferido do fogão para a base da cafeteira, por condução. Esse calor é cedido à água que está na parte de baixo da cafeteira (A), até que essa água entre em ebulição. Fervendo, a água entra pelo funil, em cuja base (B) está o café, que no caso da Moka deve ser torrado e moído bem fino. Passando pelo café no funil, a água lava o pó e se mistura com ele, formando a bebida. Esta, com mais calor sendo cedido pelo fogão à base (A), continua a ferver, subindo então pela torre de metal, situada dentro do compartimento final (C). É nesse compartimento que se deposita o café pronto e coado, porque entre a base do funil e o compartimento (C) existe um vedante que obriga a bebida formada em (B) a escapar unicamente pela torre de metal, sem carrear o pó com ela.

Presentes nesse processo da Moka estão diversos fenômenos, que podem ser descritos física e matematicamente pelas leis da Termodinâmica. Esses fenômenos vão desde a condução do calor transferido para a base (A), a convecção na subida do líquido fervente pelo funil (B) e também no compartimento (C), as mudanças de fase na ebulição e condensação da água durante o processo etc. É o retrato de um processo bastante comum no cotidiano de muitas pessoas, em que se aplicam diversos postulados termodinâmicos, na maioria das vezes sem que as pessoas se dêem conta disso.





Além dos processos de fogão, a culinária também se favorece dos princípios da Termodinâmica nas atividades de forno, onde não só a temperatura é controlada para cozinhar alimentos, como também para permitir a ação de fermentos, sejam eles biológicos ou químicos, na fabricação de diversos produtos.

Calor legal

Uma das aplicações mais interessantes da Termodinâmica é na Medicina Legal, área do saber que coloca em contato o Direito e a Medicina. Os postulados e equações da Termodinâmica auxiliam peritos a determinar, por exemplo, o instante da morte de uma pessoa. Isso é possível graças à aplicação da Lei do Resfriamento dos Corpos, de Isaac Newton⁵.

De acordo com essa lei, “a quantidade de calor que flui de um corpo com temperatura mais alta para outro com temperatura mais baixa varia conforme a diferença de temperatura entre os corpos”.

Suponhamos o seguinte experimento (PIERES, 2011): Coloca-se 1 litro de água em um recipiente aberto à temperatura de 80 °C, em contato com o ambiente externo, em um dia de inverno rigoroso, em que a temperatura externa é de 0 °C. Mergulha-se então um termômetro na água e começa-se a contar o tempo a partir deste momento. Vamos supor que, após 5 minutos, a temperatura medida no termômetro seja de 40 °C, a meio caminho entre a temperatura inicial (80 °C) e a temperatura do ambiente (0 °C), que é a temperatura final. Passados mais 5 minutos, suponhamos que a temperatura esteja novamente a meio caminho entre os 40 °C e a temperatura ambiente (0 °C), ou seja, contados 10 minutos a partir da colocação do termômetro, a temperatura do corpo será a metade da metade da diferença entre sua temperatura inicial e a temperatura ambiente. Supondo essa queda na mesma proporção a cada 5 minutos, pode-se traçar uma tabela com as temperaturas atingidas e o tempo decorrido a partir da colocação do termômetro:

Tabela 1. Tempo vs. Temperatura da Água.

Tempo, min	Temperatura da Água, °C
0	80
5	40
10	20
15	10
20	5
25	2,5
30	1,25

Fonte: PIERES, 2011.

5 Sir Isaac Newton (1642 – 1727): físico, matemático e teólogo inglês, reconhecido como “pai da Física Clássica” e como um dos mais influentes cientistas de todos os tempos. É considerado, também, como o inventor do Cálculo Diferencial e Integral.





O que se observa é que a temperatura da água vai se aproximando gradativamente da temperatura ambiente, até que essa diferença se torna desprezível. Nesse instante, água e ambiente estarão em equilíbrio térmico (temperaturas iguais). Para descrever o comportamento da temperatura da água em função do tempo, pode-se utilizar a seguinte equação:

$$T = T_f + (T_0 - T_f) e^{-kt} \quad (\text{Eq. 1})$$

que é a expressão da *Lei do Resfriamento dos Corpos*, de Newton. Na Eq. 1, T é a temperatura do corpo (no caso, a água) em um determinado instante t , T_0 é a temperatura inicial do corpo, T_f é a temperatura final do corpo, t é o tempo a partir do qual os corpos foram colocados em contato, ou no caso do exemplo, o tempo contado a partir da colocação do termômetro, e k é uma constante determinada experimentalmente, que depende do material de que é feito o corpo, de sua massa e de sua condutividade térmica. A partir das medidas de temperatura, pode-se determinar o valor da constante experimental k . A Eq. 1 pode ser facilmente deduzida a partir da observação do comportamento da variação (derivada) da temperatura em relação ao tempo decorrido.

Pode-se também determinar, através de um simples arranjo algébrico, o valor do tempo t decorrido até que a temperatura atinja um valor T :

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

A Eq. 2 pode ser utilizada, por exemplo, para determinar o momento do óbito de alguém encontrado morto, a partir da medição da temperatura em que o corpo se encontra e da temperatura ambiente. Esta é a aplicação da Termodinâmica à Medicina Legal que fundamenta cotidianamente o trabalho dos peritos criminais.

Suponha este outro exemplo, também descrito por PIERES, 2011.

Quadro 1. Aplicação da Termodinâmica a um problema de perícia.

Corpo encontrado misteriosamente

Foi encontrado na esquina da Rua I com a Rua J o corpo de um homem aparentando trinta anos. Moradores do local disseram ter ouvido tiros por volta da meia-noite e também em torno das três da madrugada. A polícia já encontrou ambos os autores dos disparos. Somente após o legista identificar a hora da morte é que a polícia poderá prender um dos suspeitos.

Fonte: PIERES, 2011.

Vamos admitir que a temperatura ambiente seja de um dia de inverno, 5 °C, e admitamos a temperatura inicial do corpo, no instante da morte, 36,5 °C. Admitamos, ainda, que o





valor da constante experimental k seja de 0,3 e que a temperatura do corpo, medida na hora da chegada da polícia ao local, seja de 9 °C. Suponhamos também que a polícia chegou ao local do crime, onde o corpo foi encontrado, às 7:00 horas da manhã.

Aplicando a Eq. 2, obtém-se:

$$t = \frac{1}{0,3} \cdot \ln\left(\frac{9-5}{36,5-5}\right) = 3,333 \cdot \ln\left(\frac{4}{31,5}\right) = (3,333) \cdot (-2,064) = -6,88 \approx -7 \text{ horas}$$

Isso significa que a morte ocorreu a “- 7 horas”, ou seja, 7 horas ANTES do horário da polícia chegar ao local e medir a temperatura do corpo. Isso implica, portanto, que a morte ocorreu por volta da meia-noite (7 horas antes das 7:00 horas da manhã) e o suspeito que deve ser preso é o primeiro autor dos disparos (PIERES, 2011).

À flor da pele

O trabalho de MATTOS E DRUMOND (2004) mostra um importante viés da Termodinâmica, aplicada à Psicologia da Percepção. Trata-se de uma descrição teórica dentro da Psicofísica, uma ciência que relaciona variáveis da psique humana, como a percepção dos sentidos, com variáveis da Natureza, entre elas a temperatura. Utilizando o experimento das três bacias, de Locke⁶, os autores apresentam uma exploração bem fundamentada dos conceitos de calor e temperatura, aplicados à Psicologia.

Na experiência das bacias, propõe-se que um indivíduo mergulhe suas mãos em um recipiente contendo água à temperatura média aproximada da pele (32 °C), para avaliar se a água está quente, fria ou morna. A sensação térmica provocada por esse contato levará o indivíduo a concluir que a água está morna. Logo em seguida, o indivíduo é orientado a colocar a mão direita em outro recipiente com água à temperatura de 29 °C, e a mão esquerda em um terceiro recipiente, com água a 35 °C. A sensação térmica provocada por esses contatos levará o indivíduo a concluir que a mão direita foi mergulhada em água fria e a mão esquerda em água quente. Depois de deixar por algum tempo as mãos mergulhadas em cada uma dessas bacias, o indivíduo é solicitado a mergulhá-las novamente na primeira bacia, isto é, na que contém água a 32 °C. Surpreso, o indivíduo perceberá sensações térmicas diferentes: a mão direita informa que a água está quente, mas a mão esquerda informa que esta mesma água está fria. Locke explicou essa sensação de diferentes temperaturas para a água com sua definição de qualidades primárias (forma, dimensão etc) e qualidades

6 John Locke (1632 – 1704): filósofo inglês, um dos maiores representantes do empirismo. Afirmava que o conhecimento é proveniente da experiência, tanto de origem externa, nas sensações, quanto interna, através das reflexões.





secundárias dos objetos (cor, cheiro, sons, gosto etc). As qualidades primárias são semelhanças com algo que está nos corpos, como a forma: a imagem mental de um triângulo possui três lados e três ângulos. Já as qualidades secundárias não estão nos corpos. Nada neles se assemelha às ideias das qualidades secundárias, que existem apenas na mente humana. Embora nos corpos haja somente qualidades primárias, elas podem, variando sua forma, volume ou movimentos de suas partes imperceptíveis, produzir sensações secundárias, como a ideia de frio ou quente, doce ou azedo, azul ou vermelho.

Em sua teoria do conhecimento, Locke negou a existência de ideias inatas na mente do homem. Para Locke, a mente humana seria como uma tábula rasa, impressionada pelos sentidos durante as experiências vividas. Todas as ideias viriam ou da experiência de sensação ou da experiência de reflexão. Sobre as ideias de sensação, Locke afirmou: “Em primeiro lugar, nossos sentidos, que contatam objetos sensíveis particulares, transmitem respectivas e distintas percepções de coisas à mente, segundo os vários modos em que esses objetos os afetam. E é assim como chegamos a possuir ideias que temos do amarelo, do branco, do calor, do frio, do macio, do duro, do amargo, do doce e de todas aquelas que chamados qualidades sensíveis... Esta grande fonte da maioria das ideias que temos depende inteiramente dos nossos sentidos, e delas são originadas o entendimento. A isto chamo SENSACÃO.”

Tal qual na experiência de Locke, também no cotidiano o estado térmico de um corpo é avaliado por meio do tato. É assim quando se coloca a mão na testa de uma criança para verificar se está febril, quando se toca rapidamente a ponta do dedo na chapa do ferro de passar roupa, ou quando se verifica se a garrafa de água na geladeira já está gelada. De maneira geral, corpos com temperaturas mais altas do que a da pele nos informam a sensação de quente, enquanto que os de temperatura abaixo dela nos informam a sensação de frio. A experiência das bacias nos mostra que essa avaliação é subjetiva e imprecisa. Daí a necessidade de termômetros e escalas para medir, objetivamente, as temperaturas.

Os conceitos atuais de calor e temperatura são fruto de uma longa história, variando desde a concepção de Aristóteles até a Física Atômica, para descrever os fenômenos termodinâmicos (MATTOS e DRUMOND, 2004 *apud* FIEDLER-FERRARA e MATTOS, 2002). Pode-se, por exemplo, partir da estrutura atômica da matéria, diferente do que é utilizado na Termodinâmica Clássica, explicar as diferentes sensações na experiência das bacias. Nesse caso, a mão pode ser entendida como um corpo macroscópico constituído por uma enormidade de camadas atômicas interagentes energeticamente entre si. Da mesma forma, pode-se supor as mãos sendo formadas por diferentes tipos de células, distribuídas em várias camadas de tecidos vivos, em contínua troca de energia entre elas. Pode-se, ainda, fazer um recorte nos processos de troca energética, focalizando os modos de transmissão





de calor entre os corpos: condução, convecção e radiação; os dois primeiros pertencem à Termodinâmica Clássica e Estatística, enquanto que o último, radiação, pertence ao campo da Física Quântica. São várias maneiras, vários recortes, para descrever o mesmo fenômeno.

Ainda de acordo com MATTOS e DRUMOND (2004), durante a submersão das mãos nas bacias de Locke, ocorre transferência de energia térmica entre elas e a água, alterando seus estados termodinâmicos. Pela Termodinâmica Clássica, diz-se que a energia interna de um corpo é alterada pelo calor recebido ou cedido. *Energia interna* é definida como a soma das energias cinética e potencial dos átomos que constituem o corpo, o que permite definir um calor positivo e um negativo. Define-se como positiva a energia recebida por um corpo de outro que se encontra à temperatura mais alta, e como negativa a energia cedida pelo corpo a outro que está em temperatura mais baixa. Os termos negativo e positivo, ou frio e quente não representam energias de qualidades opostas, mas sim de diferentes estados termodinâmicos.

O modelo da pele humana de MATTOS e DRUMOND (2004) é o de uma superfície porosa, sendo a condução o processo de termotransferência dominante, na troca de calor entre as mãos e a água, na experiência de Locke. Quando se coloca a mão na bacia com água a uma temperatura superior à do corpo, as moléculas mais agitadas da água cedem energia às moléculas do tecido epitelial das mãos. Sendo o tecido da pele formado por várias camadas, considera-se que a transferência de calor da água para as mãos, e vice-versa, ocorra como a de uma placa composta, vendo a pele como essa placa.

Para calcular a temperatura média da pele humana, o modelo mais utilizado é o de Hardy-Dubois, que representa a pele como uma placa, ou seja, um campo estacionário de temperaturas (MATTOS e DRUMOND, 2004).

$$T_{pele} = 0,07 (T_{testa} + T_{pé}) + 0,05 T_{mão} + 0,14 T_{antebraço} + 0,35 (T_{peito} + T_{costas}) + 0,19 T_{coxa} + 0,13 T_{canela} \quad (\text{Eq. 1})$$

Utilizando essa temperatura média da pele (T_{pele}) e a temperatura da água, é possível calcular a transferência de calor por condução da água para a pele e vice-versa, utilizando a Lei de Fourier⁷, onde se considera que a constante de condutividade térmica da pele pode ser tomada como simples ou múltipla, se a pele for assumida como sendo de várias camadas. Neste caso, cada camada terá uma constante de condutividade térmica, porque é formada por diferentes tipos de células.

7 Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768 – 1830): matemático e físico francês, investigou a decomposição de funções periódicas em séries trigonométricas (Séries de Fourier) e pela teoria analítica do calor, descrevendo o fluxo de calor no fenômeno da condução térmica (Lei de Fourier).





De acordo com MATTOS e DRUMOND (2004), o modelo físico da pele como campo de temperaturas, associado ao modelo de termotransferência por condução e a modelos fisiológicos da sensibilidade à temperatura, permitem, em conjunto, descrever as sensações de quente e frio, percebidas na experiência das bacias de Locke.

Termodinâmica em três dimensões

Um livro inteiro poderia ser dedicado às aplicações tecnológicas da Termodinâmica, em particular às engenharias. Qualquer que seja o ramo, o currículo e a prática profissional das engenharias incluem a Termodinâmica como disciplina obrigatória. Isso não se deve apenas à necessidade de as engenharias se basearem nos postulados da Física como um todo; isso se deve, também, ao fato de que é o calor a forma de energia presente em todos os fenômenos naturais, como forma de energia mais barata.

As aplicações tecnológicas da Termodinâmica vão desde a construção de máquinas térmicas (a mais popular nos dias de hoje é o automóvel!) até a construção e operação de reatores atômicos, lançamento de foguetes e naves espaciais, geração e transmissão de energia em suas mais diversas formas, ciência dos materiais, indústria de petróleo, só para citar algumas. Essa lista é imensa e, se for desdobrada dentro de cada especialidade da Engenharia, fica quase interminável. Qualquer obra de engenharia, em qualquer especialidade, demanda energia ou se destina à sua geração. Em todas essas modalidades, o calor estará sempre presente, como energia-fim, meio ou dissipativa. Sendo assim, em qualquer engenhosidade humana, o calor estará sempre presente e terá que ser estudado, dimensionado e destinado à sua melhor finalidade de projeto.

■ CONSIDERAÇÕES FINAIS

Longe de ser apenas uma área de estudo e pesquisa da Física, a Termodinâmica se mostra presente em uma enorme gama de saberes, não restritos às Ciências da Natureza nem à Matemática, mas fazendo fronteira ou se interrelacionando diretamente com as ciências humanas, da saúde e sociais. O nível de interrelação faz da Termodinâmica uma disciplina caracteristicamente transversal, cruzando níveis desde o ensino básico das ciências até o mais alto grau de doutoramento.

A interdisciplinaridade (mescla com vários temas do conhecimento) e a transversalidade (atravessamento em vários níveis e a possibilidade de se aprender e vivenciar a realidade), faz desta área da Física uma importante ferramenta da prática educativa, porque permite fazer analogias entre o conhecimento fundamentado nas teorias científicas e os questionamentos da vida real. Citando MATTOS e DRUMOND (2004), “a interdisciplinaridade é um fator essencial para a implementação de conteúdos e instrumentos para a implementação





da transversalidade”. A Termodinâmica, por si só, oferece-se como celeiro para essas duas faculdades, permitindo o ensino das ciências de forma integrada, interligada e não estanque.

Através de alguns poucos exemplos de interrelação da Termodinâmica com outras áreas, foi possível mostrar, neste artigo, o valor deste tema para o aprendizado e para o fazer da Ciência. É nisso que se baseia a Ciência, no aproveitamento de postulados da Física para entender a Química; de postulados e teoremas da Matemática para entender a Filosofia. Parafraseando Stephen Hawking⁸, só assim conseguiremos um dia, quem sabe, entender a mente de Deus, exposta em um grande livro chamado Universo e codificado em uma linguagem chamada Matemática.

■ REFERÊNCIAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023: Informação e documentação: Referências**. Rio de Janeiro, 2002.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6029: Informação e documentação: Livros e folhetos**. Rio de Janeiro, 2006.
3. COSTA, Rafaela Lisboa, SOUZA, Enio Pereira e SANTOS, Fabricio Daniel. **Aplicação de uma Teoria Termodinâmica no Estudo de um Vórtice Ciclônico de Altos Níveis sobre o Nordeste do Brasil**. Publicado na Revista Brasileira de Meteorologia, v. 29, n. 1, págs. 96 – 104. Sociedade Brasileira de Meteorologia. São José dos Campos / SP, março 2014.
4. KHAN ACADEMY – THERMODYNAMICS. Disponível no site https://www.khanacademy.org/search?page_search_query=thermodynamics, acessado pela última vez em 19/04/2021.
5. MATTOS, Cristiano e DRUMOND, Ana Valéria N. **Sensação Térmica: Uma Abordagem Interdisciplinar**. Caderno Brasileiro do Ensino de Física, v. 21, n. 1: p. 7-34. UNESP – Departamento de Física e Química. Guaratinguetá / SP, abril de 2004.
6. MUNDO EDUCAÇÃO. Site disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/aplicacoes-termodinamica/html>. Acessado pela última vez em 28/04/2021.
7. PIERES, Adriano. **Lei de Resfriamento de Newton**. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2011. Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis01043/20011/Adriano/intro.html>, acessado pela última vez em 01/05/2021.
8. SANTOS, Carlos Alberto. **Termodinâmica e Vida**. Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Matéria publicada em 08/01/2016 e disponível em <http://cienciahoje.org.br/coluna/termodinamica-e-vida>, acessado pela última vez em 30/04/2021.
9. SILVA, Domiciano Correa Marques. **Aplicações da Termodinâmica**. Artigo técnico disponível em <http://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/aplicacoes-termodinamica/htm>, 2019. Consultado pela última vez em 22/04/2021.

8 Stephen Hawking (1942 – 2018): físico teórico e cosmólogo britânico, cujos trabalhos incluíram um teorema sobre a singularidade gravitacional no âmbito da Relatividade Geral de Einstein e a previsão teórica de que os buracos negros emitem radiação (uma forma de calor!). Foi o primeiro a estabelecer uma teoria sobre o Universo que uniu a Relatividade Geral de Einstein e a Mecânica Quântica.



As Leis da Termodinâmica: contexto histórico, definições e aplicações

| **Jailton dos Santos Filho**
GEEL

RESUMO

Corria o ano da graça de 1850, quando o físico alemão Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888) tornava público o seu artigo “Poggendorff’s Annalen der Physik”, em que enunciava a primeira e a segunda leis da Termodinâmica. Simultânea e independentemente, o cientista norte-irlandês William Thomson (1824-1907), o Lord Kelvin, também formulava dois princípios equivalentes. Desta feita, se fosse possível conferir a esses momentos um registro de nascimento, diríamos que a publicação desses dois trabalhos marcou o surgimento da Termodinâmica, de onde vem sua origem etimológica vinda do grego *thérme* (calor) + *dýnamis* (força). Neste artigo, mostra-se como a Termodinâmica se tornou elo fundamental da Física, evidenciando as etapas históricas de sua consolidação, ponderando e apresentando as definições das quatro leis que compõem o escopo do estudo desse ramo da Ciência.

Palavras-chave: Termodinâmica, Leis, Definições, Aplicações.



■ INTRODUÇÃO

As interações moleculares são fundamentais à formação da vida. Os processos microscópicos da matéria tornam-se apreciáveis a nível macroscópico, sendo as suas implicações observadas no cotidiano. A Termodinâmica surge como o meio de identificar, mensurar e estudar de que maneira o grau de agitação molecular de um dado corpo (sistema) influencia na conservação de energia do universo analisado. Este trabalho tem o fim de apresentar as formulações das leis que regem a Termodinâmica, evidenciando o contexto histórico do surgimento de cada uma delas, bem como suas aplicações e implicações no cotidiano.

■ DESENVOLVIMENTO

Lei Zero

Calor é o fluxo da energia térmica associada à agitação molecular de um corpo (sistema). Força é a grandeza responsável por alterar o estado inercial de um objeto, variando sua velocidade ou mudando sua trajetória, conseqüentemente causando aceleração. A ciência da Termodinâmica, por sua vez, se atém a estudar as interações energéticas, associadas às dimensões de calor e força, e suas conseqüências macroscópicas provenientes dos processos microscópicos estudados num dado sistema. O estudo das leis aplicadas aos processos exclusivamente microscópicos, mais bem descritos por outra ciência, a Mecânica Estatística, não será tratado neste artigo.

As leis da termodinâmica são generalizações da experiência comum. Podemos tomar medidas simples de pressão, volume, temperatura, composição química e outras quantidades apropriadas; tais dados determinam o estado do objeto ou região de interesse (sistema) e todas suas propriedades. Se um sistema não estiver sujeito a perturbações, então atingirá, depois de certo tempo, o equilíbrio, e todas as suas propriedades não mais variarão em função do tempo (ROCHA, 2010, p. 38).

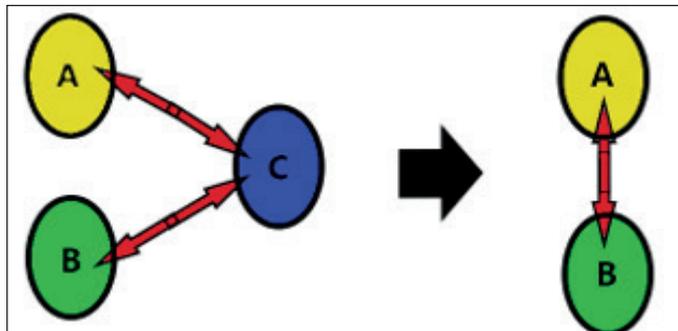
É importante destacar que existem quatro leis básicas que norteiam o estudo da termodinâmica, sendo um fato interessante e curioso que a primeira delas (em ordem crescente, mas não de descobrimento) só foi enunciada após o estabelecimento da primeira e segunda lei. Para contornar essa singularidade histórica, foi atribuído o nome de **Lei Zero da Termodinâmica**, àquela que embasa a compreensão das demais leis. Indispensável para o entendimento dessa lei, é a concepção do fenômeno natural chamado de *equilíbrio térmico*, o qual permite estabelecer o conceito de temperatura de um corpo. Tal equilíbrio pode ser observado, por exemplo, no resfriamento do café numa xícara, cujo líquido inicialmente quente, após transcorrido certo intervalo de tempo, tende a permanecer na mesma





temperatura do ambiente à qual está submetido. A partir dessa tendência, foi possível estabelecer a Lei Zero: “Dois corpos estão à mesma temperatura se, e somente se, ambos estiverem em equilíbrio térmico com um terceiro” (ROCHA, 2010, p. 37).

Figura 1. Lei zero da termodinâmica. Se dois corpos A e B estão em equilíbrio térmico com um terceiro C, então A e B possuem a mesma temperatura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Primeira Lei

Em plena vigência da segunda década do século XXI, tendo em vista a maneira como a Termodinâmica é apresentada no mundo acadêmico, percebe-se que há uma lacuna que deve ser preenchida, principalmente no tocante à compreensão da descoberta do princípio da equivalência mecânica do calor.

Seguir as pegadas deixadas no tempo sobre os esforços realizados para a determinação do equivalente mecânico do calor representa um desafio aos que se interessam pela história da ciência e da termodinâmica” (PASSOS, 2009, p. 3).

Neste sentido, faz jus frisar o ineditismo do trabalho desenvolvido pelo físico estadunidense Benjamim Thomson (1753-1814), o Conde Rumford, a pesquisa pioneira do médico alemão Julius Robert Mayer (1814-1878) e as sutilezas experimentais desenvolvidas pelo físico inglês James Prescott Joule (1818-1889) na compreensão da equivalência mecânica do calor e na formulação da **Primeira Lei da Termodinâmica**. O trabalho deste último foi aceito nas academias graças ao reconhecimento e divulgação feitos por Lord Kelvin – à época, um dos cientistas mais respeitados do mundo. Vale ressaltar que a formulação das leis que regem a Termodinâmica só foi possível graças à concepção de transformação e conservação da energia, sendo os experimentos de Joule uma ferramenta eficaz na verificação de tal fenômeno. “A chave do imenso valor da energia como um conceito baseia-se na sua transformação, e esta se conserva” (PASSOS, 2009, p. 1).

O princípio da conservação de energia é uma das leis mais básicas da Física Moderna, sendo sua generalização formalizada como a primeira lei da Termodinâmica. As variadas



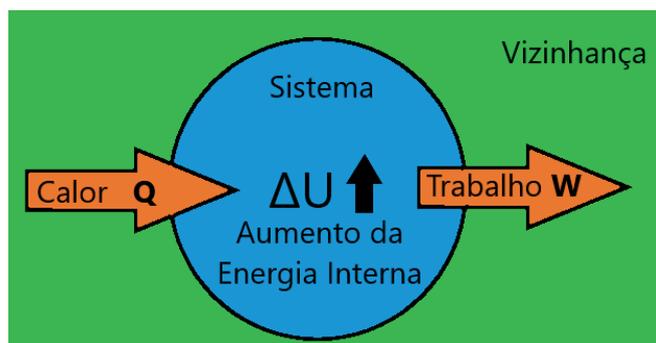


formas de energia (cinética, potencial, elétrica etc.) podem ser convertidas entre si, e todas elas podem se dissipar, realizando trabalho, na forma de calor. Em Física, o conceito da grandeza *trabalho* está relacionado com a capacidade de um corpo (sistema) de executar um movimento por meio da aplicação de uma força sobre o mesmo. A fim de verificar, qualitativa e quantitativamente, a maneira como o calor produz trabalho, formulou-se a primeira lei: “A *variação de energia interna de um sistema é igual à diferença de calor absorvido pelo mesmo e o trabalho por ele realizado*”. Matematicamente,

$$\Delta U = Q - W. \quad \text{Eq. (1)}$$

em que U é a energia (usamos a letra grega delta Δ para representar variações apreciáveis nos valores dessa grandeza), Q é o calor trocado e W é o trabalho realizado pelo sistema. Neste sentido, podemos inferir e convencionar que o trabalho efetivamente realizado pelo sistema é positivo ($W > 0$), enquanto que o trabalho por ele consumido é negativo ($W < 0$); o calor é positivo ($Q > 0$) quando é recebido pelo sistema e negativo ($Q < 0$) quando cedido pelo mesmo.

Figura 2. Conservação da energia pela primeira lei da termodinâmica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Segunda Lei

Podemos afirmar, sem perda de generalidade, que a **Segunda Lei da Termodinâmica** é tida como uma das formulações mais inquietantes da história da ciência. Partindo do enunciado de Kelvin, temos que “*não há nenhum processo no qual calor é extraído de uma fonte e convertido inteiramente em trabalho útil, sem nenhuma outra consequência para o resto do universo.*” Em um sistema isolado, isto é, que não troca energia com outros entes (o qual se compreende o universo em questão) há dois possíveis processos, os quais ocorrem em regiões com características similares pertencentes ao sistema considerado, porém muito menores que o mesmo, que influenciam o processo de dissipação de energia, em função do tempo decorrido. “*Do ponto de vista macroscópico, a segunda lei da termodinâmica pode ser entendida como uma lei de evolução no sentido de definir a seta (direção) do tempo*”





(OLIVEIRA & DECHOUM, 2003, p. 1, grifo do autor). Chama-se *processo reversível* àquele que acontece num universo que se encontra em harmonia com suas variações de energia, ou seja, num universo em equilíbrio. Já um *processo irreversível*, ocorre em um dado universo no qual se verifica uma degradação nos valores da energia resultante, com o passar do tempo.

A constatação de uma possível variabilidade da energia de um sistema, a qual se converte em trabalho, está intimamente relacionada com o conceito de *entropia*. Uma vez que “a tendência de os sistemas físicos evoluir em direção a estados de mais alta entropia é conhecida como segunda lei da termodinâmica” (GRENNE, 2005, p. 187). Os sistemas físicos tendem a evoluir em direção a estados de entropia mais alta, sendo esta “uma grandeza termodinâmica atrelada ao sentido das transformações – a ordem natural de como os eventos ocorrem” (CAVALCANTI *et al*, 2018, p. 169). O termo entropia provém do grego *trope* (transformação), utilizado originalmente por Clausius, quando este se dedicava ao estudo dos apontamentos do engenheiro francês Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832).

No seu artigo “Réflexions Sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines Propres à Developper cette Puissance”, datado de 1824, Carnot idealizara cautelosamente a construção de máquinas térmicas, as quais converteriam a energia térmica proveniente do calor em energia mecânica, a serem operadas com máxima eficiência. No entanto, a partir do próprio enunciado da segunda lei, percebe-se que tal feito não pode se concretizar, pois sempre há dissipação de energia para o universo. Não obstante, a idealização de Carnot serviu de base para a formulação da segunda lei, considerando-se a reversibilidade dos processos analisados. A entropia é definida matematicamente como:

$$dS_{univ} \geq \frac{dQ}{T}, \quad \text{Eq. (2)}$$

em que S_{univ} é a entropia do universo - usamos a letra d , para representar variações infinitesimais nos valores da grandeza, uma vez que estamos tratando de processos microscópicos; T é a temperatura, a qual se considera invariante devido aos processos de variações infinitesimais analisados e dQ é o calor trocado entre o sistema e vizinhança, sujeito às mesmas condições empregadas na Eq. (1). Para processos irreversíveis, como por exemplo, a transferência de calor de um bloco metálico de maior temperatura para outro de menor temperatura quando estes são postos em contato, considera-se a desigualdade mostrada na Eq. (2), caso em que a entropia sempre aumenta. Para os processos reversíveis, nos quais são verificadas pequenas variações entre o sistema e vizinhança, sendo possível a reversão de tais mudanças, de modo que eles retornem às condições originais, usa-se a igualdade da equação supracitada.





Usando as definições anteriores, pode-se expressar a **Segunda Lei da Termodinâmica**: “A entropia do universo mantém-se sempre constante num processo reversível, e sempre aumenta num processo irreversível” (CAVALCANTI *et al*, 2018, p. 170). Matematicamente,

$$dS_{univ} \geq 0. \quad Eq. (3)$$

Da Eq. (3), nota-se que a variação da entropia é nula para processo reversíveis, sendo o caso no qual há a possibilidade de uma reversão temporal em consonância com os processos microscópicos. A entropia é mais bem apreciada quando se observa uma maior dispersão dos valores da energia do sistema, tendo sua magnitude aumentada para processos irreversíveis. É importante destacar que nunca foram registradas falhas no enunciado supracitado, de tal maneira que não se verificam exceções à Segunda Lei da Termodinâmica.

Terceira Lei

É preciso se ater a uma interpretação errônea, comumente associada à entropia, como sendo uma medida exclusivamente do grau de desordem de um sistema.

O cálculo da variação da entropia para alguns processos, como a expansão de um gás num vácuo e as transições de fase sólido-líquido, líquido-vapor, ajudou a sedimentar, entre os estudantes e professores, o entendimento da variação da entropia como o aumento da desordem. Em outras palavras, a entropia seria a passagem de uma situação de maior ordem para uma situação mais desordenada, uma “tendência ao caos”. Tal interpretação alçou a entropia a um status (não necessariamente desejado) de ferramenta capaz de explicar até mesmo fenômenos das ciências sociais, como supõem diversas publicações” (CAVALCANTI *et al*, 2018, p. 170).

Nos anos decorridos entre o final do século XIX e início do século XX, desenvolveram-se estudos acerca das propriedades da matéria quando sujeitas a baixas temperaturas, inclusive medidas começaram a ser feitas próximo ao zero absoluto¹. Em 1907, o físico-químico alemão Walther Herman Nernst (1864-1941) enunciou o seguinte princípio: “A entropia absoluta se aproxima de zero, à medida que a temperatura absoluta se aproxima de zero”. Este enunciado passou a ser chamado de **Terceira Lei da Termodinâmica**². Matematicamente,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0, \quad Eq. (4)$$

1 Das escalas termométricas existentes, considera-se a Kelvin (elaborada por Lord Kelvin, sendo K a sigla usada para essa unidade de medida de temperatura) como a escala absoluta, tornando-a referência para as demais, tendo sido considerada o padrão da medida de temperatura no Sistema Internacional (SI). Portanto, a menor medida para a temperatura é o zero absoluto, isto é, **0 K**. (N.A.)

2 À mesma época, o físico alemão Max Karl Ernest Planck (1858-1947), chegara a resultados idênticos, considerando apenas substâncias puras nos sistemas analisados. Por isto, a terceira lei da termodinâmica também é conhecida como “Princípio de Nernst-Planck”. (N.A.)



em que $S(T)$ é a função entropia em termos da temperatura absoluta T^3 .

A agitação molecular de um corpo (sistema) depende diretamente da energia cinética a ela associada, que resulta numa variação da temperatura. Em um sistema tal que a temperatura tende ao zero absoluto não existe movimento das moléculas e conseqüentemente, não há variação na energia interna, de modo que a Eq. (1) pode ser reescrita como:

$$\Delta U = Q - W = 0,$$
$$\therefore Q = W. \quad \text{Eq. (5)}$$

Portanto, em um estado de entropia nula, todo o calor trocado pelo sistema seria convertido em trabalho, ou seja, ter-se-ia uma máxima eficiência. Como não se observou na natureza nenhum sistema submetido a **zero K**, nem mesmo se alcançou tal situação em laboratório, a hipótese da terceira lei está apenas no campo teórico. Isto, no entanto, não pode ser considerado uma desvantagem, tendo em vista a gama de aplicabilidade das implicações que o referido postulado proporcionou, principalmente no estudo da capacidade térmica dos sólidos e no estudo dos coloides e micelas.

■ CONSIDERAÇÕES FINAIS

As leis da Termodinâmica surgem com os embasamentos teórico e experimental, que resultam nos fundamentos matemáticos, os quais mensuram como a agitação molecular de um sistema influencia no universo observado, de acordo com as limitações impostas pela troca de informações possíveis entre os entes estudados. As implicações dos processos microscópicos modificam consideravelmente a estrutura macroscópica da matéria, dos quais podem ter suas características analisadas a fim de constatar de forma precisa o quanto a temperatura de um corpo (sistema) age em função da conservação de energia do meio no qual está inserido. Tais resultados e implicações tornaram-se indispensáveis para o desenvolvimento da Física (não apenas) e, conseqüentemente, suas aplicações no nosso cotidiano.

3 Não é difícil observar que é indispensável o uso do conceito de limite de uma função como ferramenta matemática mais adequada para o entendimento necessário do enunciado da Terceira Lei da Termodinâmica. Neste sentido, verifica-se claramente que o limite da função entropia é nulo quando a temperatura absoluta tende a zero. (N.A.)



■ REFERÊNCIAS

1. CAVALCANTI, H.L.B et al. As Muitas Interpretações da Entropia e a Criação de Um Material Didático para o Ensino da Interpretação Probabilística da Entropia. IN: **Química nova escola**, Vol. 40, no. 3, p. 169-177, agosto, 2018.
2. GRENNE, Brian. **O tecido do cosmo**: o espaço, o tempo e a textura da realidade. São Paulo: Companhia das Letras, 2005.
3. OLIVEIRA, P.M.C de. & DECHOUM, K. Facilitando a Compreensão da Segunda Lei da Termodinâmica. IN: **Revista Brasileira do Ensino de Física**, Vol. 25, no. 4, dezembro, 2003.
4. PASSOS, Júlio César. Os experimentos de Joule e a primeira lei da termodinâmica. IN: **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 31, n. 3, 3603 (2009).
5. ROCHA, JAL. Elementos de termodinâmica. IN: **Termodinâmica da fratura: uma nova abordagem do problema da fratura nos sólidos** [online]. Salvador: EDUFBA, 2010, pp. 37-46. ISBN 978-85-232-1235-3.



Termodinâmica do equilíbrio de fases: aplicações em engenharia de processos

| **Elinéia Castro Costa**

UEAP

| **Vânia Maria Borges Cunha**

UFPA

| **Marcilene Paiva da Silva**

UFPA

| **Nélio Teixeira Machado**

UFPA

| **Marilena Emmi Araujo**

UFPA

RESUMO

Este texto teve como objetivo apresentar os fundamentos teóricos da termodinâmica que descrevem o equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes a altas pressões empregando equações de estado cúbicas e o desenvolvimento do aplicativo acadêmico *EDEflash*. Foram apresentadas aplicações da modelagem termodinâmica associada a simulações de processos de separação. Dados experimentais da literatura, relacionados à composição do gás natural e de constituintes de óleos vegetais foram correlacionados para obtenção das matrizes de parâmetros de interação binária empregando diferentes equações de estado e regras de mistura com os aplicativos acadêmicos *EDEflash* e *PE* e com o aplicativo comercial *Aspen Properties*. As diferentes matrizes de parâmetros de interação binária obtidos na modelagem termodinâmica foram aplicadas no simulador comercial *Aspen Hysys 8.6* para a simulação do processo de liquefação do gás natural a partir de um exemplo acadêmico e para a simulação do processo de desacidificação do óleo de oliva bruto empregando CO_2 supercrítico como solvente, em uma coluna de multiestágios em contracorrente. Os diferentes aplicativos de modelagem termodinâmica apresentaram precisão para regressão dos diversos dados de equilíbrio entre constituintes de óleos vegetais e o CO_2 . A simulação rigorosa do processo de liquefação do gás natural a partir de um exemplo acadêmico contribui para utilização de simulações de processos como práticas virtuais, que podem ser complementares no ensino de engenharia atual. As simulações para o processo de desacidificação do óleo de oliva representa o procedimento metodológico para o projeto de diferentes aplicações de colunas de multiestágios em contracorrente a altas pressões.

Palavras-chave: Equação de Estado, Hysys, Gás Natural, Dióxido de Carbono, Desacidificação.



■ INTRODUÇÃO

É de fundamental importância para o projeto de processos de separação controlados por estágios de equilíbrio (extração/fracionamento com fluido supercrítico, absorção, extração líquido-líquido, destilação) o conhecimento de dados de equilíbrio de fases, os quais fornecem as bases termodinâmicas para análise de separação. Os dados de equilíbrio de fases podem ser determinados tanto através de experimentos que são de custo elevado e requer tempo, quanto por cálculos termodinâmicos. Os métodos de cálculo são úteis tanto para a correlação de dados experimentais quanto para a predição, reduzindo, portanto o número de experimentos necessários.

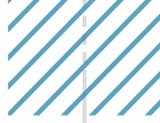
O avanço da engenharia de processos de separação requer o tratamento integrado da modelagem termodinâmica e da simulação de processos e são muito importantes para os processos a altas pressões como o tratamento do gás natural e da extração/fracionamento com fluido supercrítico.

O desenvolvimento e/ou a otimização de processos ganham agilidade com o uso de pacotes computacionais comerciais, chamados de simuladores de processos, através do estudo dos principais parâmetros que influenciam as diversas operações unitárias, além das relações termodinâmicas de equilíbrio que representam as interações entre os constituintes da alimentação, e que são fundamentais para a descrição virtual de um processo real.

O sucesso da simulação de processos de separação depende da precisão da modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases. As equações de estado cúbicas são os modelos termodinâmicos mais aplicados para a correlação e predição do equilíbrio de fases a altas pressões e estão disponíveis nos principais simuladores de processos. São utilizadas para calcular quase todas as propriedades necessárias para realizar os balanços de massa e energia, tanto para substâncias puras quanto para misturas, dentre elas destacam-se as composições e as densidades das fases, além das entalpias e entropias das correntes. A precisão do cálculo do equilíbrio de fases com as equações de estado é representada pelos parâmetros de interação binária das regras de mistura aplicadas, que são as relações que expressam a dependência com a composição dos parâmetros das diferentes equações de estado.

Os simuladores de processos comerciais, porém não disponibilizam uma ampla base de parâmetros das regras de mistura para as diferentes equações de estado para os sistemas mais comuns e fundamentais para a indústria de processamento de gás natural que são as misturas de hidrocarbonetos, além da total ausência de dados para constituintes de produtos naturais, de grande interesse das indústrias de alimentos e farmacêutica. Essas lacunas requerem que seja realizada a regressão de dados experimentais de equilíbrio empregando aplicativos computacionais para a modelagem termodinâmica, sejam acadêmicos ou comerciais.





■ OBJETIVO

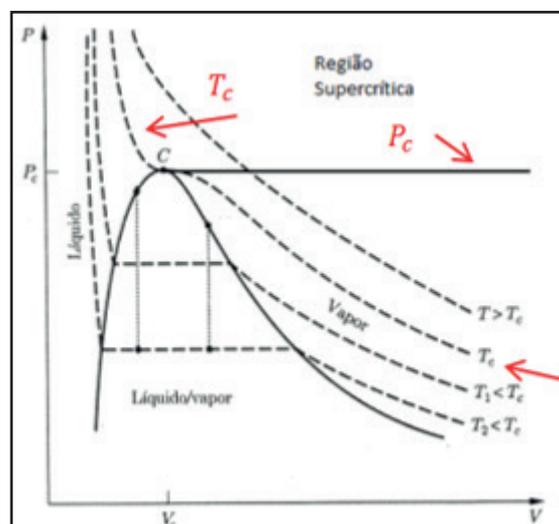
Este trabalho teve como objetivo apresentar os fundamentos teóricos da Termodinâmica para descrever o equilíbrio de fases com ênfase nos equilíbrios líquido-vapor, líquido-gás e líquido-fluido supercrítico para o cálculo de propriedades termodinâmicas empregando equações de estado cúbicas de sistemas multicomponentes, fundamentais para a representação dos processos de separação a altas pressões. São apresentados resultados obtidos empregando diferentes ferramentas computacionais como aplicativos acadêmicos e simuladores de processos comerciais.

■ MÉTODOS

Diagrama PVT e Equações de Estado

A Figura 1 representa um diagrama PVT genérico de uma substância pura. O ponto crítico é representado pela pressão crítica (P_c), temperatura crítica (T_c) e volume crítico (V_c) que é o estado termodinâmico máximo atingido pela curva de saturação entre as fases líquida e vapor. Quando a substância se encontra no estado acima de T_c e P_c é chamada de fluido supercrítico.

Figura 1. Diagrama PVT genérico de uma substância pura.



Fonte: Elaborado pelos autores (2021).

A forma mais generalista de descrever o diagrama PVT de uma substância pura são as equações de estado cúbicas do tipo van der Waals. As equações de estado do tipo cúbicas são as mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de vapores. (SMITH *et al.*, 2007).





Os parâmetros a e b para uma equação de estado cúbica, proposta originalmente por van der Waals em sua Tese de Doutorado em 1873, são obtidos a partir da condição matemática aplicada no ponto de inflexão da isoterma crítica para qualquer substância pura. Diversas equações de estado foram propostas desde então e as mais aplicadas para cálculos práticos de engenharia, são as equações modificadas do tipo van der Waals de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PR) (PENG e ROBINSON, 1976) que introduziram o fator acêntrico como mais um parâmetro para descrever o diagrama PVT, otimizando a descrição da curva de saturação e da região de líquido da substância pura. Na Tabela 1 estão apresentadas as equações de estado com seus respectivos parâmetros. A equação Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) é uma modificação da equação SRK do aplicativo de modelos termodinâmicos Aspen Properties, parte integrante do pacote comercial de simulação Aspen One 8.6, o qual utiliza uma função alfa [$\alpha(m_i, \eta_i, T_{ri})$] diferente. Neste trabalho para as aplicações com a equação RK-Aspen, considerou-se o parâmetro (η_i), das substâncias puras envolvidas nulo, e, portanto, a função alfa (α) manteve-se igual à função original da equação SRK.

Tabela 1. Equações de estado e seus respectivos parâmetros para as substâncias puras.

	Equações de Estado	Parâmetros
PR	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$	$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(T_r, \omega)$ $b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$ $\alpha(T_r, \omega) = \{1 + km[1 - (T_r)^{1/2}]\}^2$ $km = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$
SRK	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$	$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(T_r, \omega)$ $b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$ $\alpha(T_r, \omega) = \{1 + km[1 - (T_r)^{1/2}]\}^2$ $km = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
RK-Aspen	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$	$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(m_i, \eta_i, T_{ri})$ $b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$ $\alpha(m_i, \eta_i, T_{ri}) = \left[1 + m_i(1 - T_{ri}^{1/2}) - \eta_i(1 - T_{ri})(0.7 - T_{ri})\right]^2$

Fonte: Adaptado de Cunha. (2014)

Condição de Equilíbrio de Fases e Coeficiente de Fugacidade

As condições para que duas ou mais fases estejam em equilíbrio para uma substância pura são a igualdade da temperatura da pressão e da energia livre de Gibbs molar, ou potencial químico. A forma mais adequada para a aplicação da condição de equilíbrio de fases para cálculos é a substituição do potencial químico pela propriedade fugacidade definida a partir da relação termodinâmica energia livre de Gibbs residual (SMITH *et al.*, 2007). Portanto, no equilíbrio, a fugacidade da substância pura deve ter o mesmo valor em cada fase.





A igualdade das fugacidades fornece as bases para o cálculo de propriedades de equilíbrio empregando uma equação de estado. Os coeficientes de fugacidade são calculados através da seguinte relação termodinâmica (SANDLER, 1999):

$$y_i \varphi_i^V = x_i \varphi_i^L \quad (1)$$

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^V \left[\frac{RT}{V} - P \right] dV - \ln Z + (Z - 1) \quad (2)$$

Substituindo as equações SRK e PR na Equação (2), obtêm-se as equações para os coeficientes de fugacidade e as equações de estado SRK e PR em função do fator de compressibilidade $Z = PV/RT$ descritas a seguir

Soave-Redlich-Kwong (SRK)

$$\ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = \ln \varphi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) \quad (3)$$

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (4)$$

Peng-Robinson (PR)

$$\ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = \ln \varphi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) + \left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B} \right] \quad (5)$$

$$Z^3 + Z^2(B - 1) + Z(A - 3B^2 - 2B) + (B^3 + B^2 - AB) = 0 \quad (6)$$

$$A = \frac{a(T)P}{R^2 T^2} \quad (7)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (8)$$

As Equações (4) e (6) são as soluções das equações de estado cúbicas (PR e SRK) em função do fator de compressibilidade ($Z = PV/RT$).

Equilíbrio de Fases de Misturas

A igualdade das fugacidades é também o critério de equilíbrio de fases aplicado para misturas, ou seja, na mesma temperatura e pressão onde em uma solução cada substância estará em equilíbrio se a fugacidade de cada substância for a mesma em todas as fases.

O cálculo do equilíbrio de fases a altas pressões baseia-se na aplicação de equações de estado. Assim, uma única equação é usada para representar as fugacidades de todas





as fases fluidas. Do ponto de vista termodinâmico, esta é uma abordagem mais forte proporcionando uma representação uniforme das propriedades termodinâmicas. É aplicável a uma grande faixa de temperatura e pressão e também possibilita o cálculo de várias outras propriedades.

O cálculo do equilíbrio de fases de misturas com equações de estado é realizado através de regras de mistura, que são relações que expressam a dependência com a composição dos parâmetros a e b da equação de estado. As regras de mistura mais amplamente aplicadas nas simulações de processos de separação são as regras de mistura de van der Waals, com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária. Na Tabela 2 estão apresentadas as regras de mistura e regras combinadas aplicadas neste trabalho.

Tabela 2. Regras de mistura e regras combinadas.

Regras de mistura	Equações	
van der Waals (quadrática)	$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$ $b = \sum \sum x_i x_j b_{ij}$	$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij})$ $b_{ij} = \frac{(b_{ii} b_{jj})}{2} (1 - l_{ij})$
van der Waals (RK-Aspen)	$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$ $b = \sum \sum x_i x_j b_{ij}$ $a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij})$ $b_{ij} = \frac{(b_{ii} b_{jj})}{2} (1 - l_{ij})$	$k_{ij} = k_{ij}^0 + k_{ij}^1 \frac{T}{1000}$ $l_{ij} = l_{ij}^0 + l_{ij}^1 \frac{T}{1000}$

Fonte: Adaptado de Cunha. (2014)

Os simuladores de processo, como o Aspen Plus e Aspen Hysys, possuem pacotes termodinâmicos que utilizam como padrão as regras de mistura de van der Waals com a regra combinada de aij com um parâmetro de interação binária. Nos simuladores Aspen Properties e Aspen Plus está disponibilizada, além das regras de mistura padrão para todas as equações de estado do pacote termodinâmico, a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen (Tabela 2).

Foi aplicada neste trabalho a equação geral desenvolvida teoricamente por SZARAWA e GAWDZIK (1989) para representar o coeficiente de fugacidade de uma equação de estado, para um componente em uma mistura de duas ou mais substâncias utilizando as regras de mistura de van der Waals. A Equação 9 é chamada de equação geral da fugacidade para o cálculo de propriedades volumétricas de mistura. Substituindo as equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson na Equação 9 obtêm-se as respectivas equações para o coeficiente de fugacidade de mistura apresentadas na Tabela 3.



$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{Pv}{RT} - 1 + \frac{1}{RT} \int_{v_m}^{\infty} P dv - \int_v^{\infty} \frac{dv}{v} + \frac{2(\sum x_j a_{ij} - a_m)}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial a_m} \cdot dv + \frac{2(\sum x_j b_{ij} - b_m)}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial b_m} \cdot dv + \frac{2(\sum x_j c_{ij} - c_m)}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial c_m} \cdot dv + \dots \quad (9)$$

Tabela 3. Equações para o cálculo do coeficiente de fugacidade para misturas.

Coeficiente de Fugacidade
<p>Soave-Redlich-Kwong (SRK)</p> $\ln \hat{\phi}_i = \frac{Pv_m}{RT} - 1 + \ln \frac{v^d}{v_m - b_m} - \frac{a_m}{RTb_m} \ln \left(\frac{v_m}{v_m + b_m} \right) + \frac{2(\sum x_j a_{ij} - a_m)}{RT} \left[-\frac{1}{b_m} \ln \left(\frac{v_m}{v_m + b_m} \right) \right] + \frac{2(\sum x_j b_{ij} - b_m)}{RT} \left[\frac{RT}{v_m - b_m} + \frac{a_m}{b_m^2} \ln \left(\frac{v_m}{v_m + b_m} \right) + \frac{a_m}{b_m(v_m + b_m)} \right]$
<p>Peng-Robinson (PR)</p> $\ln \hat{\phi}_i = \frac{Pv_m}{RT} - 1 + \ln \left(\frac{v^d}{v_m - b_m} \right) + \frac{(a_m b_m + 2b_m \sum x_j a_{ij} - 2a_m \sum x_j b_{ij})}{2\sqrt{2}b_m^2 RT} \cdot \ln \left[\frac{v_m + b_m(1 - \sqrt{2})}{v_m + b_m(1 + \sqrt{2})} \right] + 2(\sum x_j b_{ij} - b_m) \left\{ \frac{1}{v_m - b_m} - \frac{a_m v_m}{RTb_m [v_m + b_m(1 + \sqrt{2})][v_m + b_m(1 - \sqrt{2})]} \right\}$

Fonte: Adaptado de Araujo et al. (2006)

Estimativa dos Parâmetros de Interação Binária

A precisão da equação de estado para descrever o equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes, é avaliada de acordo com a reprodução dos dados experimentais, quando disponíveis. Para isso é necessário correlacionar dados experimentais de sistemas binários, que passam a ser representados pelos parâmetros de interação binária de uma equação de estado específica, e, a seguir, simular o equilíbrio de fases do sistema multicomponente baseado na matriz de parâmetros de interação binária (ARAÚJO *et al.*, 2006).

Os parâmetros de interação devem representar o melhor resultado do ajuste do modelo aos dados experimentais. Na prática, é necessário escolher quais propriedades termodinâmicas se deseja minimizar o erro representado por uma função matemática das variáveis termodinâmicas escolhidas, chamada de função objetivo (FO). Para a obtenção desse ajuste, é necessário o formalismo da termodinâmica para o cálculo do equilíbrio de fases e um método matemático para minimizar a função objetivo pré-determinada.

O ajuste dos parâmetros de interação binária necessita de ferramentas computacionais como por exemplo os aplicativos acadêmicos EDEflash (ARAÚJO, 1997; ARAÚJO e MEIRELES, 2001; ARAÚJO *et al.*, 2006) e *Phase Equilibria* (PE) (PFOHL *et al.*, 2000). No aplicativo EDEflash é utilizado o procedimento *P-T-Flash* (HEIDEMANN, 1983) para o cálculo



do equilíbrio de mistura acoplado ao método matemático simplex modificado de NELDER e MEAD (1965), utilizando, como restrição à minimização da seguinte função objetivo:

$$FO = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i^{exp} - x_i^{calc}}{x_i^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{y_i^{exp} - y_i^{calc}}{y_i^{exp}} \right)^2} \quad (10)$$

O aplicativo PE também utiliza o método matemático simplex modificado de NELDER e MEAD (1965) de minimização e tem como opção diferentes funções objetivo, além de apresentar uma extensa opção de regras de mistura.

O pacote comercial Aspen Properties utiliza para a regressão de dados experimentais de equilíbrio de fases, o método da máxima verossimilhança com a minimização da seguinte função objetivo:

$$\mathcal{D} = \sum_i^n \left[\left(\frac{T^{calc} - T^{exp}}{W_T} \right)_i^2 + \left(\frac{P^{calc} - P^{exp}}{W_P} \right)_i^2 + \left(\frac{x_1^{calc} - x_1^{exp}}{W_{x1}} \right)_i^2 + \left(\frac{y_1^{calc} - y_1^{exp}}{W_{y1}} \right)_i^2 \right] \quad (11)$$

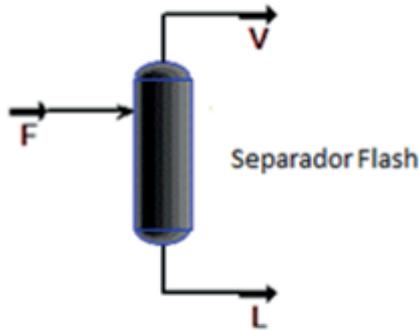
O procedimento *P-T-Flash* refere-se a qualquer cálculo das grandezas e composições das fases líquida e vapor de modo a formar um sistema de duas fases em equilíbrio a uma dada T e P no interior do vaso de separação *Flash* com composição global conhecida. Neste cálculo, é necessário que a pressão do vaso esteja entre os valores dos pontos de bolha e de orvalho, isto é, que haja condições de formar um sistema bifásico no seu interior (SMITH *et al.*, 2007).

Para um sistema constituído por 1 mol de espécies químicas, com composição global representada pelo conjunto de frações molares (z_i), deseja-se determinar como o sistema se comporta quando entra em contato com o solvente a altas pressões, isto é, qual a fração de líquido e de vapor estarão em equilíbrio. Portanto, o objetivo é determinar quantos moles de líquido (L), com fração molar x_i , e quantos moles de vapor (V), com fração molar y_i , são formados. As equações do balanço de massa estão apresentadas na Tabela 4.

O cálculo de x_i e y_i , para os componentes da mistura, é executado a partir de uma estimativa inicial para $K1=0,999$ e $x1=0,001$ do componente 1 a uma dada temperatura e pressão. São realizados vários cálculos iterativos sugeridos por HEIDEMANN (1983), a fim de alcançar uma tolerância pré-estabelecida (ε) para a igualdade entre as fugacidades das fases líquida e vapor conforme equação descrita na Figura 2. Se a tolerância não for alcançada, um novo K_i deve ser estimado até atingi-la.



Tabela 4. Equações para o balanço de massa no separador flash.



$$L + V =$$

$$z_i = x_i L + y_i V \quad K_i = y_i / x_i$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)}$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)}$$

$$\sum x_i = 1, \sum y_i = 1, \sum (y_i - x_i) = 0$$

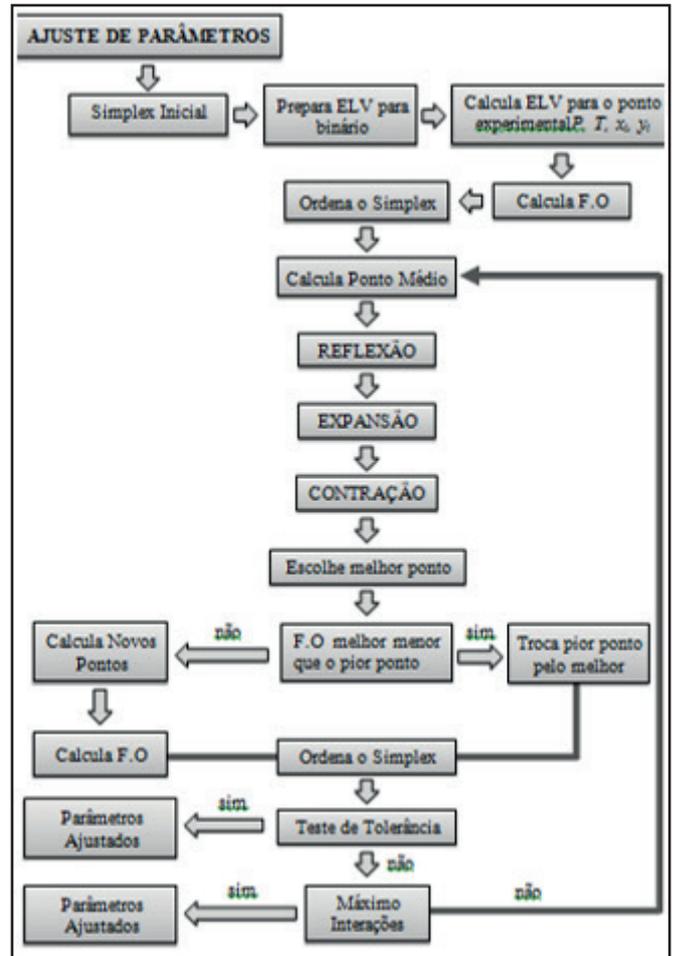
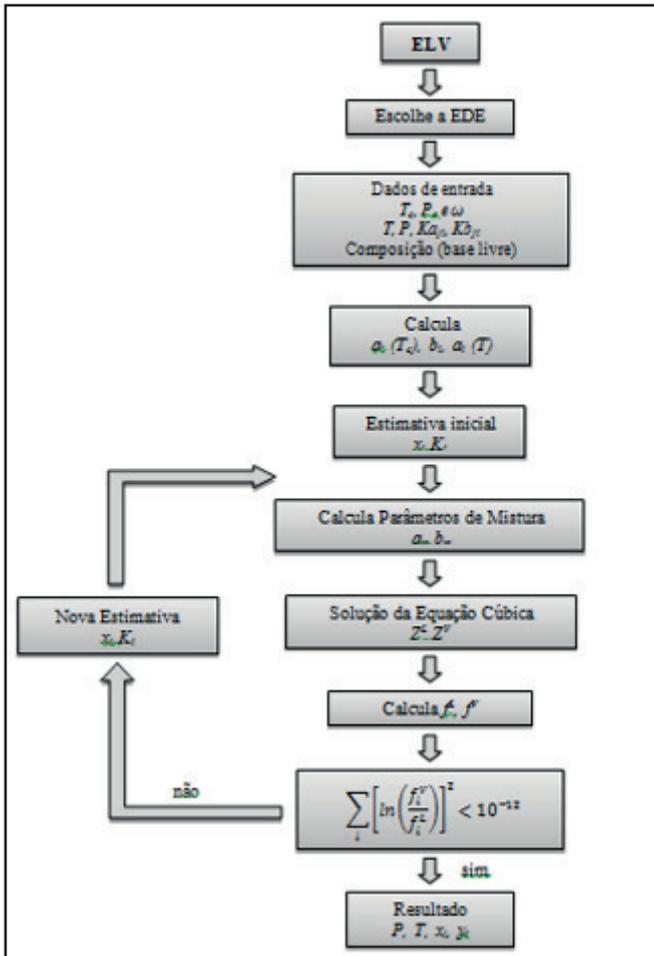
$$\sum_i \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0$$

$$\sum_i \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0$$

Fonte: Elaborado pelos autores (2021)

Figura 2. Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor com as Equações de Estado (EDEFash).

Figura 3. Ajuste de parâmetros pelo Método Simplex (EDEFash).



Fonte: Adaptado de Araujo (1997).

■ RESULTADOS E DISCUSSÕES

Correlação de Dados Experimentais de Equilíbrio

Representando diferentes classes de substâncias, foram utilizados dados experimentais de equilíbrio de sistemas binários e ternários com dióxido de carbono supercrítico, para descrever a precisão da regressão de dados dos diferentes pacotes computacionais aplicados. Neste trabalho, para a regressão com a regra de mistura RK-Aspen, foi considerado que os parâmetros de interação binária são independentes da temperatura, tornando-a, portanto, igual à regra de mistura quadrática. Assim, a diferença na regressão dos dados com o aplicativo comercial Aspen Properties está relacionada à aplicação do método da máxima verossimilhança descrita pela Equação 11.

Na Tabela 5, estão apresentados os dados experimentais (em fração molar de CO₂) do sistema CO₂/metil oleato a 353,15 K (FANG *et al.*, 2004) e os valores calculados com a equação de Peng-Robinson com as regras de mistura quadrática, com parâmetros ajustados pelo autor, comparados com os valores calculados com os aplicativos acadêmicos PE e EDEflash. Os resultados mostram que foram obtidos menores desvios médios absolutos com as regressões realizadas com os aplicativos acadêmicos PE e EDEflash.

Tabela 5. Dados de equilíbrio experimentais e calculados com diferentes parâmetros de interação para o sistema CO₂/metil oleato a 353,15 K.

P (bar)	Experimental Fang et al (2004)		Parâmetros de Fang et al (2004)		Parâmetros ajustados no PE		Parâmetros ajustados no EDEflash	
	X _{exp}	Y _{exp}	X _{cal}	Y _{cal}	X _{cal}	X _{cal}	X _{cal}	X _{cal}
51,2	0,5086	1	0,5976	1	0,5966	1	0,5616	1
66,5	0,6386	1	0,6679	1	0,6561	1	0,6229	1
97,0	0,6988	0,9996	0,7477	0,9999	0,7450	0,9999	0,7139	0,9998
121,0	0,7844	0,9990	0,8008	0,9996	0,7969	0,9995	0,7662	0,9995
150,3	0,8286	0,9983	0,8502	0,9980	0,8457	0,9978	0,8134	0,9979
179,5	0,8753	0,9908	0,8872	0,9932	0,8834	0,9930	0,8470	0,9944
209,7	0,9306	0,9867	0,9178	0,9940	0,9164	0,9832	0,8726	0,9895
223,2	0,9444	0,9754	0,9309	0,9779	0,9318	0,9758	0,9717	0,9766
Desvio médio			8,8107	0,1162	2,7026	0,0940	2,8484	0,1088

Fonte: Elaborado pelos autores (2021).

Os dados experimentais dos sistemas CO₂/metil oleato (FANG *et al.*, 2004) e CO₂/metil linoleato (CHANG *et al.*, 2005, ZOU *et al.*, 1990) foram correlacionados com a equação SRK com as regras de mistura quadráticas utilizando o aplicativo PE e com a regra de mistura RK-Aspen utilizando o aplicativo comercial Aspen Properties. Na Tabela 6, estão apresentados os erros médios absolutos para os sistemas para as diferentes isotermas que



demonstram que a regra de mistura RK-Aspen foi a que apresentou os menores valores dos erros médios absolutos. Os dados experimentais dos sistemas CO₂/etanol (SECUIANU *et al.*, 2008a), CO₂/1-propanol (SECUIANU *et al.*, 2008b), CO₂/1-butanol (JENNINGS *et al.*, 1991), CO₂/acetona (DAY *et al.*, 1996) e CO₂/água (HOU *et al.*, 2013) foram correlacionados com a equação SRK com as regras de mistura quadráticas utilizando o aplicativo EDEflash e com a regra de mistura RK-Aspen utilizando o aplicativo comercial Aspen Properties. Para estes sistemas foram obtidos os menores erros médios absolutos utilizando o aplicativo EDEflash (Tabela 7). As Figuras 4 a 7 apresentam os diagramas de equilíbrio de fases com os dados experimentais e as curvas calculadas com a equação SRK, com a regra de mistura RK-Aspen utilizando o aplicativo comercial Aspen Properties dos sistemas CO₂/ácido oleico (BHARATH *et al.*, 1992), CO₂/esqualeno (BRUNNER *et al.*, 2009), CO₂/trioleína (WEBER *et al.* 1999) e do sistema ternário CO₂/ácido oleico/esqualeno (RUIVO *et al.*, 2007).

Tabela 6. Erros médios absolutos dos sistemas CO₂/ésteres metílicos.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong (PE)		Redlich-Kwong-Aspen 2 parâmetros	
		Δx%	Δy%	Δx%	Δy%
Metil oleato ^a	313,15	2,283	0,333	0,7116	0,7799
	333,15	4,267	0,384	0,1312	0,2562
Metil linoleato ^c	313,15	4,643	0,349	1,3897	0,4329
	333,15	4,473	0,230	2,4508	0,7311
Metil linoleato ^b	333	2,5925	0,1752	0,2726	0,0732

Fonte: Elaborado pelos autores (2021).

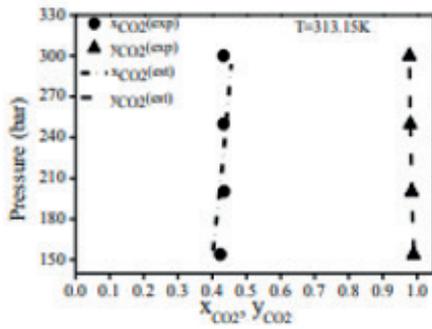
Tabela 7. Erros médios absolutos dos sistemas CO₂/álcoois, CO₂/acetona e CO₂/água.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong (EDEflash)		Redlich-Kwong-Aspen 2 parâmetros	
		Δx%	Δy%	Δx%	Δy%
Etanol	333,15	0,0198	0,0041	0,1930	0,2749
1-Propanol	333,15	0,0130	0,0017	0,1176	0,8955
1-Butanol	314,8	0,0435	0,0004	0,0668	0,0574
	325,3	0,0508	0,0010	0,0666	0,0916
Acetona	308,15	0,0075	0,0048	0,0853	0,5453
	313,13	0,0654	0,0097	0,1766	0,5627
Água	323,15	0,0004	0,0031	0,0294	0,2955
	348,15	0,0003	0,0007	0,0103	0,0751

Fonte: Elaborado pelos autores (2021).



Figura 4. Equilíbrio de fases do sistema CO₂/ácido oleico predito com a equação SRK com as regras de mistura RK Aspen.



Fonte: Elaborado pelos autores. (2021)

Figura 5. Equilíbrio de fases do sistema CO₂/esqualeno predito com a equação SRK com as regras de mistura RK Aspen.

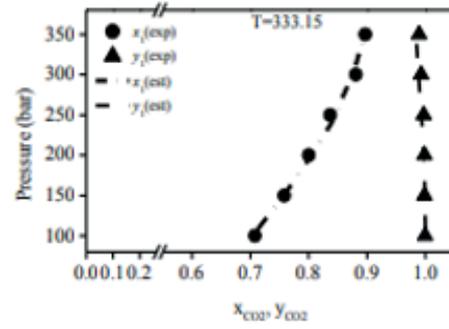
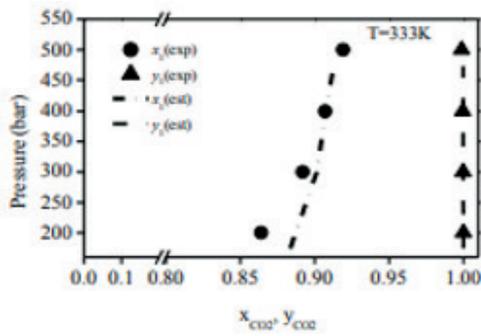
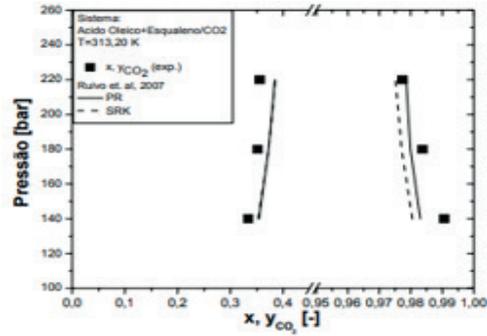


Figura 6. Equilíbrio de fases do sistema CO₂/trioleína predito com a equação SRK com as regras de mistura RK Aspen.



Fonte: Elaborado pelos autores. (2021)

Figura 7. Equilíbrio de fases do sistema CO₂/ácido oleico/esqualeno predito com a equação SRK com as regras de mistura RK Aspen.



Simulação do Processo de Liquefação do Gás Natural

O gás natural, para atingir as especificações de comercialização, necessita passar por diversos processos físicos. Na etapa inicial, os fluidos de produção de petróleo e gás natural dos poços são encaminhados para o processamento primário, que realiza a retirada de impurezas e a separação do óleo, do gás natural e da água. Após a etapa de tratamento inicial, o gás natural precisa ser resfriado até temperaturas tão baixas quanto -161°C (ponto de ebulição do metano à pressão atmosférica). Os dois métodos mais comuns que vêm sendo empregados são a expansão Joule-Thomson e a liquefação por turbo-expansão, que gera trabalho. O processo de turbo-expansão é considerado o mais eficiente dos demais, tanto por reduzir a temperatura do gás facilmente abaixo dos -95°C, quanto pela recuperação de energia em forma de trabalho pelo expensor (BRASIL *et al.*, 2011).

Neste trabalho, o simulador comercial Aspen Hysys foi aplicado para estudar o processo de liquefação do gás natural, com base no processo Claude, a partir do fluxograma apresentado por SMITH *et al.* (2007). Diferentemente do proposto por SMITH *et al.* (2007), que considerou o gás natural como metano puro, este trabalho levou em consideração uma



composição multicomponente de gás natural (Tabela 8), após o pré-tratamento, ou seja, o gás desidratado proveniente da separação trifásica. As condições operacionais e simuladas são as mesmas propostas por SMITH *et al.* (2007) e estão apresentadas na Tabela 9. A composição usada na simulação foi baseada em uma revisão de FARAWAY *et al.* (2016). A simulação foi realizada empregando a equação SRK com a regra de mistura RK-Aspen, com dois parâmetros de interação binária independentes da temperatura, determinados previamente por CUNHA (2014) e apresentados nas Tabelas 10 e 11.

O fluxograma do processo de liquefação simulado está representado na Figura 8. As correntes principais utilizadas para análise do processo de liquefação são: a entrada principal de gás natural, a saída do processo de compressão (1), a saída do processo de resfriamento inicial (2), a saída da válvula de estrangulamento (4) e finalmente, a corrente de saída de gás natural liquefeito (GNL). A Tabela 12 mostra os resultados para as correntes principais.

A simulação do processo com a composição multicomponente de FARAWAY *et al.* (2016), resultou em um GNL a -161°C e 1 bar. A fração de gás natural que é liquefeita (corrente de entrada do separador) é de aproximadamente 14%, sendo o restante recirculado para o sistema de troca térmica. Isso enfatiza a diferença do sistema simulado rigorosamente neste trabalho com o exemplo apresentado por SMITH *et al.* (2007), onde a fração liquefeita é de 11%, já que o autor assume gás natural como metano puro. A fração de gás liquefeito é maior para a mistura multicomponente devido à presença das outras substâncias que possuem ponto de ebulição mais alto e foram liquefeitas nas condições do processo.

Além dessa diferença, a simulação do processo mostrou também que a temperatura de saída do compressor é elevada (473°C), além do que é comumente praticável para compressores industriais, cuja temperatura de operação não costuma exceder 150°C - 200°C . Neste caso, a compressão deveria ser feita em estágios intercalados com resfriamento do fluido entre os compressores (MOKHATAB *et al.*, 2006).

A simulação rigorosa do processo com a aplicação da matriz de parâmetros de interação da equação e regra de mistura RK-Aspen, obtidas com o Aspen Properties entre nove hidrocarbonetos, dióxido de carbono e N_2 , permitiu observar condições que normalmente não seriam praticáveis em processos reais. Apesar de o exemplo ser simples e informativo da liquefação do gás natural, com base no processo Claude, a partir do fluxograma apresentado por SMITH *et al.* (2007), o complemento com a simulação rigorosa enriqueceu significativamente o estudo do processo ao possibilitar a análise detalhada de parâmetros e condições de operação.



Tabela 8. Composição da alimentação.

Componentes	Fração em massa
Metano	0,8472
Etano	0,0595
Propano	0,0501
i-Butano	0,0111
n-Butano	0,0149
n-Pentano	0,0035
i-Pentano	0,0043
n-Hexano	0,0023
n-Heptano	0,0010
Nitrogênio	0,0023
Dióxido de Carbono	0,0038

Fonte: FARAMAWY et al. (2016).

Tabela 9. Condições operacionais e numeração referente ao fluxograma da Figura 8.

Pressão de alimentação do Gás Natural	1 bar
Etapa de Compressão (3)	Até 60 bar
Pré-resfriamento (4)	Até 27°C
Pressão de descompressão na Válvula (8)	1 bar
Eficiência do Expansor	75%
Fração do fluxo direcionada ao Expansor (11)	25%
Pressão de descompressão no Expansor (12)	1 bar

Fonte: SMITH et al. (2007)

Figura 8. Fluxograma da simulação do processo de liquefação do gás natural elaborado com o Aspen Hysys neste trabalho.

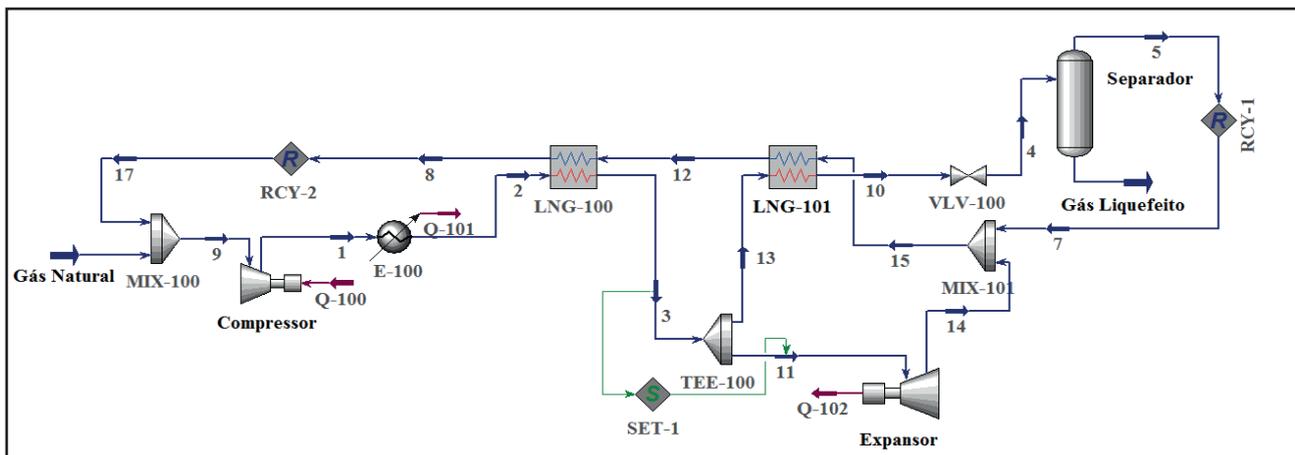


Tabela 10. Matriz de parâmetros de interação binária (**kij**) entre os hidrocarbonetos, CO₂, N₂.

Subst.	CO ₂	Metano	Etano	Propano	i-Butano	n-Butano	i-Pentano	n-Pentano	n-Hexano	n-Heptano	N ₂
CO ₂	X	0,100247	0,235907	0,088326	0,145282	0,150193	—	—	0,043273	—	-0,056640
Metano	0,100247	X	0,027353	—	—	-0,003301	—	0,114792	0,025498	—	—
Etano	0,235907	0,027353	X	-0,180506	—	-0,095034	—	—	0,007642	—	-0,055497
Propano	0,088326	—	-0,180506	X	0,101650	0,084915	0,050359	0,106139	—	—	0,038935
i-Butano	0,145282	—	—	0,101650	X	0,059326	0,087297	0,086751	—	—	—
n- Butano	0,150193	-0,003301	-0,095034	0,084915	0,059326	X	0,050368	0,088537	—	—	0,013080
i-Pentano	—	—	—	0,050359	0,087297	0,050368	X	0,107151	—	—	—
n- Pentano	—	0,114792	—	0,106139	0,086751	0,088537	0,107151	X	—	—	-0,101802
n-Hexano	0,043273	0,025498	0,007642	—	—	—	—	—	X	—	-0,093741
n-Heptano	—	—	—	—	—	—	—	—	—	X	0,033532
N ₂	-0,056640	—	-0,055497	0,038935	—	0,013080	—	-0,101802	-0,093741	0,033532	X

Fonte: Cunha (2014)

Tabela 11. Matriz de parâmetros de interação binária (**lij**) entre os hidrocarbonetos, CO₂, N₂.

Subst.	CO ₂	Metano	Etano	Propano	i-Butano	n-Butano	i-Pentano	n-Pentano	n-Hexano	n-Heptano	N ₂
CO ₂	X	0,008294	0,190841	-0,067332	0,034961	0,012706	—	—	-0,100076	—	-0,035382
Metano	0,008294	X	0,035541	—	—	-0,028242	—	0,013187	-0,004208	—	—
Etano	0,190841	0,035541	X	-0,176374	—	-0,06 5873	—	—	-0,015113	—	-0,117763
Propano	-0,067332	—	-0,176374	X	0,173323	0,103930	0,136075	0,089903	—	—	-0,018546
i-Butano	0,034961	—	—	0,173323	X	0,141138	0,124471	0,129462	—	—	—
n- Butano	0,012706	-0,028242	-0,065873	0,103930	0,141138	X	0,090714	0,096421	—	—	-0,038525
i-Pentano	—	—	—	0,136075	0,124471	0,090714	X	0,112206	—	—	—
n Pentano	—	0,013187	—	0,089903	0,129462	0,096421	0,112206	X	—	—	-0,129096
n-Hexano	-0,100076	-0,004208	-0,015113	—	—	—	—	—	X	—	-0,239448
n-Heptano	—	—	—	—	—	—	—	—	—	X	-0,042756
N ₂	-0,035382	—	-0,117763	-0,018546	—	-0,038525	—	-0,129096	-0,239448	-0,042756	X

Fonte: Cunha (2014)

Tabela 12. Resultado da simulação para as algumas correntes do processo.

	Gás Natural	Comprimido (1)	Resfriado (2)	Entrada do separador (4)	GNL
Fração de Vapor	1	1	1	0,86	0
Temperatura (°C)	25	473,36	26,85	-161,39	-161,39
Pressão (bar)	1	60,00	60,00	1,00	1,00
Fluxo Mássico (kg/h)	1	9,00	9,00	6,75	1,00

Fonte: Elaborado pelos autores. (2021)

Simulação do Processo de Desacidificação do Óleo de Oliva Bruto

O projeto do processo de desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB), empregando o dióxido de carbono supercrítico como solvente implantado neste trabalho no simulador Aspen Hysys, está baseado nos resultados experimentais em escala piloto e de simulações realizadas publicadas na literatura (FORNARI *et al.*, 2007, 2008). Na Tabela 13 estão apresentadas as condições operacionais e os parâmetros de processo iniciais, publicados por FORNARI *et al.* (2007, 2008). As simulações foram realizadas empregando a equação SRK com a regra de mistura RK- Aspen com dois parâmetros de interação binária independentes da temperatura, ajustados previamente e apresentados na Tabela 14.

Foram utilizados para a análise dos resultados das simulações parâmetros de processo (em base livre de CO₂) descritos na literatura para interpretação de experimentos em colunas de múltiplos estágios em contracorrente, empregando dióxido de carbono supercrítico como solvente, e descritos a seguir:

Rendimento da extração (FORNARI *et al.*, 2007, 2008)

$$Y(\%) = \frac{\text{Refinado (R)}}{\text{Alimentação (F)}} 100 \quad (12)$$

Perda de óleo neutro (processo de desacidificação) (FORNARI *et al.*, 2007, 2008)

$$\text{Perda}(\%) = \frac{[\text{óleo neutro (F)} - \text{óleo neutro (R)}]}{\text{óleo neutro (R)}} 100 \quad (13)$$

Teor de óleo solubilizado no solvente- GPL (*vapour phase loading*) (GIRONI e MASCHIETTI, 2008)

$$VPL = \frac{F-R}{\text{Solvente (S)}} 1000 \quad (14)$$

F= fluxo de alimentação (g/h)

R= fluxo de refinado (g/h)

S= fluxo de solvente (make up+reciclo) (g/h)

Tabela 13. Condições operacionais iniciais das simulações do processo de desacidificação do OOB.

Simulação 1		Simulações 2 e 3	
Alimentação		Alimentação	
P = 234 bar		P= 234 bar	
T = 40°C		T= 40°C	
Composição	S/F = 20	Composição	S/F = 32
ac. Oleico = 4%	Número de	ac. oleico = 4%	Número de estágios
esqualeno = 1%	estágios = 10	esqualeno = 0,5%	= 10
trioleína = 95%		trioleína = 95,5%	
vazão = 100 kg/h		vazão = 100 kg/h	

Fonte: FORNARI et al. (2007, 2008)

Tabela 14. Parâmetros de interação binária (calculados neste trabalho).

Sistemas CO ₂ +	Soave-Redlich-Kwong	
	Parâmetros de interação	
	Kij	Iij
Ácido Oleico	0,10445	0,03994
Esqualeno	0,07276	0,10706
Trioleína	0,12367	0,08564

Fonte: Elaborado pelos autores. (2021)

O fluxograma do processo de desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB), implantado no simulador Aspen Hysys, está apresentado na Figura 9. Na Figura 10 consta a representação esquemática do equipamento experimental de FORNARI *et al.* (2008) e na Figura 11 consta a representação esquemática da simulação de FORNARI *et al.* (2007) utilizados para comparação com as simulações realizadas neste trabalho.

Na Tabela 4 constam as condições operacionais e os parâmetros de processo iniciais publicados por FORNARI *et al.* (2007, 2008) e os resultados das simulações 1,2 e 3, incluindo os parâmetros de processo para a análise dos resultados (em base livre de CO₂) obtidos com as Equações 12 a 14 para comparação com os resultados publicados na literatura.

Na simulação 1, realizada nas mesmas condições de pressão, temperatura, mesma composição, relação S/F e número de estágios (10), que os experimentos de FORNARI *et al.* (2008), foram obtidos um melhor rendimento de extração de 96,76% contra 86,1% experimental e menor perda de óleo neutro (0,49%) contra 11,97% experimental.

Na simulação 2, realizada nas mesmas condições de pressão, temperatura, mesma composição, relação S/F e número de estágios (10), que a simulação de FORNARI *et al.* (2007), foram obtidos melhores resultados de rendimento 95,66% contra 91% e 0,87% de perda de óleo neutro contra 6,06%. Deve-se destacar que na simulação da literatura além de utilizar outro programa computacional, foi também considerado uma taxa refluxo da corrente de topo da coluna, porém não atingindo os parâmetros obtidos neste trabalho com as simulações no Aspen Hysys. O refinado obtido na simulação 3 é um óleo totalmente desacidificado (0% ácido oleico) enquanto que no experimento de FORNARI *et al.* (2008) o refinado ainda contém 1,85% de ácido oleico.

Figura 9. Fluxograma da simulação do processo de desacidificação do óleo de oliva bruto elaborado com o Aspen Hysys neste trabalho.

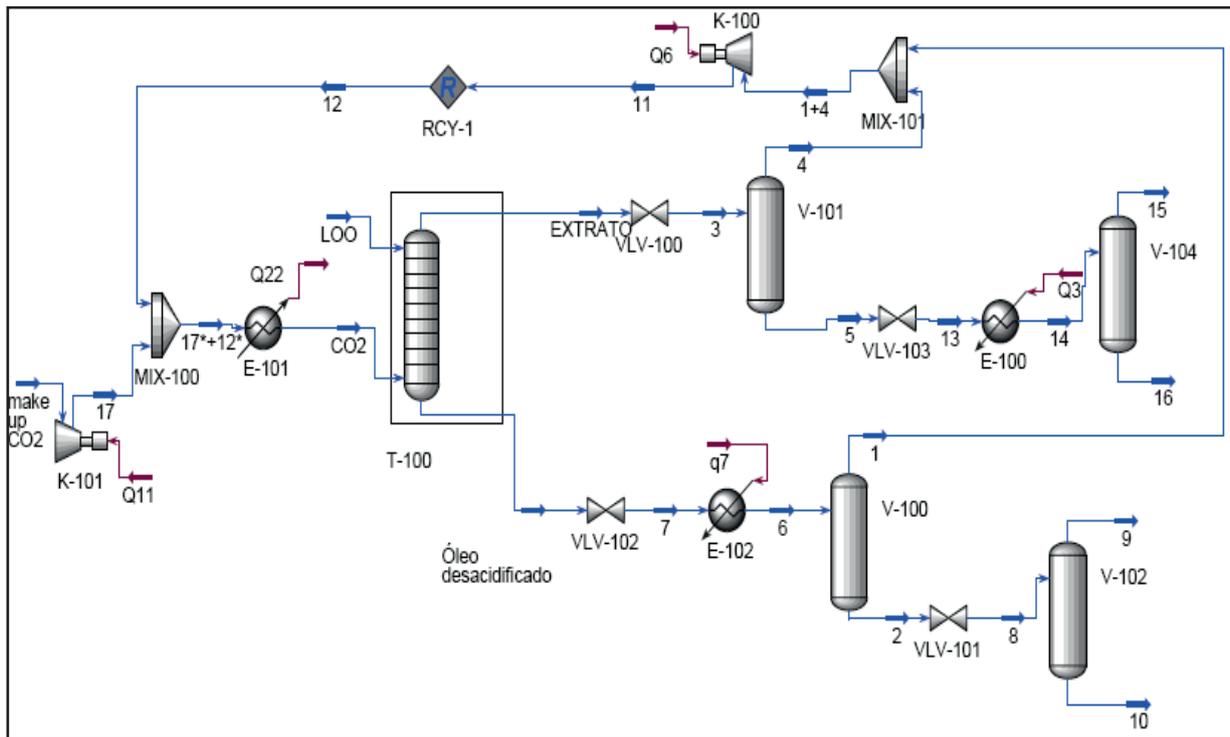


Figura 10. Representação esquemática da unidade experimental de extração/fracionamento de mistura líquida com solvente supercrítico de FORNARI et al. (2008).

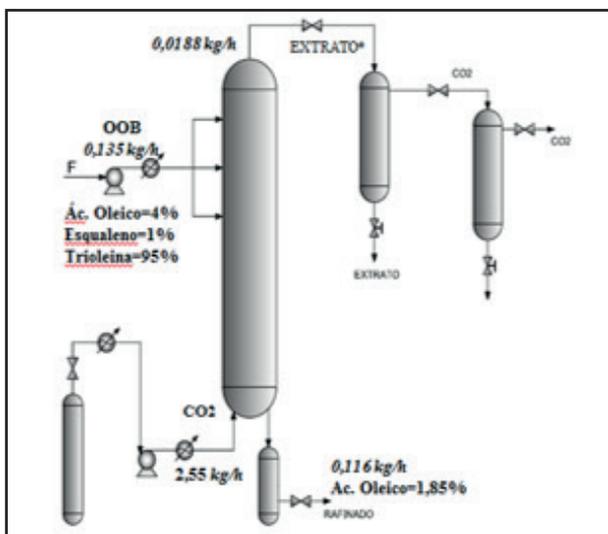
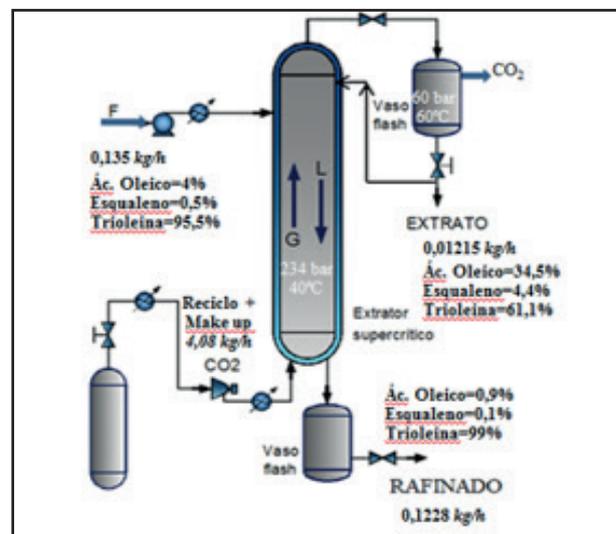


Figura 11. Representação esquemática da simulação do processo de extração supercrítica em coluna de multiestágios em contracorrente de FORNARI et al. (2007).



Fonte: Elaborado pelos autores (2021)

Tabela 15. Parâmetros do Processo de Desacidificação do Óleo de Oliva Bruto (OOB).

	FORNARI et al (2008) (experimental)	FORNARI et al (2007) (simulado)	Simulação 1	Simulação 2	Simulação 3
P (bar)	234	234	234	234	234
T (°C)	40	40	40	40	40
F (kg/h)	0,135	0,135	100	100	100
S (kg/h)	2,70	4,08	2000	3200	3200
S/F	20	32	20	32	32
Composição (F) (%)	4	4	4	4	4
Ácido oleico	1	0,5	1	0,5	1
Esqualeno	95	95,5	95	95,5	95
Trioleína					
Extrato (kg/h)	0,0188	0,01215	1283	2053	3183
Rafinado (kg/h)	0,1162	0,12285	817,5	1247	117,2
Rendimento de extração (%)	86,1	91	96,76	95,66	93,49
Óleo neutro no Refinado (kg/h)	0,1138	0,1217	95,53	95,18	93,49
Perda óleo neutro (%)	11,97	0,06	0,49	0,87	2,68
Ácido oleico no óleo neutro (%)	1,85	0,9	1	0,5	0
GPL (g de OOB/kg CO ₂)	7,36	2,98	2,24	1,74	2,41

Fonte: Elaborado pelos autores (2021)

■ CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste texto, foi apresentado o desenvolvimento teórico de aplicação da Termodinâmica para o cálculo do equilíbrio de fases de sistemas a altas pressões, dando destaque para a importância e a necessidade da determinação de parâmetros de interação binária para contribuir na modelagem termodinâmica de sistemas multicomponentes aplicados a processos de separação.

A matriz de parâmetros de interação binária de constituintes do gás natural aplicada para um exemplo acadêmico poderá ser utilizada para outras simulações e/ou otimizações de várias etapas de uma unidade de processamento de gás natural, dentre eles o processo de desmetanização. A simulação rigorosa do processo de liquefação do gás natural, a partir de um exemplo acadêmico, contribui para utilização de simulações de processos como práticas virtuais, que podem ser complementares no ensino de engenharia atual.

As simulações para o processo de desacidificação do óleo de oliva representa o procedimento metodológico para o projeto de diferentes aplicações de colunas de multiestágios em contracorrente a altas pressões com o fracionamento de correntes líquidas com CO₂ supercrítico, para a obtenção de produtos de alto valor agregado para as indústrias de alimentos e cosméticos.

■ REFERÊNCIAS

1. ARAÚJO, M. E. **Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal /Dióxido de Carbono Empregando a Equação de Peng-Robinson.** *Tese de Doutorado*, FEA/DEA/UNICAMP, Campinas, São Paulo, 1997.
2. ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. EDEflash – **Computer Program for Thermodynamic Modelling of Multicomponent Systems.** *Chemistry Preprint Server (CPS)/chemeng/0107001*, 6 p., 2001.
3. ARAÚJO, M. E.; AZEVEDO-JR., C. M.; SANTOS, J. L.; PENA, M. V.; MEIRELES, M. A.A. **Programa Computacional para o Cálculo do Equilíbrio de Fases de Sistemas Multicomponentes empregando o Algoritmo Flash.** *Proceedings of XXVII Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering*, CD-ROM, p. 1-19, setembro, 2006.
4. BHARATH, R., INOMATA, H., ADSCHIRI, T., ARAI, K. Phase Equilibrium Study for the Separation and Fractionation of Fatty Oil Components using Supercritical Carbon Dioxide, **Fluid Phase Equilibria**, v. 81, p. 307–320, 1992. [doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)85159-6](https://doi.org/10.1016/0378-3812(92)85159-6)
5. BRASIL, N. I. do; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. de. **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica e meio ambiente.** Rio de Janeiro. Ed. LTC, 2011.
6. BRUNNER, G., SAURE, C., BUSS, D. Phase Equilibrium of Hydrogen, Carbon Dioxide, Squalene, and Squalane Phase Equilibrium of Hydrogen, Carbon Dioxide, Squalene, and Squalane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.54, n.5, p. 1598–1609, 2009. doi.org/10.1021/jc800926z
7. CHANG, C. J.; LEE, M.; LI, B.; CHEN, P. Vapor–liquid Equilibria and Densities of CO₂ with Four Unsaturated Fatty Acid Esters at Elevated Pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v.233, n.1, p.56–65, 2005. doi.org/10.1016/j.fluid.2005.04.008
8. CUNHA, V. M. B. **Modelagem e simulação de processos de separação a altas pressões: aplicações com Aspen Hysys.** *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)* – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2014.
9. DAY, C. Y.; CHANG, C. J.; CHEN, C. Y. Phase Equilibrium of Ethanol +CO₂ and Acetone + CO₂ at Elevated Pressures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.41, n.4, p.839-843, 1996. doi.org/10.1021/jc960049d
10. FANG, T., GOTO, M., YUN, Z., DING, X., HIROSE, T. Phase Equilibria for Binary Systems of Methyl Oleate-Supercritical CO₂ and α -Tocopherol-Supercritical CO₂. **Journal Supercritical Fluids**, v. 30, n. 1, p. 1-16, 2004. [doi.org/10.1016/s0896-8446\(03\)00165-7](https://doi.org/10.1016/s0896-8446(03)00165-7)
11. FARAMAWY, S; ZAKI, T; SAKR, A A. Natural gas origin, composition, and processing: A review. **J. of Nat. Gas Science and Eng.**, v. 34, p. 34–54, 2016. doi.org/10.1016/j.jngse.2016.06.030
12. FORNARI, T.; VÁZQUES, L.; TORRES, C.F.; SENÓRANS, F.J.; REGLERO, G. **Supercritical Fluid Extraction of Minor Lipids from Pretreated Vegetable Oil Deodorizer Distillates.** *Proceedings of Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids*, PROCIBA, 2007.



13. FORNARI, T.; VÁZQUEZ, L.; TORRES, C.F.; IBÁÑEZ, E.; SENÓRÁNS, F.J.; REGLERO, G. Countercurrent Supercritical Fluid Extraction of Different Lipid-type Materials: Experimental and Thermodynamic Modeling. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 45, n. 2, p. 206-212, 2008. doi.org/10.1016/j.supflu.2008.03.001
14. GIRONI, F.; MASCHIETTI, M. Continuous Countercurrent Deterpenation of Lemon Essential Oil by Means of Supercritical Carbon Dioxide: Experimental Data and Process Modelling. **Chemical Engineering Science** v.63, n.3, p. 651-661, 2008. doi.org/10.1016/j.ces.2007.10.008
15. HEIDEMANN, R. A. Computation of High Pressure Phase Equilibria. **Fluid Phase Equilibria**, vol.14, p. 55-78, 1983. [doi.org/10.1016/0378-3812\(83\)80115-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(83)80115-0)
16. HOU, S. X.; MAITLAND, G. C.; TRUSLER, J. P. M. Measurement and modeling of the phase behavior of the (carbon dioxide + water) mixture at temperatures from 298,15K to 448,15K. **Journal of Supercritical Fluids**, v.73, p. 87-96, 2013. doi.org/10.1016/j.supflu.2012.11.011
17. JENNINGS, D. W.; LEE, R. J.; TEJA, A. S. Vapor-Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide + Ethanol and Carbon Dioxide + 1-Butanol Systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.36, n.3, p. 303-307, 1991. doi.org/10.1021/je00003a013
18. MOKHATAB, Saeid; POE, William A.; WITH, James G. Speight. **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing**. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2006.
19. NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **Computer Journal**, v. 7, n.4, p. 308-313, 1965. doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308
20. PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial and Engineering Chemical Fundamental**. v.15, n.1, p.59-64, 1976. doi.org/10.1021/i160057a011
21. PFOHL, O.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. **PE 2000. A Powerful Tool to Correlate Phase Equilibria**. HerbertUtzVerlag- Wissenschaft, 2000.
22. RUIVO, M.R.; COUTO, R.M.; SIMÕES, P.C. High-Pressure Phase Equilibria of the Ternary System Oleic Acid + Squalene + Carbon Dioxide. **J. of Chemical Engineering Data**, v.52, n.2, p.566-570, 2007. doi.org/10.1021/je060459u
23. SANDLER, S.I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. Ed., John Wiley & Sons, 1999.
24. SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANĂ, D. Phase behavior for carbon dioxide + ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, n.2, p. 109–116, 2008a. doi.org/10.1016/j.supflu.2008.08.004
25. SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANĂ, D. High-Pressure Phase Equilibria for the Carbon Dioxide + 1-Propanol System. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.53, n.10, p. 2444–2448, 2008b. doi.org/10.1021/je8004485
26. SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2007.
27. SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. **Chemical Engineering Science**. v. 27, n. 6, p. 1192-1203, 1972. [doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)
28. SZARAWARA, J.; GAWDZIK, A. Method of Calculation of Fugacity Coefficient from Cubic Equations of State. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n.7, p. 1489-1494, 1989. [doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)80025-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)80025-9)





29. WEBER, W.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. Vapour-liquid Equilibria and Calculations using the RK-Aspen Equation of State for Tristearin, Tripalmitin and Triolein in CO₂ and Propane. **Fluid Phase Equilibria**, v.158-160, p. 695- 706, 1999. [doi.org/10.1016/s0378-3812\(99\)00114-4](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(99)00114-4)
30. ZOU, M.; YU, Z-R.; KASHULINES, P.; RIZVI, S.S.H.; ZOLLWEG, J.A. Fluid-Liquid Phase Equilibria of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 3, n. 1, p. 23-28, 1990. [doi.org/10.1016/0896-8446\(90\)90046-o](https://doi.org/10.1016/0896-8446(90)90046-o)



Análise da perda de calor em linhas de superfície aéreas de injeção de vapor

- | Mário Celso Neves de **Andrade**
- | Lílian Lima **Bomfim**
- | Ronnie Matos Tavares **Feitosa**
- | Josan Carvalho de **Figueiredo Filho**
- | Kaique Dantas **Silva**
- | Larissa Ferreira **Torres**

RESUMO

Este artigo aborda o cálculo numérico das taxas de perda de calor em linhas aéreas de injeção de vapor em reservatórios de petróleo, e se baseia no relatório do projeto de extensão denominado “Transferência de Calor em Poços de Injeção de Vapor de Projetos de Recuperação Avançada de Petróleo”, da Universidade Tiradentes (UNIT), no ano de 2017. O projeto foi executado pelos alunos Kaique Dantas Silva, Larissa Ferreira Torres, Lílian Lima Bomfim e Ronnie Matos Tavares Feitosa, todos co-autores deste artigo, sob orientação técnica e coordenação dos professores Josan Carvalho de Figueiredo Filho e Mário Celso Neves de Andrade, também co-autores. As linhas de injeção de vapor em um campo de petróleo vão desde a saída do gerador até a cabeça do poço injetor e, para os cálculos das perdas de calor, foi considerada como modelo uma tubulação com 1000 m de extensão total, tendo sido calculadas as perdas por convecção no interior dos tubos, condução na tubulação e no isolamento térmico e convecção mais radiação na parte externa aos tubos, em contato com ar ambiente. As taxas encontradas foram analisadas em função do comprimento da tubulação, visto que, ao se distanciar do gerador, essas perdas são intensificadas e a quantificação do título de vapor que chega à cabeça do poço é de fundamental importância para atestar a eficiência do método de recuperação secundária de petróleo por injeção de vapor. As perdas foram calculadas e comparadas em relação ao comprimento unitário da tubulação, supostamente revestida com material isolante com o dobro da espessura da parede da tubulação.

Palavras-chave: Injeção de Vapor, Perdas de Calor, Tubulações de Petróleo, Recuperação Avançada de Petróleo, Métodos Térmicos de Recuperação de Petróleo, Termodinâmica Aplicada.



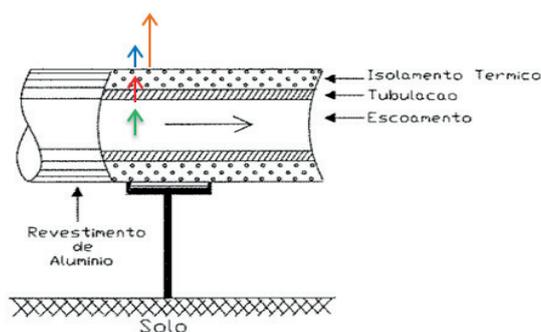
■ INTRODUÇÃO

O uso dos métodos de recuperação em reservatórios é bastante necessário, visto que ele mantém ou aumenta a energia de elevação. A recuperação por injeção de vapor é utilizada visando a diminuição da viscosidade do óleo, o que provoca um aumento da eficiência de varrido, além da expansão e dilatação do óleo (ROSA, 2002). O vapor saturado à alta temperatura e pressão é injetado no poço por meio de uma coluna de injeção com isolamento para que, ao final, seja entregue à formação produtora.

No entanto, por ser um método térmico, são sempre observadas perdas de calor nas linhas de injeção, no poço e dentro da formação (rocha reservatório). Por isso, uma certa quantidade de calor é perdida nas linhas de superfície, nos poços e para as formações adjacentes à produtora. Sobre esse aspecto, torna-se bastante importante efetuar uma análise aprofundada da estimativa das perdas de calor que ocorrem durante todo o percurso do vapor de água a ser injetado para que, assim, seja possível buscar métodos que possam diminuir a dissipação de energia, aumentando a eficiência do método de recuperação do petróleo.

Nas linhas de superfície aérea, ocorrem vários processos de transferência de calor. De acordo com a Figura 1, há a convecção com relação ao fluido escoado dentro da tubulação, representado pela seta verde; logo após, ocorre a condução através da parede da tubulação e do material de isolamento; em seguida a convecção e radiação na parte externa da tubulação com relação ao ar ambiente ao redor.

Figura 1. Processos de transferência de calor nas linhas de injeção aéreas.



Fonte: Moura, 1991.

Neste artigo, o foco é o cálculo da transferência total de calor na linha de superfície de injeção de vapor e suas perdas, para determinação da taxa de perda de calor por unidade de comprimento da tubulação. A linha aérea é, assim, o principal objeto de estudo.

É importante salientar que há três mecanismos de transferência de calor presentes na linha aérea: condução, convecção e radiação. A transmissão de calor por condução refere-se à transmissão de calor que ocorre a nível molecular, de uma região para outra, através de um meio material, ocorrendo sempre da zona de maior para a de menor temperatura. Por





convecção entende-se a troca de energia térmica entre um fluido e uma superfície sólida, podendo esse mecanismo ser dividido em dois tipos: natural ou forçada. De acordo com Incropera (2014), a convecção natural remete ao escoamento do fluido que ocorre devido a variações de seu peso específico, decorrente de variações de temperatura, enquanto que na convecção forçada o escoamento do fluido se dá por meios externos (ventiladores, bombas). O mecanismo de radiação difere dos demais pelo fato de que não há necessidade de contato físico entre os sistemas que apresentam diferentes temperaturas; a transferência de calor por radiação pode ocorrer até mesmo no vácuo. Enquanto que a condução e a convecção necessitam de um meio material para se propagarem, a radiação não precisa; a perda de calor ocorre pela emissão de ondas eletromagnéticas (GALARÇA, 2006; INCROPERA, 2014).

Para o cálculo das perdas, foram utilizados os modelos propostos por Moura, 1991.

■ OBJETIVO

Este estudo tem como objetivo específico calcular a perda de calor no processo de injeção de vapor, desde a saída do gerador até a cabeça do poço injetor, levando em consideração algumas variáveis tais como: comprimento do tubo, temperatura e pressão de operação, tipo de tubo, tipo de isolamento da linha de vapor, título do vapor¹, vazão de injeção, entre outras.

Com a utilização de simuladores, é possível calcular as perdas totais de calor não apenas na superfície, mas também na tubulação vertical de injeção e no interior da rocha reservatório. Com o detalhamento dessas perdas, é possível então minimizá-las, adotando medidas operacionais pertinentes, focalizadas na redução significativa ou mesmo na eliminação de algumas delas. Com isso, otimiza-se o processo de injeção do vapor no reservatório, maximizando sua eficiência e, conseqüentemente, a recuperação de petróleo. Embora este estudo tenha utilizado dados compatíveis com as situações operacionais de campo, os dados utilizados no desenvolvimento de simuladores são mais detalhados e mais complexos, levando por isso a resultados presumivelmente mais precisos.

■ REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A sequência de deduções a seguir se baseia na descrição de Silva *et al.* (2017).

De acordo com Moura (1991), a primeira etapa da transferência de calor corresponde à convecção que ocorre no interior da tubulação e é dada em função do movimento

1 *Título do vapor* é a terminologia técnica que se utiliza para designar a percentagem da fase gasosa em um vapor saturado, em relação à fase líquida.





molecular aleatório e do movimento global do fluido. É representada pela Lei Empírica do Resfriamento, de Newton:

$$\frac{q}{l} = 2\pi r_i h_c (T_f - T_i) \quad (1)$$

$\frac{q}{l}$: representa fluxo de calor por unidade de comprimento da tubulação, em watts por metro (W/m)

r_i : representa o raio interno da tubulação, em metros (m)

T_f : representa a temperatura do fluido, em Kelvin (K)

T_i : representa a temperatura na face interna tubulação, em Kelvin (K)

h_c : representa a propriedade convectiva do fluido, em watts por metro quadrado, por Kelvin (W / m² · K)

Na segunda etapa, em que ocorre a condução na parede da tubulação e através do isolamento, é utilizado o coeficiente global de transferência de calor, U , pelo fato de ser um sistema composto, multifásico. A equação que descreve esse fenômeno é a Lei de Fourier para a condução de calor:

$$\frac{q}{l} = 2\pi U (T_i - T_{iso}) \quad (2)$$

O coeficiente U é dado por:

$$U = \left[\frac{\ln(r_t/r_{iso})}{k_t} + \frac{\ln(r_{iso}/r_t)}{k_{iso}} \right]^{-1} \quad (3)$$

r_t : raio externo da tubulação, em metros (m)

r_{iso} : raio do isolante, em metros (m)

k_t : condutividade térmica do material da tubulação, em watts por metro, por Kelvin (W / m · K)

k_{iso} : condutividade térmica do material isolante, em watts por metro, por Kelvin (W / m · K)

Por fim, há a convecção e a radiação na parte externa da linha aérea de injeção de vapor, sintetizada pela equação:

$$\frac{q}{l} = 2\pi r_{iso} \left[\frac{Nu \cdot k_{ar}}{2 \cdot r_{iso}} (T_{iso} - T_{ar}) + e_{iso} \cdot \sigma (T_{iso}^4 - T_{ar}^4) \right] \quad (4)$$

k_{ar} : representa a propriedade convectiva do ar, em watts por metro, por Kelvin (W/m · K)

e_{iso} : representa a espessura do isolamento, em metros (m)

σ é a constante de Stefan-Boltzmann, igual a $5,669 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$

O Número de Nusselt, Nu proporciona uma medida da transferência convectiva de calor na superfície e pode ser obtido por uma relação empírica entre o número de Prandtl (Pr) e o número de Reynolds (Re), através da equação:



$$Nu = C \cdot (Re)^m \cdot (Pr)^{1/3} \quad (5)$$

É importante salientar que, para calcular a relação de Nusselt dentro de uma tubulação aérea, deve-se utilizar a correlação de Dittus-Boelter, devido à transferência de calor ser do tipo convecção forçada em fluxo turbulento, com o Número de Reynolds entre 10.000 e 120.000 e o Número de Prandtl do líquido entre 0,7 e 120, sendo expressa por:

$$Nu = 0,023 \cdot (Re)^{0,8} \cdot (Pr)^{0,4} \quad (5.1)$$

O número de Reynolds do ar, Re_d , é obtido através da seguinte equação:

$$Re_d = \frac{V_{ar} \cdot D_{ext}}{\vartheta_{ar}} \quad (6)$$

V_{ar} : representa a velocidade do ar atmosférico ao redor da linha, em metros por segundo (m/s)

D_{ext} : diâmetro externo da tubulação, em metros (m)

ϑ_{ar} : viscosidade cinemática do ar, em metros quadrados por segundo (m^2/s)

O número de Prandtl do ar, assim como o valor da viscosidade cinemática do ar à pressão normal e à temperatura de 20°C podem ser obtidos a partir da Tabela 1:

Tabela 1. Propriedades do ar.

Temperatura (°C)	Condutividade de Térmica (W / m. °C)	ψ ($1 / m^3 \cdot ^\circ C$)	Viscosidade Cinemática (m^2 / s)	Número de Prandtl (Pr)
10	0,0250	120,3. 10 ⁶	14,4. 10 ⁻⁶	0,711
20	0,0257	102,9. 10 ⁶	15,3. 10 ⁻⁶	0,709
30	0,0264	87,4. 10 ⁶	16,2. 10 ⁻⁶	0,707
40	0,0272	75,8. 10 ⁶	17,2. 10 ⁻⁶	0,705
50	0,0280	65,7. 10 ⁶	18,2. 10 ⁻⁶	0,704
60	0,0287	57,0. 10 ⁶	19,2. 10 ⁻⁶	0,702
70	0,0295	49,4. 10 ⁶	20,2. 10 ⁻⁶	0,701
80	0,0303	43,1. 10 ⁶	21,3. 10 ⁻⁶	0,699
90	0,0310	38,1. 10 ⁶	22,4. 10 ⁻⁶	0,697
100	0,0318	33,7. 10 ⁶	23,5. 10 ⁻⁶	0,695

Fonte: Projeto de Isolamento Térmico à Alta Temperatura (CONTEC, 2001).

As variáveis “C” e “m”, presentes na equação (5), são valores empíricos, que dependem da geometria do sistema e do Número de Reynolds do fluido, como mostrado na Tabela 2:

Tabela 2. Relação entre a geometria e o Número de Reynolds, com as variáveis empíricas - Eq. (5).

Geometria	Fluido	L	C	m	Validade do Re
Cilindro Circular	Gás ou Líquido	D	0,989	0,330	0,4 – 4
			0,911	0,385	4 – 40
			0,683	0,466	40 – 4000
			0,193	0,618	4000 – 40 000
			0,027	0,805	40 000 – 400 000
Quadrado (lado a)	Gás	a	0,102	0,675	5000 – 100 000
Quadrado, 45°	Gás	$\sqrt{2}a$	0,246	0,588	5000 – 100 000
Hexágono (alinhado a -lado)	Gás	$2a/\sqrt{3}$	0,153	0,638	5000 – 100 000
Hexágono, 45°	Gás	$2a$	0,160	0,638	5000 – 19 500
			0,0385	0,782	19 500 – 100 000
Placa Vertical	Gás	H	0,228	0,731	4000 – 15 000
Elipse (alinhada b -eixo menor)	Gás	b	0,248	0,612	2500 – 15 000

Fonte: <http://webx.ubi.pt/~pjpo/TransCal1.pdf>.

Igualando as equações 1 e 2 e também as equações 2 e 4, obtém-se duas equações (7 e 8), respectivamente, com duas incógnitas (T_i e T_{iso}).

$$F_1(T_i, T_{iso}) = \frac{r_i}{U} h_c T_f - \left(1 + \frac{r_i}{U} h_c\right) T_i + T_{iso} \quad (7)$$

$$F_2(T_i, T_{iso}) = K_2 (T_i - T_{iso}) - Nu (T_{iso} - T_{ar}) - K_1 (T_{iso}^4 - T_{ar}^4) = 0 \quad (8)$$

As constantes K_1 e K_2 são, respectivamente:

$$K_1 = \frac{2 \epsilon_{iso} r_{iso} \sigma}{k_{ar}} \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{2 U}{k_{ar}} \quad (10)$$

Para se obter o parâmetro hc , que aparece na equação (7) e é referente à propriedade convectiva do fluido circulando dentro da tubulação de injeção, deve-se calcular primeiramente a vazão mássica de vapor (G_g) e a vazão mássica de água saturada (G_l):

$$G_g = \rho_g Q_g T \quad (11)$$

$$G_l = \rho_l Q_l (1 - T) \quad (12)$$

ρ_g e ρ_l correspondem à massa específica do vapor e da água saturada, respectivamente, dadas em kg/m^3 ; Q_g e Q_l representam as vazões volumétricas de vapor e água saturada, respectivamente; T corresponde ao título do vapor.

Para os valores de massa específica do vapor e da água saturada, foram utilizadas as tabelas 3 e 4, mostradas a seguir.

Tabela 3. Propriedades da água à 1000 psia.

Temperatura (°C)	Massa Específica (Kg/m³)	Viscosidade (cp)
148,889	921,702	0,181945
176,667	894,310	0,153217
204,444	863,550	0,134065
260	786,670	0,105337
284,77	Ponto de bolha	

Fonte: http://www.engineeringtoolbox.com/water-properties-d_1258.html

Tabela 4. Propriedades do vapor à 1000 psia.

Temperatura (°C)	Massa Específica (Kg/m³)
300	33,20
350	28,38
400	25,04
450	22,64
500	20,77

Fonte: [http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/8554681/00000000/Tabelasdepropriedadestermodinamicas\(agua\).pdf](http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/8554681/00000000/Tabelasdepropriedadestermodinamicas(agua).pdf)

Através das Equações 11 e 12, encontra-se o Número de Reynolds da mistura, Re_m :

$$Re_m = \frac{d}{\mu_{fi}} \left[G_l + G_g \left(\frac{\rho_l}{\rho_g} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (13)$$

onde μ_{fi} representa a viscosidade do filme fluido formado na parede interna da tubulação durante o escoamento, levando-se em consideração a viscosidade do vapor e da água presentes.

Encontrando o Número de Reynolds da mistura (Rem), utilizam-se a Equação 5 e a Tabela 3 para determinar o Número de Nusselt. O número de Prandtl, também presente na Equação 5, é obtido através da expressão:

$$Pr = \frac{c \mu}{k} \quad (14)$$

A variável “c” representa o calor específico, μ corresponde à viscosidade e k é a condutividade térmica, todos esses parâmetros referentes à mistura líquido-vapor.

Desta forma, torna-se possível encontrar a propriedade convectiva da mistura, h_c :

$$Nu = \frac{h_c L}{k} \quad (15)$$

O parâmetro L corresponde ao comprimento da linha aérea, em metros.



■ MÉTODOS E RESULTADOS

Os dados geométricos de uma linha aérea padrão são mostrados na Tabela 5, de acordo com Moura (1991):

Tabela 5. Linha aérea padrão.

Dados de Entrada	
Comprimento da Linha	1000 m
Diâmetro Interno da Tubulação	0,0667 m
Diâmetro Externo da Tubulação	0,0762 m
Espessura do Isolamento Térmico	0,0508 m
Condutividade Térmica do Isolamento	0,04 W/m/K
Condutividade Térmica do Tubo	43,3 W/m/K
Emissividade da Superf. Externa do Isol.	0,2
Temperatura Ambiente	293,15 K
Velocidade do Vento	8,33 m/s
Vazão Volumétrica Total	170 m ³ /s

Fonte: Moura, 1991.

Para a temperatura de 20 °C, obtêm-se os valores do número de Prandtl (Pr) e da viscosidade cinemática do ar (ν_{ar}) na Tabela 1: $Pr = 0,709$ e $\nu_{ar} = 1,53 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

Dessa forma, pode-se calcular o Número de Reynolds do ar, pela Equação 6:

$$Re_d = 41486,67$$

Na Tabela 2, encontram-se os valores das variáveis “ C ” e “ m ” da Equação 5, o que permite calcular o Número de Nusselt (Nu):

$$C = 0,027 \cdot m = 0,805; \text{ -----} \rightarrow Nu = 125,60$$

Para encontrar o valor da temperatura na face interna da tubulação (T_i) e o valor da temperatura na parede externa da tubulação, “antes” do isolamento térmico (T_{iso}), é preciso, primeiramente, resolver um sistema de equações não lineares – equações (7) e (8) – pelo método de Newton-Raphson. Para tal, deve-se, previamente, obter o valor das variáveis K_1 , K_2 e U , utilizando as equações (9), (10) e (3), respectivamente.

$$K_1 = 1,992,10^{-8}; K_2 = 3,673; U = 0,0472$$

Assim, a equação (8) pode ser expressa por:

$$F_2(T_i, T_{iso}) = 3,673(T_i - T_{iso}) - 125,60(T_{iso} - 293,15) - 1,992 \cdot 10^{-8}(T_{iso}^4 - (293,15)^4) = 0$$

Para resolver a equação (7), as propriedades da água e do vapor envolvidas no processo foram obtidas através da Tabela 6, à temperatura aproximada de 300°C (comum na operação de geradores de vapor em campos de petróleo) e pressão de 1000 psia.



Tabela 6. Propriedades da água e do vapor.

Massa específica (Kg/m ³)	$P_{v(1)} = 33,02$
	$P_{L(2)} = 786,67'$
Calor específico (J/Kg.K)	$C_{v(3)} = 3671,22$
	$C_{L(2)} = 4945$
Viscosidade (Pa.S)	$\mu_{v(5)} = 1,05337 \cdot 10^{-5}'$
	$\mu_{L(2)} = 1,05337 \cdot 10^{-4}'$
Condutividade térmica (W/m.K)	$K_{v(6)} = 0,0604$
	$K_{v(7)} = 0,616$

Fontes:

- (1) [http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/8554681/00000000/Tabelasdepropriedadestermodinamicas\(agua\).pdf](http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/8554681/00000000/Tabelasdepropriedadestermodinamicas(agua).pdf)
 (2) http://www.engineeringtoolbox.com/water-properties-d_1258.html
 (3) http://www.engineeringtoolbox.com/water-vapor-d_979.html
 (5) http://www.engineeringtoolbox.com/steam-viscosity-d_770.html
 (6) http://www.engineeringtoolbox.com/water-vapor-d_979.html
 (7) http://www.engineeringtoolbox.com/water-properties-d_1508.html

À vista disso, realiza-se o cálculo da vazão mássica do vapor e do líquido, com as equações (11) e (12), respectivamente, resultando em:

$$G_L = 0,3096 \text{ Kg/s}$$

$$G_V = 0,05341 \text{ Kg/s}$$

Em seguida, utiliza-se a equação (13) para estimar o Número de Reynolds do escoamento interno da tubulação, resultando em:

$$Re = 11050,07$$

Para o cálculo do Número de Prandtl, utilizou-se a equação (14), usando a média ponderada das variáveis, com seus respectivos valores da fase vapor e líquida, para um título de vapor de 80%. Esse valor de título é característico das operações de campos de petróleo submetidos à injeção de vapor. Isso resulta em:

$$Pr = 0,8427$$

O Número de Nusselt, calculado pela equação (5.1), resulta em:

$$Nu = 36,87$$

O coeficiente convectivo do fluido pode ser calculado, então, pela equação (15):

$$h_c = 6,32344 \cdot 10^{-3} \text{ W / m}^2 \cdot \text{K}$$

Portanto, a equação (7) pode ser expressa da seguinte forma:

$$F_1(T_p, T_{iso}) = 2560,76 - (5,4679)T_i + T_{iso} = 0$$



O modelo em questão foi resolvido pelo método de Newton, por ser um método que traz uma aproximação razoavelmente precisa (erros numéricos controlados) e estável para problemas não lineares. Como ferramenta de trabalho, fez-se uso do programa MATLAB, na versão R2016a (9.0.0), para solucionar o sistema das equações (7) e (8). Isto resultou em:

$$T_j = 524,366 \text{ K}$$

$$T_{iso} = 299,334 \text{ K}$$

Desse modo, tornou-se possível calcular a taxa de perda de calor da tubulação aérea, por meio das equações (1), (2) e (4), haja vista que a perda de calor total é expressa pela soma aritmética dos resultados dessas três equações. O resultado obtido foi:

$$q_{convecção} = 66,7993 \text{ W/m}$$

$$q_{condução} = 66,7398 \text{ W/m}$$

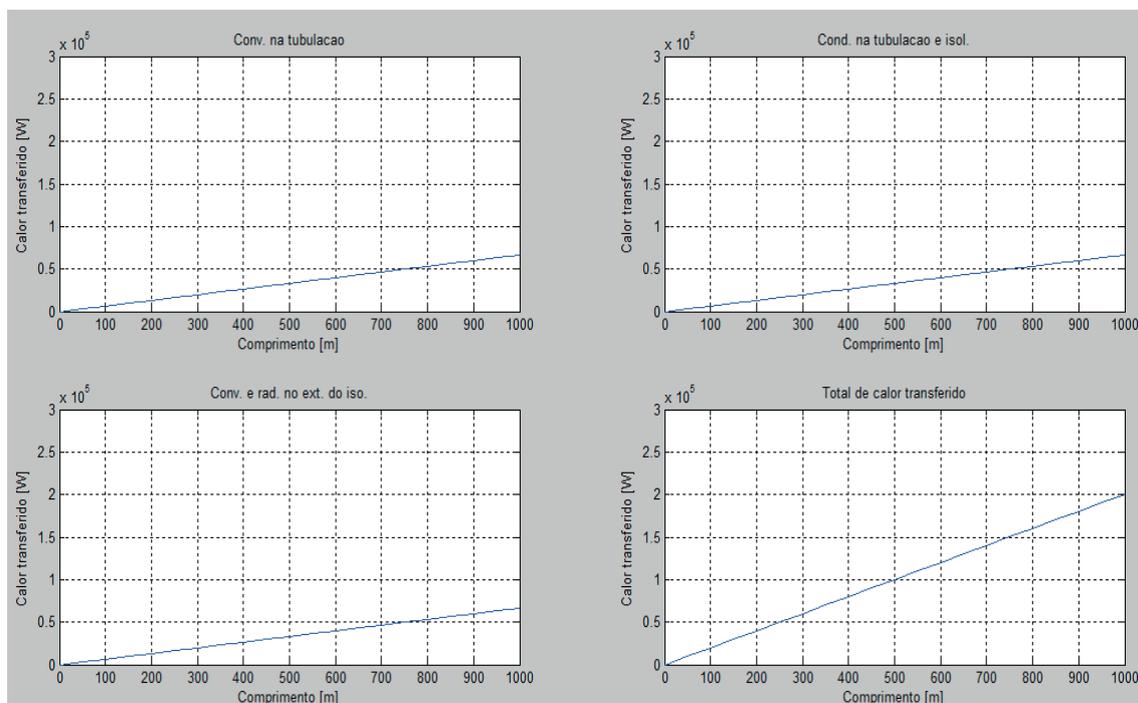
$$q_{convecção \text{ e } radiação} = 66,784 \text{ W/m}$$

$$\therefore q_{total} = 200,3231 \text{ W/m}$$

■ CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os gráficos a seguir demonstram a taxa de perda de calor por convecção, condução, por convecção mais radiação, e a perda total para 1000 metros de tubulação aérea.

Tabela 7. Taxa de perda de calor em 1000 metros.



Fonte: MATLAB versão R2016a (9.0.0).





A fim de comparar os resultados e ter uma estimativa da influência que a espessura do isolamento exerce na taxa de perda de calor, novos cálculos foram realizados, dobrando a espessura do material isolante. Com isso, os seguintes resultados foram obtidos:

$$T_i = 523,563 \text{ K}$$

$$T_{iso} = 294,827 \text{ K}$$

Feito isso, obteve-se novamente o valor da taxa de perda de calor por convecção no interior da tubulação, condução nas paredes da tubulação e convecção e radiação no meio externo. Além disso, foi calculada a perda total em 1000 metros de tubulação aérea.

$$q_{convecção} = 68,6697 \text{ W/m}$$

$$q_{condução} = 44,1326 \text{ W/m}$$

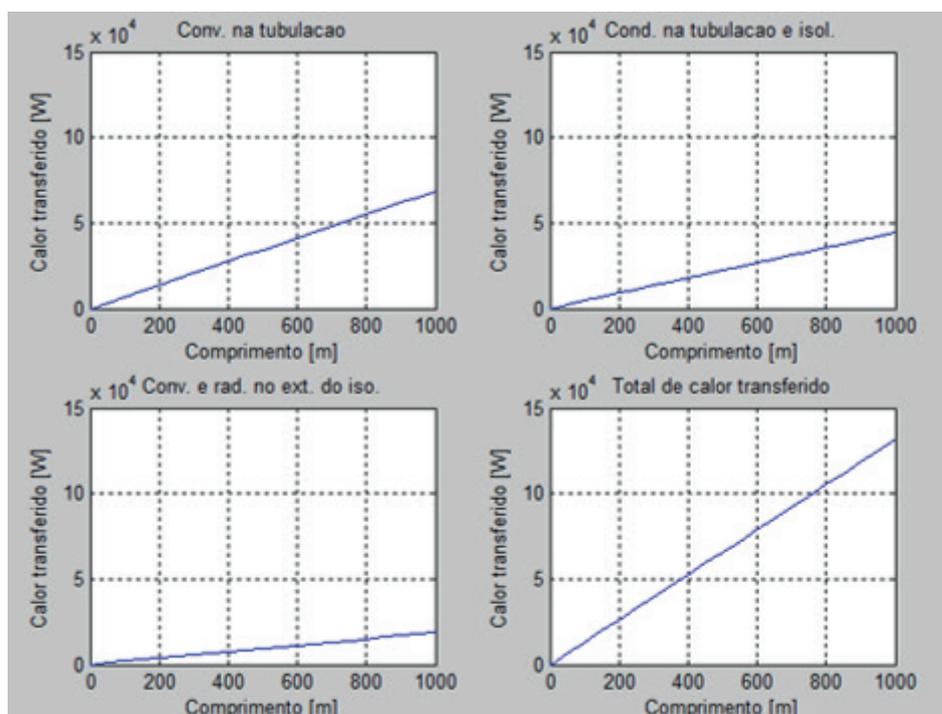
$$q_{convecção \text{ e radiação}} = 18,7024 \text{ W/m}$$

$$\therefore q_{total} = 131,5047 \text{ W/m}$$

Essa perda, se comparada com a calculada anteriormente, representa uma redução de 34,35% em relação ao total, isso sendo atribuído unicamente ao aumento da espessura do material isolante da linha.

A Tabela 8 a seguir mostra a taxa de perda de calor nas diferentes etapas do processo de transferência de calor e a perda total em 1000 metros de tubulação aérea, com o dobro da espessura do material isolante.

Tabela 8. Taxa de perda de calor em 1000 metros com o dobro da espessura de isolamento.



Fonte: MATLAB versão R2016a (9.0.0).





À vista disso, é possível constatar que, com o aumento da espessura do isolamento da tubulação aérea, há uma redução significativa das perdas de calor – como seria de se esperar – demonstrando a consistência das equações e dos métodos numéricos utilizados.

As equações e procedimentos aqui descritos, embora oriundos da literatura, atendem à grande parte das exigências dos processos operacionais de injeção de vapor em campos de petróleo submetidos à recuperação avançada por métodos térmicos. Procurou-se, dentro do possível, a utilização de parâmetros reais encontrados em situações de campo para, desse modo, aproximar os resultados modelados de situações que podem ser esperadas no cotidiano das operações de petróleo.

■ REFERÊNCIAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023: Informação e documentação: Referências**. Rio de Janeiro, 2002.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6029: Informação e documentação: Livros e folhetos**. Rio de Janeiro, 2006.
3. COMISSÃO DE NORMAS TÉCNICAS – CONTEC. **Projeto de Isolamento Térmico à alta Temperatura: Norma PETROBRAS N-550**. 50p. 2001.
4. DIAS, E. J.; ROMERO, O. J. **Perda de calor no trecho UGV – fundo do poço e seu impacto na qualidade do vapor injetado em reservatórios de petróleo**. Latin American Journal of Energy Research1 (2014) 46 – 53.
5. GALARÇA, M. M. **Transferência de calor combinando radiação e convecção no interior de dutos de geradores de vapor fumotubulares**. Porto Alegre, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
6. INCROPERA, F. P. et al. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. 6° ed. LTC, Rio de Janeiro, RJ, 643p. 2008.
7. **Liquid water properties at pressures 14.7 psia, 1000 psia and 10000 psia**. Disponível em: <http://www.engineeringtoolbox.com/water-properties-d_1258.html>. Acessado em 10 de outubro, 2016.
8. **Matrix Laboratory** – MATLAB. Versão R2016 (9.0.0)
9. MOURA, L. S. S. **Estudo Numérico da Transferência de Calor e do gradiente de pressão na injeção de vapor saturado em poços de petróleo**. Campinas, 1991.
10. OLIVEIRA, P.J. **Transmissão de Calor – Convecção Forçada**. Disponível em: <<http://webx.ubi.pt/~pjpo/TransCal1.pdf>>. Acessado em 10 de outubro, 2016.
11. **Properties of Water: saturated liquid - Imperial Units**. Disponível em: <http://www.engineeringtoolbox.com/water-properties-d_1508.html>. Acessado em 13 de outubro, 2016.
12. ROSA, A. J.; CARVALHO, R. de S. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2002.



- 
13. SILVA, Kaique D.; TORRES, Larissa F.; BOMFIM, Lílian L.; FEITOSA, Ronnie M. T. **Análise da Perda de Calor em Linhas de Superfície Aéreas de Injeção de Vapor**. Relatório do projeto de extensão do curso de Engenharia de Petróleo, orientado e coordenado pelos professores Josan Carvalho de Figueiredo Filho e Mário Celso Neves de Andrade. Diretoria de Pesquisa e Extensão – Coordenação de Extensão, Universidade Tiradentes (UNIT). Aracaju/SE, 2017.
 14. **Specific heat of Water Vapor - H₂O - at temperatures ranging 175 - 6000 K**. Disponível em: <http://www.engineeringtoolbox.com/water-vapor-d_979.html>. Acessado em: 15 de outubro, 2016.
 15. **Steam Viscosity: Absolute viscosity of steam at pressure ranging 1 - 10000 psia**. Disponível em: <http://www.engineeringtoolbox.com/steam-viscosity-d_770.html>. Acessado em 13 de outubro, 2016.
 16. **Tabelas de Propriedades Termodinâmicas (Água)**. Disponível em: <[http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/8554681/00000000/Tabelasdepropriedadestermodinamicas\(agua\).pdf](http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/8554681/00000000/Tabelasdepropriedadestermodinamicas(agua).pdf)>. Acessado em 10 de outubro, 2016.

Análise do aquífero *Sweet Lake*: um reservatório geotérmico e geopressurizado

| Mário Celso Neves de **Andrade**

RESUMO

Este artigo é um excerto da tese de mestrado do autor, do curso de Engenharia de Petróleo da University of Texas at Austin, Estados Unidos da América. A tese, que serviu de base para a elaboração deste artigo, tem como título original *Analysis of the Sweet Lake Geopressured-Geothermal Aquifer* e se constitui na principal referência bibliográfica deste trabalho. Os aquíferos naturais geotérmicos e geopressurizados normalmente contêm uma quantidade significativa de gás natural em solução na água salgada. Este recurso pode ser economicamente produzido, a depender da capacidade desses reservatórios de produzir com altas vazões durante um período de tempo prolongado. O aquífero *Sweet Lake* é um reservatório geotérmico e geopressurizado, localizado nas proximidades da cidade de Lake Charles, no estado norte-americano de Louisiana. O aquífero está contido no arenito Miogypsioides (Miogyp) da formação Frio, à profundidades entre 4.570 e 4.770 metros, com espessura porosa de 76 metros. Os parâmetros característicos da rocha e dos fluidos presentes no aquífero (água salgada e gás) são bastante sensíveis à pressão e à temperatura do reservatório e são críticos para a determinação da performance de produção. Este trabalho mostra os resultados de vários experimentos de simulação numérica para investigar o efeito da variação dos parâmetros de rocha e fluido, a partir dos valores iniciais nas condições *in situ* do reservatório, com análises de sensibilidade desses parâmetros quando assumem valores obtidos experimentalmente, através de análises de laboratório ou testes realizados em poços perfurados para esse fim. As análises de sensibilidades, feitas com simulações numéricas, permitiram obter expectativas de performance do aquífero, bem como o tempo estimado da vida produtiva.

Palavras-chave: Fluxo de Fluidos em Meios Porosos, Produção de Aquíferos, Diagrama de Fases, Termodinâmica Aplicada, Mecanismo de gás em Solução, Simulação Numérica.



■ INTRODUÇÃO

O aquífero Sweet Lake é classificado como geotérmico e geopressurizado em termos de *drive* de energia e está contido no arenito Miogypsionoides (Miogyp) da formação Frio, à profundidades entre 4.570 e 4.770 metros, com espessura porosa de 76 metros, permeabilidade de 17 milidarcies (calculada através de testes de fluxo), porosidade estimada em 24%, coeficiente de compactação uniaxial de $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ psi}^{-1}$ e razão gás-água de 11 SCF/STB¹, sendo todos esses parâmetros medidos originalmente à pressão inicial do aquífero, que é de 12.060 psia. Esses parâmetros são bastante sensíveis à pressão e à temperatura do reservatório, especialmente no caso do *Sweet Lake*, por se tratar de um aquífero geotérmico e geopressurizado.

A condição de geopressurização é garantida pela existência de grandes falhas estruturais selantes, convergentes entre si. O reservatório tem dimensões calculadas de 14 km de extensão por 6 km de largura, com espessura porosa de 76 metros e ângulo de mergulho de 20 graus. Esses dados foram confirmados pela perfuração de alguns poços, por companhias de petróleo operando na área. A pressão inicial (medida) do reservatório-aquífero é de 12.060 psia, à profundidade de 4.695 metros, o que significa 4.870 psia acima da pressão esperada para essa profundidade. Essa condição atesta a geopressurização do *Sweet Lake*.

A temperatura do reservatório-aquífero à profundidade de 4.695 metros é de 148 °C. A permeabilidade da rocha ao fluxo de água salgada é de aproximadamente 400 milidarcies (mD), a porosidade é de 24% e a salinidade da água in situ é de 140.000 ppm. Testes de fluxo em poços revelaram a razão gás-água de 11 SCF/STB, que comparada à razão típica para águas nas condições do reservatório-aquífero (estimada em 34,5 SCF/STB), indica que o fluido (água salgada) é bastante subsaturado, com pressão de bolha de cerca de 2.600 psia². A temperatura original do reservatório (cerca de 300 °F \approx 150 °C), juntamente com a pressão elevada, atesta a condição de reservatório geotérmico e geopressurizado, com diagrama de fase, nas condições de reservatório, apontando pontos bem acima do encontrado para a profundidade do aquífero.

■ OBJETIVO

Este artigo tem por objetivo apresentar os resultados da análise de sensibilidade da variação dos parâmetros de rocha e fluido, medidos a partir de testes de poços ou análises

1 SCF/STB = *Standard Cubic Feet per Stock Tank Barrel*: expressa a razão gás-água nas unidades inglesas: pés cúbicos por barril, nas condições de superfície.

2 psia = unidade inglesa de pressão: libra por polegada quadrada (*pound per square inch*), absoluta.





de laboratório, realizados em um período de cerca de 10 meses, coletados diretamente do aquífero *Sweet Lake*, no arenito Miogyp. Utilizando os dados de rocha e de fluidos (gás e água) obtidos dos testes, foram feitas simulações da performance de produção do aquífero, avaliando a influência da variação dos parâmetros porosidade da formação, permeabilidade e coeficiente de compactação, tomados nas condições de pressão e temperatura do aquífero.

Foram considerados dois casos, considerados mais relevantes para as simulações. No primeiro, o reservatório foi assumido subsaturado, com razão gás-água de 11 SCF/STB. No segundo, o reservatório-aquífero foi considerado saturado, com razão gás-água variando em função da pressão e da temperatura (ANDRADE, M. C. N., 1984 *apud* Gould, Kenner and Clark, 1981).

O simulador numérico utilizado nas análises de sensibilidade de parâmetros foi desenvolvido no *Center of Energy Studies at The University of Texas at Austin* (MacDonald, Ohkuma, Sepehrnoori e Chang, 1979).

■ CARACTERIZAÇÃO DO AQUÍFERO

Propriedades de Reservatório

O aquífero *Sweet Lake* está contido em um bloco limitado por falhas selantes, à profundidades elevadas e com mergulho acentuado, que lhe garantem a condição de geopressurizado (pressão mais elevada do que a esperada para a profundidade do reservatório) e geotérmico (temperatura mais elevada do que a normal para essa profundidade). Isso acarreta alterações significativas no diagrama de fases³ do fluido trapeado, no caso a água salgada com o gás dissolvido nela. A configuração estrutural mapeada sismicamente foi confirmada com a perfuração de alguns poços de controle, assim como a maioria dos parâmetros rocha-fluido, como porosidade, mergulho da camada (arenito Miogyp), espessura da rocha-reservatório, profundidade e permeabilidade, sendo esta determinada através de testes de fluxo em poços. A pressão original do reservatório-aquífero foi também confirmada através de perfis⁴ dos poços, assim como a temperatura original, confirmando assim as condições originais do diagrama de fases.

3 O diagrama de fases consiste em um gráfico que representa, termodinamicamente, as fases da matéria em função da pressão e da temperatura. O gráfico delimita os pontos coordenados de pressão e temperatura (P versus T), onde existem as fases sólida, líquida e gasosa da matéria em estudo. O ponto de convergência das linhas limitrofes entre as fases é denominado de *Ponto Triplo*.

4 Perfis são registros que se fazem em poços de petróleo ou, no caso em estudo, em poços produtores de gás e água, com a finalidade de medir não só as condições *in situ* de pressão e temperatura, como também estimar valores das propriedades da rocha e dos fluidos, como por exemplo a porosidade, salinidade da água, compressibilidade, entre outras.





No caso da pressão, o reservatório se encontra anormalmente pressurizado, em virtude da existência de falhas selantes e do alto ângulo de mergulho da camada porosa (arenito Miogyp). A pressão esperada para o Miogyp à profundidade do aquífero é de 10.000 psia, com base nas medições em poços adjacentes ao aquífero e com base nos cálculos de peso da lama de perfuração desses poços. Entretanto, repetidos testes de formação à várias profundidades do Myogip constataram pressões cerca de 2.000 psia maiores do que a esperada no topo do arenito e quase 5.000 psia acima da esperada na base do arenito. A pressão inicial do reservatório (medida) em frente ao intervalo aberto à produção do aquífero foi de 12.060 psia. Essa característica atesta a condição de reservatório geopressurizado.

A temperatura inicialmente medida em frente ao intervalo aberto à produção é de 149°C (300 °F), antes da abertura do reservatório ao fluxo de produção. Perfis foram feitos e mostraram uma mudança significativa do gradiente de temperatura a partir do topo da zona produtora (arenito Miogyp) até a base. O gradiente geotérmico normal é de 1,28 °F a cada 100 pés de profundidade, antes de atingir a zona produtora. Nessa zona, o gradiente se mostra bem mais elevado: 1,88 °F a cada 100 pés de profundidade, indicando um aumento de 46,87% em relação ao gradiente normal. Isto é o que confirma a condição de reservatório geotérmico para o aquífero *Sweet Lake*.

A salinidade do fluido (água salgada) contido no arenito Miogyp foi inicialmente calculada através de dados de perfis de poços, sendo estimada em 70.000 ppm pelo perfil SP; 140.000 ppm pelo perfil Rw/2; 175.000 ppm pelo laboratório da Intercomp Resource Development and Engineering, Inc; e 125.000 pela Schlumberger-Saraband. A salinidade da água medida em amostra coletada na produção do aquífero revelou o valor de 140.000 ppm. Esse valor indica que a melhor estimativa foi a do perfil Rw/2. É válido salientar que os perfis são corridos antes da abertura do aquífero ao fluxo; portanto, só é possível a comparação do valor estimado com o medido, depois que o intervalo é aberto.

As características de petrografia da rocha-reservatório, tais como porosidade e permeabilidade, foram obtidas não só através das estimativas de perfis, mas também através de medidas em testemunhos⁵ retirados dos poços de controle. Os valores elevados de porosidade (24%) e permeabilidade foram confirmados posteriormente através dos testes e perfis executados nos poços. Medidas feitas através de raios-X tornaram possível a descrição completa da estrutura interna da rocha em termos de granulometria, percentagem de argila e composição mineral. Esses dados revelaram que o Miogyp é composto de 75% de quartzo, 19% de feldspato, 4% de ilita, 2% de argila e traços de caulinita. A argila está presente em filamentos muito finos no espaço poroso. Sendo assim, muito embora essa argila

5 Testemunhos = pedaços de rocha retirados durante a perfuração de poços, contendo a rocha em si e os fluidos nela trapeados.





se movimento durante a produção do aquífero, é de se esperar que a estrutura do arenito se mantenha coesa e competente o suficiente para que não haja produção de areia junto com a água. De fato, isso foi confirmado nos diversos testes de fluxo realizados.

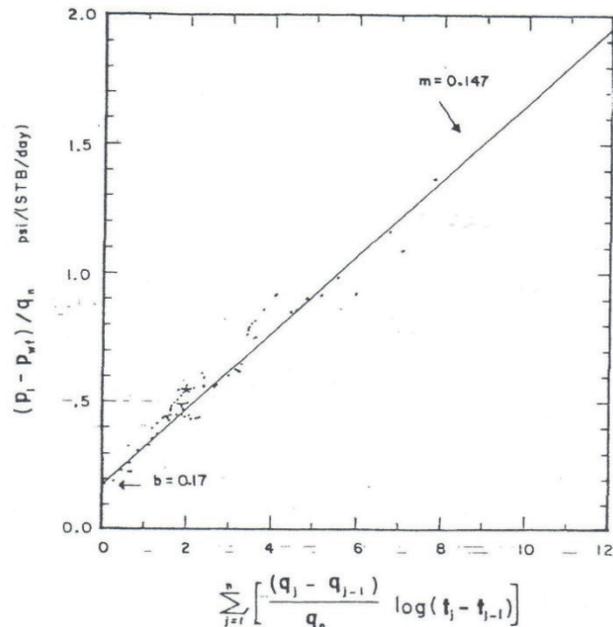
Parâmetros mecânicos da rocha, tais como compressibilidade, módulo de elasticidade, coeficientes de compactação, porosidade e permeabilidade, foram obtidos através de ensaios de laboratório na University of Texas at Austin. Todos esses parâmetros mostraram comportamento não linear em relação à variação da pressão do reservatório, em relação às condições iniciais. Compressibilidade e coeficientes de compactação mostraram declínio rápido à medida que a pressão no espaço poroso é reduzida. A redução da porosidade com a queda de pressão foi inferior a 10% e a redução da permeabilidade ficou entre 30 e 40%. Todos os testes de mecânica de rocha foram realizados com amostras de testemunhos retirados dos poços de controle, saturadas com 6% de água salgada, sob condições que simularam, em laboratório, a pressão e a temperatura anormais do aquífero *Sweet Lake*. A permeabilidade calculada pelos testes mecânicos ficou no entorno de 20 mD, o que concorda com bastante precisão com os dados obtidos com os testes em poços.

Testes de formação

O principal teste de fluxo foi feito no poço de controle MG-T/DOE AMOCO FEE No. 1, com duração de mais de dez meses. Durante o teste, as vazões foram fixadas em diferentes patamares, tendo o poço sido fechado de maneira intermitente entre os patamares de vazão, para a observação do crescimento da pressão. Foram obtidos mais de 300 pontos cronologicamente distribuídos da pressão de fundo versus vazão de fluxo. Esses dados foram tratados usando a metodologia de teste com múltiplas vazões (ANDRADE, M. C. N., 1984), cuja representação é mostrada da Figura 1.



Figura 1. Gráfico de Pressão de Fundo vs. Vazão de Fluxo do poço MG-T/DOE AMOCO FEE No. 1



Fonte: ANDRADE, M. C. N., 1984

A inclinação da linha reta (parâmetro m) é igual a 0,147 psi (STB/dia-ciclo). Nas condições iniciais do reservatório, o fator volume de formação da água (B_w) foi estimado em 1,0575 BBL/STB e a viscosidade da água (μ_w) em 0,395 centipoise (ANDRADE, M. C. N. 1984 *apud* Gould, Kenner and Clark, 1981). Utilizando esses valores e a espessura efetiva (*net thickness*) do arenito portador do aquífero ($H = 27$ pés), pode-se calcular a permeabilidade do reservatório pela equação:

$$K = \frac{162,6 B_w \mu_w}{m H} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

$$K = \frac{(162,6) \cdot (1,0575) \cdot (0,395)}{(0,147) \cdot 27} = 17,1 \text{ mD}$$

Medidas de laboratório feitas nos testemunhos retirados dos poços de controle foram utilizadas para estimar o coeficiente uniaxial de compactação da rocha-reservatório; o valor encontrado foi de $4,5 \times 10^{-7} \text{ psi}^{-1}$ para a rocha nas condições *in situ*. Com esse valor, calculou-se a compressibilidade dos poros da rocha, resultando no valor de $1,5 \times 10^{-6} \text{ psi}^{-1}$, valor que, somado à compressibilidade da água do aquífero, resulta na compressibilidade total (c_t) de $5,0 \times 10^{-6} \text{ psi}^{-1}$. O raio do poço de teste (r_w) é de 0,229 pés (7 cm), já que o poço é revestido com revestimento de $5 \frac{1}{2}$ polegadas de diâmetro. Com o *fator b*, que é a interceptação da reta da Figura 1 com o eixo-y ($b = 0,17$), pode-se calcular o *fator de skin* (s):

$$s = 1,1513 \frac{b}{m} - \log \frac{K}{\phi \mu_w c_t r_w^2} + 3,2275 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

$$s = (1,1513) \frac{0,17}{0,147} - \log \frac{17,1}{(0,24) \cdot (0,395) \cdot (5,0 \cdot 10^{-6}) \cdot (0,229)^2} + 3,2275 = -5,13$$

A análise dos testemunhos dos poços de controle sugere a possibilidade de que a zona permeável do arenito Miogyp tenha comunicação com outras formações. O fator de skin negativo, conjugado com o ângulo de mergulho da formação (Miogyp) atestam essa possibilidade (ANDRADE, M. C. N. 1984 *apud* Earlougher, 1977).

Como não há mudança na inclinação da reta da Figura 1, pode-se afirmar que não há barreiras significativas de permeabilidade (devidas à argila) nas vizinhanças do poço em teste. De fato, estudos feitos anteriormente ao período do teste de fluxo garantem que as barreiras de permeabilidade existentes ao alcance do *drawdown*⁶ do poço-teste provavelmente seriam as falhas selantes que delimitam o próprio aquífero, que se situam a mais de 1,5 km de distância do poço e que, portanto, essas barreiras de permeabilidade não seriam detectadas em testes de fluxo, mesmo sendo esses testes de longa duração. Para que essas barreiras de permeabilidade fossem detectadas nos testes, esses deveriam ser estendidos por mais 6 meses, além dos dez meses de duração a que foram submetidos. Isso corrobora a hipótese da conformação do reservatório quanto às suas dimensões, não havendo a necessidade de modificar a localização ou a posição das falhas limitantes na representação do reservatório.

O valor baixo da permeabilidade (17,1 mD) apresentou-se razoável como estimativa, após vários testes de laboratório realizados em testemunhos e cálculos de perfis. A acentuada inclinação da curva da Figura 1 é considerada justamente como consequência da baixa permeabilidade e não de uma área de drenagem muito limitada (pequena extensão do aquífero).

■ MODELAGEM FÍSICA, MATEMÁTICA E NUMÉRICA

Mecanismos de produção do aquífero

A caracterização e descrição de aquíferos geotérmicos e geopressurizados não é diferente daquela associada aos reservatórios de petróleo. No entanto, a expansão da água e a compactação da rocha-reservatório são eventos dominantes no comportamento dos aquíferos pressurizados e com alto gradiente de temperatura, se comparados ao comportamento dos reservatórios produtores de petróleo.

⁶ *Drawdown*: região de influência da queda de pressão em um meio poroso, devido à retirada de fluido desse meio, a uma determinada vazão.



Um dos mecanismos predominantes na produção de fluidos em qualquer rocha-reservatório, em especial em reservatórios que contêm aquíferos, é a expansão da água. Em reservatórios de petróleo, a água é considerada pouco compressível, em comparação com as compressibilidades das fases óleo e gás. Essa hipótese também é válida para o caso de aquíferos geotérmicos e sobre-pressurizados, com a diferença de que, neste caso, a produção do aquífero é consideravelmente mais sensível ao valor de compressibilidade da água do que no caso de reservatórios de petróleo.

O gás presente nas formações está dissolvido na água *in situ*, para os aquíferos geotérmicos e sobre-pressurizados. As evidências mostram que, na maioria dos casos, o gás satura completamente a água salgada, isto é, a pressão do aquífero é também a pressão de saturação do gás para aquela água. Sendo assim, o gás sairá de solução à medida que a pressão do aquífero for reduzida. O efeito disso será preponderante sobre a compressibilidade total do sistema.

Para exemplificar, considere-se o efeito de 11 SCF/BBL de gás em solução em um reservatório, à pressão de 5.000 psia e temperatura de 148 °C (300 °F). Essas são as condições iniciais do aquífero *Sweet Lake*, no início de sua produção. Nessas condições, o gás em solução ocupa menos de 1% do espaço poroso. Além disso, a compressibilidade total do sistema (rocha + água + gás em solução) é 50% maior do que se não houvesse gás em solução. A pressões maiores do que 5.000 psia, o efeito do gás em solução na compressibilidade total do sistema será diminuído.

Usando uma equação de balanço de materiais e assumindo que apenas os mecanismos de compressibilidade da água, compactação da rocha e gás em solução estejam em atividade, pode-se calcular a recuperação de água igual a 2,7% do volume total de água *in place*, para um declínio de pressão do reservatório de 10.000 para 5.000 psia. Desse fator de recuperação, 2,1% é atribuído aos efeitos de compactação da rocha e compressibilidade da água; apenas 0,6% da água produzida (deslocada no meio poroso) pode ser atribuída aos efeitos do gás em solução. Em resumo, o gás em solução afeta a recuperação de aquíferos geotérmicos e geopressurizados, mas não é o mecanismo dominante, nem influencia tanto a compressibilidade total do sistema, como é o caso de reservatórios portadores de petróleo.

A compactação da rocha é outro importante mecanismo de produção de fluidos em meios porosos. No início dos estudos dos reservatórios geotérmicos e geopressurizados, supunha-se que a magnitude da compactação durante a produção (depleção) era significativamente maior do que para reservatórios normalmente pressurizados. Atualmente, com melhores ferramentas de cálculo e de amostragem, chegou-se à conclusão de que a compactação da rocha para reservatórios anormalmente pressurizados tem valor semelhante à dos reservatórios normais.





Modelo matemático

O declínio natural de pressão em um reservatório geotérmico e anormalmente pressurizado é considerado isotérmico, ou seja, é à temperatura constante. Para descrever o fluxo de fluidos em um meio poroso compressível, como é o caso de um aquífero sobre-pressurizado, devem-se introduzir dois sistemas de coordenadas: as coordenadas espaciais (x, y, z) e as coordenadas de material (X, Y, Z). Os eixos das coordenadas de material são fixados ao meio poroso. O movimento do meio poroso é descrito por $x = x(X, t)$, onde “t” significa o tempo. À medida que o fluido é extraído do meio poroso, a pressão diminui, mas o peso das camadas superiores de sedimentos permanece o mesmo. Nessas circunstâncias, acredita-se que, por causa da espessura do reservatório ser muito menor do que sua extensão em área, o meio poroso se deforma predominantemente na direção vertical.

As coordenadas de material nas condições iniciais de pressão e temperatura são feitas iguais às coordenadas espaciais: definem-se os sistemas de coordenadas de tal modo que suas origens sejam coincidentes. Assim, com a hipótese de maior deformação vertical, têm-se as seguintes igualdades de coordenadas entre os dois sistemas: $x = X$; $y = Y$; e $z = Z(X, t)$. O vetor deslocamento $u = x - X$ tem os componentes $u_x = u_y = 0$ e $u_z = z - Z$. Assumindo uma deformação suficientemente pequena, o componente ε_z do tensor euleriano de deformação é dado por:

$$\varepsilon_z = \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

A velocidade do meio poroso (da rocha matriz) $V_r = (V_{rx}, V_{ry}, V_{rz})$ se transforma em:

$$V_{rx} = V_{ry} = 0; \quad V_{rz} = \frac{dz}{dt} = \frac{d u_z}{dt} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

em que d/dt é a derivada em relação ao tempo da variável de material, acompanhando o movimento do meio poroso.

A deformação vertical da rocha é assumida como elástica e é caracterizada pela constante denominada de *coeficiente de compactação uniaxial*, C_m , definido como:

$$C_m = \frac{1}{L_z} \cdot \left(\frac{\partial L_z}{\partial P} \right)_T \quad (\text{Eq. 4.3a})$$

em que L_z é um pequeno segmento de reta tomado na vertical, P é a pressão e T é a temperatura constante de subsuperfície (fluxo isotérmico); o gradiente $\frac{\partial L_z}{\partial P}$ deve ser calculado à essa temperatura.

Alternativamente, C_m pode ser definido em termos do tensor euleriano de deformação:





$$C_m = \left(\frac{\partial \varepsilon_z}{\partial P} \right)_T \quad (\text{Eq. 4.3b})$$

Das equações 4.1, 4.2 e 4.3b, decorre que:

$$\frac{\partial v_{rz}}{\partial z} = \frac{\partial \varepsilon_z}{\partial t} = \left(\frac{\partial \varepsilon_z}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dt} = C_m \frac{dP}{dt} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

A equação de balanço de materiais da fase sólida (rocha matriz) é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \rho_r (1 - \emptyset) \} + \nabla \cdot \{ \rho_r (1 - \emptyset) v_r \} = 0 \quad (\text{Eq. 5a})$$

em que ρ_r é a densidade da rocha matriz, \emptyset é a porosidade e $\partial/\partial t$ é a derivada parcial espacial em relação ao tempo. Utilizando a derivada total de material em relação ao tempo e assumindo $v_{rx} = v_{ry} = 0$, podemos reescrever a equação 5a da seguinte forma:

$$\frac{d}{dt} \{ \rho_r (1 - \emptyset) \} + \nabla \cdot \left\{ \rho_r (1 - \emptyset) \frac{\partial v_{rz}}{\partial z} \right\} = 0 \quad (\text{Eq. 5b})$$

A compressibilidade da rocha matriz C_{rm} e a compressibilidade dos poros C_\emptyset são definidas como:

$$C_{rm} = \frac{1}{\rho_r} \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial P} \right)_T ; \quad C_\emptyset = \frac{1}{\emptyset} \left(\frac{\partial \emptyset}{\partial P} \right)_T$$

Expandindo o primeiro termo da Eq. 5b e aplicando a Eq. 4 para o segundo termo, a Eq. 5b se transforma em:

$$C_{rm} \rho_r (1 - \emptyset) \frac{dP}{dt} - C_\emptyset \rho_r (1 - \emptyset) \frac{dP}{dt} + C_m \rho_r (1 - \emptyset) \frac{dP}{dt} = 0$$

Portanto, a equação de balanço de materiais da rocha matriz se reduz a:

$$C_\emptyset = \frac{(1 - \emptyset)}{\emptyset} (C_{rm} + C_m) \quad (\text{Eq. 6})$$

Em um reservatório geopressurizado, vão coexistir duas fases, líquido e vapor, durante a depleção. No intervalo de pressões e temperaturas características do aquífero *Sweet Lake*, a fase vapor consiste unicamente de gás hidrocarboneto, enquanto a fase líquida é representada pela mistura de água salgada e gás dissolvido nela. Na modelagem matemática, água e gás foram assumidos como dois componentes; não se detalhou cada uma dessas substâncias em seus subcomponentes químicos. Portanto, as equações diferenciais que descrevem o comportamento do aquífero foram escritas para um sistema de dois componentes, água e gás, e duas fases, líquido e vapor, coexistindo como tal em cada intervalo de tempo, à medida que a depleção acontece. Nesses intervalos de tempo unitários, o fluxo





de fluidos é considerado isotérmico, e é nessa condição que são calculadas as propriedades dos componentes para alimentar a equação de balanço de materiais do sistema. Isso é feito a cada intervalo de tempo, com o diagrama de fases do sistema (principal componente termodinâmico) mudando a cada passo.

Para cada componente (água salgada e vapor), a equação de balanço de massa que descreve o respectivo fluxo no meio poroso é:

$$\frac{\partial}{\partial t} (m_{wl} \rho_l S_l \emptyset) + \nabla \cdot (m_{wl} \rho_l S_l \emptyset \tilde{v}_l) = -q_w \quad (\text{Eq. 7a})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_v S_v \emptyset + m_{gl} \rho_l S_l \emptyset) + \nabla \cdot (\rho_v S_v \emptyset \tilde{v}_v + m_{gl} \rho_l S_l \emptyset \tilde{v}_l) = -q_g \quad (\text{Eq. 7b})$$

onde ρ é a densidade, S a saturação, \tilde{v} é o vetor velocidade para cada fase e q é a vazão de drenagem do componente (com sinal negativo porque a drenagem é contrária ao aumento de pressão do aquífero). Os índices l e v indicam as fases líquido e vapor, respectivamente, e os índices w e g indicam os componentes água e gás, respectivamente. As respectivas frações de massa dos componentes água e gás na fase líquida, m_{wl} e m_{gl} são definidas por:

$$m_{wl} = \frac{\rho_w}{\rho_l B_l} ; \quad m_{gl} = \frac{R_s \rho_g}{\rho_l B_l} \quad (\text{Eq. 8})$$

B_l é o fator volume de formação do líquido, R_s é a razão gás-água nas condições originais do aquífero e as densidades dos componentes nas condições padrão de superfície, ρ_w e ρ_g , são constantes. Os fatores volume de formação são calculados da seguinte maneira:

$$B_l = \frac{\rho_w}{\rho_w + R_s \rho_g} ; \quad B_v = \frac{\rho_g}{\rho_v} \quad (\text{Eq. 9})$$

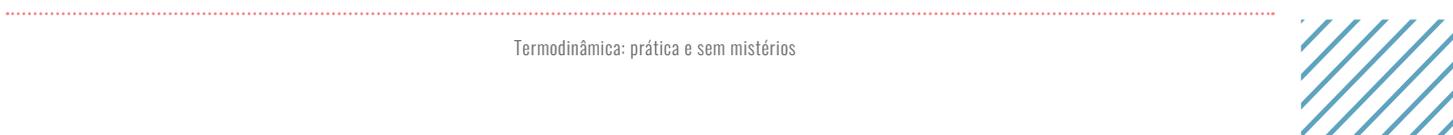
As velocidades relativas dos fluidos em relação à fase sólida (rocha matriz), assumida compressível, são dadas por:

$$\tilde{v}_{rl} = \tilde{v}_l - \tilde{v}_r ; \quad \tilde{v}_{rv} = \tilde{v}_v - \tilde{v}_r \quad (\text{Eq. 10})$$

Substituindo as equações (8), (9) e (10) nas equações (7a) e (7b), chega-se à equação de balanço de materiais dos fluidos, considerando a fase sólida como referencial para as velocidades:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\emptyset S_l}{B_l} \right) + \left(\frac{\emptyset S_l}{B_l} \right) \left(\frac{\partial v_{rz}}{\partial z} \right) = \nabla \cdot \left(\frac{\emptyset S_l}{B_l} \tilde{v}_{rl} \right) - q_w \quad (\text{Eq. 11a})$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\emptyset S_v}{B_v} + \frac{R_s \emptyset S_l}{B_l} \right) + \left(\frac{\emptyset S_v}{B_v} + \frac{R_s \emptyset S_l}{B_l} \right) \left(\frac{\partial v_{rz}}{\partial z} \right) =$$





$$= \nabla \cdot \left(\frac{\emptyset S_v}{B_v} \tilde{v}_{rv} + \frac{R_s \emptyset S_l}{B_l} \right) \tilde{v}_{rl} - q_g \quad (\text{Eq. 11b})$$

As equações (11a) e (11b) são o resultado da divisão pelas densidades dos componentes nas condições padrão de superfície e expressam o balanço desses componentes em termos de volumes.

De acordo com a Lei de Darcy, as velocidades relativas dos fluidos são dadas por:

$$\emptyset S_l \tilde{v}_{rl} = - \frac{k_{rl}}{\mu_l} \tilde{K} \cdot \nabla \emptyset_l \quad (\text{Eq. 12a})$$

$$\emptyset S_v \tilde{v}_{rv} = - \frac{k_{rv}}{\mu_v} \tilde{K} \cdot \nabla \emptyset_v \quad (\text{Eq. 12b})$$

onde k_{rl} e k_{rv} são as permeabilidades relativas, μ é a viscosidade, e \tilde{K} é o tensor permeabilidade absoluta. O gradiente da função potencial de fluxo do líquido é:

$$\nabla \emptyset_l = \nabla P_l - \gamma_l \nabla h \quad (\text{Eq. 13})$$

O gradiente $\nabla \emptyset_v$ é definido da mesma maneira. Na Eq. 13, P_l é a pressão da fase líquido, h é a profundidade e $\gamma_l = \rho_l \frac{g}{g_c}$, em que g é a aceleração da gravidade e g_c é um fator de conversão de unidades.

As formas finais das equações diferenciais que descrevem o comportamento do aquífero são obtidas substituindo as equações (12a), (12b) e (13) nas equações (11a) e (11b):

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\emptyset S_l}{B_l} \right) + \left(\frac{\emptyset S_l}{B_l} \right) \left(\frac{\partial v_{rz}}{\partial z} \right) = \nabla \cdot (\tilde{T}_l \nabla \emptyset_l) - q_w \quad (\text{Eq. 14a})$$

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left(\frac{\emptyset S_v}{B_v} + \frac{R_s \emptyset S_l}{B_l} \right) + \left(\frac{\emptyset S_v}{B_v} + \frac{R_s \emptyset S_l}{B_l} \right) \left(\frac{\partial v_{rz}}{\partial z} \right) = \\ & = \nabla \cdot (\tilde{T}_v \cdot \nabla \emptyset_v + R_s \tilde{T}_l \cdot \nabla \emptyset_l) - q_g \end{aligned} \quad (\text{Eq. 14b})$$

Os termos \tilde{T}_l e \tilde{T}_v representam as respectivas transmissibilidades do líquido e do vapor, deduzidas a partir da Lei de Darcy:

$$\tilde{T}_l = \frac{k_{rl}}{B_l \mu_l} \tilde{K} \quad ; \quad \tilde{T}_v = \frac{k_{rv}}{B_v \mu_v} \tilde{K}$$

Para completar a descrição matemática do balanço de materiais do fluido, falta definir a função pressão capilar (P_c) e a identidade das saturações (S_v e S_l):

$$P_v - P_l = P_c(S_l) \quad (\text{Eq. 15})$$

O modelo matemático obtido com as equações acima difere substancialmente dos modelos convencionais pela inclusão dos termos que levam em consideração a compressibilidade do meio poroso (rocha matriz) e pela mudança constante das condições termodinâmicas do aquífero (diagrama de fases), de acordo com os pontos calculados de pressão e temperatura, em cada intervalo de tempo aberto ao fluxo. Como a energia total de um aquífero geopressurizado é limitada, não considerar as deformações do meio poroso e as variações termodinâmicas das fases do sistema fluido poderia levar a resultados incorretos. O eixo de coordenadas de material é coincidente com o eixo de coordenadas do tensor permeabilidade. A deformação (compressão) do meio poroso é considerada tão pequena que a permeabilidade em relação ao sistema de coordenadas espaciais, após qualquer deformação, é aproximadamente igual à permeabilidade em relação ao sistema de coordenadas de material.

Modelo numérico

O simulador numérico utilizado neste estudo é bidimensional (2-D), baseado em diferenças finitas, desenvolvido especificamente para resolver as equações de balanço de massa de duas fases de fluidos (líquido e gás), em fluxo isotérmico em cada passo de tempo (Δt), e meio poroso compressível. O simulador considera variações das condições termodinâmicas dos fluidos em cada Δt e foi desenvolvido pelo *Center for Energy Studies, University of Texas at Austin – EUA*. (MACDONALD, R. C., OHKUMA, H., SEPEHRNOORI, K. and CHANG, M. M., 1979)

As equações do modelo matemático foram transpostas para o simulador, a partir da decupagem do aquífero em $N_x * N_y * N_z$ blocos. Como o modelo é areal, fez-se $N_z = N_y = 1$, já que foi simulada apenas uma camada porosa (a coordenada z é fixa e constante).

Os termos de difusão (gradientes) foram substituídos por diferenças finitas de segunda ordem, as derivadas em relação ao tempo foram aproximadas pelas diferenças no passo de tempo (Δt) anterior, sendo os volumes dos blocos do *grid* multiplicados para obter as diferenças na dimensão real desses blocos. No primeiro passo da simulação, as equações (14a) e (14b) foram integradas no interior de cada bloco (integral de volume) e todo o processo foi calculado com base nessas hipóteses simplificadoras e na adequada adoção de aproximações por diferenças finitas. O mesmo procedimento foi adotado para transpor as equações de balanço de materiais e descritivas de fluxo, para a sua forma numérica.

O método das diferenças finitas permitiu uma melhor descrição do balanço individual de cada um dos componentes. Isso também representa um ganho do modelo numérico em relação aos modelos convencionais: os parâmetros das equações de fluxo e de balanço de



materiais puderam ser calculados como médias do volume de cada bloco do *grid* numérico, o que representa uma melhoria considerável se forem calculados em cada nó do *grid*, como é feito nos modelos numéricos convencionais.

O sistema de equações de diferenças finitas resultante da modelagem numérica se mostrou como um sistema não linear de equações de diferenças finitas. As não-linearidades foram tratadas expandindo os termos não lineares em séries de funções lineares, assumindo seus valores no início de cada passo de tempo (Δt).

Não foram consideradas barreiras de fluxo para as duas fases de fluidos. No início da contagem do tempo, as condições originais de equilíbrio (pressão e temperatura) foram utilizadas para gerar o estado inicial do diagrama de fases. Com as deformações (compressões) dos blocos calculadas através da variação de saturações dos fluidos e queda da pressão, as novas condições do diagrama de fases são calculadas em cada Δt , sendo esses dados o *input* para a iteração numérica seguinte, até completar o período total da simulação.

Como dados de entrada, foi considerada uma extensão de 17.280 acres (69,93 km²) para o aquífero, selado pelas falhas estruturais de acordo com os dados sísmicos levantados. A pressão inicial do aquífero foi considerada em 12.060 psia, com temperatura inicial de 300 °F (149 °C). Os valores iniciais de salinidade da água (140.000 ppm), razão gás-água (11 SCF/STB), coeficiente de compactação uniaxial ($4,5 \times 10^{-7}$ psi⁻¹), porosidade (24%) e permeabilidade absoluta (17,1 mD), tomados na localização do poço perfurado pela AMOCO, não são suficientes, por si só, para prever esses parâmetros ao longo de toda a extensão do aquífero. Estudos de sensibilidade foram feitos para determinar a variação de cada um desses parâmetros, ao longo da vida útil (produtiva) do aquífero, usando o simulador 2-D.

As propriedades dos fluidos e da rocha matriz foram tratadas em função da pressão e da temperatura, como especificado anteriormente, com o diagrama de fases sendo calculado a cada passo de iteração, Δt . Como os dados de pressão capilar e de permeabilidades relativas não estavam disponíveis para o aquífero *Sweet Lake*, foram substituídos por dados de um prospecto similar, de um outro aquífero geotérmico e geopressurizado, nas proximidades do *Sweet Lake*.

O aquífero foi discretizado em uma grade (*grid*) de 13 por 13 pontos (169 blocos) nas dimensões lineares de área (x e y), cada bloco com tamanho de 140 acres (0,566 km²). Cada simulação foi realizada para um período de 10 anos. A vazão inicial de água Q_w foi assumida como sendo 40.000 STB/dia (6.359 m³/dia), baseada em testes de fluxo e parâmetros econômicos. O aquífero foi suposto capaz de manter vazão constante de produção, até que a pressão no fundo do poço produtor atinja 7.000 psia. Quando essa condição é atingida, o simulador mantém a pressão de fundo constante, variando a vazão de produção.





Duas versões do simulador foram utilizadas. Uma delas resolve o sistema de equações através de um algoritmo direto, analítico. A outra resolve o mesmo sistema usando métodos numéricos iterativos. Após algumas simulações de teste, o simulador numérico foi escolhido, por causa do tempo de computação, consideravelmente menor do que o modelo analítico.

■ RESULTADOS

Os resultados apresentados são consequências do estudo de sensibilidade da variação dos parâmetros críticos, para simular o comportamento do aquífero *Sweet Lake*. Embora os estudos de sensibilidade tenham sido feitos para uma grande quantidade de parâmetros, apenas os resultados dos parâmetros críticos são mostrados: a razão gás-água (quantidade de gás presente em solução na água salgada), a porosidade, o coeficiente de compactação da rocha matriz e a permeabilidade. A análise de sensibilidade visou mostrar, de maneira objetiva, como esses parâmetros influenciam a produção de gás e o declínio da pressão do aquífero.

O critério de comparação dos estudos de sensibilidade é o tempo para que a produção de gás atinja seu valor limite de economicidade, estimado em 200 MCF/dia⁷ para os poços completados no aquífero *Sweet Lake*. Foi levada em conta a hipótese simplificadora de que, se a produção de gás retorna o investimento e os custos alocados para colocá-lo em produção, antes de atingir a vazão mínima de economicidade (200 MCF/dia), então vale a pena perfurar e completar o poço.

Embora as simulações tenham indicado declínio acentuado da pressão do aquífero *Sweet Lake*, ele se mostrou capaz de produzir a vazões razoáveis por um período mínimo de 10 anos. Se as permeabilidades forem assumidas iguais ou maiores do que 200 mD e não como 17,1 mD (como sugerem alguns testes de petrografia), o aquífero pode produzir com vazões ainda maiores do que 200 MCF/dia, com declínio de pressão bem menos acentuado (ANDRADE, RAGO, OHKUMA, SEPEHRNOORI, PETERS e DORFMAN, 1982).

Efeito da Razão Gás-Água

Nessas simulações, a única variável era a razão gás-água. O aquífero foi suposto homogêneo, com permeabilidade $K = 17,1$ mD, porosidade $\phi = 24\%$ e coeficiente de compactação uniaxial da rocha matriz $C_m = 4,5 \times 10^{-7}$ psi⁻¹. O fator volume de formação (B_w) e a viscosidade da água (μ) foram os mesmos utilizados assumindo o aquífero como reservatório subsaturado (ANDRADE, M. C. N. 1984, *apud* GOULD *et al.*, 1981 – Table 5.1.1).

7 200 MCF/dia = 200.000 pés cúbicos de gás por dia.



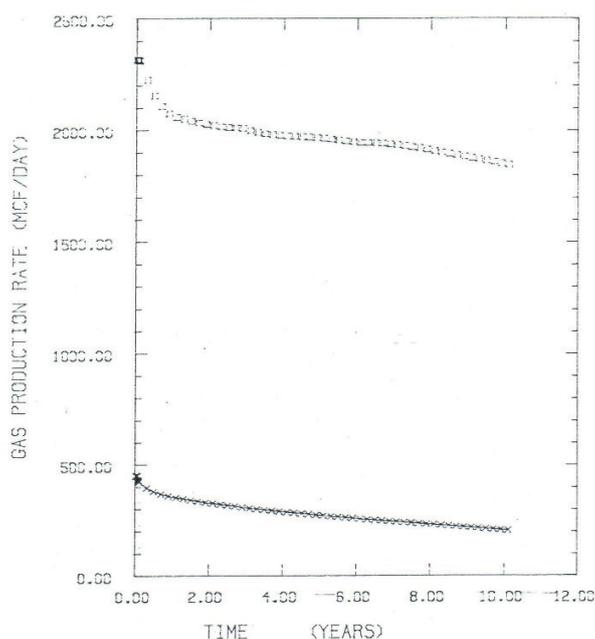


Dados de produção de campo indicaram uma razão gás-água de 11 SCF/STB para o aquífero *Sweet Lake*, produzindo do arenito Miogyp. Água salgada saturada com gás nas condições iniciais do reservatório indicou que essa água pode conter gás dissolvido à razão de 34,5 SCF/STB. Nas simulações para verificar o efeito da razão gás-água sobre o fator de recuperação, foi assumido um valor de razão gás-água (R_s) entre esses dois extremos, ou seja, entre 11 e 34,5 SCF/STB.

A Figura 2 mostra a importância relativa da razão de solubilidade do gás (R_s) sobre a produção do aquífero. A curva superior corresponde à $R_s = 34,5$ SCF/STB e a curva inferior é para $R_s = 11$ SCF/STB. Tanto para o caso de o aquífero ser considerado como saturado ou subsaturado, a vazão desejada de água não é sustentada por mais do que um mês de produção. O poço, a partir daí, produz com vazões decrescentes, com a pressão no fundo do poço mantida constante em 7.000 psi.

O resultado é óbvio: quando a R_s se aproxima de 34,5 SCF/STB, a vida econômica do poço produtor ultrapassa 50 anos; se a R_s for de 11 SCF/STB, a vida econômica do poço cai para pouco mais do que 10 anos. Ou seja, a vida econômica de produção do aquífero é fortemente dependente da razão gás-água (razão de solubilidade do gás na água). Este resultado já era esperado, mas serve para corroborar que o tempo mínimo de vida produtiva é maior do que 10 anos, considerando a R_s a única variável. Como o valor de $R_s = 11$ SCF/STB (dado obtido em testes de campo) garante a vida útil do poço maior do que o limite econômico (10 anos), foi considerado esse valor como base para examinar os efeitos da porosidade, coeficiente de compactação da rocha-matriz e permeabilidade.

Figura 2. Efeito da saturação de gás na vazão de produção do aquífero *Sweet Lake*.



Fonte: ANDRADE, M. C. N., 1984.





Efeito da Porosidade

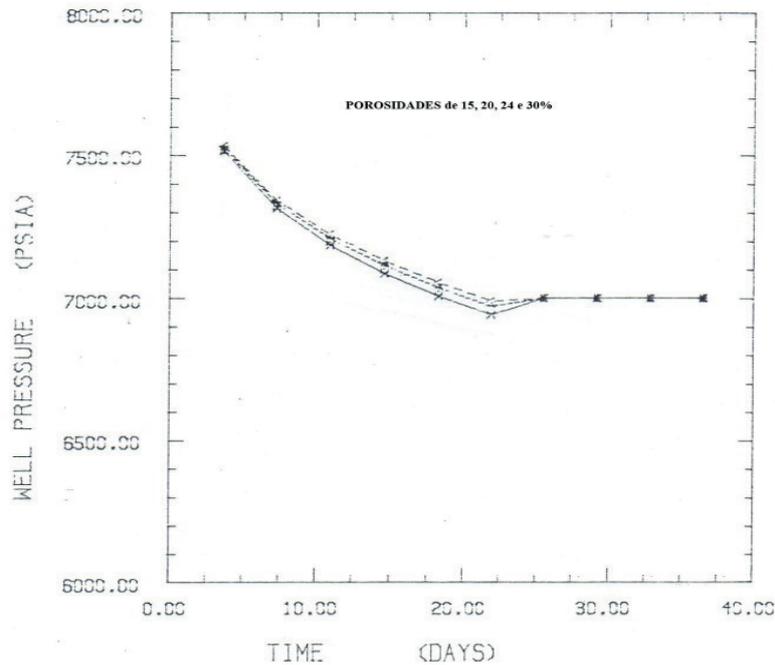
Nessas simulações, a razão gás-água (R_s) foi suposta igual a 11 SCF/STB, a permeabilidade foi considerada $K = 17,1$ mD e o coeficiente de compactação uniaxial da rocha $C_m = 4,5 \times 10^{-7}$ psi⁻¹, sendo a porosidade o único parâmetro sujeito às variações. Foram feitas quatro simulações, com valores de porosidade de 15, 20, 24 e 30%.

Os resultados indicaram que, se o aquífero tiver porosidade efetiva de 15% (valor mínimo simulado), o limite econômico da produção será atingido em 9 anos; se a porosidade efetiva for de 30% (maior valor simulado), esse limite vai para 11,25 anos. Com isso, pode-se concluir que a vida econômica do projeto de produção do aquífero *Sweet Lake* é apenas levemente afetado pela variação da porosidade. Ou seja, as incertezas na distribuição das porosidades ao longo da rocha não são fatores críticos para o prospecto *Sweet Lake*.

A Figura 3 mostra a curva de declínio da pressão e, portanto, da vazão de produção, quando a porosidade é variada. A pressão mínima de fundo de poço (7.000 psia) é alcançada em menos de um mês, para todos os casos simulados de porosidade. A curva inferior do gráfico corresponde à porosidade $\phi = 15\%$; a curva mais superior corresponde à porosidade $\phi = 30\%$. Nota-se que as variações na porosidade não afetam significativamente a curva de declínio de pressão e, portanto, não afetam significativamente a produção do aquífero, como foi afirmado anteriormente. Todas as simulações mostradas na Figura 3 foram realizadas supondo o aquífero sub-saturado, com $R_s = 11$ SCF/STB. Se o reservatório for considerado saturado com gás (visão mais otimista, $R_s = 34,5$ SCF/STB), o mesmo comportamento da pressão é observado: quanto maior a porosidade, maior será a vazão de produção de gás, sem no entanto diferir significativamente de um valor de porosidade para outro.



Figura 3. Efeito da porosidade na produção (curva de pressão) do aquífero Sweet Lake.



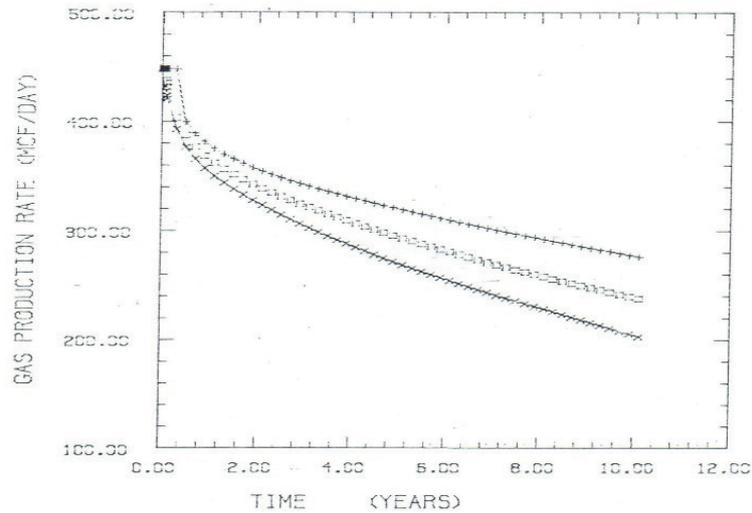
Fonte: ANDRADE, M. C. N., 1984.

Efeito do Coeficiente Uniaxial de Compactação da Rocha-Matriz

Para essas simulações, a razão gás-água (R_s) foi feita igual a 11 SCF/STB, a permeabilidade foi considerada $K = 17,1$ mD e a porosidade (ϕ) igual a 24%, sendo o coeficiente de compactação uniaxial da rocha (C_m) a única variável, assumindo valores: $4,5 \times 10^{-7}$, 9×10^{-7} e 18×10^{-7} psi^{-1} . Como as rochas sedimentares são geralmente mais elásticas (mais deformáveis) quanto maior for a temperatura, o valor de C_m medido à temperatura ambiente foi considerado como mínimo.

O resultado das simulações é mostrado na Figura 4. Para o valor de $C_m = 9 \times 10^{-7}$ psi^{-1} , o limite econômico foi atingido em 14 anos, enquanto que para o valor de $C_m = 18 \times 10^{-7}$ psi^{-1} , esse limite sobe para 18 anos. Com o valor-base de $C_m = 4,5 \times 10^{-7}$ psi^{-1} , o limite econômico foi atingido em exatamente 10 anos de produção. O que se observa é um comportamento em sentido oposto ao efeito da porosidade: não só o efeito do coeficiente uniaxial de compactação impacta mais significativamente a produção do aquífero, como também pode ser visto que quanto maior o coeficiente C_m , menor é a vazão de produção de gás.

Figura 4. Efeito do coeficiente de compactação da rocha-matriz na produção de gás do aquífero *Sweet Lake*.



Fonte: ANDRADE, M. C. N., 1984.

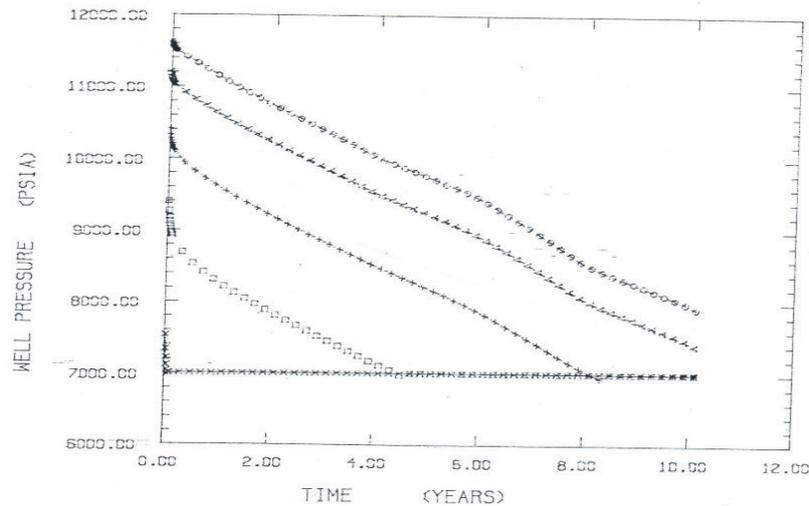
Na Figura 4, a curva superior se refere ao valor de $C_m = 18 \times 10^{-7} \text{ psi}^{-1}$, a curva do meio se refere ao valor de $C_m = 9 \times 10^{-7} \text{ psi}^{-1}$ e a curva inferior é para $C_m = 4,5 \times 10^{-7} \text{ psi}^{-1}$, que é o valor-base.

Efeito da Permeabilidade

Para essas simulações, a razão gás-água (R_s) foi feita igual a 11 SCF/STB, a porosidade (ϕ) é igual a 24%, o coeficiente de compactação $C_m = 4,5 \times 10^{-7} \text{ psi}^{-1}$, fazendo a permeabilidade variar de 17,1 , 30, 50, 100 e 200 milidarcies (mD). A permeabilidade é a única variável para essas simulações e os resultados mostraram que é o fator de maior influência na viabilidade econômica do aquífero *Sweet Lake*.

A Figura 5a é um gráfico da pressão de fundo do poço produtor versus tempo, para os diversos valores de permeabilidade estudados. A curva inferior (linha horizontal, paralela ao eixo-x) corresponde à permeabilidade $K = 17,1 \text{ mD}$; a curva mais superior é para $K = 200 \text{ mD}$. As linhas intermediárias são relativas aos valores de permeabilidade de 30, 50 e 100 mD, respectivamente, mostradas sequencialmente de baixo para cima. A vazão de gás declina quase imediatamente após o início da produção, em todos os casos. Com $K = 17,1 \text{ mD}$ (linha inferior, paralela ao eixo-x) e espessura da camada porosa $h = 250 \text{ pés}$ (76,2 metros), a vazão de 40.000 barris/dia (6.360 m^3/dia) de água está muito acima da capacidade de produção do poço. Logo, o poço sempre produz com a pressão de fundo constante em 7.000 psi, com imediato declínio da vazão e produção à pressão de fundo constante.

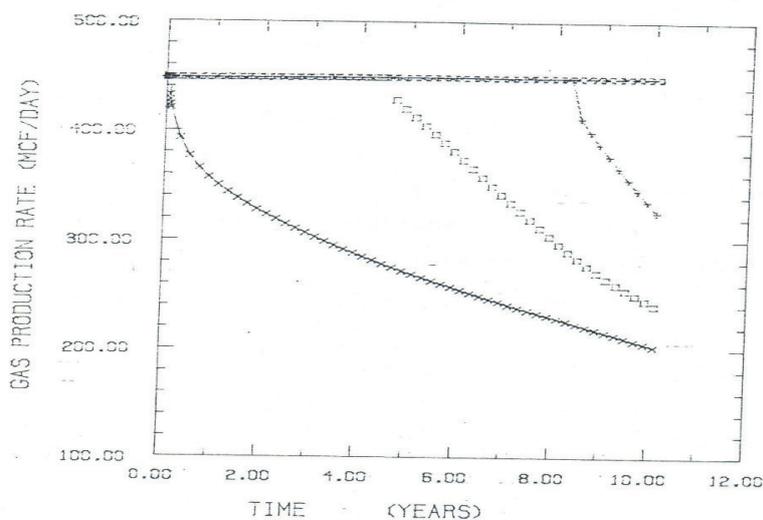
Figura 5. Efeito da permeabilidade na pressão de fundo do poço produtor – Aquífero *Sweet Lake*.



Fonte: ANDRADE, M. C. N., 1984.

A Figura 5b mostra o comportamento da vazão de gás versus tempo e demonstra o efeito das variações de permeabilidade sobre o tempo de vida do prospecto *Sweet Lake*, até o limite econômico estabelecido. O caso-base ($K = 17,1$ mD) leva o limite econômico para 10 anos; com $K = 30$ mD, esse limite sobe para 12 anos, e com $K = 50$ mD o limite é de 13 anos. Pode-se concluir que as incertezas na permeabilidade não alteram significativamente o limite econômico da vida útil do prospecto para muito além dos 10 anos estabelecidos para o caso-base. A significância da permeabilidade é em relação ao tempo em que a produção de água permanece constante, o que aumenta substancialmente a recuperação de gás.

Figura 5. Efeito da permeabilidade na vazão de gás produzido – Aquífero *Sweet Lake* (subsaturado).



Fonte: ANDRADE, M. C. N., 1984.



A comparação das figuras 5a e 5b permite observar que quando a vazão de água (Q_w) é mantida constante, a pressão de fundo do poço produtor declina rapidamente; por outro lado, quando a pressão de fundo é mantida constante, é a vazão de água que declina, mostrando total aderência do modelo numérico com o esperado fisicamente.

Várias outras simulações foram conduzidas, refinando os parâmetros críticos estudados (razão gás-água, porosidade, coeficiente uniaxial de compactação e permeabilidade), mas também investigando o comportamento do aquífero diante de variações de outras grandezas físicas, tais como propriedades diversas de rocha e de fluido (barreiras de permeabilidade, fatores volume de formação da água e do gás), bem como diante da suposição de que o aquífero seja saturado com gás. Muito embora essas simulações tenham trazido mais luz ao entendimento do aquífero *Sweet Lake* e outros semelhantes a ele, os resultados não são mostrados neste trabalho, por fugirem ao escopo proposto.

■ CONCLUSÕES

A permeabilidade e a razão gás-água (solubilidade do gás na água) se mostraram como parâmetros críticos para determinar a viabilidade econômica do aquífero *Sweet Lake*. A quantidade de gás em solução na água (R_s = solubilidade do gás na água, nas condições de reservatório) aparentemente controla a vida econômica do poço produtor, enquanto que a permeabilidade controla a velocidade de recuperação.

A permeabilidade do arenito Miogyp foi determinada como sendo da ordem de 17 milidarcies (mD). Este valor difere significativamente do valor estimado de 400 mD, estimada através de perfis, mas pode ser confirmado pela queda excessiva de pressão observada nos testes do poço MG-T/DOE AMOCO-FEE No. 1. Por isso foi adotada como valor-base nas análises de sensibilidade dos parâmetros.

A razão gás-água medida foi de 11 SCF/STB e também se revelou bem abaixo da calculada indiretamente através de dados de perfis. Este parâmetro garante a vida econômica do poço para algo próximo de 10 anos.

Os baixos valores de permeabilidade limitam a capacidade de produção do poço em vazões abaixo do valor projetado de 40.000 barris/dia, considerando esses valores de permeabilidade representativos de todo o intervalo produtor. A velocidade de recuperação do aquífero pode não ser suficiente para a economia do prospecto *Sweet Lake*. Neste caso, as reservas de fluido atualmente calculadas para o aquífero são consideradas sub-marginais, com as vazões simuladas de gás produzido.

A recuperação / reserva de gás do aquífero *Sweet Lake* pode ser elevada à categoria marginal se a permeabilidade ao redor do poço produtor for aumentada, o que pode ser





conseguido através de operações de fraturamento ou com a perfuração de poços com melhores condições de fluxo no meio poroso, tais como poços horizontais.

■ REFERÊNCIAS

1. ANDRADE, M. C. N. **Analysis of the Sweet Lake Geopressured-Geothermal Aquifer**. Tese de mestrado do autor, em Engenharia de Petróleo pela University of Texas at Austin. Austin, Texas, EUA, 1984.
2. ANDRADE, M.C.N., RAGO, F., OHKUMA, H., SEPEHRNOORI, K., PETERS, E.J. e DORFMAN, M.H.: **Analysis of Sweet Lake Geopressured Geothermal Aquifer**. Proceedings of Eighth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford, California, EUA, 1982.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023: Informação e documentação: Referências**. Rio de Janeiro, 2002.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6029: Informação e documentação: Livros e folhetos**. Rio de Janeiro, 2006.
5. MACDONALD, R. C., OHKUMA, H., SEPEHRNOORI, K. and CHANG, M.M. **U.S. Gulf Coast Geopressured – Geothermal Reservoir Simulation**. Final Report, Year 3. Center for Energy Studies, The University of Texas at Austin. Austin, Texas, EUA, 1979.



O fenômeno da termoluminescência

| Marcos Antonio Passos **Chagas**

RESUMO

O presente trabalho é um excerto da tese de doutorado do autor. Trata do estudo da Termoluminescência como uma aplicação da energia térmica, muito estudada na Termodinâmica. A termoluminescência, apresenta alguns fenômenos que poderão ser entendidos neste trabalho. Nesse trabalho foram analisados os materiais e selecionados observando-se os requisitos necessários aqueles que apresentavam características de materiais termoluminescentes. Os fenômenos relacionados à termoluminescência, como a fosforescência e a flourescência, foram estudados para deixar claro o conceito da termoluminescência. A modelagem do fenômeno foi devidamente analisada bem como suas aplicações. Foi feito um estudo sobre os defeitos nos sólidos observando-se os tipos de defeitos e o que eles podem provocar em um material, e também os tratamentos térmicos necessários no estudo dos materiais termoluminescentes, observando-se a importância desses tratamentos térmicos para que os materiais possam ser reaproveitados. Verificou-se também processos de irradiação com as diferentes fontes tais como: raio X, ultravioleta, raios gama, luz visível. E posteriormente foi feito o estudo do dosímetro termoluminescente, onde observou-se uma grande e importante aplicação do fenômeno, mostrando assim mais um ramo a ser explorado dentro da termodinâmica.

Palavras-chave: Termoluminescência, Tratamento Térmico, Processos de Irradiação e Dosímetro Termoluminescente.

■ INTRODUÇÃO

A emissão de luz por um corpo ao ser aquecido é regida por dois processos básicos: a incandescência e a luminescência. Na incandescência, o sólido, ao ser aquecido, vai mudando de coloração, tornando-se luminoso ao atingir determinadas temperaturas. Essa luminosidade pode ser reproduzida se a temperatura for mantida ou se o sólido for reaquecido. Isso acontece devido às vibrações de natureza térmica dos constituintes microscópicos da matéria. A luminescência inclui processos de emissão de luz que não têm origem exclusivamente térmica. Em 1960, Curie explicou a luminescência utilizando um esquema de níveis de energia (McKEEVER, 1995). Quando a radiação incide sobre um material, parte de sua energia pode ser absorvida e re-emitada em forma de luz em algum comprimento de onda (lei de Stoke), processo esse chamado luminescência. O comprimento de onda da luz emitida é característico da substância e não da radiação incidente. Em geral, os estudos de luminescência são concentrados na emissão de luz na região do visível, mas a luz pode ser emitida em outros comprimentos de onda, como no ultravioleta ou no infravermelho (McKEEVER, 1995). Para o presente estudo, é de interesse apenas a emissão na região do visível, pois é nessa região que atuam os fotodetectores comerciais.

Os vários fenômenos relacionados à luminescência são nomeados de acordo com a forma de excitação utilizada para a emissão de luz. Dessa forma, tem-se: *fotoluminescência* (excitação por meios ópticos ou luz ultravioleta), *radioluminescência* (por radiações nucleares, raios γ , partículas β , raios X etc.), *catodoluminescência* (feixe de elétrons). Em adição à excitação por radiação, a luminescência pode também ser gerada por energia química (*quimiluminescência*), energia mecânica (*triboluminescência*), energia elétrica (*eletroluminescência*), energia bioquímica (*bioluminescência*) e até mesmo por ondas sonoras (*sonoluminescência*).

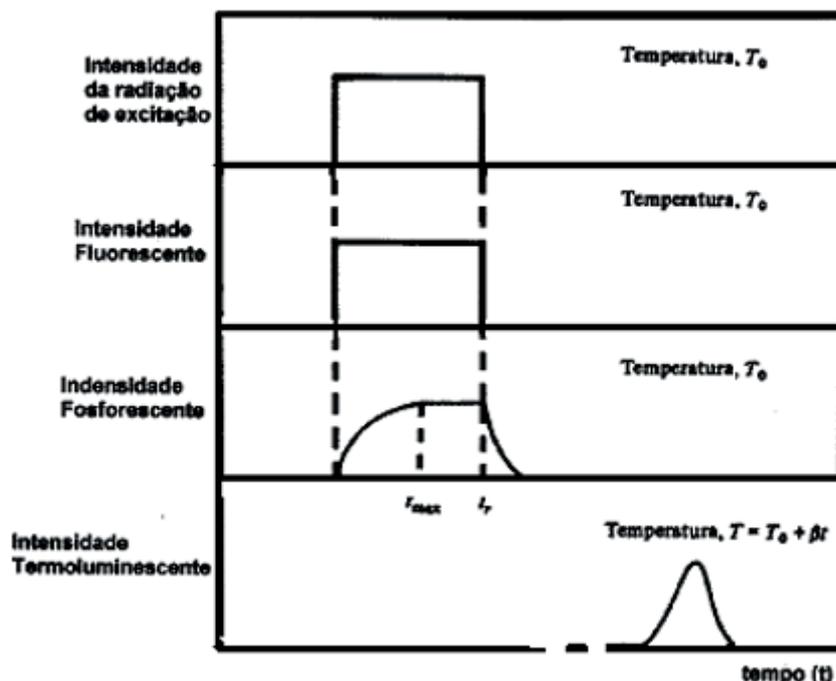
A emissão de luz é caracterizada por um tempo T_c para a sua ocorrência após a absorção da radiação, e esse parâmetro permite subclassificar o processo de luminescência (Figura 1). Assim, podem-se distinguir fluorescência, em que $T_c < 10^{-8} \text{s}$, e fosforescência, em que $T_c > 10^{-8} \text{s}$ (McKEEVER, 1995).

O valor de $T_c < 10^{-8} \text{s}$ caracteriza o processo essencialmente espontâneo de emissão fluorescente. De acordo com a Figura 1, a emissão fluorescente é considerada como se acontecesse simultaneamente com a absorção da radiação e parasse imediatamente ao cessar a radiação, ou seja, o material só emite luz enquanto está sendo excitado. A fosforescência, por outro lado, é caracterizada pelo fato de o material, ao receber luz, ser excitado e continuar emitindo luz visível, mesmo após ter sido encerrado o processo de excitação. Claramente, se esse intervalo de tempo (T_c) é da ordem de 1s, torna-se fácil sua classificação como fosforescência. Entretanto, para intervalos de tempo muito curtos, a distinção entre fluorescência e fosforescência não é tão fácil. A fosforescência é subdividida em dois



grupos, fosforescência de curto período ($T_c < 10^{-4}s$) e fosforescência de longo período ($T_c > 10^{-4}s$). Do ponto de vista prático, os dois processos podem ser diferenciados por meio de estudo do efeito da temperatura sobre o decaimento da luminescência. A fluorescência é essencialmente independente da temperatura, ao passo que o decaimento fosforescente exibe uma forte dependência.

Figura 1. Relação entre a absorção de radiação e a emissão de fluorescência, fosforescência e termoluminescência. T_0 é a temperatura em que ocorre a irradiação; β é a taxa de aquecimento; t_r é o tempo em que a irradiação termina e inicia o decaimento fosforescente (Adaptado de McKEEVER,1995).



Em geral, a emissão luminescente é explicada pela transferência de energia da radiação para os elétrons do sólido, que excita os elétrons do estado fundamental, na banda de valência, para um estado excitado, na banda de condução. A emissão de um fóton luminescente ocorre quando um elétron excitado retorna ao estado fundamental.

■ OBJETIVO

Este estudo tem como objetivo explicar o fenômeno termoluminescente e sua modelagem, os defeitos em sólidos e sua importância, verificar os tratamentos térmicos adequados para um material termoluminescente, bem como os tipos de irradiação aos quais estes materiais estarão submetidos para que eles possam ser considerados termoluminescentes. Com isso, pode-se determinar aqueles que poderão ser utilizados como dosímetros termoluminescentes, fazendo-se dessa forma uma aplicação desse fenômeno em diversas áreas da ciência e tecnologia.





■ O FENÔMENO DA TERMOLUMINESCÊNCIA

Termoluminescência é a emissão de luz termicamente estimulada quando seguida de uma prévia absorção de energia de radiação. Dessa descrição os três elementos essenciais para a produção de termoluminescência podem ser deduzidos como a seguir:

Primeiramente, o material termoluminescente (TL) deve ser um dielétrico ou um semicondutor - metais não exibem termoluminescência. Em segundo lugar, o material deve ter absorvido energia durante o tempo de exposição à radiação ionizante. E, por último, a emissão luminescente é liberada quando se aquece o material. Após o aquecimento, para que o material emita luz novamente é necessário que ele seja exposto outra vez à radiação. Essas propriedades, que possuem os materiais TL, fazem deles materiais aplicáveis à dosimetria e à datação arqueológica ou geológica. Há diversos materiais, tais como os à base de CaSO_4 e LiF , que são largamente empregados em dosimetria por termoluminescência (CAMPOS, 1998).

Uma forma conveniente para se iniciar uma descrição teórica da termoluminescência é considerar a estrutura de bandas (faixas) de níveis de energia dos elétrons nos sólidos. Em um cristal ideal ou semicondutor, a maioria dos elétrons está na banda de valência. O próximo nível mais alto que os elétrons podem ocupar é a banda de condução (BC), que é separada da banda de valência (BV) pela banda proibida (BP), conhecida como “gap” (Figura 2). A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é E_g . Entretanto, sempre que defeitos estruturais ocorrem em um cristal, ou se há impurezas dentro da rede, existe a possibilidade de elétrons ocuparem níveis na banda proibida, o que em um cristal perfeito seria improvável. Esses níveis, que estão localizados na banda proibida, são conhecidos como níveis metastáveis. O nível mais alto, indicado por T , está situado acima do nível de equilíbrio de Fermi (E_f) e encontra-se vazio no estado de equilíbrio, isto é, antes da exposição à radiação. O outro nível indicado por R é um centro de captura de buraco (ausência de carga) e pode funcionar como um centro de recombinação.

Uma vez que, nos dielétricos, a banda de valência se encontra cheia, a transição direta de um elétron do centro de captura para a banda de valência é improvável. Todavia, um elétron pode ser termicamente promovido para a banda de condução em que se locomove e, finalmente, recombina-se com um buraco. Pode-se desenvolver um raciocínio semelhante para os buracos que se deslocam na banda de valência. A estrutura em que acontece a recombinação é chamada de centro de recombinação. Um exemplo de centro de recombinação é a estrutura constituída por um buraco aprisionado num centro de captura de buraco (centro R).

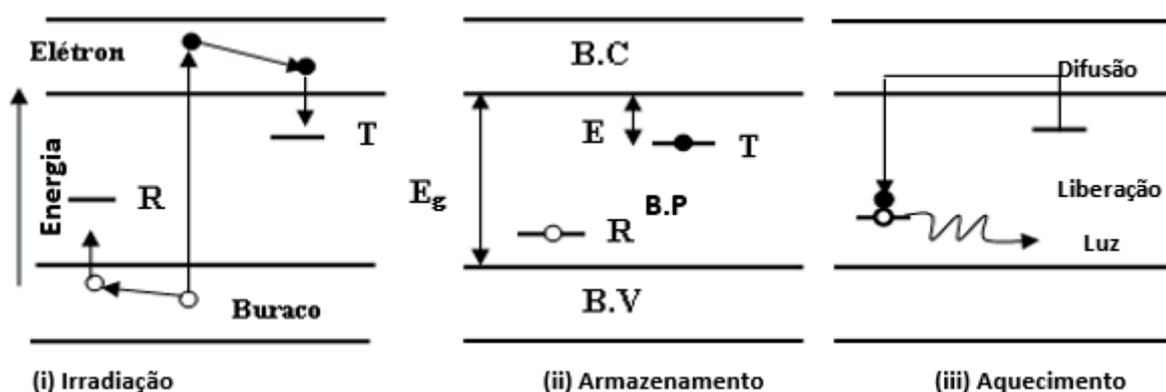
Pode-se, portanto, ordenar o processo TL em quatro etapas: (i) geração de cargas livres, (ii) captura de cargas livres, (iii) liberação de cargas dos centros de captura, (iv)





recombinação e emissão luminosa (Figura 2). O efeito causado pela radiação ionizante é a retirada de elétrons da banda de valência para difundi-los pelo cristal até serem aprisionados em T (centros de captura de elétrons). Da mesma forma, os buracos irão difundir-se pela banda de valência, até ficarem aprisionados em R (centros de captura de buracos) (i). A meia-vida dos elétrons ou buracos depende da profundidade E dos centros de captura (ii). Se a amostra é aquecida até certa temperatura em que a vibração térmica é suficiente para que os elétrons escapem dos centros de captura T , haverá difusão dos elétrons até a banda de condução e poderá haver recombinações em um centro de luminescência R com emissão de luz(iii).

Figura 2. Esquema dos níveis de energia (Adaptado de McKEEVER, 1995).



Para explicar os decaimentos da fosforescência observados nos sólidos no caso geral, Adirovitch (McKEEVER, 1995) usou um conjunto de três equações diferenciais que governam o tráfego de elétrons entre os centros de captura, a banda de condução e os centros de recombinação. Adirovitch considerou que, na banda proibida, a concentração dos centros de captura é N e que, num determinado instante t , n desses N centros estão ocupados por elétrons. Nesse mesmo instante t , nc elétrons por volume circulam pela banda de condução e m centros de recombinação estão disponíveis para os elétrons na banda de condução. Os centros de captura de elétrons estão a uma profundidade E da banda de condução, de forma que a probabilidade, por unidade de tempo, de um elétron escapar dos centros de captura é dada pela equação de Arrhenius (Equação 1):

$$p = s \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \quad (1)$$

considerando-se que p seja a probabilidade por unidade de tempo. O termo s é chamado fator de frequência ou fator de tentativa de escape.

No modelo simples, s é considerado constante (independentemente da temperatura) com um valor da ordem da frequência de vibração da rede, que está entre 10^{12} a 10^{14} s⁻¹. E é a profundidade dos centros de captura ou energia de ativação, que é a energia necessária





para liberar um elétron do centro de captura para a banda de condução. O outro símbolo k representa a constante de Boltzmann e vale $1,378 \cdot 10^{-23}$ J/K, e T é a temperatura absoluta. Se $E \gg kT_0$, com T_0 como a temperatura em que o material está submetido, esse elétron permanece aprisionado por um longo período de tempo.

■ MODELAGEM

O Modelo Simples

Pode-se aumentar a velocidade de retorno ao estado de equilíbrio do sólido elevando-se a temperatura do material TL acima de T_0 . Esse procedimento aumenta a probabilidade de liberação dos elétrons. Na banda de condução, os elétrons migram até se recombinarem num centro de recombinação (R). No modelo simples, esse centro de recombinação é um centro luminescente; a recombinação de elétron e buraco conduz esse centro a um estado excitado mais elevado. O retorno ao estado fundamental vem acompanhado da emissão de um *quantum* de luz, isto é, de termoluminescência (Figura 2). A intensidade de termoluminescência, $I(t)$, em fótons por segundos, em qualquer tempo t durante o aquecimento é proporcional à taxa de recombinação de buracos e elétrons armadilhados em R . Se $m(m^{-3})$ é a concentração de buracos capturados em R , a intensidade termoluminescente pode ser escrita como:

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} \tag{2}$$

O sinal negativo indica a diminuição de buracos. Considera-se que cada recombinação produz um fóton e que todos os fótons produzidos são detectados. A taxa de recombinação deve ser proporcional à concentração de elétrons livres na banda de condução, n_c , e a concentração de buracos, m :

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = n_c m A_m \tag{3}$$

com a constante A_m sendo a probabilidade de recombinação em unidades de volume por unidade de tempo (Figura 3), que se considera ser independente da temperatura. A taxa de mudança da concentração de elétrons capturados n , $\frac{dn}{dt}$ é igual à taxa de liberação térmica diminuída da taxa de recaptura:

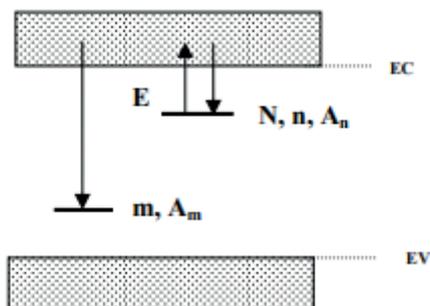
$$-\frac{dn}{dt} = np - n_c(N - n)A_n \tag{4}$$





com N sendo a concentração de centros de captura de elétrons e An a probabilidade de recaptura ($m3s^{-1}$).

Figura 3. As transições permitidas (excitação térmica, recaptura e recombinação) para o modelo simples na termoluminescência (McKEEVER, 1995).



Em que EC é a energia da banda de condução e EV a energia da banda de valência.

Da mesma forma, a taxa de concentração de elétrons livres é igual à taxa de liberação térmica diminuída da taxa de recaptura e da taxa de recombinação:

$$\frac{dn_c}{dt} = np - n_c(N - n)A_n - n_c mA_m \quad (5)$$

As equações (3), (4) e (5) descrevem o trânsito de portadores de carga entre o centro de captura e o centro de recombinação. Para a TL produzida pela liberação de um buraco, as equações são similares às equações (3) a (5). Essas equações formam a base da análise de muitos fenômenos termoluminescentes. Para desenvolver uma expressão analítica, algumas suposições devem ser feitas. Uma importante suposição é a chamada por Chen e McKeever (1997) de suposição do quase-equilíbrio (QE), que em qualquer tempo:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|; \left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dm}{dt} \right| \text{ com } n_c \ll n \quad (6)$$

A equação (6) indica que a concentração de elétrons livres na banda de condução é praticamente constante. Os elétrons e os buracos são produzidos em pares durante a irradiação; portanto, a condição de neutralidade das cargas implica em:

$$n_c + n = m \quad (7)$$

Com $n_c \approx 0$ significando que $n \approx m$ e:

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} \approx -\frac{dn}{dt} \quad (8)$$



Uma vez que $dn_c/dt \approx 0$ das equações (3) e (4), tem-se que a intensidade do sinal termoluminescente será dada por:

$$I(t) = \frac{mA_m ns \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\}}{(N-n)A_n + mA_m} \quad (9)$$

Métodos Experimentais para Determinação de Parâmetros Cinéticos

O uso da termoluminescência na dosimetria da radiação ou em datação arqueológica requer o conhecimento das propriedades termoluminescentes (TL) do material. Além dos cuidados necessários durante a realização dos experimentos, é de fundamental importância o conhecimento da forma da curva de emissão e da resposta em função da dose de radiação absorvida, conhecimento esse que pode ser apresentado na forma de um modelo teórico capaz de prever resultados e, também, de fornecer explicações a respeito da estrutura interna do material. A aplicação desses modelos requer o cálculo de alguns parâmetros que estão relacionados com a estrutura interna do material. Dentre eles, os mais importantes são a energia de ativação (E), o fator pré-exponencial ou fator de frequência (s) e a ordem de cinética (b).

■ DEFEITOS EM SÓLIDOS

A princípio, experimentos em termoluminescência podem ser esperados por fornecerem informações úteis das propriedades de vários tipos de defeitos presentes na estrutura de um isolante ou semicondutor. Desde o trabalho de Wiedemann e Schmidt (1895) sabe-se que a termoluminescência é particularmente sensível a indícios de impurezas dentro da amostra (McKEEVER, 1980).

Na maioria dos casos, o papel exato das impurezas é desconhecido, mas, na maioria dos materiais, sua presença é considerada essencial para que ocorra o processo termoluminescente.

De maneira geral, acredita-se que as impurezas ajudam a aumentar a possibilidade de localizar os níveis de energia no interior da banda proibida e que são fundamentais no processo de termoluminescência. Como meio de detectar a presença dos níveis de defeitos, a sensibilidade termoluminescente é essencial. Quando acoplada com a capacidade de separar as energias desses níveis, a termoluminescência prevê, pelo menos em princípio, um instrumento único na determinação da distribuição das energias de defeitos. No entanto, a interpretação dos resultados é difícil. Além dos níveis de defeitos causados por defeitos extrínsecos (ou seja, as impurezas), existem também aqueles devidos a defeitos intrínsecos,





como vacâncias na rede e intersticiais. O tipo de imperfeição é também muito importante para o processo de termoluminescência em muitos materiais (McKEEVER, 1995).

Defeitos produzidos pela radiação em si podem também ser importantes. Estudos recentes têm mostrado que, em algumas amostras, a produção de um fóton termoluminescente, pode envolver vários níveis de defeitos em uma espécie de esforço cooperativo (McKEEVER, 1995). Por outro lado, uma espécie de impureza pode dar origem a vários picos termoluminescentes. As investigações que tentam descrever o estado de defeito de um material usando somente a termoluminescência são muito pequenas.

Nesse aspecto, o maior progresso nos últimos anos tem sido o uso de vários métodos (por exemplo, a absorção óptica, a fotocondutividade, a condutividade iônica, a ressonância paramagnética eletrônica, a perda dielétrica) como auxiliares da termoluminescência. Nos halogenetos alcalinos informações de uma variedade de técnicas experimentais complementares foram reunidas em uma tentativa de decifrar os sinais de termoluminescência. Mesmo assim, porém, a termoluminescência do LiF, possivelmente o mais estudado de todos os halogenetos alcalinos, é descrita por uns três ou quatro modelos diferentes, cada uma - o que explica a maioria dos resultados experimentais observados, mas nenhum que explique todos eles (McKEEVER, 1995).

Entretanto, é importante ressaltar que a termoluminescência necessita de dois tipos principais de defeitos: centros de captura (armadilhas) e centros de luminescência, posto que se torna impossível, em relação às técnicas supracitadas, precisar por quais delas esses defeitos estão sendo monitorados. Além disso, a intensidade de um pico de termoluminescência é proporcional à menor das duas concentrações (ou seja, à concentração de cargas no centro de captura e à concentração de centros de recombinação). Assim, se, por exemplo, a concentração no centro de recombinação é menor e se, além disso, se mantém constante com o tratamento térmico, então a intensidade do brilho permanecerá constante, apesar do fato de que a concentração de armadilhas responsáveis por esse pico possa ser variada. Pode-se até chegar à situação em que a concentração de centros de captura ainda está aumentando e o brilho de picos associados a ela está diminuindo (McKEEVER, 1995). Além disso, deve-se ressaltar que, em uma amostra em que muitos tipos diferentes de centros de captura são operacionais, os efeitos da concorrência necessariamente ocorrem.

Os materiais comumente utilizados na termoluminescência são cristais não condutores, dopados com impurezas. A presença das impurezas faz com que existam níveis de energia intermediários na banda proibida, os quais são chamados de centros de captura. Existem porém dois tipos de centros de captura: os de elétrons e os de buracos.





Nas redes cristalinas sem dopantes, há a possibilidade de ocorrência de centros de captura. Neste caso, esses centros seriam causados por imperfeições nas redes cristalinas, que podem ter sido induzidas durante o processo de irradiação dos cristais.

Os defeitos nos cristais são complexos e formados durante a preparação do material. Os dois tipos principais de defeitos são o Schottky, caracterizado pela ausência de um átomo ou íon, ou seja, uma vacância na rede cristalina, e o defeito Frenkel, caracterizado pela presença de moléculas, átomos ou íons intersticiais.

■ REQUISITOS GERAIS PARA A ESCOLHA DE MATERIAIS TLD

A seleção do fósforo de um dosímetro termoluminescente exige um conhecimento exato da aplicação específica a ser considerada. Em termos gerais, pode-se escolher entre dosimetria pessoal (estimativa de dose no tecido do corpo) e de monitoramento ambiental (estimativa de dose no ar), com considerações especiais para aplicações médicas.

O desempenho de um dosímetro é avaliado examinando-se propriedades tais como linearidade, dependência energética, resposta da energia, reprodutibilidade, estabilidade da informação armazenada, dentre outros.

Tratamento térmico e reutilização

Um dosímetro TL ideal pode passar por vários ciclos de tratamento térmico, sem perder as propriedades dosimétricas. Portanto, é importante estabelecer os tratamentos térmicos específicos para cada material, com o objetivo de restabelecer suas propriedades originais para reutilização. Existem diversos tipos de tratamentos térmicos, como os de pré-irradiação - com ou sem resfriamento rápido, ou a combinação de diferentes tratamentos térmicos (McKEEVER *et al*, 1995). Esses requisitos - além de outros, como se evitar que o material escolhido seja reativo e fotossensível, não seja sensível à umidade e tenha custo de produção baixo - limitam muito a quantidade de materiais que poderiam ser utilizados na dosimetria termoluminescente.

■ TIPOS DE IRRADIAÇÃO

Emissão de Partículas Beta (β)

Núcleos que possuem um excesso de nêutrons podem alcançar a estabilidade pela conversão de um próton e uma partícula β negativa. A partícula β negativa possui a mesma massa de repouso de um elétron atômico e unidade de carga elétrica negativa.





Observou-se que as partículas β negativas, de número atômico idênticos, possuem espectro de emissão contínuo, variando do zero até uma energia máxima característica do núcleo pai.

As formas gerais do espectro de energia das partículas β indicam que a maioria das partículas emitidas tem energias menores que aquela conhecida como máxima (SCAFF, 1997).

Reação de desintegração por emissão *beta* negativa.



Emissão de Raios Gama

Em alguns casos, após a emissão da partícula pelo núcleo, o processo radioativo se completa. Mas, em muitos casos, o núcleo filho ainda contém certa quantidade de energia, permanecendo “excitado”. Os núcleos formados em tais estados excitados podem emitir o excesso de energia na forma de fótons chamados de “raios *gama*” (SCAFF, 1997).

Radiação Ultravioleta (UV)

A radiação ultravioleta cobre a região do espectro eletromagnético entre 400 e 100 nm. O Comitê Internacional da Iluminação (“Commission Internationale de l’Eclairage”) recomenda a classificação em UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280) e UV-C (280-100 nm), sendo que, frequentemente, se refere à primeira faixa como ultravioleta próximo e à última, como ultravioleta extremo ou de vácuo. A denominação de ultravioleta de vácuo deve-se à necessidade de, ao se operar em baixos comprimentos de onda, remover o O₂ atmosférico que absorve radiação em $\lambda < 200$ nm (ROUESSAC, 2000).

Os raios X

Desde sua descoberta, por Wilhelm C. Röntgen, em 1895, têm sido largamente utilizados na Medicina, na indústria e nas pesquisas científicas. Os raios X, como os raios gama, são ondas eletromagnéticas. Eles diferem somente quanto à origem, pois os raios gama são provenientes do núcleo ou da aniquilação de partículas, enquanto os raios X têm sua origem fora do núcleo. Um núcleo instável pode passar para um estado mais estável, liberando energia na forma de radiação gama. Por outro lado, quando elétrons rápidos colidem com certos materiais, parte de sua energia - ou toda ela - é convertida em fótons de raios X (OKUNO *et al*, 1982).





Luz Visível

Espectro de luz visível é a porção do espectro eletromagnético cuja radiação composta por fótons, pode ser captada pelo olho humano. Identifica-se esta radiação como sendo a luz visível, ou simplesmente luz. Esta faixa do espectro situa-se entre a radiação infravermelha e a ultravioleta (ROUESSAC, 2000). Para cada frequência da luz visível é associada uma cor. Este espectro visível pode ser subdividido de acordo com a cor, com vermelho nos comprimentos de onda longos e violeta para os comprimentos de onda mais curtos, nas cores de um arco-íris. Os comprimentos de onda desta radiação estão compreendidos entre 400 e 700 nm.

■ DOSÍMETROS TERMOLUMINESCENTES

Os materiais termoluminescentes comumente usados são cristais não condutores, dopados com impurezas. A presença de impurezas faz com que existam níveis de energia intermediários na banda proibida, chamados de centros de captura que podem ser de dois tipos: os centros de captura de elétrons e os centros de captura de buracos. Materiais como sulfato de cálcio CaSO_4 ou o fluoreto de cálcio CaF_2 , são portadores de um estado de excitação quando submetidos a radiação ionizante (SCAFF, 1997). Se após irradiados esses materiais forem aquecidos entre um determinado intervalo de temperatura, por exemplo, entre 200°C e 300°C , emitem uma quantidade de luz visível, proporcional à dose de radiação absorvida, fenômeno este já explicado através dos centros de captura de energia, que são causados por defeitos nos cristais. O dosímetro termoluminescente apresenta algumas vantagens, as quais serão apresentadas a seguir:

- Sensibilidade a doses da ordem de 10^{-5} Gy até milhares de Gy.
- Linearidade até mais de 50 Gy.
- Tamanho pequeno, o que possibilita a dosimetria pontual.
- Podem ser produzidos em série, são resistentes e de fácil manuseio.
- Quando a radiação leva o dosímetro a um estado de excitação, este persiste indefinidamente, podendo a leitura ser feita a qualquer momento após a irradiação.

Os materiais dosimétricos sólidos geralmente são utilizados de várias formas, principalmente na forma de pó ou de pastilhas.



■ MATERIAIS TERMOLUMINESCENTES

Sulfato de cálcio

O sulfato de cálcio é um composto químico representado por CaSO_4 , em que um cátion de cálcio se liga a um ânion de sulfato por uma ligação bivalente. Na natureza, pode se apresentar como um composto mineral na forma de cristais de anidrita ou gipsita. Tem uma estrutura rômica, mudando para monoclinica a 200°C . Apresenta densidade de $2,96\text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão igual a 1460°C . O sulfato de cálcio dopado com disprósio ($\text{CaSO}_4:\text{Dy}$) e dopado com túlio ($\text{CaSO}_4:\text{Tm}$) possuem excelentes propriedades dosimétricas. Trata-se de um dos materiais termoluminescentes mais sensíveis já avaliados (CAMPOS, 1998). Devido a essa sensibilidade, esse detector é utilizado em diversas práticas que envolvem radiação ionizante - por exemplo, a dosimetria pessoal. O $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ foi introduzido por Yamashita (1968,1971), que conseguiu extrair o composto após a evaporação do ácido sulfúrico contido na mistura de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de cálcio di-hidratado) e Dy_2O_3 (óxido de disprósio) (0,1 mol %), o resultado foi a obtenção de cristais, após secagem em temperaturas entre 600°C e 700°C , e pós, com grãos finos de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ que apresentam uma ótima resposta à radiação ionizante e são largamente usados na TLD.

McDougall e Axt (1973) efetuaram medidas de TLD com $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e obtiveram picos em 220°C . Um estudo das propriedades dosimétricas feito por Bacci em 1980, após irradiação com raios X, mostrou picos entre 140°C e 212°C .

Souza (1993) observou que o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ apresenta cinética de primeira ordem, reforçando, assim, o fato de o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ apresentar excelente propriedade dosimétrica.

Segundo Kasa (1990), a intensidade dos picos está relacionada à pureza dos compostos, com o tipo de preparação, com os tratamentos térmicos, com as concentrações de dopantes e co-dopantes, bem como com o tamanho dos grãos usados na produção dos pós.

Materiais Dopantes e Co-dopantes

Os elementos pertencentes aos íons terras-raras (TR) são muito empregados como dopantes do CaSO_4 na produção de detectores termoluminescentes. Dentre eles, os mais utilizados têm sido Dy, Tm e o Eu. O modelo para a emissão termoluminescente do CaSO_4 dopado com TR é o modelo de transferência de energia. De acordo com esse modelo, não há recombinação direta no sítio do dopante (TR), mas a energia da recombinação elétron buraco é transferida ao TR^{+3} . Contudo, nenhuma prova direta tem sido publicada até o momento (YANG, *et al.*, 2004; BAKSHI e PRADHAN, 2003, MASSILLON, *et al.* 2006).



■ EMISSÃO ÓPTICA

A emissão é o processo pelo qual a energia sob a forma de fótons é liberada por uma partícula, por exemplo, um átomo cujos elétrons fazem a transição entre dois níveis eletrônicos de energia. Esta energia é emitida sob a forma de um fóton com uma frequência específica. Quando os elétrons do átomo estão excitados, por exemplo, sendo aquecida, o adicional de energia leva os elétrons para órbitas de maior energia. Quando os elétrons caem de volta e saem do estado excitado, a energia é re-emitida na forma de um fóton. O comprimento de onda (ou frequência) do fóton é determinada pela diferença de energia entre os dois estados. Estes fótons emitidos formam o espectro de emissão do elemento (TAYLOR e DANBY, 1972).

■ EXCITAÇÃO ÓPTICA

A excitação óptica consiste em fornecer uma pequena parcela de energia a um elétron numa subcamada mais externa, o fóton incidente é absorvido pelo átomo alvo, especificando absolutamente o estado final desta energia (EISBERG, 1979).

■ NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS

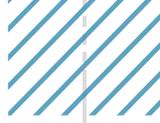
Nanopartículas são compostos formados por átomos ou moléculas que apresentam um tamanho muito reduzido, da ordem de 10^{-9} m, e intermediário entre o átomo e o sólido estendido (POOLE e OWEN, 2003). Nos últimos anos, pesquisas envolvendo nanomateriais (ou seja, materiais em escala nanométrica) têm se tornado muito populares em vários campos da ciência dos materiais, da química, e da física (OZIN, 1992).

Como consequência de seu tamanho finito, novas propriedades eletrônicas, ópticas, e magnéticas, são esperadas. Assim sendo, as propriedades físicas e químicas de um nanomaterial diferem bastante daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido possibilitando potencial aplicação em vários campos tecnológicos (BRUST e KRYLI, 2002).

As propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas são dependentes do tamanho, estrutura e características da superfície da nanopartícula, podendo ser diferentes se comparadas com um sólido estendido de mesma composição. Os efeitos quânticos de tamanho contribuem para a formação de um maior espaçamento entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), levando ao surgimento de estados eletrônicos discretos; dessa forma, a dependência do tamanho das propriedades ópticas e eletrônicas torna-se mais pronunciada (BRUST e KRYLI, 2002).

Como exemplo de nanomateriais, podemos citar: nanotubos, nanofios, nanopartículas de semicondutores, nanopartículas metálicas.





■ . RESULTADOS E CONCLUSÕES

Como pode-se observar neste breve estudo, a termoluminescência tem uma grande importância quando se trata da análise da emissão de luz por um material isolante ou semicondutor, quando devidamente estimulado termicamente. É importante ressaltar que o fenômeno termoluminescente não pode ser confundido com a incandescência. Uma característica muito particular da termoluminescência é que, quando uma amostra é aquecida para excitar a emissão de luz, ela não irá exibir termoluminescência novamente simplesmente resfriando a amostra e reaquecendo. Para que o material fique novamente luminescente, ele terá que receber um tratamento térmico e novamente ser exposto a uma dose de radiação e posteriormente ser novamente aquecido para que ocorra a emissão de luz.

Do ponto de vista microscópico, a termoluminescência consiste na perturbação do sistema eletrônico de um material isolante ou semicondutor, indo de um estado de equilíbrio termodinâmico, para um estado metaestável através da absorção de energia externa, produzida por radiação ionizante. Isto é então seguido pelo retorno ao estado de equilíbrio, devido a um estímulo térmico.

Minerais não metálicos e anidros, sobretudo os que contêm elementos alcalino-terrosos, como o cálcio, mostram esta propriedade. A energia da luminescência já está presente no mineral, e é liberada através da excitação por leve aquecimento. O mineral com termoluminescência extinta pode ser recuperado quando é exposto a um raio X, radiação gama, ou seja, radiações com grande energia.

Comparando-se a intensidade de radiação com a da termoluminescência recuperada, pode-se determinar a idade do último aquecimento do material. Este método aplicado em quartzo e plagioclásio é muito eficiente para determinar a idade da rocha ou mineral, através do processo conhecido como datação de amostras com idade inferior a algumas dezenas de milhares de anos, sendo extremamente útil na vulcanologia, na dosimetria e também na arqueologia. Mostrando que, o fenômeno termoluminescente contribui de forma significativa no estudo da termodinâmica.



■ REFERÊNCIAS

1. BAKSHI, A.K; PRADHAN, A.S. Batch-to-batch variation in the TL glow peaks and sensitivity in the production of CaSO₄:Dy TLD phosphor. **Radiat. Prot. Dosim.** 107, p.281-286, 2003.
2. BRUST, M., KIELY, C. J., Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 202, n. 2-3, p.175-186, 2002.
3. CAMPOS, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. **Cerâm.**, p.144, 1998.
4. CHAGAS, M. A. P. **Nova Rota de Preparação de Materiais Termoluminescentes à Base de CaSO₄ com Incorporação de Terras Raras**, Tese (Doutorado). Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe. 2010.
5. EISBERG, R.; RESNICK R. **Física Quântica**. Ed. Campus, São Paulo-SP, 1979.
6. KÁSA, I., CHOBOLA R., MELL P. SZAKÁCS AND KEREKES A. Preparation and Investigation of Thermoluminescence Properties of CaSO₄:Tm,Cu. **Rad. Prot. Dosim.** v. 123, p. 32-35, 2007.
7. MASSILLON, J.L. G., GAMBOA-DEBUEN, M.E. BRANDAN, J. Onset of supralinear response in TLD-100 exposed to ⁶⁰Co gamma-rays. **J. Phys. D: Applied. Physics**, v. 39, p.262-268, 2006.
8. McKEEVER, S. W. S. - On the Analysis of Complex Thermoluminescence Glow- Curves: Resolution into Individual Peaks. **Phys. Stat. Sol.**, 62(A):331, 1980.
9. McKEEVER, S.W.S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. **Thermoluminescent dosimetry materials: properties and uses**. Kent: Nuclear Technology Publishing, 1995.
10. OKUNO, E.; CALDAS I. L.; CHOW, C. **Física para Ciências Biológicas e Biomédicas**. Ed. Harbra, São Paulo, 1982.
11. OZIN, G.A., Nanochemistry - synthesis in diminishing dimensions. **Adv. Materials**, v. 4, p. 612, 1992.
12. POOLE, C. P. Jr., OWENS, F. J., **Introduction to nanotechnology**, Willey – Interscience, 2003.
13. ROUESSAC, F. and ROUESSAC, A.; **Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques**; John Wiley & Sons, p.189. EUA, 2000.
14. SCAFF, L. A. M. **Física da Radioterapia**. Sarvier, São Paulo, 1997.
15. TAYLOR, K.N.R., DARBY M.I. **Physics of Rare Earth Solids** Chapman and Hall LTD, 1972.
16. YANG, J.S., KIM, J.L., KIM, D.Y., SHANG L. Y. Development of a TL detector for neutron measurement by CaSO₄: Dy phosphors. **Radiat. Prot. Dosim.**, v.110, p. 301- 304, 2004.

Cálculo da temperatura efetiva do sol através da Lei de Stefan-Boltzmann: uma revisão teórica

| Thaynara Santos Nascimento
UFS

RESUMO

A partir da revisão teórica das referências utilizadas, foi possível abordar o contexto histórico no qual deu-se a evolução de conceitos importantes para a Física e a Astrofísica. Foi construído o conceito de Corpo Negro através de um exemplo utilizando o orifício de uma cavidade que está sendo irradiada, e que entra em equilíbrio térmico com o meio externo. Através desse conceito, verificou-se a relação entre a intensidade I , o comprimento de onda λ e a temperatura T . Dessa forma, determinou-se a Lei de Planck através da definição de I , onde encontramos sua relação de equivalência com a função de distribuição de densidade de energia $B_\lambda(T)$. Foi comentado que com a resolução da Catástrofe do Ultravioleta, Planck mostrou que a Lei de Wien é um extremo de $B_\lambda(T)$. Sendo assim, foi possível encontrar a Lei de Deslocamento de Wien através de sua derivada, onde encontrou-se $h\nu_{\max} = 2,821kT$. Em seguida, integrou-se $B_\lambda(T)$, que foi definido como o fluxo F , e encontrou-se a Lei de Stephan-Boltzmann. Por fim, relacionou-se a Lei de Stephan-Boltzmann com o fluxo da superfície de uma estrela, e a partir dos dados das referências calculou-se a temperatura efetiva do Sol.

Palavras-chave: Intensidade, Temperatura Efetiva, Lei de Planck.



■ INTRODUÇÃO

A luz sempre foi algo que fascinou a humanidade. Nos períodos iniciais do desenvolvimento de habilidades dos povos nativos, a luz servia não só como fascínio, mas também como forma de sobrevivência, para aquecer, afugentar e cozer animais e afastar inimigos. E essa mesma luz que fascinava, também existia de forma independente dos humanos no céu. A observação dos corpos celestes, ajudava na localização, caça, colheita, desenvolvimento de crenças e culturas. Com o passar dos anos, a ciência evoluiu como um todo, inclusive a Astronomia e a Física inicialmente com as ideias de Galileu Galilei. Com isso, iniciou-se o processo de nascimento do que conhecemos como a Astrofísica Moderna, a qual busca formas de entender o universo em grande escala e de forma detalhada, utilizando observações, cálculos e teorias. Para o desenvolvimento de todo esse processo, um ramo da Astrofísica continuou levando esse fascínio da luz adiante, a Fotometria (SARAIVA, M. e OLIVEIRA, K., 2013). A partir do estudo da medição da luz, ou da fotometria, iniciado por Isaac Newton, aprendeu-se que a luz que tanto fascinou a humanidade por tantos anos, é apenas uma faixa mínima de um espectro enorme de radiação, o espectro eletromagnético. Além disso, a partir desse ramo da Astrofísica, foi possível perceber que essa nova descoberta abria novas discussões e debates, além de nos dar informações acerca das características das fontes que emitiam radiação, como suas temperaturas, magnitudes, distâncias, tamanhos e outros.

Através desses novos debates, Gustav Robert Kirchhoff, definiu um corpo que seria um absorvedor perfeito e um emissor perfeito, ou seja, irradia radiação na mesma taxa que absorve, um corpo negro. De forma empírica, Wilhem Wien demonstrou que o comprimento de onda de emissão máxima de radiação de um corpo negro se relaciona com a temperatura e uma constante de proporcionalidade. Max Karl Ernst Ludwig Planck mostrou, matematicamente, que corpos em equilíbrio termodinâmico emitem radiação de forma que sua distribuição depende do comprimento de onda e de sua temperatura. E com algumas manipulações em sua lei, foi possível encontrar o mesmo valor encontrado, empiricamente, por Wien. Inspirados nessas novas descobertas Josef Stefan e Ludwig Boltzmann, também de forma empírica, chegaram a conclusão de que o fluxo de um corpo negro de temperatura T é dado por σT^4 . Ao tentar aplicar essa descoberta para estrelas, percebeu-se que elas não podiam ser consideradas corpos negros propriamente ditos devido à falta de equilíbrio térmico em suas camadas interiores. Mas ao analisar o transporte de energia, foi possível observar que havia equilíbrio térmico local entre as camadas superiores e intermediárias. Com isso, a camada superior externa apresenta equilíbrio térmico e pode-se utilizá-la como um exemplo de corpo negro. Dessa forma surgiu o parâmetro chamado temperatura efetiva de uma estrela. Portanto, a partir do raio e da luminosidade da estrela, podemos calcular





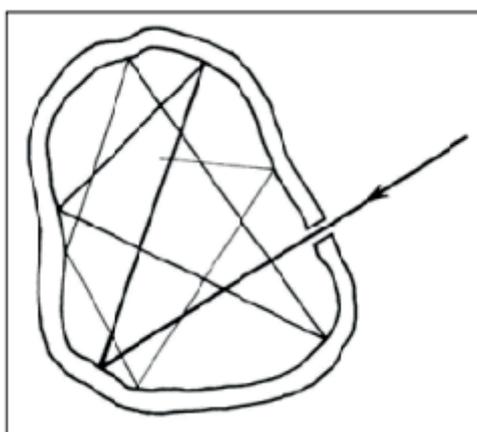
esse novo parâmetro tão importante, que nos apresenta mais uma forma de calcular a temperatura da fotosfera de uma estrela.

■ DESENVOLVIMENTO

O Corpo Negro

Um corpo negro pode ser, por exemplo, aproximado como um buraco em uma cavidade que serve de conexão entre o interior da cavidade e o ambiente externo que está recebendo radiação. De forma que a radiação, ao adentrar o orifício, é distribuída uniformemente, e esse orifício tem o comportamento aproximado de um corpo negro. Com isso, a cavidade atingirá o equilíbrio térmico e terá a taxa de emissão e absorção de radiação equivalentes. Além disso, a distribuição uniforme dessa radiação por toda a cavidade é definida como a radiação de um corpo negro.

Figura 1. Cavidade com um orifício que conecta-se ao meio externo, a radiação que penetra o buraco tem mais chances de ser absorvida pelas paredes do que serem emitidas para o meio externo.



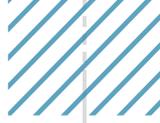
Fonte: SEMINÁRIO A RADIAÇÃO DO CORPO NEGRO, 2011.

Wilhem Wien (1893), percebeu uma relação entre a temperatura e o comprimento de onda a partir de observações de espectros de distribuição de radiação do calor de objetos com temperaturas baixas e altas, de onde surgiu a Lei de Deslocamento de Wien, que é dada por:

$$hv_{max} = 2,821kT \quad (\text{Eq. 1})$$

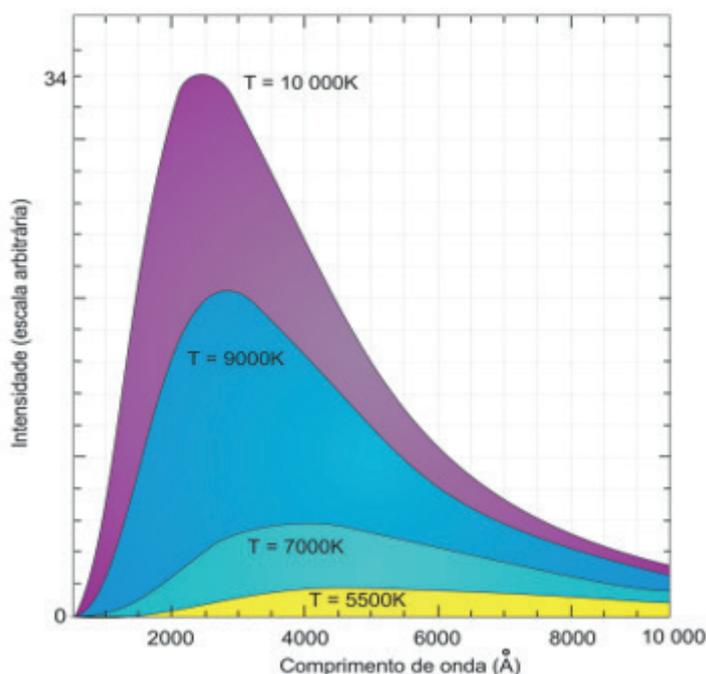
Apesar da Lei de Wien ser válida para corpos negros e não negros, percebeu-se a partir de observações feitas por Heinrich Leopold Rubens, Lummer, Ernst Pringsheim e Ferdinand Kurlbaum, que a Lei não era validada ao analisar baixas frequências. Ao resolver a Catástrofe do Ultravioleta (SEMINÁRIO: A RADIAÇÃO DO CORPO NEGRO, 2011), Max Karl Ernst Ludwig Planck mostrou que a distribuição de radiação é dada em pequenos





pacotes de energia, chamados de quantum ou fótons. Além disso, esses pequenos pacotes de energia respeitam a equação $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência. Dessa forma, Planck conseguiu mostrar, de forma teórica, a relação entre comprimento de onda e temperatura para corpos em todo o espectro eletromagnético.

Figura 2. Demonstração gráfica da relação estabelecida pela lei de Planck entre a temperatura T , o comprimento de onda λ e a intensidade I . Quanto maior o valor de T , maior é I , de forma que os máximos de I se deslocam para valores menores de λ .



Fonte: SARAIVA, M. e OLIVEIRA, K., 2013.

Após a descoberta desse comportamento dos fótons, Max Planck percebeu a relação entre a intensidade da radiação, e sua temperatura, como mostra a Figura 2. Sendo assim, é possível encontrar a Lei de Planck, em termos do comprimento de onda λ , ao calcular a intensidade específica monocromática. Fazendo uma analogia ao exemplo do corpo negro que foi dado no item 1.1, a função I_λ pode ser determinada ao calcular o número de modos de oscilação do campo eletromagnético no interior de uma cavidade, onde os comprimentos de onda pertencem a um intervalo $[\lambda, \lambda + d\lambda]$. Além disso, podemos utilizar onde u é a distribuição de densidade máxima de energia em relação a λ e em função de um corpo de temperatura que está em equilíbrio térmico com o ambiente,

$$B_\lambda(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (\text{Eq.2})$$

E ainda,

$$B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{Eq.3})$$



Onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e k é constante de Boltzmann.

Além disso, com a Lei de Planck foi possível unificar a Catástrofe do Ultravioleta à Lei de deslocamento de Wien, pois a partir da Lei de Planck, essas leis tornaram-se os limites extremos da Eq. 3. (TIPLER, P. e LLEWELLYN, R., 2017).

Lei de Deslocamento de Wien

Como citado anteriormente, a Lei de Wien tornou-se um limite extremo da Lei de Planck. Sendo assim, podemos derivar a Lei de Planck em relação ao comprimento de onda, $B_\lambda(T)$, para encontrarmos, agora de forma teórica, a Lei de Wien:

$$B_\lambda(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (\text{Eq.4})$$

E ainda,

$$B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{Eq.5})$$

Resolvendo a equação que resulta, obtemos $\lambda_{max}T = 0,0028978K m$, onde o máximo de $h\nu_{max} = 2,821kT$.

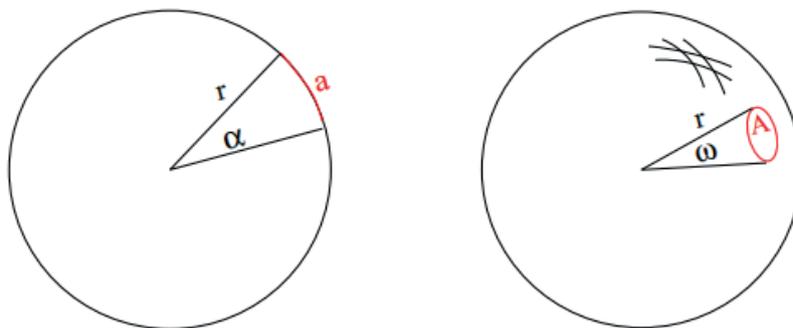
Com isso, podemos observar que quanto maior T , maior é a frequência e menor é o comprimento de onda. E ainda, a partir da Lei de Planck podemos confirmar o resultado encontrado em Wien na (Eq. 1) empiricamente, $h\nu_{max} = 2,821kT$.

Lei de Stephan-Boltzmann

Josef Stephan e Ludwig Boltzmann, em 1884, encontraram empiricamente que o fluxo de um corpo negro de temperatura T pode ser representado por σT^4 . A sua demonstração é dada a partir da integração da função de distribuição da densidade de energia no interior da cavidade. Analisando o comportamento do que foi definido como corpo negro, pode-se perceber que a radiação e a intensidade da radiação que adentram a cavidade que está sendo irradiada, têm sua distribuição de forma isotrópica e homogênea e que se expande esfericamente, como podemos observar na Figura 3.



Figura 3. Representação de um ângulo plano e um ângulo sólido. Outra definição de L_λ é a energia por unidade de área, λ , de tempo e de ângulo sólido.



Fonte: SARAIVA, M. e OLIVEIRA, K., 2013.

Com isso, definimos o fluxo F como a energia por unidade de área e por unidade de tempo. Integrando a Lei de Planck em função da frequência, obtemos

$$B(T) \equiv \int_0^\infty B_\nu d\nu = \frac{2h}{c^2} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (\text{Eq.6})$$

Definindo ,

$$B(T) = \frac{2h}{c^2} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^\infty \frac{\alpha^3 d\alpha}{e^\alpha(1-e^{-\alpha})}. \quad (\text{Eq.7})$$

$$= \frac{2h}{c^2} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \frac{\pi^4}{15} = \frac{\sigma}{\pi} T^4 \quad (\text{Eq.8})$$

Onde σ , a constante de Stefan-Boltzmann, é $5,67 \times 10^{-8} \text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$. Sendo assim, $F = \sigma T^4$.

Temperatura efetiva de uma estrela

Uma outra definição de F é dada por:

$$F(R) = \frac{L}{4\pi R^2} \quad (\text{Eq.9})$$

Nesse caso, o cálculo do fluxo é específico para o fluxo da superfície de uma estrela de raio R e luminosidade L . Pois, é sabido que uma estrela não é um corpo negro, porém possui equilíbrio termodinâmico local em suas camadas. Dessa forma, torna-se possível utilizar o conceito de *temperatura efetiva* de uma estrela, a temperatura de um corpo negro de mesma luminosidade superficial que uma estrela. Com isso, podemos usar a lei de Stephan-Boltzmann, de forma equivalente, para calcular o fluxo de uma estrela,

$$F \equiv \sigma T_{ef}^4 \quad (\text{Eq.10})$$

Sendo a temperatura efetiva da estrela.

Substituindo a (Eq. 9) na (Eq. 10), temos que,

$$\sigma T_{ef}^4 = \frac{L}{4\pi R^2}. \quad (\text{Eq.11})$$

E encontramos,

$$T_{ef} = \left(\frac{L}{4\pi R^2 \sigma} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{Eq.12})$$

Para encontrar dependemos exclusivamente de apenas dois parâmetros: o raio e a luminosidade intrínseca, ou seja, a energia total emitida por unidade de tempo em todas as direções da superfície da estrela.

■ CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com as definições de corpo negro, temperatura efetiva e das relações demonstradas a partir função de distribuição de densidade de energia de Planck, podemos calcular a temperatura efetiva do Sol.

Sendo assim, com $L = 3,9 \times 10^{26} \text{ J/s}$, $R \approx 700.000 \text{ km}$, $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$, e a partir da (Eq. 12),

$$T_{ef} = \left(\frac{3,9 \times 10^{26}}{4\pi \times 700.000^2 \times 5,67 \times 10^{-8}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{Eq.13})$$

$$T_{ef} = 5.781,21 \text{ K} \quad (\text{Eq.14})$$

Por fim,

$$T_{ef} \approx 5.800 \text{ K} \quad (\text{Eq.15})$$

Na (Eq. 15) obtemos o valor aproximado da temperatura efetiva para o Sol, valor que pode ser encontrado nas referências citadas.

Existem várias técnicas para calcular a temperatura efetiva de uma estrela, como espectroscopia e interferometria (POLLS, 2011). Com os valores encontrados da temperatura efetiva, podemos adentrar em outros temas que abrangem não só a Astrofísica, mas também, a Química e a Física. A definição da temperatura efetiva através da luminosidade e do raio,



facilita a compreensão do estudante sobre conteúdos como geometria, definições de termos físicos, como corpo negro, e é uma aplicabilidade para conceitos físicos importantes, como a Lei de Planck. É uma forma de abordar de forma prática e direta conteúdos teóricos de física.

■ REFERÊNCIAS

1. POLS, Onno. **Stellar Structure And Evolution**. Utrecht: Instituto de Astronomia de Utrecht, 2011.
2. SARAIVA, Maria; OLIVEIRA, Kepler. **Astronomia e Astrofísica**. 3.ed.Vol.1. São Paulo: Livraria da Física, 2013.
3. SEMINÁRIO: A RADIAÇÃO DO CORPO NEGRO, 2011, São Paulo. **A Radiação do Corpo Negro e sua Influência sobre os Estados dos Átomos [...]**. São Paulo: Instituto de Física de São Carlos, 2011. 6 p. Tema: Radiação de um corpo negro.
4. TIPLER, Paul; LLEWELLYN, Ralph. **Física Moderna**. 6.ed. Rio de Janeiro: Grupo Editorial Nacional, 2017.



Estudo do comportamento térmico de materiais argilosos a diferentes taxas de aquecimento

| **Cochiran Pereira dos Santos**

Centro Universitário Estácio de Sergipe

| **Adriana de Jesus Santos**

DFA/UFS

RESUMO

O objetivo do presente trabalho é um estudo fundamentado na caracterização químico-mineralógica e no comportamento térmico de amostras de argilas provenientes de duas jazidas do estado de Sergipe, para avaliar seus respectivos comportamentos de sinterização. Para isso as amostras, que diferem entre si particularmente pela quantidade dos argilominerais caulinita e montmorilonita e dos minerais calcita e feldspato, foram submetidas a diferentes técnicas e taxas de aquecimento. A amostra AM1 apresentou a maior proporção de partículas abaixo de 2 micrômetros de diâmetro e na fração silte, enquanto em AM2 predominam partículas na fração areia. As perdas de massa obtidas são consistentes com as fases mineralógicas de cada amostra, com AM1 apresentando a maior concentração de caulinita e a maior perda de massa à temperatura de 480 °C, enquanto AM2 apresentou concentração mais elevada de calcita e maior perda de massa a 680 °C. Observou-se que a taxa de aquecimento influencia o intervalo de decomposição da calcita à medida que os picos são deslocados e alongados, assim como sua quantidade modifica o curso das reações. Portanto, devem-se utilizar taxas de aquecimento menores para acelerar a cinética de desagregação da calcita, combinadas com a limitação de sua quantidade. O comportamento de densificação na amostra AM1 foi devido à maior quantidade de argilominerais e ao menor tamanho de suas partículas, evidenciando a correlação entre a formação de fase líquida e a redução de porosidade nos corpos cerâmicos submetidos a tratamento térmico. Assim, a sinterização ocorre de forma mais rápida e com menor custo energético.

Palavras-chave: Comportamento Térmico, Análises Térmicas, Materiais Argilosos, Taxas de Aquecimento.

■ INTRODUÇÃO

As argilas são muito abundantes na superfície da Terra e geralmente consistem em filossilicatos hidratados com tamanho abaixo de 2 micrômetros. Elas são exploradas há muito tempo por uma ampla variedade de aplicações industriais, como cerâmica, tinta, purificar óleos, pneus, produtos farmacêuticos, papel, tinta, indústria de petróleo etc. (GUGGENHEIM *et al.*, 1997, CHANG, 2002, DONDI *et al.*, 2014, BOUSSEN *et al.*, 2016).

As matérias-primas argilosas têm sido extensivamente estudadas em todo o mundo, particularmente para a produção de produtos cerâmicos, dentre eles revestimentos cerâmicos, vidros, telhas, tijolos, porcelanas e cimento. No Brasil, a indústria de revestimentos cerâmicos, telhas e tijolos tem tido um enorme crescimento nos últimos anos, colocando o país em terceiro lugar no ranking mundial como produtor e consumidor (ANFACER, 2021).

Para isso, as argilas utilizadas são predominantemente constituídas pelos argilominerais illita, caulinita, montmorilonita e ainda outros minerais que podem estar associados, como quartzo, calcita, hematita e feldspatos que se misturaram durante o processo de formação geológica (CORNELL, 1997).

O feldspato contido nas argilas é fonte dos óxidos de sódio e de potássio, atuando como fundentes em temperaturas acima de 1000 °C (CASTRO, 2015), o que facilita a formação de fase vítrea e reduz a porosidade. O quartzo presente auxilia na formação da fase vítrea, na desgaseificação da matéria orgânica e água (OCHEN *et al.*, 2019). O óxido de ferro aparece nas argilas sob a forma de hematita ou goethita, conferindo a cor vermelha ao produto acabado (HAJJAJI *et al.*, 2010). A calcita, que aparece na maioria das argilas, é um mineral que necessita de um cuidado especial em sua utilização devido à sua elevada perda ao fogo. Quando presente em proporção menor que 3%, esse mineral atua como fundente. No entanto, em proporções superiores, pode provocar aumento na porosidade final do corpo cerâmico (OUAHABI *et al.*, 2014). Assim, a utilização de argilas calcárias é um desafio, exigindo cuidado no processamento e controle na formulação e queima dos produtos.

Para garantir a sinterização correta do produto é necessária uma curva de queima eficiente, rápida e com o menor consumo energético possível (CARGNIN *et al.*, 2011).

■ OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é um estudo fundamentado na caracterização químico-mineralógica e no comportamento térmico de duas argilas oriundas de distintas jazidas para avaliar seus respectivos comportamentos de sinterização, inclusive a diferentes taxas de aquecimento.

■ MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras investigadas nesse trabalho são provenientes de duas jazidas localizadas no estado de Sergipe que são exploradas comercialmente pela indústria cerâmica, sendo conhecidas como Poço Verde (AM1), que apresenta as coordenadas geográficas sexagesimais de latitude 10°42'41" Sul e longitude 38°11'06" Oeste e Pinheiro (AM2), com coordenadas de latitude 10°48'12" Sul e longitude 37°10'11" Oeste.

Após lavradas, as amostras representativas de cada depósito foram dispostas em bandejas e secas ao ar por 72 h. Em seguida foram quarteadas, destorroadas e moídas em moinho de martelo com abertura de grelhas de 2 mm para as caracterizações. Não foram utilizados aditivos.

Para a determinação das curvas de distribuição de tamanho de partículas (DTP), utilizou-se o método de difração de Fraunhofer (Kippax, 2005), em um equipamento de medidas por difração de luz laser da marca Malvern, modelo Mastersizer MS2000E com agente dispersante. A fonte de luz é um laser de He-Ne com $\lambda = 635$ nm. Todas as amostras passaram antes por peneira com abertura de malha de 297 μm .

As composições químicas das amostras foram determinadas por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDFRX), em um equipamento Bruker S8 Tiger, no qual se estimaram os percentuais dos óxidos constituintes pelo método semiquantitativo. Para essas medidas, as amostras com massa de 10,0 g eram prensadas em forma de discos com 40,0 mm de diâmetro e 4,0 mm de espessura. Durante as medidas, as amostras eram mantidas em vácuo de 10^{-6} bar. Uma mistura P-10 (90% argônio e 10% metano) foi utilizada no contador proporcional.

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para a determinação das fases cristalinas em um equipamento da marca Bruker modelo D8 Advance, utilizando radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com a ajuda do programa de análise Match! (*Phase Identification from Powder Diffraction*) versão Demo, de acordo com o banco de dados da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). As amostras moídas e passadas em peneira com abertura de malha de 150 μm eram inicialmente secas em estufa a 110 °C por 24 h. As medidas foram realizadas em modo de varredura contínua com velocidade de 1°/min, no intervalo de 5 a 65°. As amostras foram também saturadas por 1 h com etilenoglicol para a confirmação do argilomineral montmorilonita a partir do deslocamento dos picos de difração para ângulos menores em relação aos ensaios das amostras secas, o intervalo foi de 2 a 15° (ZANELLI *et al.*, 2015).

As análises termogravimétricas e sua primeira derivada (TG/DTG) e térmicas diferenciais (DTA) foram simultaneamente realizadas em um equipamento modelo SDT 2960 da TA Instruments visando à investigação de processos endotérmicos e exotérmicos durante



a etapa de aquecimento, como perda de água, decomposição térmica do carbonato de cálcio e desidroxilação da caulinita. Para isso, realizaram-se medidas sob diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min), em um intervalo de temperaturas desde a ambiente até 1150 °C, com fluxo de 100 ml/min de ar sintético (O₂/N₂: 1/4). Um cadinho de platina vazio foi utilizado como referência nas medidas.

Nas análises dilatométricas verificaram-se as alterações dimensionais de expansão e retração térmica das amostras. Os ensaios foram feitos em um dilatômetro da Netzsch, modelo DIL 402PC, sob fluxo de 130 ml/min de ar sintético. Para esses ensaios, as amostras foram compactadas em forma cilíndrica com 12,0 mm de comprimento e 6,0 mm de diâmetro. O comprimento do corpo compactado é medido em função do tempo a uma dada temperatura, que variou desde a ambiente até 1150 °C.

Verificou-se, ainda, o comportamento de densificação dos corpos em função da temperatura de sinterização por dilatometria, em que o corpo compactado sofre retração e, conseqüentemente, ocorre um aumento em sua densidade (HOLKOVA *et al.*, 2003). Supondo contração isotrópica dos corpos cerâmicos, a densidade (ρ) foi calculada como uma função da temperatura de sinterização, a partir da relação com a retração linear, através da equação Eq. 1:

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (\text{Eq. 1})$$

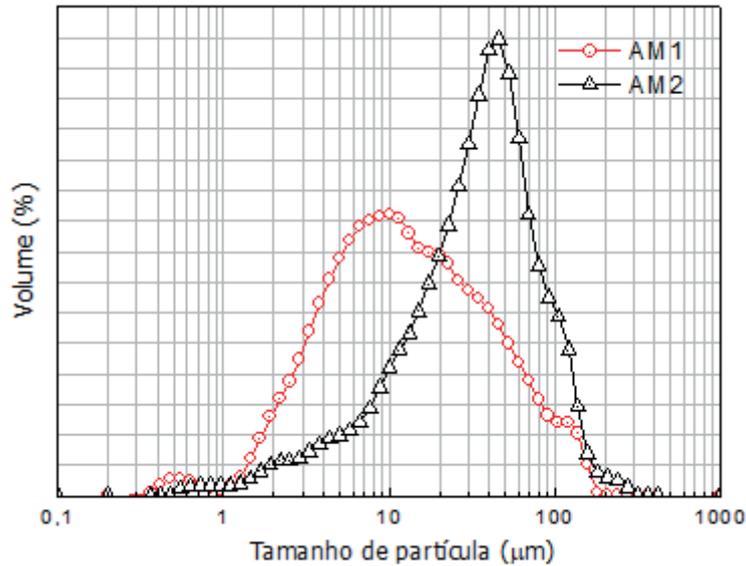
na qual ρ_0 e L_0 são a densidade e comprimento iniciais dos corpos cerâmicos à verde e ΔL é a retração linear medida nos ensaios de dilatometria (Rahaman, 2003).

■ DISCUSSÃO E RESULTADOS

As partículas, de acordo com o seu tamanho, são classificadas como fração argila (< 2 μm), fração silte (2...20 μm) e fração areia (> 20 μm) (ABNT, 1995). A Figura 1 apresenta as curvas de distribuição do tamanho de partículas das amostras estudadas, em que se observa um perfil aproximadamente gaussiano, evidenciando uma distribuição homogênea das partículas (ZAIED *et al.*, 2015).



Figura 1. Distribuição do tamanho de partículas das amostras realizada por difração a laser.



A Tabela 1 apresenta os resultados de distribuição do tamanho das partículas das amostras, obtidas por difração de luz laser. Pode-se observar que a amostra AM1 foi a que apresentou a maior proporção de partículas com tamanho menor que 2 µm, isso pode estar associado com a presença de argilominerais, tal como montmorilonita e caulinita (SANTOS, 1997). Essa amostra também apresentou uma grande quantidade de partículas na fração silte. Por outro lado, a amostra AM2 apresenta a maior proporção de partículas na fração areia, provavelmente devido a minerais como quartzo e muscovita.

Tabela 1. Distribuição do tamanho das partículas das amostras.

Amostra	Tamanho das partículas (%)		
	< 2 µm	2...20 µm	20...200 µm
AM1	13,11	64,37	22,52
AM2	4,11	40,99	54,90

A Tabela 2 apresenta as composições químicas das amostras, sendo que todas são constituídas, principalmente, por SiO₂ e Al₂O₃. Estes óxidos são associados com estruturas de argilominerais, quartzo e feldspatos (DONDI *et al.*, 2001; ALCÂNTARA *et al.*, 2008). A maior quantidade de SiO₂ foi determinada na amostra AM1, esse óxido nessa quantidade pode facilitar a retração durante a queima (SEYNOU *et al.*, 2011). A quantidade de Fe₂O₃ (6,8 e 7,1%) é suficiente para produzir uma cor avermelhada nas amostras se sinterizadas. Destaca-se ainda o elevado teor de óxido de cálcio em AM2 (12,7%), caracterizando essa amostra como calcária (GONZALEZ *et al.*, 1990).

Analisando os teores de óxidos alcalinos, observa-se que a amostra AM1 possui a maior concentração de K₂O, enquanto a concentração de Na₂O é ligeiramente maior em AM2. Esses compostos possuem efeito fundente, reduzindo a temperatura de formação de fase



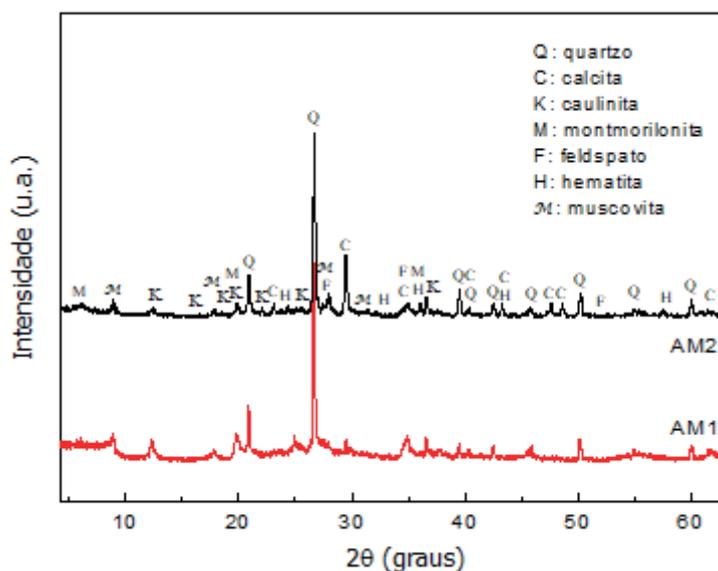
líquida durante a sinterização e favorecendo o aumento da retração linear e da densificação do corpo (Enrique, 1998; CARGNIN *et al.*, 2011; LÓPEZ *et al.*, 2011).

Tabela 2. Composições químicas das amostras determinadas por fluorescência de raios X.

Óxidos (%)	AM1	AM2
SiO ₂	52,1	45,3
Al ₂ O ₃	18,6	14,1
Fe ₂ O ₃	6,8	7,1
CaO	2,1	12,7
K ₂ O	4,7	3,2
Na ₂ O	0,4	0,7
MgO	2,3	2,3
TiO ₂	0,8	0,8

Os padrões de difração de raios X das amostras são apresentados na Figura 2 e se correlacionam positivamente com os resultados observados por fluorescência de raios X. As fases cristalinas identificadas foram quartzo, caulinita, muscovita, montmorilonita, calcita, feldspato e hematita, de acordo com o banco de dados da ICSD.

Figura 2. Padrões de difração de raios X das amostras e seus respectivos minerais.



A porcentagem de cada fase cristalina presente nas amostras foi estimada a partir da intensidade relativa dos picos principais de cada fase (MACEDO *et al.*, 2004), utilizando-se o programa de análise Match! na versão Demo. Os valores são apresentados na Tabela 3 e nota-se que as amostras se constituem majoritariamente de quartzo, sendo que AM1 apresenta as maiores proporções de caulinita, muscovita e feldspato, o que é consistente com as concentrações de Al₂O₃ e K₂O detectadas por FRX para essa amostra. O mineral feldspato desempenha um papel importante em materiais cerâmicos, atuando como agente de fluxo para reduzir as temperaturas de fusão e conferir alta densificação após queima (Celik, 2010;





DAS, S. K. e DANA, K., 2003). A porcentagem de calcita variou consideravelmente entre as amostras estudadas (2,8 e 13,7%).

Tabela 3. Composições mineralógicas das amostras determinadas por difração de raios X.

Minerais (%)	AM1	AM2
Quartzo	51,8	57,1
Caulinita	10,7	5,5
Muscovita	14,0	12,1
Montmorilonita	2,9	3,7
Calcita	2,8	13,7
Feldspato	9,9	4,2
Hematita	5,9	2,8

As curvas de TG/DTG são apresentadas na Figura 3 e podem ser interpretadas à luz das transformações químicas e mineralógicas que ocorrem em cada amostra (MOTA *et al.*, 2008). Os eventos observados abaixo de 110 °C são devido à perda de água adsorvida (ARAB, P. B. e PEJON, O. J., 2015). Para materiais contendo montmorilonita, a perda de massa observada durante o aquecimento entre 50 a 200 °C corresponde à liberação de moléculas de água a partir da zona de hidratação hidrofóbica situada entre as folhas de silicato.

As curvas de DTA (Figura 4) apresentam um pico endotérmico em torno de 480 °C, acompanhado por perda de massa registrada na Figura 3. Este evento térmico corresponde à desidroxilação da caulinita, que consiste na remoção da água estrutural, seguida pela formação de metacaulinita (PTACEK, 2010).

Uma perda de massa considerável ocorreu em torno de 680 °C e pode estar associada a dois eventos térmicos que ocorrem em temperaturas muito próximas, a desidroxilação da montmorilonita (PTACEK *et al.*, 2010) e a decomposição térmica do CaCO_3 , que alguns autores relacionam com o seu grau de cristalinidade, resultando em CaO e CO_2 (CARGNIN *et al.*, 2011; CARDIANO *et al.*, 2008; ZAMUDIO *et al.*, 2011; GUNASEKARAN, S. e ANBALAGAN, G., 2007, SHOVAL *et al.*, 1993), com efeito deletério sobre a densificação (SOUZA, S. J. G. e HOLANDA, J. N. F., 2005). A maior perda de massa nessa temperatura é observada em AM2, o que é consistente com o fato de que essa amostra apresenta o maior teor de calcita. Após esses eventos, não houve perda de massa significativa.



Figura 3. Curva termogravimétrica e sua primeira derivada sob taxa de aquecimento de 10 oC/min.

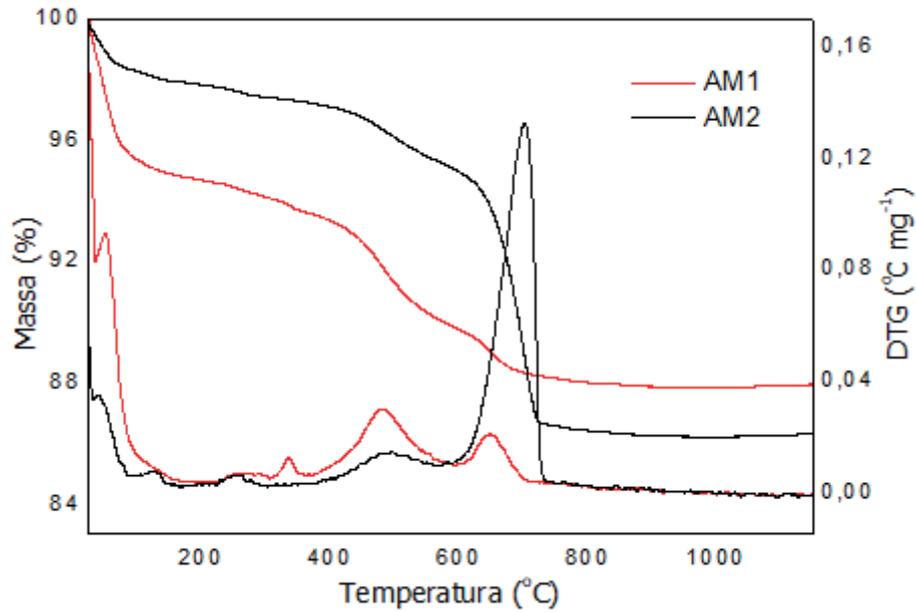
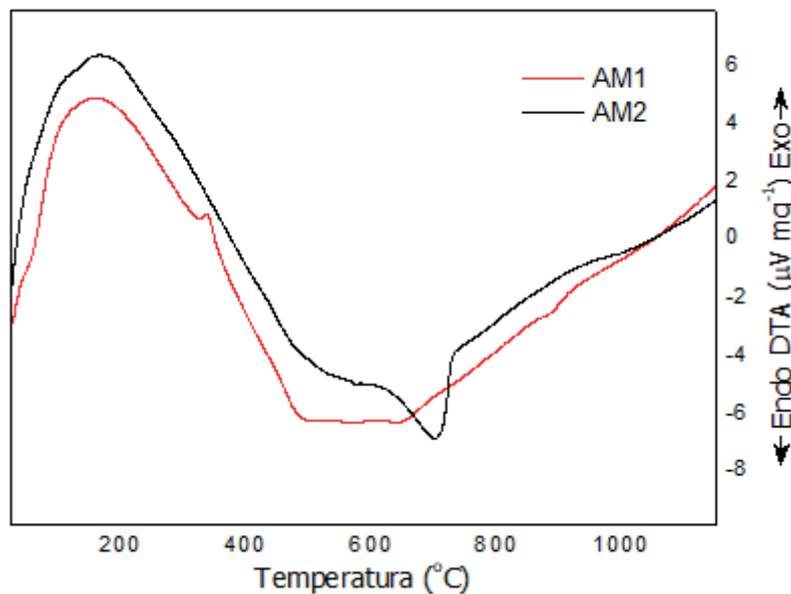


Figura 4. Análise térmica diferencial das amostras sob taxa de aquecimento de 10 oC/min.



A Tabela 4 apresenta as perdas de massa determinadas a partir da área sob os picos de DTG a 480 e 680 °C, bem como a perda de massa total de cada amostra a 1150 °C. Os valores obtidos são consistentes com as fases mineralógicas de cada amostra. AM1 apresentou a maior concentração de caulinita (10,7%) e a maior perda de massa (3,2%) à temperatura de 480 °C. Por outro lado, AM2 apresentou as concentrações mais elevadas de calcita (13,7%) e a maior perda de massa (5,9%) a 680 °C.

Tabela 4. Perdas de massa das amostras obtidas por termogravimetria em determinados intervalos de temperatura.

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	
	AM1	AM2
480	3,2	1,8
680	3,3	5,9
1150	11,2	13,9

Para estudar com mais detalhes a decomposição térmica do carbonato de cálcio e a desidroxilação da caulinita, as amostras foram submetidas a diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min), conforme as Figuras 5 e 6. Confirma-se nas temperaturas entre 600 e 720 °C, aproximadamente, a decomposição térmica do carbonato de cálcio. Alguns autores relatam essa temperatura de decomposição apenas com sua cristalinidade (CARDIANO *et al.*, 2008; MAHMOUDI *et al.*, 2008; ZAMUDIO *et al.*, 2011), podendo ocorrer no intervalo de 600 a 800 °C.

DONDI *et al.* (2014) relata que a temperatura de decomposição térmica da calcita é diretamente proporcional à sua taxa de aquecimento e o CO₂ liberado de sua repartição pode causar defeitos em produtos sinterizados. Nota-se em AM2 e AM1 que a taxa de aquecimento influencia o intervalo de decomposição à medida que os picos são deslocados e alongados, assim como a quantidade de calcita modifica o curso das reações. Sendo assim, devem-se utilizar taxas de aquecimento menores para acelerar a cinética de desagregação da calcita, combinadas com a limitação de sua quantidade.

O pico endotérmico em torno de 480 °C corresponde à desidroxilação da caulinita, que consiste na remoção da água estrutural, seguida pela formação de metacaulinita, estando de acordo com os resultados das composições mineralógicas das amostras, em que AM1 apresentou a maior concentração de caulinita (10,7%) em relação a AM2 (5,5%).



Figura 5. Curvas da primeira derivada de termogravimetria da amostra AM2 realizadas a taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min.

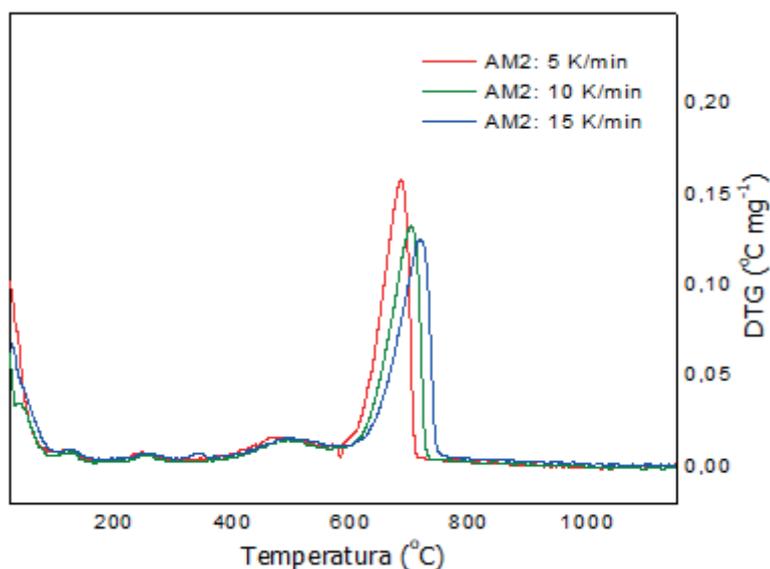
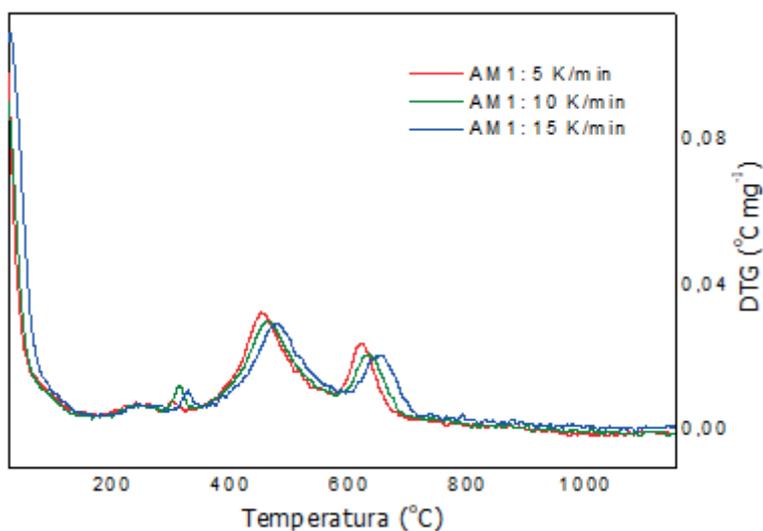


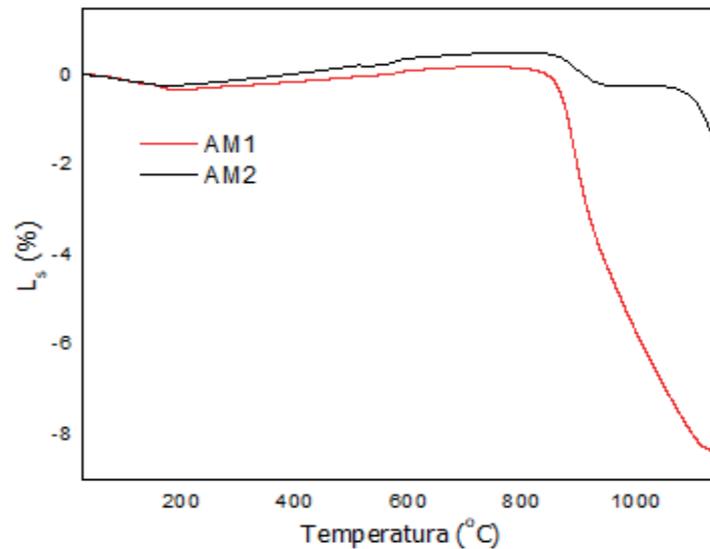
Figura 6. Curvas da primeira derivada de termogravimetria da amostra AM1 realizadas a taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min.



As curvas dilatométricas, uma das formas de ajuste do ciclo térmico para controle da deformação de produtos durante a sinterização (PRADO *et al.*, 2008), foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e são mostradas na Figura 7. Observa-se em ambas, uma ligeira expansão até aproximadamente 820 °C, sendo que a 573 °C, a expansão foi mais acentuada devido à transformação do quartzo α para β (SALEM *et al.*, 2009; ZAIED *et al.*, 2015). A partir de 573 °C, houve uma redução gradual da taxa de expansão, ocorrendo o início da sinterização, seguida de uma retração exponencial (SALEM *et al.*, 2009) principalmente em AM1, que possui maior quantidade de agentes fundentes, como óxidos alcalinos.

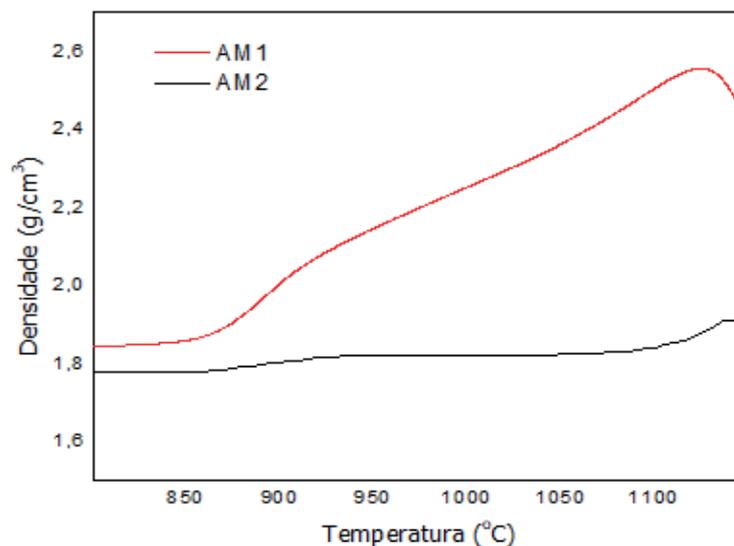


Figura 7. Curvas dilatométricas das amostras realizadas a taxa de aquecimento de 10 oC/min.



A Figura 8 mostra o comportamento de densificação das amostras em função da temperatura de sinterização, calculada a partir da relação com a retração linear nas medidas de dilatometria, supondo contração isotrópica dos corpos (Rahaman, 2003). Vale destacar o aumento da densidade em AM1, atingindo o valor máximo de 2,55 g/cm³ a 1120 °C, havendo em seguida uma redução nesse valor. Isso se deve a maior quantidade de argilominerais e ao menor diâmetro médio de suas partículas, contribuindo para a formação de fase líquida na sinterização e uma melhor densificação (SHAW, 1989; DAS, S. K. e DANA, K., 2003; ESCALERA *et al.*, 2014). Sendo assim, sua sinterização é mais rápida e com menor custo energético, um resultado promissor para a redução de custos em indústrias cerâmicas, por exemplo (SANTOS *et al.*, 2016).

Figura 8. Densidade em função da temperatura de sinterização, calculada a partir da relação com a retração linear nas medidas de dilatometria.





■ CONCLUSÕES

Foram estudados os comportamentos térmicos de amostras de argilas de dois depósitos através de diferentes técnicas e taxas de aquecimento. Essas argilas diferem entre si particularmente pela quantidade dos argilominerais caulinita e montmorilonita e dos minerais calcita e feldspato.

A amostra AM1 apresentou a maior proporção de partículas abaixo de 2 μm de diâmetro, enquanto em AM2 predominaram partículas na fração areia.

As perdas de massa obtidas são consistentes com as fases mineralógicas de cada amostra, AM1 apresentou a maior concentração de caulinita e a maior perda de massa à temperatura de 480 °C, enquanto AM2 apresentou concentração mais elevada de calcita e maior perda de massa a 680 °C.

Observou-se que a taxa de aquecimento influencia o intervalo de decomposição da calcita à medida que os picos são deslocados e alongados, assim como sua quantidade modifica o curso das reações. Sendo assim, devem-se utilizar taxas de aquecimento menores para acelerar a cinética de desagregação da calcita, combinadas com a limitação de sua quantidade.

O comportamento de densificação em função da temperatura na amostra AM1 sugere ser devido à maior quantidade de argilominerais e ao menor tamanho de suas partículas, evidenciando a correlação entre a formação de fase líquida e a redução de porosidade nos corpos cerâmicos submetidos a tratamento térmico, tornando sua sinterização mais rápida e com menor custo energético, um resultado promissor para indústrias cerâmicas que possam vir a trabalhar com esses materiais.

■ AGRADECIMENTOS

Ao Programa Pesquisa Produtividade do Centro Universitário Estácio de Sergipe.

■ REFERÊNCIAS

1. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR 6502:1995**. Rochas e solos. Termos relativos aos materiais da crosta terrestre, rochas e solos, para fins de engenharia geotécnica de fundações e obras de terra.
2. Alcântara, A. C., Beltrão, M. S., Oliveira, H. A., Gimenez, I. F., Barreto, L. S.. Characterization of ceramic tiles prepared from two clays from Sergipe-Brazil, **Applied Clay Science**, 39, pp. 160-165, 2008.
3. ANFACER - Associação Nacional de Fabricantes de Cerâmica. Disponível em <https://www.anfacer.org.br/mundial>, acesso em 23/01/2021.





4. Arab, P. B., Pejon, O. J. Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests, **Applied Clay Science**, 114, pp. 133-138, 2015.
5. Boussen, S., Sghaier, D., Chaabani, F., Jamoussi, B., Bennour, A. Characteristics and industrial application of the Lower Cretaceous clay deposits (Bouhedra Formation), Southeast Tunisia: potential use for the manufacturing of ceramic tiles and bricks. **Applied Clay Science** 123, 210-221, 2016.
6. Cardiano, P., Sergi, S., Stefano, C., Ioppolo, S., Piraino, P. Investigations on ancient mortars from the Basilian monastery of Fragal, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 91, pp. 477-481, 2008.
7. Cargnin, M., Souza, S. M. A. G., Souza, A. A. U., Noni, A. J. Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo B11a, **Cerâmica**, 57, pp. 461-467, 2011.
8. Castro, R. J. S. Estudo do efeito do feldspato e resíduo de caulim na produção de revestimento cerâmico, **Cerâmica Industrial**, 20, n. 1, pp. 30, 2015.
9. Celik, H. Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry, **Applied Clay Science**, 50, pp. 245-251, 2010.
10. Chang, L. L. Y. **Industrial Mineralogy**. Materials, Processes, and Uses. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2002.
11. Cornell, J. A. **Experiments and mixtures**, New York, Ed. John Wiley & Sons, 1997.
12. Das, S. K., Dana, K. Differences in densification behavior of K- and Na-feldspar containing porcelain bodies, **Thermochimica Acta**, 406, n. 1, pp. 199-206, 2003.
13. Dondi, M., Guarini, G., Ligas, P., Palomba, M., Raimondo, M., Uras, I. Chemical, mineralogical, and ceramic properties of kaolinitic materials from the Tresnuraghes mining district (Western Sardinia, Italy), **Applied Clay Science**, 18, pp. 145-152, 2001.
14. Dondi, M., Raimondo, M., Zanelli, C. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification, **Applied Clay Science**, 96, pp. 91-109, 2014.
15. Enrique, E. J. Decomposición de carbonatos durante la cocción de piezas de revestimiento cerámico vidreado. Relacion com la aparición de pinchados”, **Qualicer**, pp. 20-32, 1998.
16. Escalera, E., Tegman, R., Antti, M., Odén, M. High temperature phase evolution of Bolivian kaolinitic-illitic clays heated to 1250 °C, **Applied Clay Science**, 101, pp. 100-105, 2014.
17. Gonzalez, F., Romero, V., Garcia, G., Gonzalez, M. Firing transformations of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries, **Applied Clay Science**, 5, pp. 361-369, 1990.
18. Guggenheim, S. In: Brady, J., Mogk, D.W., Perkins, D. (Eds.), **Teaching Mineralogy**. A workbook published by the Mineralogical Society of America (406 pp.), 1997.
19. Gunasekaran, S., Anbalagan, G. Thermal decomposition of natural dolomite, **Bulletin Materials Science**, 30, pp. 339-343, 2007.





20. Hajjaji, W., Moussi, B., Hachani, M., Medhioub, M., Lopez-Galindo, A., Rocha, F., Labrincha, J. A., Jamoussi, F. The potential use of Tithonian-Barremian detrital deposits from central Tunisia as raw materials for ceramic tiles and pigments. **Applied Clay Science** 48, 552-560, 2010.
21. Holkova, Z., Pach, L., Kova, V., Sveti, S. **Ceram. Silik.**, 47, pp. 13-19, 2003.
22. Kippax, P. **Measuring particle size using modern laser diffraction techniques**. 2005. Disponível em: [http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000930/\\$file/](http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000930/$file/).
23. López, S. Y. R., Rodriguez, J. S., Sueyoshi, S. S. Determination of the activation energy for densification of porcelain stoneware, **Journal of Ceramic Processing Research**, 12, pp. 228-233, 2011.
24. Macedo, Z. S., Ferrari, C. R., Hernandez, A. C. Self-propagation high-temperature synthesis of bismuth titanate, **Powder Technology**, 139, pp. 175-181, 2004.
25. Mahmoudi, S., Srasra, E., Zargouni, F. The use of Tunisian Barremian clay in the traditional ceramic industry: optimization of ceramic properties, **Applied Clay Science**, 42, pp. 125-130, 2008.
26. Mota, L., Toledo, R., Machado, A. L., Holanda, J., Vargas, H., Faria, R. Thermal characterization of red clay from the Northern Region of Rio de Janeiro State, Brazil using an open photoacoustic cell, in relation to structural changes on firing, **Applied Clay Science**, 42, pp. 168-172, 2008.
27. Ochen, W., D'ujanga, F. M., Oruru, B. Effect of Quartz Particle Size on Sintering Behavior and Flexural Strength of Porcelain Tiles Made from Raw Materials in Uganda. **Advances in Materials**; 8(1): 33-40, 2019. doi: 10.11648/j.am.20190801.15
28. Ouahabi, M. E., Daoudi, L., Fagel, N. Mineralogical and geotechnical characterization of clays from northern Morocco for their potential use in the ceramic industry. **Clay Minerals**, 49, 35-51, 2014. doi: 10.1180/claymin.2014.049.1.04
29. Prado, A. C. A., Zanardo, A., Menegazzo, A. P. M., Moreno, M. M. T. Influência da distribuição granulométrica na estabilidade dimensional de placas cerâmicas de base vermelha, **Cerâmica**, 54, n. 332, pp. 466-471, 2008.
30. Ptacek, P., Kubatova, D., Havlika, J., Brandstetr, J., Soukal, F., Opravil, T. The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis, **Powder Technology**, 204, pp. 222-226, 2010.
31. Rahaman, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**, 2nd Edition, Missouri, Taylor & Francis, 2003.
32. Salem, A., Jazayeri, S. H., Rastelli, E., Timellini, G. Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite, **Journal of Materials Processing Technology**, 209, pp. 1240-1245, 2009.
33. Santos, C. P., Oliveira, H. A., Oliveira, R. M. P. B., Macedo, Z. S. Caracterização de argilas calcárias utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos no Estado de Sergipe - Brasil, **Cerâmica**, 62, pp. 147-156, 2016.
34. Santos, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**, 3ª Edição, São Paulo, Ed. Edgard Blucher Ltda, 1997.





35. Seynou, M., Millogo, Y., Ouedraogo, R., Traore, K., Tirlocq, J. Firing transformations and properties of tiles from a clay from Burkina Faso, **Applied Clay Science**, 51, pp. 499-505, 2011.
36. Shaw, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models I. Densification, **Advanced Ceramics**, 21, pp. 16-21, 1989.
37. Shoval, S., Gaft, M., Beck, P., Kirsh, Y. Thermal behavior of limestone and monocrySTALLINE calcite tempers during firing and their use in ancient vessels, **Journal of Thermal Analysis**, 40, pp. 263-267, 1993.
38. Sousa, S. J. G.; Holanda, J. N. F. Development of red wall tiles by the dry process using Brazilian raw materials, **Ceramics International**, 31, pp. 215-220, 2005.
39. Zaied, F. H., Abidi, R., Slim-Shimi, N., Somarin, A. K. Potentiality of clay raw materials from Gram area (Northern Tunisia) in the ceramic industry, **Applied Clay Science**, 1, pp. 112-113, 2015.
40. Zamudio, V. R., Chavez, C. A., Cervantes, J. Clay minerals in historic buildings, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 104, pp. 405-410, 2011.
41. Zanelli, C., Iglesias, C. Domínguez, E., Gardini, G., Raimondo, M., Guarini, G., Dondi, M. Mineralogical composition and particle size distribution as a key to understand the technological properties of Ukrainian ball clays. **Applied Clay Science** 108, 102-110, 2015.



Os jogos de celular no ensino de Física: relato de uma experiência

- | **Ruth Brito de Figueiredo Melo**
UEPB
- | **Giovanna Kelly Matias do Nascimento**
UFCG
- | **Olavio Vinícios Barbosa**
UEPB
- | **Deivyson Anderson Silva Candido**
UFCG
- | **José Edielson da Silva Neves**
UEPB
- | **Pedro Steinmüller Pimentel**
UFCG
- | **Maria Juliana da Silva Souza**
UEPB

RESUMO

O avanço tecnológico tem trazido mudanças em diversos âmbitos sociais, inclusive na educação. A utilização de Tecnologias de Informação e Comunicação (TIC) no ensino, implica em uma nova maneira de conceber o conhecimento através de recursos fortemente presentes no cotidiano dos estudantes. Autores como Cunha (2009), Kenski (2012), Libâneo (2013), Moran (2012), Prensky (2012), Silva (2018), e Valente (2005) defendem que a educação deve acompanhar as evoluções mundiais e desenvolver novas táticas de aprendizagem respeitando as características de cada geração. O celular é uma TIC comum a todos, e a atual geração de alunos, por ter acesso a essa ferramenta desde os anos iniciais, possui um grande domínio das funções do mesmo. Sendo assim, torna-se viável utilizá-lo como recurso didático facilitador da aprendizagem no ensino de Física, seja para introduzir, mediar ou concluir uma determinada temática. Partindo desse pressuposto, este estudo traz o relato de uma experiência da aplicação de uma proposta didática, desenvolvida com o intuito de utilizar o celular nas aulas de Física como ferramenta auxiliar em uma turma de 2º ano do ensino médio regular, pertencente a uma escola estadual, situada no município de Alagoa Nova – PB. Um aplicativo e um jogo foram utilizados para introduzir os conteúdos referentes ao estudo de Ondulatória. Embora a experiência tenha tido como conteúdo central as ondas sonoras, a utilização das TIC pode ser aplicada a qualquer ramo da Física, entre eles a Termodinâmica. Ao final da aplicação da proposta, observou-se que a mesma despertou grande interesse dos estudantes, pois relacionaram a ferramenta tecnológica com o conteúdo físico estudado.

Palavras-chave: Tecnologias de Informação e Comunicação, Jogos de Celular, Ensino de Física.



■ INTRODUÇÃO

A todo instante nos comunicamos e nos informamos com o uso de tecnologias, seja ao realizar uma pesquisa ou ao ter um simples diálogo nas redes sociais. Uma das maiores fontes de informação e comunicação é o celular, que está fortemente presente na sociedade da informação e do conhecimento (SIC). O celular tornou-se um item indispensável para realização de tarefas cotidianas. Além de ser uma tecnologia de informação e comunicação (TIC), o celular facilita o acesso à comunicação e às informações, permite ao usuário jogar, assistir, utilizar redes sociais, fazer *downloads* de músicas, aplicativos, entre outros.

O principal grupo adepto ao uso das TIC são os jovens. Sendo assim, é natural que esses indivíduos tenham facilidade em manusear o celular e utilizar suas funções. O uso do celular pelos jovens pode ter ou não um propósito pré-determinado influenciando na maneira que eles aprendem, se desenvolvem intelectualmente, enxergam o mundo. Contudo, não basta que eles saibam manuseá-lo mas que o processo de recepção de informações seja otimizado (VALENTE, 2005).

As TIC vêm sendo aprimoradas com o passar do tempo e os jovens se adaptam facilmente às mudanças tecnológicas, mas é perceptível que ainda há espaços em que o uso de tecnologia não é bem aceito, como nas escolas, por exemplo, a qual muitas vezes oferece uma certa resistência, por parte do corpo docente, em utilizá-las para melhorar a aprendizagem, sobretudo, o uso do celular para fins educacionais. Há uma contradição quando se difunde que as tecnologias favorecem a sociedade, mas não agregam conhecimento e, por isso, não devem ser empregadas nas escolas. Valente (2005, p. 12) destaca que “nesse contexto, tem sido fundamental entender o papel das TIC e o que se ganha pedagogicamente com o seu uso”.

Por isso, a utilização do celular em sala de aula deve ter como objetivo intermediar o ensino aprendizagem, tornando os alunos participantes ativos da construção do conhecimento e levando o professor a buscar novos conhecimentos para exercer a docência. Moran (2012) ressalta que “o professor se transforma agora no estimulador da curiosidade do aluno”. As tecnologias são capazes de provocar mudanças nas estratégias pedagógicas, permitem ao aluno participar ativamente do seu processo de formação e levam o professor a adequar-se aos avanços tecnológicos, buscando meios de lecionar utilizando recursos tecnológicos (PACHECO; PINTO; PETROSKI, 2017).

Envolver as TIC no ensino não consiste em apenas utilizar-se de recursos tecnológicos, como computador ou celular na aula ou propor que a turma realize uma pesquisa e a reproduza em seus cadernos. A priori, o professor precisa ser familiarizado às tecnologias, e ele ainda deve procurar meios de levar tal artifício a corroborar suas metodologias. Esse trabalho é complexo, pois os estudantes não estão habituados e não são orientados a enxergarem as tecnologias com uma funcionalidade educativa. (ALMEIDA; SILVA, 2011, p. 5).





Atualmente existem diversos recursos presentes no celular que podem ser utilizados no ensino de Física, onde podemos citar, os aplicativos e jogos, que são ferramentas com várias potencialidades para se trabalhar diversos conteúdos relacionados a diversas áreas da Física, como por exemplo, a ondulatória e a termodinâmica. Contudo, o celular é visto, muitas vezes pelos professores, como um vilão que rouba a atenção dos alunos, que distancia as interrelações, e que pode atrapalhar o processo de aprendizagem. Sendo assim, as TIC podem se tornar grandes aliadas dos professores no ensino de Física, uma vez que tal disciplina possui um caráter investigativo, o que torna-se possível realizar experimentos que não podem ser apenas idealizados seja pela falta de recursos nas escolas ou simplesmente pela complexidade. “As simulações podem ser bastante úteis, principalmente quando a experiência original for impossível de ser reproduzida pelos estudantes” (MEDEIROS; MEDEIROS, 2002, p. 3).

A partir da experiência da pesquisadora enquanto licencianda em Física e da vivência no programa Residência Pedagógica da Universidade Estadual da Paraíba, surgiram os seguintes questionamentos: por que a maioria dos professores, particularmente os de Física, não são favoráveis ao uso do celular na sala de aula? Há meios de utilizar o celular e garantir uma aprendizagem efetiva? Dentro deste contexto, esta pesquisa teve como objetivo discutir esses questionamentos e apresentar uma proposta para o ensino de Física, especificamente para o conteúdo de Ondulatória, desenvolvida e aplicada visando a utilização de um jogo e um aplicativo para celular como ferramentas didáticas mediadoras.

Apesar da temática central abordada no artigo tenha sido as ondas sonoras, como a experiência foi realizada em uma turma do 2º ano do ensino médio, salientamos que a mesma atividade pode ser desenvolvida e utilizada também para os conteúdos de Termodinâmica, por se tratar não só de uma área referente ao mesmo ano letivo vivenciado no estudo, como também por estar interligada ao estudo da ondulatória. Partindo desse pressuposto trazemos como sugestão, abordar o conteúdo de calor, objeto de estudo da Termodinâmica, como uma energia que pode se propagar por ondas eletromagnéticas, relacionando-se assim como um forma de onda, objeto de estudo da Física Ondulatória.

Nesse sentido, Retamero (2019), desenvolveu e utilizou atividades interdisciplinares para a segunda série do Ensino Médio, utilizando a temática de Geociências como forma de abordar o estudo da Física nos conteúdos de Termodinâmica e Ondulatória. A pesquisa envolveu atividades sobre o “Clima da Terra” e o “Modelo do Interior da Terra”, sugerido por Gebara (2009). Desse modo, podemos citar a transferência de calor por irradiação, como um processo que ocorre a partir de ondas eletromagnéticas (de ondas de rádio a raios Gama), as quais se propagam tanto no vácuo como na matéria, e possuem comportamento dual, onda e partícula (RETAMERO, 2019). De acordo com Carneiro e Santos (2012), as características interdisciplinares das Geociências, podem ser trabalhadas pelo professor de Física,





que deseja uma prática em que sua disciplina não seja centrada em si mesma, mas como uma estrutura de diversos conceitos que se relacionam nas diversas áreas.

■ METODOLOGIA

Este artigo trata de um relato de experiência acerca do desenvolvimento e aplicação de uma proposta didática sobre o uso das TIC no ensino de Física como recurso didático, especificamente, o celular. A pesquisa foi aplicada na escola estadual Monsenhor José Borges de Carvalho, situada no município de Alagoa Nova – PB, onde a pesquisadora participa do programa de Residência Pedagógica. O público alvo foi a turma do 2º ano do ensino médio regular, composta por 19 alunos, do turno da tarde. Foi desenvolvida uma proposta de roteiro de aulas com o objetivo de inserir as TIC no ensino de Física, em que foram utilizados um aplicativo e um jogo. O aplicativo escolhido foi o *Hearing Test* (teste de audição) e o jogo foi o “Eu sei a música”. Ambos estão disponíveis na plataforma *Play Store*, ocupam pouco espaço na memória do celular, não precisam de conexão à internet para funcionar e são gratuitos.

As atividades foram desenvolvidas em 2 encontros, sendo o primeiro com duração de 45 minutos, com o intuito de utilizar o *Hearing Test* como ferramenta problematizadora. Os alunos fizeram o teste de audição e apresentaram o resultado para a turma, e, em seguida, através das abordagens expositiva-dialogada e problematizadora, o conteúdo de Ondulatória foi apresentado aos alunos, abordando as principais características de uma onda e como ela pode ser classificada.

No segundo encontro, que teve duração de 90 minutos, foi abordado o conteúdo de Acústica, que fora mediado pelo jogo do celular, de modo que fosse possível relacionar o conhecimento científico e os recursos tecnológicos propostos para esta aula. Os alunos tiveram 15 minutos para jogar, e acertar o máximo de músicas possíveis. O segundo momento da aula consistiu em instigar os alunos a debaterem sobre os aplicativos e questionamentos feitos sobre a temática ondas sonoras. Com o auxílio destas problematizações, a professora explanou o conteúdo aos alunos, até que fossem definidos e entendidos os conceitos principais sobre a temática: timbre, intensidade e altura.

■ REFERENCIAL TEÓRICO

A introdução das TIC no ensino vem sendo discutida por alguns teóricos que as consideram como ferramenta de apoio para aprimoramento do ensino-aprendizagem. Eles concordam que as TIC são inevitáveis ao ensino pois acompanham a evolução social em âmbito tecnológico, informativo e comunicativo. Moran (2012) ressalta que as tecnologias





provocam um novo fascínio na escola e Libâneo (2013) afirma que o livro didático e o professor não são os únicos detentores do conhecimento.

Silva (2018) comenta que, com o advento das TIC, houve um avanço no campo das formas de educação, produção e interação. As transformações na sociedade são resultado da evolução tecnológica, em virtude da discussão de conceitos éticos, culturais e científicos, trazendo a necessidade da conexão com o mundo virtual. Nesse contexto, Assis *et al.* (2011) ressaltam que o professor deve estimular o uso das TIC associadas às metodologias de ensino, e não tornar-se apenas mero conhecedor destas e que é provável obter bons resultados ao utilizá-las corretamente ao invés de enxergá-las como algo criado para desempenhar um papel mecânico na sociedade.

Outro ponto favorável à adesão das TIC ao ensino de Física é que ela, por se tratar de uma ciência de cunho tecnológico, o professor além de utilizá-la em sala de aula, também pode estender o seu uso a outros espaços do cotidiano dos alunos, ao propor atividades de fixação que podem ser acessadas em plataformas, questionários ou simuladores virtuais, possibilitando ao aluno novas formas de aprender e de utilizar a tecnologia com objetivos também pedagógicos (SILVA, 2018).

Porém é preciso estar pedagogicamente preparado ao desenvolver métodos eficazes para unificar a tecnologia à construção do conhecimento, pois: “isso significa que é preciso respeitar as especificidades do ensino e da própria tecnologia para poder garantir que o seu uso, realmente, faça diferença” (KENSKI, 2012. p. 46). Utilizar o celular desassociado a uma metodologia educacional implica em retroceder a um ensino tradicional, mecanizado, resumido apenas a dar/receber informações, mas “uma mente aberta, interativa, participativa encontrará nas tecnologias ferramentas maravilhosas de ampliar a interação” (MORAN, 2012. p. 4).

Os aplicativos para *smartphones* também estão incluídos no cotidiano digital de todos. Graças a isso, mais aplicativos vêm sendo desenvolvidos para atender os mais diversos tipos de necessidades, inclusive, educacionais. Uma grande vantagem é que parte dos aplicativos opera *offline* e é gratuita, e o professor ainda deve conhecer as principais funcionalidades de aplicativos educacionais e saber onde encontrá-los (SOUSA *et al.*, 2011).

Nesse contexto, Moran (2012, p. 13) afirma que “a exploração das imagens, sons e movimentos simultâneos ensejam aos alunos e professores oportunidades de interação e produção de saberes.” Significa dizer que o professor será capaz de aproximar os alunos dos conteúdos programáticos ao permitir que os discentes aprendam através de outras linguagens do conhecimento. Dessa forma, o professor criará oportunidades de interação com os estudantes e ambos serão capazes de conceber o conhecimento mutuamente.





■ RESULTADOS E DISCUSSÃO

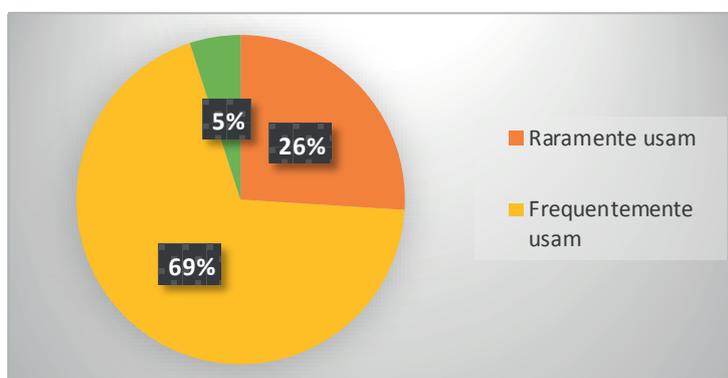
A pesquisa constou de análises prévia e posterior à aplicação da proposta didática. Inicialmente, os estudantes responderam um questionário acerca do acesso às TIC nos ambientes escolar e familiar e principais atividades desenvolvidas por eles, de modo que a pesquisadora pudesse conhecer os limites e vantagens da proposta didática. Foi confirmado que 68% dos alunos tinham acesso apenas ao celular, enquanto 32% além do celular, o computador.

Dos alunos pesquisados foi constatado que 15% tinham acesso à internet móvel e 31% à rede wi-fi em suas casas. Sobre os equipamentos disponibilizados pela instituição de ensino, foi apurado que ela dispõe de laboratório de informática, TV, data show, impressora e rede wi-fi.

Quanto ao acesso ao computador/celular durante as aulas para fins didáticos, 21% dos alunos afirmaram não terem utilizado ainda no ano em questão, 24% dos alunos responderam que têm utilizado o celular ou o computador em outras aulas, enquanto 26% afirmaram que utilizam os recursos tecnológicos quando não têm aula, 3% dos alunos comentaram que utilizam os recursos em clubes da escola e 26% em outra situação. A partir desta análise, é possível perceber que os jovens aproveitam qualquer situação para estarem conectados às tecnologias de informação e comunicação.

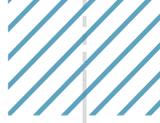
Os alunos foram questionados sobre as componentes curriculares que costumam utilizar o computador ou o celular para realização de atividades escolares. As disciplinas elencadas foram: Biologia, Física e Matemática, com porcentagens de 14%, 15% e 15%, respectivamente, seguidos de Inglês, História e Português, cujas porcentagens foram de 13%, 11% e 11%, respectivamente. Percebe-se que os alunos utilizam as TIC com mais frequência em disciplinas de caráter tecnológico. O Gráfico 1 apresenta os dados da frequência do uso das TIC pelos professores, segundo os alunos:

Gráfico 1. Frequência de uso das TIC com fins didáticos pelos professores.



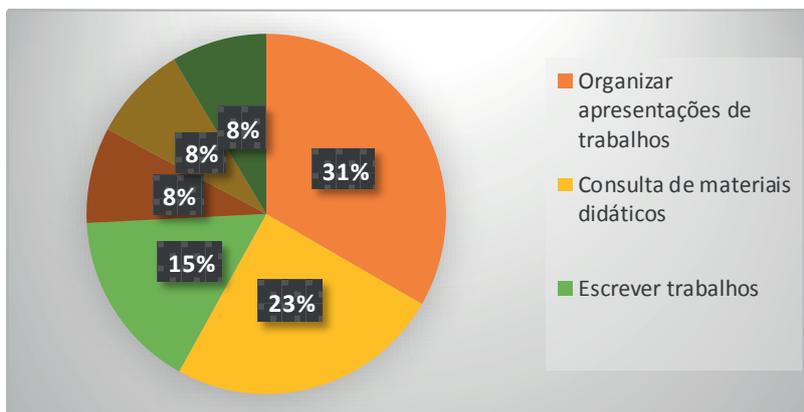
Fonte: Produzido com base nas respostas do questionário prévio.





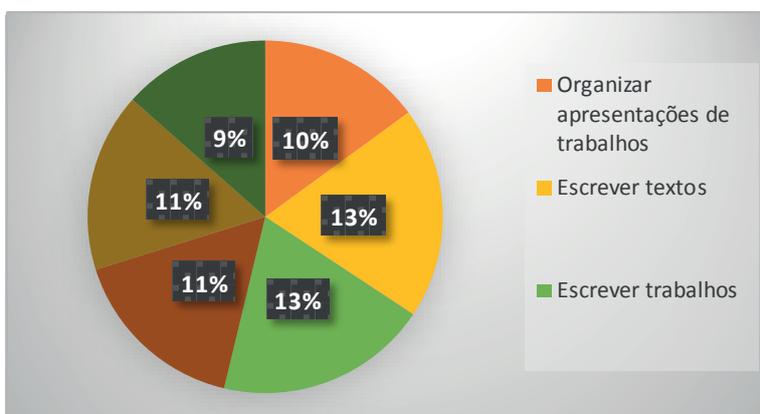
De acordo com os alunos, 69% dos professores usavam com frequência o computador ou o celular nas aulas como ferramenta didática, enquanto que 26% raramente usavam e 5% afirmaram que os professores sempre utilizam recursos tecnológicos nas aulas como ferramenta mediadora da aprendizagem. Os Gráficos 2 e 3 referem-se às atividades realizadas pelos alunos, em casa e na escola.

Gráfico 2. Atividades realizadas pelos alunos em casa, com uso das TIC



Fonte: Produzido com base nas respostas do questionário prévio.

Gráfico 3. Atividades realizadas pelos alunos na escola usando as TIC.



Fonte: Produzido com base nas respostas do questionário prévio.

Ao analisarmos os dados apresentados, observamos que relacionando o uso das tecnologias em casa, 31% dos alunos afirmaram que utilizavam as TIC para organizar apresentações de trabalhos escolares, 23% para consultar materiais didáticos, 15% para escrever trabalhos da escola e 8% para escrever textos, realizar pesquisas para as aulas ou acessar portais educativos.

Já em relação ao uso das TIC na escola, 10% dos alunos afirmaram que utilizavam ferramentas tecnológicas para organizar apresentações de trabalhos e escrever textos, 13% faziam o uso dos recursos na escola para escrever trabalhos escolares ou consultar materiais didáticos, 11% para realizar pesquisas para as aulas e 9% para acessar portais educativos.





Posteriormente à aplicação da proposta didática, a pesquisadora disponibilizou um questionário online, elaborado no *Google Formulários*. No questionário, constavam perguntas sobre a temática abordada durante as aulas, principais dificuldades acerca do conteúdo programático, dificuldades de utilização dos recursos propostos para realização das atividades e, ainda, foi pedido que os alunos dessem suas opiniões sobre o uso do celular nas aulas. Esse segundo questionário foi desenvolvido para analisar qualitativamente a eficácia da proposta deste estudo.

Ao serem perguntados sobre as dificuldades em aprender a utilizar os recursos digitais, apenas uma aluna respondeu que não conseguiu entender bem como os recursos funcionavam. Em contrapartida, dezoito alunos afirmaram que não tiveram dificuldades e acharam ambos os recursos de fácil manuseio. Como a maioria da turma não apresentou dificuldades ao explorar o aplicativo e o jogo, conclui-se que as ferramentas foram bem escolhidas, de modo que quase 100% do público alvo conseguiu utilizá-las.

Sobre os graus de dificuldade e desempenho no jogo, os alunos foram unânimes ao afirmar que o jogo era de fácil manuseio. Doze alunos disseram que a ausência de êxito em seus desempenhos ao jogar foi devido ao fato de não conhecerem músicas dos gêneros MPB, pop (nacional e internacional) e rock nacional, enquanto músicas dos gêneros funk, sertanejo, forró e pagode foram facilmente reconhecidas pelos estudantes.

Acerca do uso do aplicativo, na detecção e diferenciação dos sons apresentados, quinze alunos responderam que conseguiram detectar fácil e rapidamente os sons apresentados pelo aplicativo, enquanto que quatro alunos tiveram dificuldades para detectar alguns sons devido a ruídos externos, mesmo utilizando fones de ouvido.

Todos os alunos conseguiram perceber a diferença entre os sons que foram ouvidos. Doze estudantes disseram que os sons eram graves e agudos e por isso eram diferentes, enquanto seis disseram que os sons eram diferentes (sem apresentar uma justificativa) e por isso conseguiram diferenciá-los; um aluno respondeu que os sons eram diferentes porque as frequências dos sons eram diferentes. A partir desse resultado, percebe-se que um fator negativo para a aplicação dessa proposta são os ruídos externos. Tal fato pode interferir no resultado final do teste auditivo.

Quando questionados se a Física pode explicar fenômenos associados ao som, se foram capazes de reconhecer/diferenciar músicas somente ouvindo melodias e notas musicais, e sobre quais são as características do som que os permitiu diferenciar os sons, todos os alunos responderam que a Física pode explicar fenômenos sonoros porque o som se trata de uma onda, que é um conceito presente nessa ciência. Treze estudantes acrescentaram a definição de onda sonora à sua resposta, e todos alunos afirmaram reconhecer/diferenciar as músicas que fazem parte de suas *playlists*. Ao não reconhecerem uma música, eles





recorreram ao recurso “dicas” do jogo. Doze alunos responderam corretamente sobre as características do som, dois afirmaram não lembrar, um respondeu que era barulho, outro respondeu que era um conjunto de pulsos que se propaga com certa frequência, e três afirmaram não saber explicar.

Ao analisarmos esses resultados, notamos que, para a maioria dos alunos, ficou claro o conceito de onda e onda sonora, os alunos exploraram bem o jogo e seus recursos. Ou seja, os alunos tiveram facilidade em manuseá-lo e que pouco mais da metade dos alunos conseguiu compreender bem o que caracteriza uma onda sonora, precisando haver um reforço sobre essa parte da temática.

Sobre a capacidade de explicar os conceitos sonoros que os permitiu diferenciar as músicas do jogo, os sons apresentados no aplicativo, vozes, etc., onze alunos responderam corretamente que o timbre é a principal característica que os permitiu diferenciar os sons. Também falaram sobre a frequência das vozes das pessoas com quem eles convivem. Seis alunos disseram que não sabiam responder a essa pergunta e dois alunos responderam que é possível diferenciar o som porque os ouvidos “enviam” os sons para o cérebro, onde são armazenados e por isso pode-se reconhecer a voz de alguém ou o som de alguma música.

Por último, foi pedido que os alunos expusessem suas opiniões sobre a utilização do celular na aula de Física. Todos foram unânimes ao concordar que o celular pode auxiliar o conteúdo trabalhado promovendo a aprendizagem de forma mais dinâmica e interativa. Eles ressaltaram que o uso do celular na aula de Física aproximou-os do conteúdo e que foram capazes de compreender melhor o conteúdo explorado na proposta didática, como alguns alunos expuseram:

Aluno A: “Deveria ser liberado não só em Física, mas em todas as matérias.”

Aluno B: “É muito bom, pois é uma forma de dinamizar a aula e melhorar o aprendizado dos estudantes.

Aluno C: “Torna a aula menos monótona, bem mais divertida e dinâmica. Adoro ver o conteúdo do nosso dia a dia com joguinhos e dinâmicas, isso também facilita a minha aprendizagem, pois associo o conteúdo à “brincadeira”.

Aluno D: “Achei muito massa, gostei bastante. Espero que possamos utilizar mais vezes.”

Aluno E: “ É bem legal, eu aprendi bastante. Além de ficar mais divertido, fica mais fácil de entender o que tá sendo explicado.”

Percebe-se que a inserção do celular como ferramenta metodológica trouxe mudanças no modo de conceber o conhecimento, inclusive na maneira dos alunos se portarem mediante às temáticas trabalhadas em sala. Tais mudanças são constantes e ocorrem rapidamente. Algumas delas são referentes à agilidade da divulgação de informações e conhecimento. Graças a isso, as pessoas aceitam mudanças comportamentais e tornam-se





mais curiosas em relação ao que ocorre no mundo e se adaptam ao processo de evolução continuada (FRANÇA, 2010).

O relato desta experiência evidencia que os estudantes aceitaram e receberam bem a nova alternativa de aprendizagem e que houve mudanças no que diz respeito à interação aluno-aluno, professor-aluno. E sobre o uso do celular nas aulas, os alunos também concordaram que se o instrumento for utilizado com um objetivo, é muito válido e que vale a pena utilizá-lo, como mostra a fala de alguns deles:

Aluna F: “O mundo está muito avançado, é sempre bom mudar e o uso do celular seria uma forma de dinamizar.”

Aluno G: “Não é errado, pois chama mais a atenção de nós alunos. É uma boa descontração, sai mais dessa coisa chata de ‘tá’ sempre copiando no caderno.”

Aluna H: “Acredito que inovação é importante para os alunos, o celular pode ser um dos meios.”

Aluno I: “Em certos momentos se torna inviável. Já em outros, como nas aulas de Física, é muito bom e faz com que os alunos sintam prazer em ter aulas.”

Dessa forma, a utilização dessa proposta didática atraiu bastante a atenção dos estudantes e contribuiu para uma nova experiência de aprendizagem, tornando o público alvo mais receptivo com os conteúdos ministrados. Almeida e Silva (2011) afirmam que o uso de computadores e da internet já beneficiaram o desenvolvimento de uma nova geração adepta ao uso de mídias. Devido a isso, surge um novo modo de comunicação, interação, produção, aprendizagem, entre outros, em que as tecnologias móveis e a web são as responsáveis pelo novo modelo de mundo que está unido ao universo digital.

As tecnologias são grandes influenciadoras da sociedade de modo geral, contribuindo para uma nova versão de mundo, onde todos são rapidamente informados e possuem um novo perfil: crítico, analítico, pensativo, reflexivo em relação ao que ocorre ao redor. Isso implica dizer que, uma das consequências do uso das TIC no ensino, é a mudança no perfil dos futuros cidadãos, uma vez que tais ferramentas empregadas nas instituições de ensino, permitirão o desenvolvimento de novas habilidades, incluindo uma nova forma de enxergar o mundo.

Foi possível perceber grande entusiasmo por parte dos alunos ao explorarem tanto o aplicativo, quanto o jogo, bem como toda a aula. Os alunos mostraram grande interesse pelo conteúdo e fizeram muitas perguntas, principalmente sobre os sons, a diferença dos sons ouvidos pelos animais e seres humanos, entre outros. Durante as aulas ministradas, os alunos interagiram bastante, especialmente quando era relacionado o conteúdo proposto com situações do seu cotidiano. Sendo assim, conclui-se que, de acordo com os dados da presente pesquisa, essa proposta didática, com enfoque no uso do celular na sala como





ferramenta de aprendizagem, contribuiu além do esperado tanto para a aprendizagem, quanto para a relação aluno-professor. Logicamente, algumas dificuldades foram encontradas, mas nada que não pudesse ser resolvido, uma vez que o uso das ferramentas tecnológicas não substituem o professor, mas podem auxiliá-lo na dinâmica e no aprimoramento do processo educativo.

■ CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao término deste estudo, concluímos que as TIC têm provocado diversas mudanças na sociedade, e o uso do celular como ferramenta pedagógica pode promover uma melhor interação, dinamismo e motivação no processo educativo, visto que o mesmo é uma tecnologia acessível e de grande utilização pelos estudantes e professores nas escolas.

O uso do celular através de jogos educativos, simuladores e outros aplicativos existentes, pode possibilitar diversos ganhos no processo de ensino-aprendizagem, uma vez que ele possa ser utilizado como ferramenta auxiliar a esse processo. Os resultados desta pesquisa revelaram que, por fazer parte do cotidiano dos alunos, o mesmo despertou grande interesse dos estudantes quando utilizado nas aulas, pois ficaram curiosos para descobrir a relação do instrumento e o conteúdo de Física trabalhado em sala de aula. A problematização serviu como ponte que ligou as atividades propostas ao uso do celular e o conteúdo programático e ainda levou os alunos à interação entre eles, como também com o professor, fazendo da sala de aula uma comunidade de prática.

Foi possível perceber que não adianta utilizar as TIC no ensino sem objetivos pré-estabelecidos ou desassociados de outras metodologias, pois a utilização das mesmas por si só, não garantem a melhoria da aprendizagem. Sabemos que faz-se necessário tanto o planejamento quanto o estabelecimento de metas, para que a tecnologia utilizada venha a proporcionar facilitação, tendo o professor como mediador desse processo, permitindo ao aluno ser protagonista do seu conhecimento.

Trazer as TIC para a sala de aula, principalmente o uso do celular, não deve ser feito sem um propósito, visto que a aprendizagem também ocorre a partir da interação entre os indivíduos e objetos, ou seja, os professores podem e devem aproveitar a troca de experiências entre os alunos e a utilização das TIC para que os discentes sejam capazes de associar os conhecimentos adquiridos ao seu cotidiano e atribuir-lhe um caráter significativo.

A inserção das TIC não deve ser vista como um trabalho simplório de apenas propor atividades de pesquisas dentro da sala de aula, mas como uma ferramenta que pode possibilitar aos alunos autonomia para exercitar a criatividade ao desenvolver suas próprias atividades escolares, como também uma nova forma de avaliação, uma vez que os professores podem analisar trabalhos desenvolvidos pelos estudantes através de imagens, vídeos,



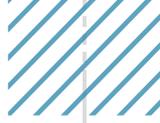


áudios, produções textuais e de imagens, entre outros. Finalmente, espera-se que o relato dessa experiência contribua para que outros professores se disponham a explorar as TIC e desenvolvam novas táticas de utilizá-las na sala de aula.

■ REFERÊNCIAS

1. ALMEIDA, M. E. B., SILVA, M. G. M. **Currículo, tecnologia e cultura digital: Espaços e tempos de Web Currículo**. Revista e-curriculum. v.7 n.1, p. 1-19, 2011.
2. ASSIS, K. K.; CZELUSNIAK, S. M.; ROEHRIG, S. A. G. **A articulação entre o ensino de ciência e as TIC: desafios e possibilidades para a formação continuada**. X Congresso Nacional de Educação – EDUCERE. PUCPR, Curitiba 2011.
3. CARNEIRO, Celso Dal Ré; SANTOS, Gleise Regina Bertolazi dos. **Ensino de geociências na formação profissional em meio ambiente no estado de São Paulo**. Revista Brasileira de Geociências, v. 42, n. 1, p. 84-95, dez. 2012.
4. CUNHA, Patrícia Freire Vieira da. **Uma investigação acerca do uso educacional do ambiente Second Life no ensino de Matemática**. 2009. Dissertação (Mestrado em Educação em Ciências e Matemática). Faculdade de Física, PUCRS, Porto Alegre, 2009.
5. FRANÇA, T. B. A gestão educacional e as novas TICs aplicadas à educação. **Armário da Produção Acadêmica Docente**. V. 4, n. 8, 2010.
6. GEBARA, M. J. F. **A formação continuada de professores de Ciências: contribuições de um curso de curta duração com tema geológico para uma prática de ensino interdisciplinar**. Campinas SP, 2009. 262f. Dissertação/Doutorado em 2009 (Geociências) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Campinas, SP, 2009.
7. GEBARA, M. J. F. **Interdisciplinariedad y enseñanza de la Física: enfoques y posibilidades**. In: VILLAGRA, Jesus Angel Menezes & GEBARA, Maria José Fontana (Orgs.) Estrategias didácticas para la enseñanza de la física. Burgos: Servicio de Publicaciones e Imagen Institucional, 2018.
8. KENSKI, V. M. **Educação e Tecnologias: o novo ritmo da informação**. 8. ed. Campinas. Papyrus, 2012.
9. LIBÂNEO, J. C. **Adeus professor, adeus professora? Novas exigências educacionais e profissão docente**. 1. ed. v. 2. São Paulo. Cortez Editora, 2013.
10. MEDEIROS, Alexandre; MEDEIROS, Cleide Farias de. Possibilidades e Limitações das Simulações Computacionais no Ensino da Física. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. vol. 24, n. 2, junho, 2002.
11. MORAN, J. M.; MASSETTO, M. T., BEHRENS M.A. **Novas tecnologias e mediações pedagógicas**. Campinas, SP. Papyrus, 2012.
12. PACHECO, M. A. T.; PINTO, L. R.; PETROSKI, F. R. **O uso do celular como ferramenta pedagógica: uma experiência válida**. XIII Congresso Nacional de Educação - EDUCERE. Curitiba, 2017.





13. PRENSKY, M. **Aprendizagem baseada em jogos digitais**. 1. ed. São Paulo. Senac, 2012.
14. RETAMERO, A.A.C. **Física e Geociências: uma proposta interdisciplinar para o ensino de Termodinâmica e Ondulatória**. 125 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba. Mestrado Profissional de Ensino de Física (MNPEF), Sorocaba, SP, 2019.
15. SILVA, Luciano Racts Claudio da. **A compreensão da construção de conhecimentos físicos por meio de um aplicativo para smartphones e tablets no ensino de Física em uma universidade pública no estado do Rio Grande do Sul**. 2018. Dissertação (Mestrado em Educação em Ciências e Matemática). Faculdade de Física, PUCRS, Porto Alegre, 2018.
17. SOUSA, R. P., MIOTA, F.M.C.S.C. CARVALHO, A.B.G. **Tecnologias digitais na educação**. Campina Grande, EDUEPB, 2011.
18. VALENTE, J. A. Aspectos críticos das tecnologias nos ambientes educacionais e nas escolas. **Revista Educação e Cultura Contemporânea**. n. 3, v. 2, p. 11-28, 2005.



SOBRE O ORGANIZADOR

Mario Celso Neves de Andrade

Possui graduação em Engenharia Elétrica pela Universidade de Brasília (1974), graduação em Psicologia pela Universidade Federal de Sergipe (2014), especialização em Engenharia de Petróleo - PETROBRAS/CEN-NOR (1976) e mestrado em Engenharia de Petróleo - University of Texas at Austin (1984), com diploma validado pela Universidade de São Paulo (USP) em 2019. Tem experiência profissional e docente na área de Engenharia de Produção, com ênfase em Processos Produtivos, Engenharia da Qualidade, Termodinâmica aplicada, Métodos Estatísticos aplicados à área de Engenharia, Eletricidade e Magnetismo, disciplinas de Física, Cálculo e Equações Diferenciais aplicadas e Planejamento/Controle da Produção. Tem experiência profissional e docente na área de Engenharia de Petróleo, com ênfase em Engenharia de Reservatórios, Métodos Estatísticos, simulação numérica de processos de produção de petróleo, Termodinâmica aplicada, métodos convencionais e não convencionais de recuperação de petróleo, fluxo de fluidos em meios porosos, Eletricidade e Magnetismo, disciplinas de Física, Cálculo Diferencial e Cálculo Numérico aplicadas. Tem experiência profissional e docente na área de Administração e Estratégia de Negócios, com ênfase em métodos e administração da produção, layout, projeto e controle de sistemas de produção e projeto/análise de performance de sistemas produtivos, tendo exercido funções de gerência em áreas técnicas e administrativas. Tem ainda experiência docente na área de Matemática (Cálculo Diferencial e Integral, Cálculo Numérico, Equações Diferenciais e Estatística) e Física (Termodinâmica e Eletricidade/Magnetismo) para cursos internos de formação de engenheiros da Petrobras e cursos externos. É membro da New York Academy of Science.

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/6600709211278845>

ÍNDICE REMISSIVO

A

Análise: 65, 78, 79, 136

Aplicações: 32

C

Cálculo: 26, 51, 62, 119

Calor: 26, 35, 66, 74, 77, 78

Comportamento Térmico: 129

D

Desacidificação: 43, 58, 61

Dosímetro: 103, 112, 114

E

Ensino: 32, 41, 145, 147, 156, 157

F

Física: 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 26, 29, 30, 31, 32, 34, 36, 37, 40, 41, 118, 120, 121, 126, 127, 144, 145, 147, 148, 149, 150, 152, 153, 154, 155, 156, 157

Física Aplicada: 13

I

Intensidade: 120

Interdisciplinaridade: 12

L

Lei: 14, 15, 22, 26, 27, 30, 32, 35, 36, 37, 39, 40, 41, 69, 91, 119, 120, 122, 123, 124, 125, 127

M

Materiais: 13, 114, 115, 118, 131

Métodos: 110

P

Perdas: 137

Petróleo: 62, 66, 77, 78, 80, 101

Processos: 67

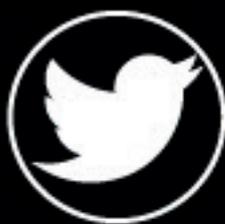
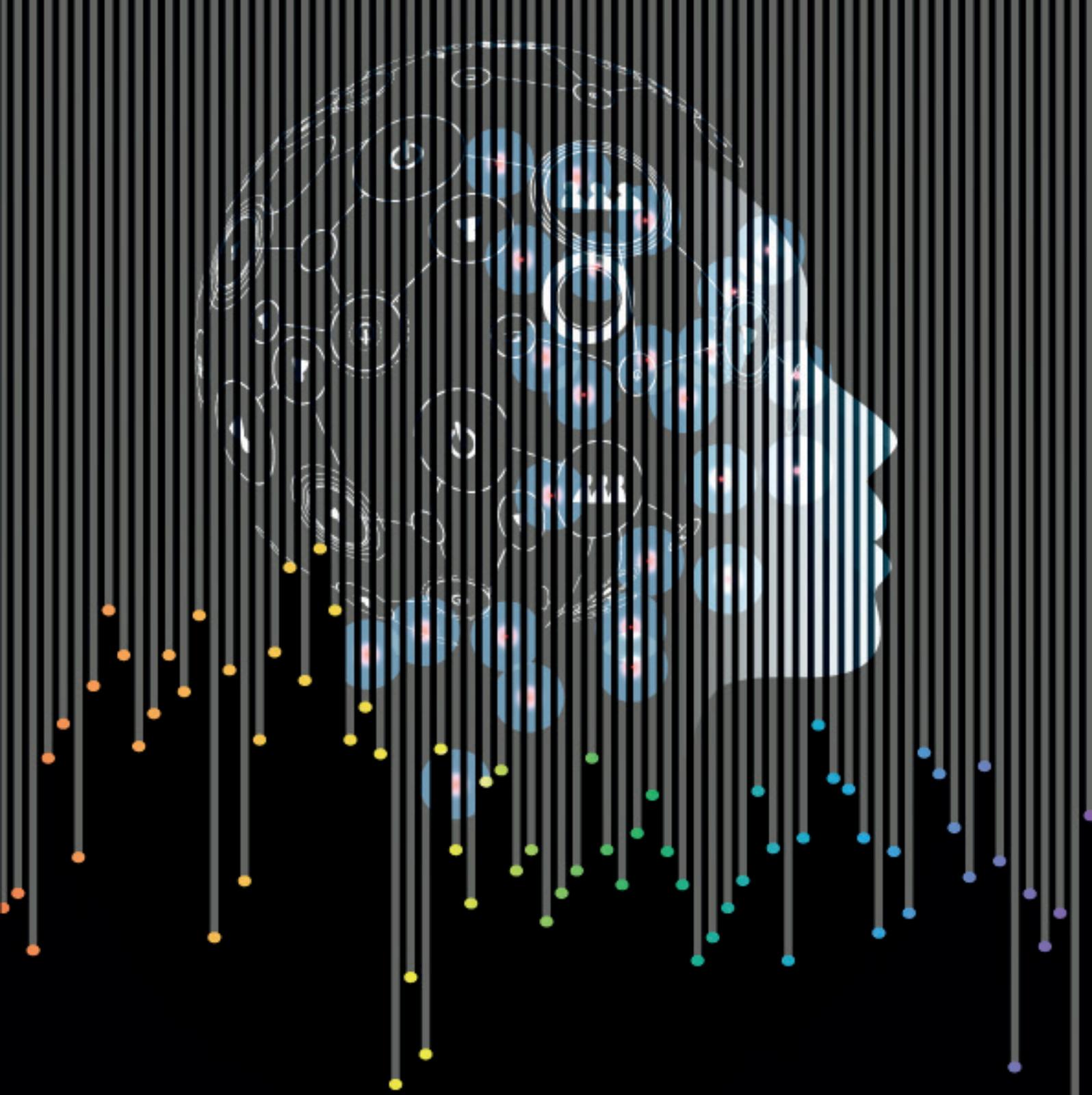
T

Temperatura: 26, 58, 70, 72, 73, 77, 125, 137

Termodinâmica: 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 41, 42, 45, 61, 63, 103, 145, 147, 157

Termoluminescente: 103, 105, 106, 108, 110, 111, 112, 114, 115, 117

Tratamento Térmico: 112



www.editoracientifica.org

contato@editoracientifica.org

ISBN 978-658982650-7



VENDA PROIBIDA - ACESSO LIVRE - OPEN ACCESS



editora científica