

4 Caracterização dos fluidos e das superfícies

Este capítulo é dedicado a descrever as metodologias aplicadas e os resultados obtidos na caracterização dos fluidos e das superfícies utilizados nos experimentos.

4.1. Caracterização dos fluidos

A caracterização dos fluidos é fator importante no trabalho desenvolvido, pois muitas das condições de operação estão associadas às características dos fluidos. Propriedades como a densidade, viscosidade, calor específico e condutividade térmica são parâmetros necessários para determinação de alguns números adimensionais como Reynolds, Prandtl e Nusselt. A caracterização da parafina utilizada na solução também é importante uma vez que diferentes composições de parafina geram resultados diferentes.

4.1.1. Análise cromatográfica da solução de parafina

A solução de parafina utilizada nos experimentos consistia de 20%, em peso, de parafina purificada VETEC[®] (ponto de fusão 56°C a 58°C) dissolvida em querosene (grau “para análise”). A distribuição de parafinas desta solução foi determinada através de análise cromatográfica nos laboratórios do CENPES. Foi utilizado o cromatógrafo AGILENT 6890, com detector de ionização em chama 400°C, usando Hidrogênio como gás de arraste (vazão de 2,2 mL/min) e coluna de separação de dimetilpolisiloxano de 0,32 mm de diâmetro interno. O volume de amostra injetado foi de 1µL. O resultado é visualizado nas Figura 4-1 e Figura 4-2.

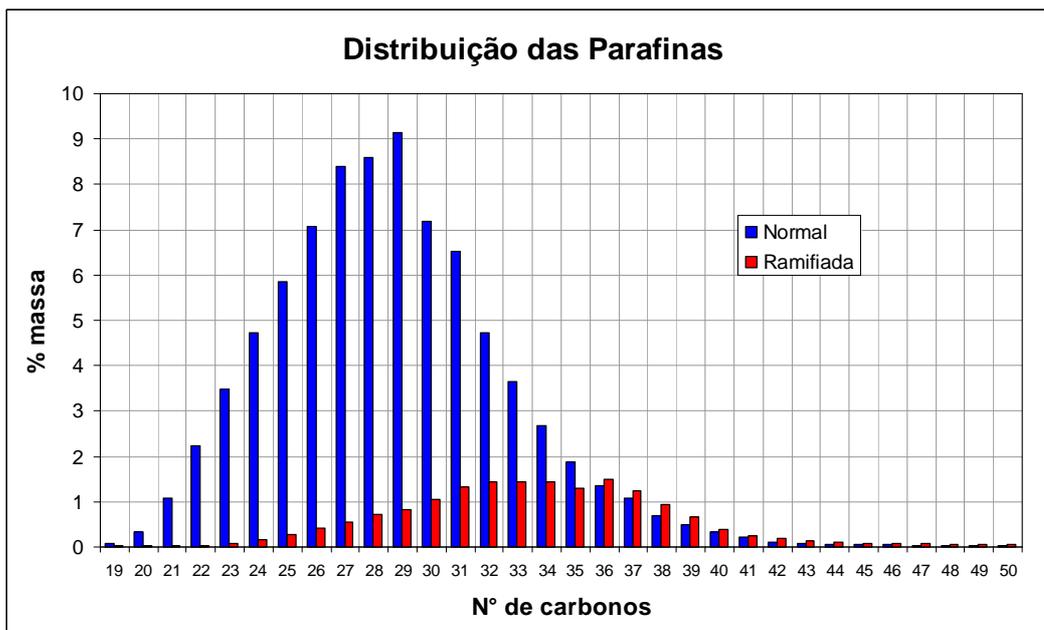


Figura 4-1 - Gráfico de distribuição de parafinas.

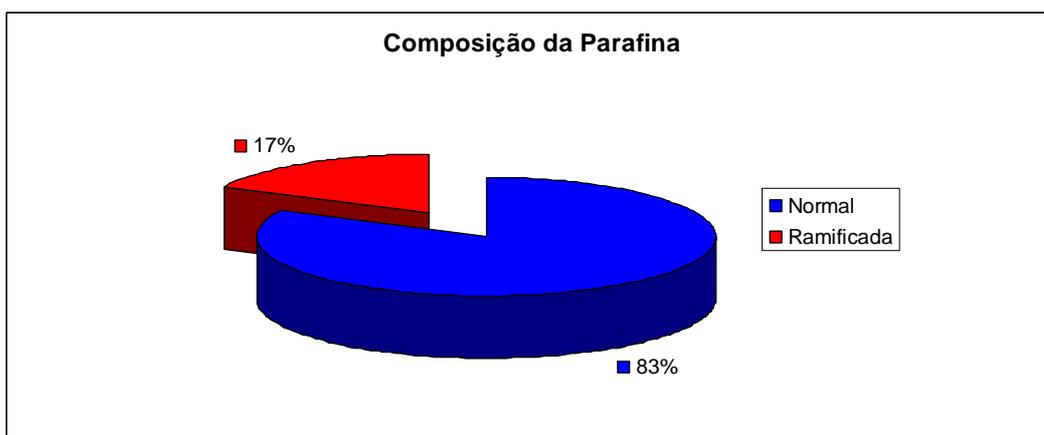


Figura 4-2 - Composição da parafina utilizada (Normal x Ramificada).

4.1.2. TIAC

A Temperatura Inicial de aparecimento de Cristais - TIAC foi determinada para a solução de 20% de parafina em querosene, através de um equipamento DSC (*Differential Scanning Calorimeter*), onde a temperatura é reduzida gradativamente e o fluxo de calor é medido simultaneamente. A TIAC é determinada quando há inflexão no gráfico de temperatura *versus* fluxo de calor, apontando para uma mudança brusca no fluxo em função do aparecimento de cristais de parafina que liberam calor ao se formar. O resultado obtido foi de 33,5°C.

4.1.3. Viscosidade

Para a determinação da viscosidade das misturas estudadas, foi utilizado um reômetro rotacional modelo Rheostress 1, da fabricante Haake, com o rotor de 'double-gap' DG43 Ti. Para a medida da viscosidade a 35°C, a amostra permaneceu na temperatura referida durante 10 minutos para estabilização térmica e posteriormente foi realizada a leitura da viscosidade durante 15 minutos, aplicando-se uma taxa de cisalhamento constante de 100/s. A viscosidade obtida para a solução de parafina 20% (peso) em querosene foi de 2,11 cP.

4.1.4. Densidade

A medida da densidade foi determinada através de um densímetro digital, modelo DMA 4500 M, fabricado pela Anton Paar. O referido equipamento opera pelo método de tubo em U oscilante. Método no qual a amostra é inserida em um tubo de vidro em forma de U que é eletronicamente levado a oscilar em uma frequência característica. O equipamento é calibrado através da medida da frequência de dois padrões de densidade conhecidas, o ar e a água. De acordo com a densidade da amostra, a frequência de oscilação do tubo se altera, utilizando este novo padrão de frequência do tubo o equipamento determina a densidade da amostra através da comparação com a curva de calibração. A medida de densidade, a 35°C, obtida para a solução de parafina 20% (peso) em querosene foi de 0,785. A mesma metodologia foi aplicada para seleção do fluido descrito no item 4.1.7.

4.1.5. Calor específico

O calor específico c_p foi determinado também a partir do DSC. Para uma dada temperatura, o calor específico é proporcional ao fluxo de calor, à massa de amostra e à variação de temperatura com o tempo. Para se obter resultados mais precisos uma amostra e um branco, onde é utilizada apenas a célula sem fluido, são analisados e a diferença entre o fluxo de calor nestas análises é contabilizada como sendo proporcional ao calor específico da amostra. O valor da massa é

inserido manualmente após pesagem e a taxa de aquecimento é obtida através da derivada do gráfico Temperatura *versus* tempo.

$$C_p(T) = \frac{q(T)}{m \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right)} \quad (4-1)$$

Onde m é a massa de amostra, c_p é calor específico, dT é a variação de temperatura, dt é a variação de tempo e q é o fluxo de calor. O calor específico a 35°C obtido para a solução de parafina 20% em querosene foi de $1,98 \text{ J/g.K}$.

4.1.6. Condutividade Térmica

Não foi possível determinar a condutividade térmica dos fluidos através de ensaios no laboratório. Para se obter estes valores foram utilizados dados oriundos de literatura. Para a parafina utilizou-se o valor determinado por Taylor et al.⁵², enquanto que a condutividade térmica do querosene foi utilizada do trabalho de Tanaka et al.⁵³.

4.1.7. Seleção do fluido termicamente similar à solução de parafina

A estratégia de comparação dos resultados só seria possível se houvesse um fluido com características térmicas similares à solução de parafina (20% de parafina em querosene), porém que não apresentasse deposição ao ser resfriado. Assim seria possível emular a passagem da solução de parafina pela seção e determinar a temperatura do fluido frio necessária para manter a temperatura na parede igual para todas as placas em todas as vazões testadas.

Inicialmente, a opção mais viável seria utilizar querosene que era o diluente da solução. Entretanto, apesar de possuir calor específico, condutividade térmica e densidade similares às da mistura, a viscosidade do querosene a 35°C era quase três vezes menor que a viscosidade da solução de parafina (viscosidade do querosene: $0,74 \text{ cP}$. Viscosidade da solução de parafina: $2,11 \text{ cP}$).

Assim optou-se por misturar querosene e óleo mineral spindle que possui viscosidade de $9,97 \text{ cP}$ numa proporção tal que a viscosidade fosse próxima a de $2,11 \text{ cP}$. O óleo mineral spindle, por se tratar também de uma mistura de

hidrocarbonetos, possui características de condutividade térmica e calor específico similares a da parafina. Foi realizado o ajuste da viscosidade e depois os números de Reynolds, Prandtl e Nusselt desta solução foram comparados à da solução de parafina. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4-1:

Tabela 4-1 - Viscosidades das misturas querosene/óleo mineral spindle.

% (massa) de Óleo Spindle	% (massa) de Querosene	Viscosidade (cP)
0	100	0,74
20	80	1,03
30	70	1,28
50	50	2,07
60	40	2,62
100	0	9,97

Desta forma o percentual de óleo spindle selecionado foi de 50 %. Para esta mistura as medidas das outras propriedades foram realizadas e comparadas às propriedades da solução de parafina, conforme mostrado na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 - Propriedades Físicas das soluções de parafina 20% e óleo mineral spindle 50% em querosene.

Propriedade Física	Unidade	Parafina 20%	Spindle 50%
Viscosidade	cP	2,11	2,07
Massa Específica	g/cm ³	0,785	0,807
Calor Específico	J/g.K	1,98	1,71
Condutividade Térmica [†]	W/m.K	0,163 (0,235 ⁵² /0,145 ⁵³)	0,154 (0,162 ⁵⁴ /0,145 ⁵³)

Com as propriedades físicas foi possível obter os valores de alguns números adimensionais conforme mostrado na Tabela 4-3.

[†] As condutividades térmicas não foram medidas e sim calculadas através de média ponderada das condutividades térmicas dos fluidos obtidos através da literatura.

Tabela 4-3 - Números adimensionais para as duas soluções comparadas

Número Adimensional	Equação	Parafina 20%	Spindle 50%	Diferença (%)
Reynolds (Q=438 L/h)	$\frac{d_h \cdot v \cdot \rho}{\mu}$	1813	1899	4,8
Prandtl	$\frac{C_p \mu}{k}$	25,6	23,0	-10,1
Nusselt ⁵⁵	$0,0296 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{1/3}$	35,3	35,3	0,2

Através da Tabela 4-3 pode se observar que as diferenças entre os números adimensionais é muito pequena, e embora a variação no número de Prandtl seja próxima a 10% seu reflexo no número de Nusselt é muito pequeno, sendo inferior a 1%. Assim, o fluido selecionado pode ser considerado similar a solução de parafina e pode ser utilizado para emular as condições do escoamento da mesma sem apresentar deposição.

4.2. Caracterização das superfícies

As propriedades das superfícies eram de fundamental importância para permitir a correlação dos resultados obtidos. As características analisadas foram a rugosidade, a energia crítica e a energia de superfície.

4.2.1. Ensaio para determinação da rugosidade

A rugosidade das placas analisadas foram medidas através do perfilômetro mecânico de contato Dektak3 da Veeco Sloan Technology do laboratório Van de Graaf do Instituto de Física na PUC - Rio. Este equipamento utiliza uma agulha apalpadora que se desloca em linha reta sobre a superfície da amostra (horizontalmente) com auxílio de um motor elétrico. Conforme mostrado na Figura 4-3, os movimentos verticais do apalpador são traduzidos em sinal elétrico através de um transdutor de posição e este sinal elétrico é amplificado e convertido em valores dimensionais. Um software dedicado controla os parâmetros e processa as informações.

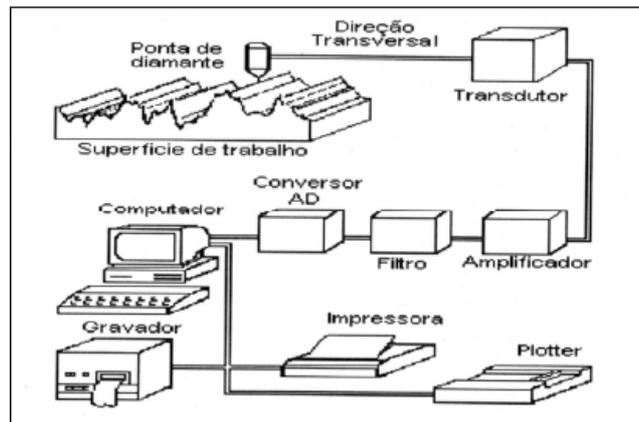


Figura 4-3 - Fluxograma simplificado de um perfilômetro mecânico⁵⁶.

A medida é baseada numa linha média. A linha média é a linha de referência paralela à direção do perfil. Um exemplo é mostrado na Figura 4-4. As áreas obtidas acima da linha média correspondem aos picos e as áreas abaixo da linha média representam os vales.

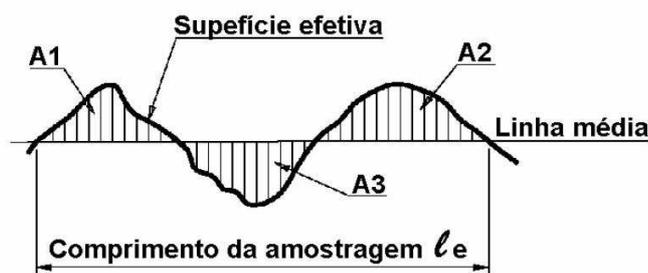


Figura 4-4 - Medida de uma superfície rugosa mostrando áreas acima (picos) e abaixo (vales) da linha média⁵⁷.

A rugosidade média, R_a , é a medida mais utilizada na determinação da rugosidade, e foi a utilizada para a determinação das rugosidades das placas analisadas. A rugosidade média R_a é a média aritmética dos valores absolutos de todas as ordenadas do perfil, ou seja, a razão entre o somatório das áreas fechadas entre o perfil e a linha média e o comprimento da seção.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx \tag{4-2}$$

onde L é o comprimento de seção avaliado.

Para as placas analisadas, foram realizadas 10 medições em diferentes posições da placa com comprimento de avaliação de 30 mm. A rugosidade reportada é a média das 10 rugosidades médias, R_a , medidas para cada placa.

4.2.2. Medidas de rugosidade

Através das medidas realizadas no perfilômetro foram obtidos os resultados mostrados na Tabela 4-4:

Tabela 4-4 - Resultados de rugosidade obtidos

Placa	Rugosidade (μm)	Desvio Padrão (μm)
Aço Inox 316L convencional	247	13,7
Aço Inox 316L polida	4,51	0,51
Carbono Amorfo (DLC)	4,42	0,30
Teflon	225	14,2
Nylon 11	222	14,0

Pode-se observar que as rugosidades das placas de aço convencional, Teflon e Nylon são muito semelhantes. As placas com revestimento plástico necessitam de um polimento prévio para aderência do revestimento, isto justifica a rugosidade um pouco menor.

Para linhas de produção rígidas a rugosidade tem valores usuais em torno de 200 μm , enquanto para dutos flexíveis a rugosidade varia de acordo com o diâmetro sendo em torno de 200 μm para linhas de 2" de diâmetro e podendo chegar a 800 μm para linhas de 8" de diâmetro.

Já as superfícies polidas apresentaram resultados praticamente iguais de rugosidade, uma vez que ambas receberam o mesmo procedimento de polimento.

O desvio padrão que varia entre 5 e 12% dos valores de rugosidade das placas mostra a irregularidade na superfície das mesmas, uma vez que a área superficial medida é relativamente grande (60 cm^2).

Baseado na tabela acima, se assume que os resultados de deposição são comparáveis entre as placas de aço polido e de carbono amorfo; e entre as placas de aço convencional, Teflon e Nylon. Além disto, uma comparação entre a espessura de depósito formado nas placas de aço convencional e na placa de aço polido leva a uma indicação do efeito da rugosidade na deposição de parafina, uma vez que a diferença de rugosidade entre estas duas placas é da ordem de 55 vezes.

Uma abordagem mais completa poderia ser realizada com uma varredura da superfície e obtenção de uma imagem em 3D. A medida de rugosidade é apenas comparativa e não considera que diferentes tamanhos de sulcos na superfície podem ocorrer. De forma geral quanto maior a rugosidade maior o número de sítios de nucleação para a formação da rede de cristais de parafina. Porém a medida de rugosidade não leva em consideração o tamanho, a profundidade e o número de sulcos e sim uma combinação de todos estes fatores. De toda forma, esta abordagem se coloca fora do escopo deste trabalho e pode ser sugerido para futuras investigações.

4.2.3. Ensaio para determinação da energia crítica e de superfície

As medidas de energia crítica e energia de superfície foram determinadas através da medição do ângulo de contato de algumas substâncias conhecidas. Para isto foi utilizado o equipamento chamado goniômetro, marca Ramé-Hart, do laboratório Van de Graaf do Instituto de Física na PUC - Rio apresentado na Figura 4-5. Este instrumento consiste de uma câmera para focalizar e medir o ângulo de contato entre os líquidos e as superfícies. A superfície a ser analisada é colocada sobre uma plataforma com ajuste nas três dimensões (altura, profundidade e lateral), e a partir daí se ajusta o foco da câmera e a iluminação de forma a obter uma imagem nítida. Uma gota do líquido é inserida na superfície da placa através de uma micropipeta. A câmera é acoplada a um computador com o software DROPimage e a imagem é processada fornecendo a medida do ângulo de contato.

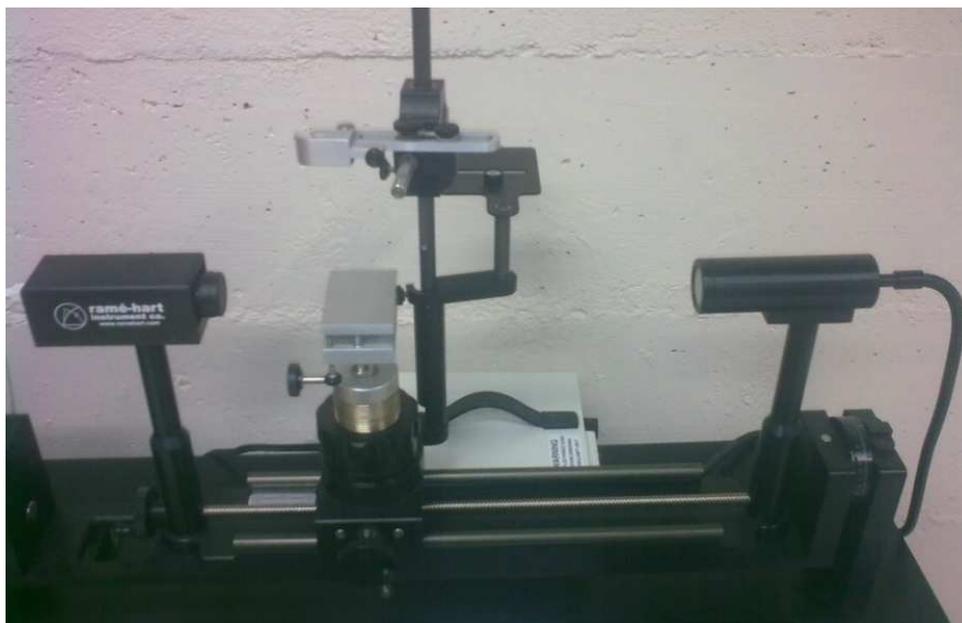


Figura 4-5 - Imagem do Goniômetro utilizada para as medidas de ângulo de contato.

Para estas medidas foram utilizados volume de gota de 45 μL e realizadas 5 medidas de ângulo de contato para cada líquido em cada uma das placas analisadas. As medidas foram realizadas em ambiente com temperatura de aproximadamente 25°C. As tensões superficiais dos líquidos⁵⁸ utilizados estão expostas na Tabela 4-5.

Tabela 4-5 - Tensões superficiais dos líquidos utilizados para medida das energias crítica e de superfície das placas testadas.

Líquido	Tensão Superficial γ_L	Componente Dispersiva γ_L^d	Componente Polar γ_L^p
Hexadecano	27,6	27,6	0
Dimetil Sulfóxido	44	36	8
1-Bromonaftaleno	44,4	44,4	0
Etileno Glicol	48	29	19
Glicerol	64	34	30
Água	72,8	21,8	51

A partir das medidas de ângulo de contato, utilizam-se métodos gráficos para determinar a energia crítica (gráfico de Zisman) e a energia de superfície conforme apresentado na seção 2.3 da revisão bibliográfica.

4.2.3.1. Ângulos de contato

As imagens capturadas do ângulo de contato estão exibidas na Tabela 4-6. Os resultados de ângulo de contato e cosseno deste ângulo estão mostrados na Tabela 4-7. O Hexadecano não foi capaz de molhar nenhuma superfície exceto a de Teflon.

Tabela 4-6 - Imagens das gotas utilizadas para medida do ângulo de contato

Fluido	Aço	Teflon	Nylon 11	Carbono Amorfo (DLC)
Água				
Bromonaftaleno				
Dimetilsulfóxido				
Etileno Glicol				
Glicerol				
Hexadecano	-		-	-

Tabela 4-7 - Ângulo de contato médio ($\bar{\theta}$), desvio padrão das medidas (σ) e cosseno do ângulo de contato ($\cos\theta$) das superfícies analisadas.

	Aço			Teflon		
	$\bar{\theta}$ (°)	σ (°)	$\cos\theta$	$\bar{\theta}$ (°)	σ (°)	$\cos\theta$
Água	93.91	0.22	-0.07	108.37	0.26	-0.31
Bromonaftaleno	38.74	0.29	0.78	68.17	0.38	0.37
Dimetilsulfóxido	43.89	0.39	0.72	71.17	0.49	0.32
Etileno Glicol	60.66	0.28	0.49	80.25	0.26	0.17
Glicerol	78.49	0.41	0.20	93.83	0.41	-0.07
Hexadecano	-	-	-	38.70	0.48	0.78
	Nylon 11			Carbono Amorfo (DLC)		
	$\bar{\theta}$ (°)	σ (°)	$\cos\theta$	$\bar{\theta}$ (°)	σ (°)	$\cos\theta$
Água	85.05	0.32	0.09	74.20	0.29	0.27
Bromonaftaleno	44.54	0.29	0.71	34.02	0.26	0.83
Dimetilsulfóxido	43.82	0.40	0.72	30.89	0.45	0.86
Etileno Glicol	58.15	0.45	0.53	48.20	0.27	0.67
Glicerol	74.35	0.31	0.27	65.48	0.32	0.42
Hexadecano	-	-	-	-	-	-

4.2.3.2. Energia crítica

A energia crítica de uma superfície (γ_{crit}) é determinada através do gráfico de Zisman ($\cos\theta \times \gamma_s$). Quando a extrapolação da reta gerada pelos pontos deste gráfico atinge o valor de $\cos\theta = 1$, $\gamma_s = \gamma_{crit}$. Graficamente equivale ao ponto onde a reta corta a curva de $y=1$. Assim:

$$\gamma_{crit} = \frac{1-b}{a} \quad (4-3)$$

Onde a é o coeficiente angular do gráfico de Zisman e b é o coeficiente linear para uma determinada superfície.

Os gráficos de Zisman obtidos para as superfícies analisadas são expostos na Figura 4-6 e os resultados de energia crítica estão sumarizados na Tabela 4-8.

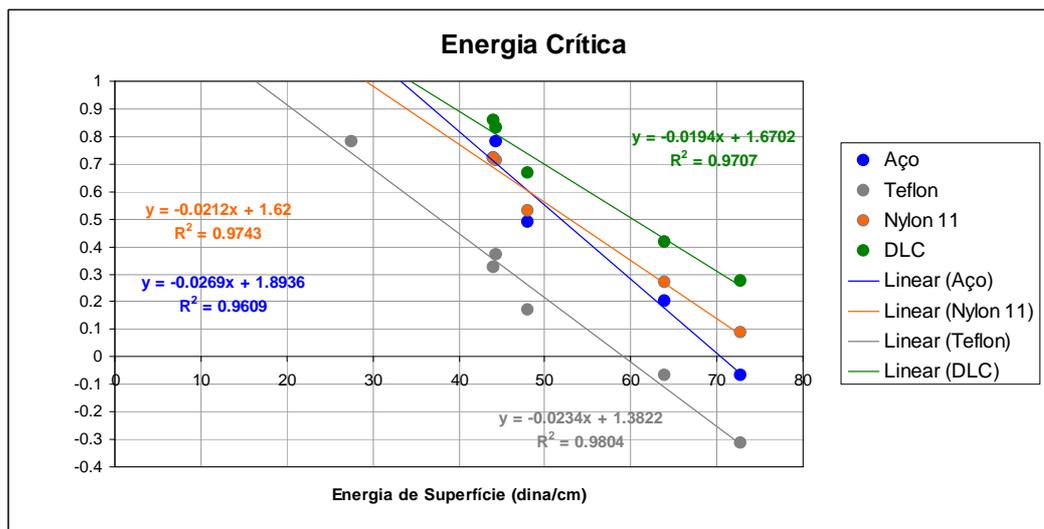


Figura 4-6 - Gráfico de Zisman para a energia crítica das superfícies analisadas

Tabela 4-8 - Resultado de energia crítica das superfícies analisadas

Superfície	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	Energia Crítica γ_{crit} (dina/cm) Calculada	Energia Crítica γ_{crit} (dina/cm) Literatura ^{59,60,61,62}
Aço	-0.0269	1.8936	33.2	28,6 - 40,9
Teflon	-0.0234	1.3822	16.3	15,6 - 31
Nylon 11	-0.0212	1.6200	29.2	26 - 43
Carbono Amorfo (DLC)	-0.0194	1.6702	34.5	43

Os resultados de energia crítica são compatíveis com a literatura, ainda que as medidas para algumas superfícies apresentem uma grande amplitude de resultados obtidos pela literatura, especialmente a do aço. De fato a medida de ângulo de contato em metais se torna difícil uma vez que a superfície é influenciada desde a técnica de usinagem aplicada ao material até a forma como o mesmo foi exposto, passando até mesmo pela metodologia de limpeza da superfície. Entretanto, como o estudo é comparativo entre os materiais, o mesmo procedimento foi seguido para todos e comparativamente a ordem crescente de energia crítica pode ser estabelecida: Teflon, Nylon 11, Aço, Carbono Amorfo.

4.2.3.3. Energia de superfície

Conforme descrito anteriormente, a determinação da energia de superfície foi realizada a partir da medida de ângulo de contato de vários líquidos cujas

propriedades eram conhecidas. As componentes foram determinadas graficamente através dos dados apresentados na Tabela 4-9 e da regressão linear dos pontos obtidos de acordo com o apresentado na Figura 4-7.

Tabela 4-9 Dados para traçado dos gráficos de energia de superfície

		Aço	Teflon	Nylon 11	Carbono Amorfo (DLC)
	$\frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}}$	$\frac{(\cos \theta + 1)}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}}$			
Água	1.530	7.271	5.346	8.475	9.924
Bromonaftaleno	0	5.992	4.619	5.766	6.156
Dimetilsulfóxido	0.471	6.310	4.852	6.313	6.814
Etileno Glicol	0.809	6.643	5.215	6.810	7.429
Glicerol	0.939	6.587	5.126	6.972	7.768
Hexadecano	0	-	4.677	-	-

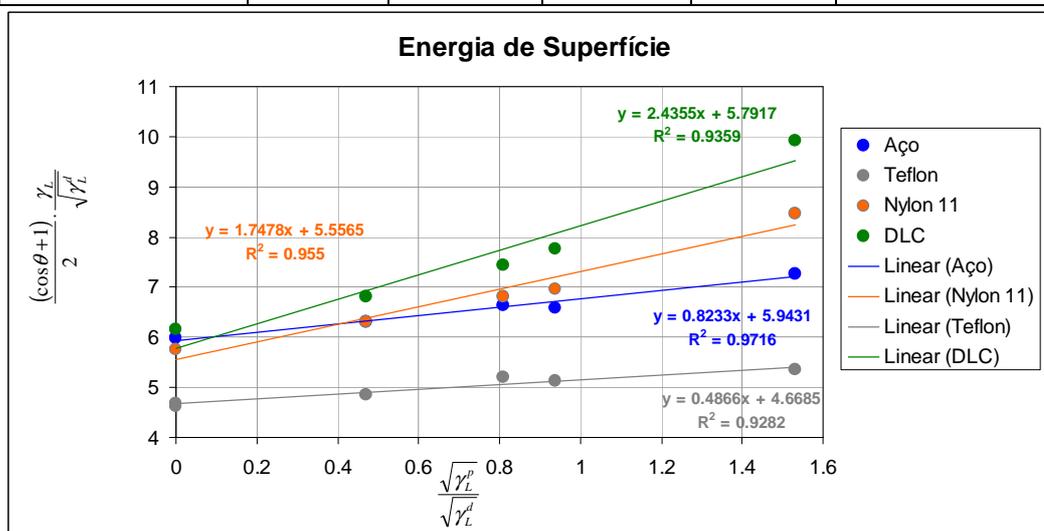


Figura 4-7 - Gráfico para determinação da Energia de Superfície

Conforme já descrito anteriormente as componentes dispersiva e polar das superfícies podem ser determinadas graficamente através da equação (2-23).

Assim, é realizada regressão linear dos pontos medidos. O coeficiente angular e o coeficiente linear da curva traçada determinam a raiz quadrada da componente polar e raiz quadrada da componente dispersiva, respectivamente, conforme apresentado nas equações: (2-24), (2-25), (2-26), (2-27) e (2-28). A

soma destas componentes compõe a energia de superfície do material analisado. Os resultados de energia superfície estão sumarizados na Tabela 4-10 e na Tabela 4-11 é feita uma comparação entre os resultados obtidos e os dados de literatura.

Tabela 4-10 - Resultados de Energia de superfície.

Superfície	Coefficiente Angular	Componente polar γ_s^p	Coefficiente Linear	Componente dispersiva γ_s^d	Energia de Superfície γ_s (dina/cm)
Aço	0.823	0.678	5.943	35.32	36.0
Teflon	0.609	0.371	4.574	20.92	21.3
Nylon 11	1.748	3.055	5.557	30.87	33.9
Carbono Amorfo (DLC)	2.436	5.932	5.792	33.54	39.5

Tabela 4-11 - Comparação entre as energias de superfícies calculadas e as encontradas na literatura.

Superfície	Energia de Superfície γ_s (dina/cm) - Calculada	Energia de Superfície γ_s (dina/cm) - Literatura ^{42,63,64,65,66,67,68}
Aço	36.0	38 - 130
Teflon	21.3	17 - 25,8
Nylon 11	33.9	34
Carbono Amorfo (DLC)	39.5	30 - 44

A mesma observação feita com relação à energia crítica pode ser repetida para a energia de superfície uma vez que ambas se baseiam na medida do ângulo de contato de substâncias conhecidas com a superfície analisada. Mais uma vez a amplitude obtida na literatura para superfícies metálicas como aço é muito grande, havendo, inclusive, trabalhos na área que mostram como o método de usinagem, limpeza e armazenamento do material influenciam a energia de superfície. De fato, há até questionamentos quanto às metodologias aplicadas para realizar estas medidas em superfícies metálicas. O objetivo aqui é apresentar uma medida comparativa entre as superfícies analisadas. Desta forma uma ordem crescente de energia de superfície pode ser estabelecida: Teflon[®], Nylon 11[®], Aço, Carbono Amorfo.