

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.

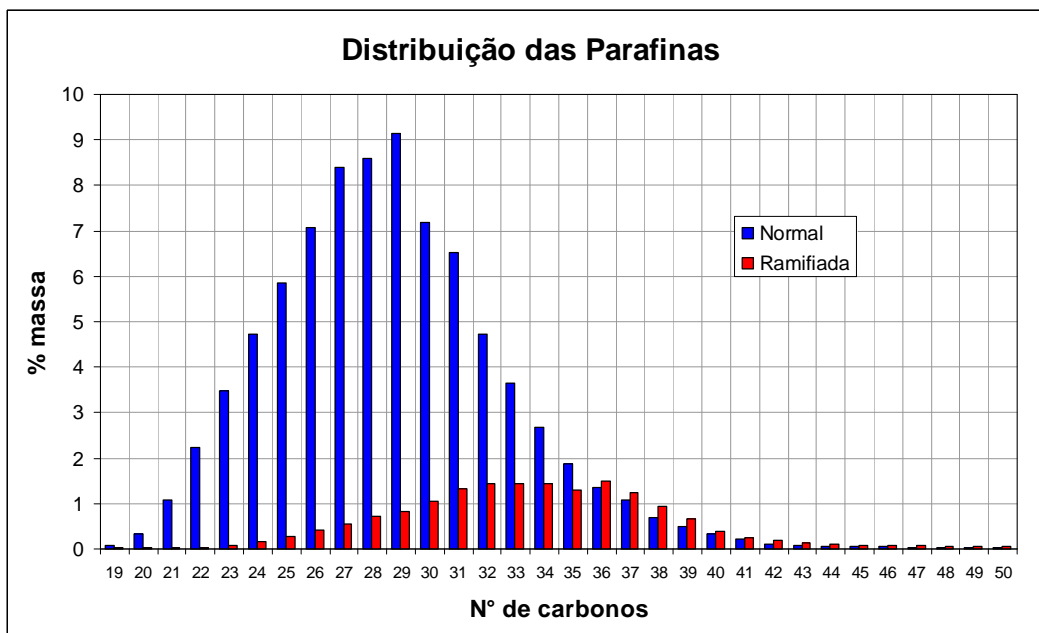


Figura 4-1 - Gráfico de distribuição de parafinas.

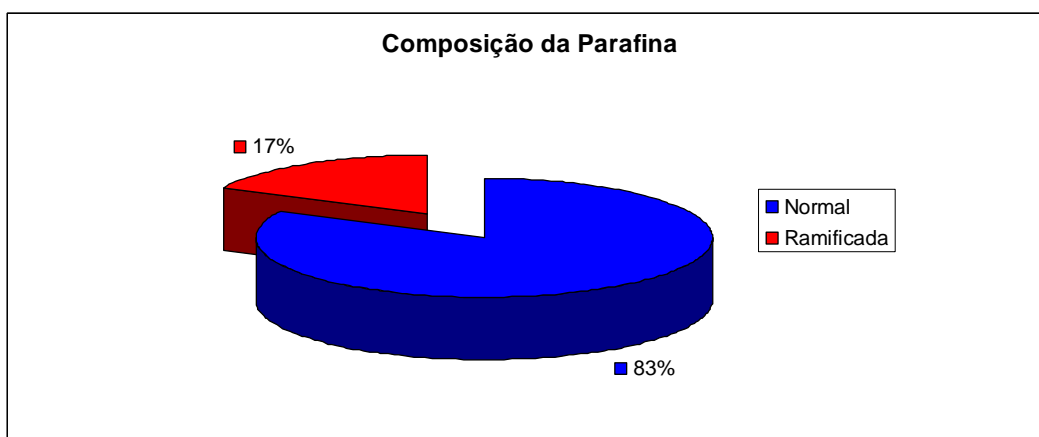


Figura 4-2 - Composição da parafina utilizada (Normal x Ramificada).

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.

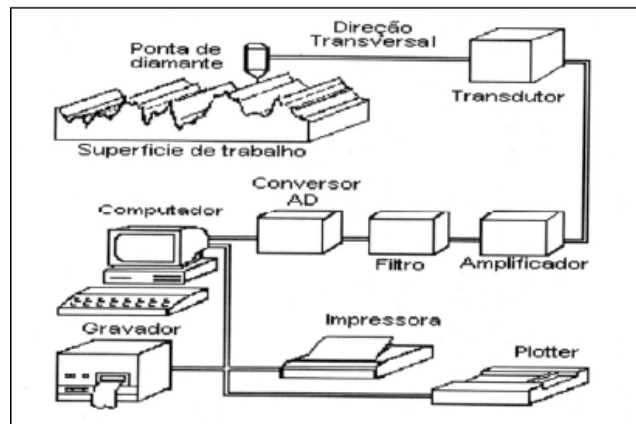


Figura 4-3 - Fluxograma simplificado de um perfilômetro mecânico⁵⁶.

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.

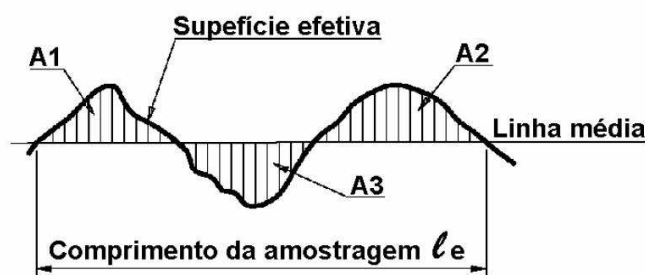


Figura 4-4 - Medida de uma superfície rugosa mostrando áreas acima (picos) e abaixo (vales) da linha média⁵⁷.

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.

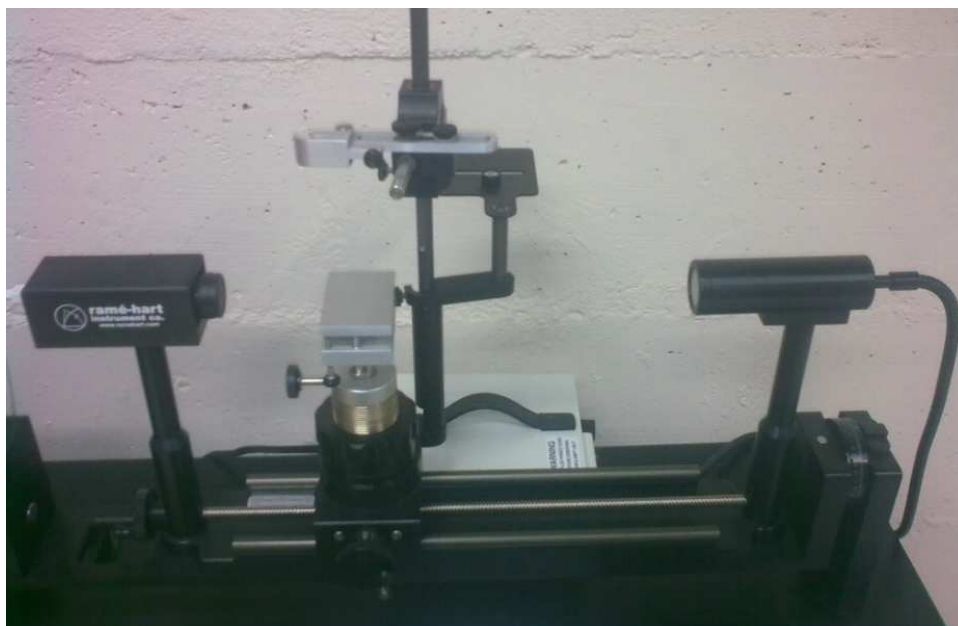


Figura 4-5 - Imagem do Goniômetro utilizada para as medidas de ângulo de contato.

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.

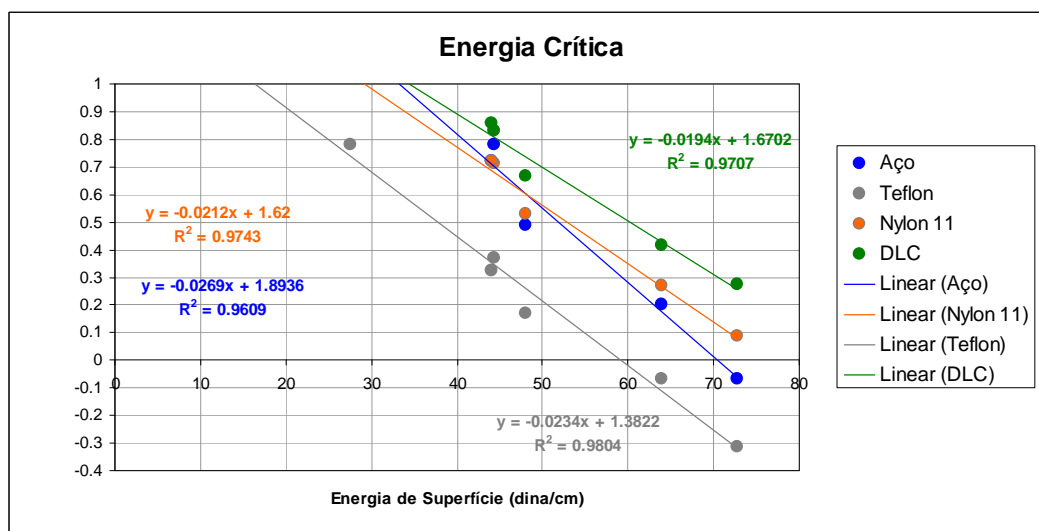


Figura 4-6 - Gráfico de Zisman para a energia crítica das superfícies analisadas

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 | - | - |

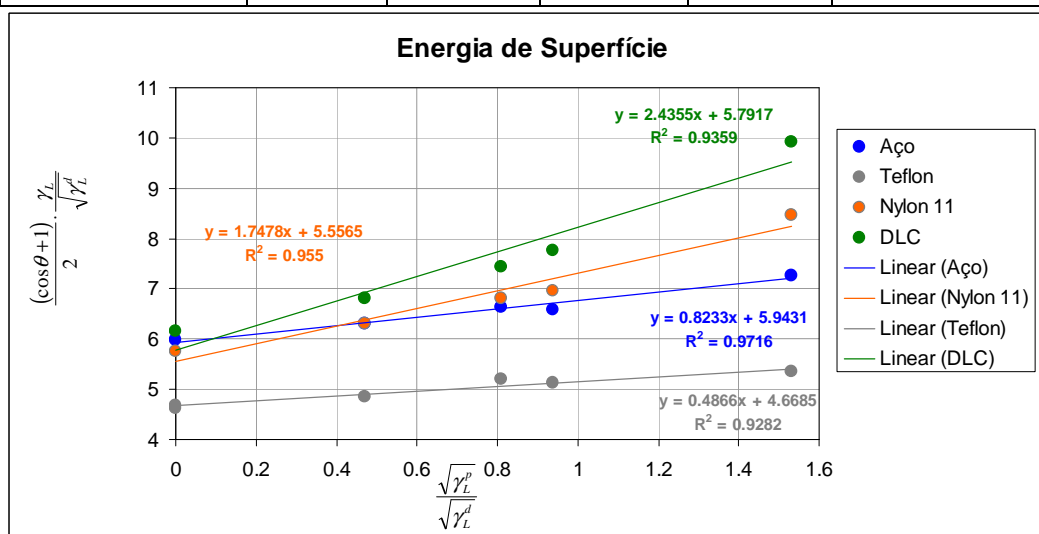


Figura 4-7 - Gráfico para determinação da Energia de Superfície

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.