6 Resultados

Os resultados alcançados nos estudos experimentais e numéricos realizados neste trabalho serão apresentados e discutidos neste capítulo. Inicialmente, uma validação do modelo termodinâmico implementado é apresentada e discutida. Em seguida, serão mostrados os dados experimentais obtidos, comparandose qualitativa e quantitativamente os depósitos de parafina formados no canal de 600 mm de comprimento sob condições de escoamento laminar e turbulento. A seguir, comparações entre dados experimentais e resultados numéricos serão apresentadas e analisadas. Na última seção deste capítulo, resultados numéricos, obtidos com o modelo entalpia-porosidade desenvolvido, serão mostrados e avaliados. Estes resultados numéricos incluem um estudo dos efeitos da taxa de cisalhamento e da temperatura da parede na espessura e na quantidade de sólidos no depósito (mostrando que a espessura e o envelhecimento do gel dependem destas duas condições). Adicionalmente, são apresentados os campos de porosidade e a composição geral dos pseudocomponentes presentes ao longo do tempo de deposição, fornecendo informações sobre o envelhecimento do depósito.

6.1 Validação do Modelo Termodinâmico

Como mencionado, o modelo termodinâmico desenvolvido é acoplado às equações governantes do escoamento para prever a deposição de parafina. No presente trabalho, os pseudocomponentes da solução de querosene com parafina a 15% e 20% e suas propriedades foram obtidos através de um ajuste pela equação de estado cúbica de Peng-Robinson (Apêndice B.1), para faixa de 80°C a 5°C. O modelo normalmente não pode ser extrapolado para outras faixas de temperatura.

Visando a validar o modelo termodinâmico, compararam-se os dados de equilíbrio obtidos com o modelo com medidas experimentais publicadas na literatura. Dauphin et al. (1999) mediram experimentalmente a composição de vários sistemas sintéticos, feitos a partir de decano como solvente e frações pesadas de n-alcanos. A composição do líquido e do sólido foi medida para seis valores de temperatura (35°C, 30°C, 26°C, 6°C, 0°C e –10°C) abaixo da TIAC. Foram utilizados os dados do sistema chamado BIM 13, cuja composição de alimentação é apresentada na Tab. 6.1. No presente teste de validação, as propriedades das espécies foram especificadas utilizando dados disponíveis na literatura.

Componente	Fração molar, z _i (%)
n-C ₁₀	0,7994
n-C ₁₈	0,0712
n-C ₁₉	0,0611
n-C ₂₀	0,0524
n-C ₃₄	0,0061
n-C ₃₅	0,0053
n-C ₃₆	0,0045

Tabela 6.1: Composição de alimentação do sistema utilizado para a verificação do modelo termodinâmico (Dauphin et al., 1999).

Uma comparação entre os resultados obtidos pelo presente modelo e os dados de Dauphin et al. (1999) é a seguir mostrada e discutida para os três valores mais altos de temperatura, já que as experiências realizadas no presente trabalho foram para temperaturas acima de 15 °C. Outra razão para a não utilização dos dados de Dauphin et al. (1999) correspondentes aos valores mais baixos de temperatura é devido a maior incerteza na especificação das propriedades das diferentes espécies na fase líquida à baixas temperaturas.

A Tab. 6.2 mostra os dados experimentais medidos por Dauphin et al. (1999) e os resultados obtidos pelo modelo termodinâmico deste trabalho, tornando possível a verificação dos cálculos de equilíbrio de fases sólido-líquido. A tabela apresenta o erro percentual entre os valores calculados e experimental, assim com o erro absoluto, para cada componente e temperatura.

Como pode ser observado na Tab. 6.2, as frações molares nas temperaturas abaixo da TIAC (35°C, 30°C e 26°C) medidas experimentalmente concordam muito bem com as frações calculadas com o modelo, principalmente na fase sólida. Na fase líquida, os valores concordam muito bem para os hidrocarbonetos mais leves. Para os hidrocarbonetos mais pesados, os valores concordam melhor para as temperaturas mais altas. Note que os erros percentuais para os hidrocarbonetos mais pesados devido à baixa concentração destes. Observa-se, no entanto, que o maior erro absoluto é inferior a 1% com relação à mistura total.

G (1° 1	35°C				30°C				26°C				
Sondo X _{s,i}	Exp	Calc	Erro Relativo	Erro Absoluto	Exp	Calc	Erro Relativo	Erro Absoluto	Exp	Calc	Erro Relativo	Erro Absoluto	
n-C ₁₀	0,00	0,00	0,0%	0,0	0,00	0,00	0,0%	0,0	0,00	0,00	0,0%	0,0	
n-C ₁₈	0,00	0,00	0,0%	0,0	0,00	0,00	0,0%	0,0	0,00	0,00	0,0%	0,0	
n-C ₁₉	0,00	0,00	0,0%	0,0	0,00	0,00	0,0%	0,0	0,00	0,00	0,0%	0,0	
n-C ₂₀	0,00	0,00	0,0%	0,0	0,00	0,00	0,0%	0,0	0,00	0,00	0,0%	0,0	
n-C ₃₄	3,18×10 ⁻¹	3,22×10 ⁻¹	1,3%	4,0×10 ⁻³	3,38×10 ⁻¹	3,61×10 ⁻¹	6,7%	2,3×10 ⁻³	3,52×10 ⁻¹	3,72×10 ⁻¹	5,4%	2,0×10 ⁻²	
n-C ₃₅	3,50×10 ⁻¹	3,40×10 ⁻¹	2,7%	1,0×10 ⁻¹	3,46×10 ⁻¹	3,35×10 ⁻¹	3,2%	1,1×10 ⁻²	3,42×10 ⁻¹	3,33×10 ⁻¹	2,7%	4,0×10 ⁻³	
n-C ₃₆	3,33×10 ⁻¹	3,38×10 ⁻¹	1,6%	5,0×10 ⁻³	3,16×10 ⁻¹	3,05×10 ⁻¹	3,6%	1,1×10 ⁻²	3,05×10 ⁻¹	2,95×10 ⁻¹	3,2%	1,0×10 ⁻²	
			2000				2000						
Líquido		35		Г		<u> </u>				26°C			
X _{0,i}	Exp	Calc	Erro Relativo	Erro Absoluto	Exp	Calc	Erro Relativo	Erro Absoluto	Exp	Calc	Erro Relativo	Erro Absoluto	
n-C ₁₀	8,11×10 ⁻¹	8,06×10 ⁻¹	0,6%	5,0×10 ⁻³	8,14×10 ⁻¹	8,09×10 ⁻¹	0,6%	5,0×10 ⁻³	8,16×10 ⁻¹	8,10×10 ⁻¹	0,7%	6,0×10 ⁻³	
n-C ₁₈	6,97×10 ⁻²	7,18×10 ⁻²	3,1%	2,1×10 ⁻³	7,03×10 ⁻²	7,20×10 ⁻²	2,6%	1,7×10 ⁻³	6,98×10 ⁻²	7,22×10 ⁻²	3,4%	2,4×10 ⁻³	
n-C ₁₉	5,99×10 ⁻²	6,16×10 ⁻²	2,8%	1,7×10 ⁻³	6,04×10 ⁻²	6,18×10 ⁻²	2,3%	1,4×10 ⁻³	6,04×10 ⁻²	6,19×10 ⁻²	2,6%	1,5×10 ⁻³	
n-C ₂₀	5,12×10 ⁻²	5,29×10 ⁻²	3,3%	1,7×10 ⁻³	5,16×10 ⁻²	5,31×10 ⁻²	2,7%	1,5×10 ⁻³	5,17×10 ⁻²	5,31×10 ⁻²	2,7%	1,4×10 ⁻³	
n-C ₃₄	3,58×10 ⁻³	3,51×10 ⁻³	2,0%	7,0×10 ⁻⁵	2,06×10 ⁻³	1,85×10 ⁻³	10,2%	2,1×10 ⁻⁴	1,25×10 ⁻³	1,11×10 ⁻³	11,0%	9,9×10 ⁻³	
n-C ₃₅	2,59×10 ⁻³	2,48×10 ⁻³	4,3%	1,1×10 ⁻⁴	1,19×10 ⁻³	1,28×10 ⁻³	8,0%	9,0×10 ⁻⁵	6,07×10 ⁻⁴	7,60×10 ⁻⁴	20,1%	1,5×10 ⁻⁴	
n-C ₃₆	1,96×10 ⁻³	1,74×10 ⁻³	11.0%	2,2×10 ⁻⁴	7,90×10 ⁻⁴	8,83×10 ⁻⁴	11,7%	9,3×10 ⁻⁵	3.61×10 ⁻⁴	5,16×10 ⁻⁴	30,1%	1.6×10 ⁻⁴	

Tabela 6.2: Composição do sistema da Tab. 6.1 em função da temperatura a 101,3 kPa.

Souto Junior et al. (2004) também confrontaram os resultados calculados por seu modelo com os dados experimentais de Dauphin et al. (1999). Resultados somente para as temperaturas mais altas foram apresentados e os erros obtidos por eles foram superiores aos obtidos aqui, com erros percentuais de até 64%.

Através dos dados mostrados e analisados, conclui-se que o modelo termodinâmico implementado apresenta resultados satisfatórios para a previsão de deposição de parafina dentro da faixa de temperatura utilizada, e para a qual os dados de entrada, tais como as propriedades físico químicas dos componentes, sejam aplicáveis.

6.2 Resultados Experimentais Obtidos

Nesta seção são apresentados resultados experimentais obtidos para a distribuição temporal e espacial da espessura de depósitos de parafina. Foram realizados testes com Reynolds iguais a 660, 2019 e 6000, valores estes avaliados para tubo limpo (sem qualquer depósito) e para valores de massa específica e viscosidade medidos experimentalmente na temperatura de entrada da solução, isto é, 40°C (ver Apêndices A.2.1 e A.2.2).

A apresentação dos resultados se inicia com uma comparação qualitativa da evolução temporal dos depósitos de parafina obtidos experimentalmente sob condições de escoamento laminar (Re=660) e turbulento (Re=6000) nos ensaios de visualização conduzidos no canal retangular de 600 mm de comprimento. A seção de testes e os procedimentos experimentais utilizados na obtenção destes resultados foram descritos no Capítulo 3.

As Fig.6.1a-c apresentam imagens dos depósitos formados sob condição de escoamento laminar com número de Reynolds igual a 660 para dois instantes de tempo (1 min e 30 min), além do tempo inicial, exatamente antes do resfriamento das paredes de cobre se iniciar. A solução empregada nos testes foi uma solução de querosene com parafina a 20% de concentração em massa. O fluido de trabalho entra na seção de teste a T_{in} igual a 40°C, enquanto as paredes de cobre do canal são mantidas à temperatura T_w igual a 15°C. Para cada instante de tempo, três fotografias são apresentadas, correspondendo a três posições axiais próximas à entrada do canal. O escoamento ocorre da esquerda para a direita. Para ajudar a distinguir a espessura dos depósitos, uma escala foi inserida em cada fotografia. Cada marca nesta escala corresponde a 1 mm. O aumento utilizado na obtenção das imagens foi igual a 32x. No início do experimento (Fig. 6.1a), nenhum depósito é observado, e a parede de cobre pode ser claramente vista na parte inferior das imagens. Após 1 minuto (Fig. 6.1b), o depósito de parafina é visível e apresenta um crescimento na sua espessura a partir da entrada do canal. Pode-se notar que o depósito encobre completamente a parede de cobre resfriada. Ressalta-se que a variação de cores de uma imagem para outra é meramente uma questão de iluminação dos ensaios experimentais. Em um estado quase permanente (Fig. 6.1c), o depósito para este teste laminar é da ordem de 3 mm de espessura.



(c) 30 min

Figura 6.1: Depósitos de parafina para três posições axiais no início do canal. Re=660. T_{in} = 40°C, T_w = 15°C (a) 0 min (b) 1 min (c) 30 min.

Na Fig. 6.2a-c uma apresentação semelhante à da figura anterior mostra depósitos obtidos para a mesma solução e temperaturas, porém para um número de Reynolds turbulento igual a 6000. A última fotografia, registrada 30 minutos após o início do resfriamento da parede, pode ser considerada como a condição de estado permanente de espessura para este experimento. O aumento empregado foi de 32x. Uma observação das figuras apresentadas mostra que os depósitos obtidos para este caso turbulento são menos espessos do que aqueles obtidos para o caso anterior sob condição de escoamento laminar, como era esperado. No estado permanente (Fig. 6.2c), o depósito é da ordem de 1 mm.



(c) 30 min

Figura 6.2: Depósitos de parafina para três posições axiais no início do canal. Re=6000. $T_{in} = 40^{\circ}C$, $T_{w} = 15^{\circ}C$ (a) 0 min (b) 1 min (c) 30 min.

Uma comparação quantitativa entre os resultados obtidos para a distribuição espacial dos depósitos de parafina ao longo do canal de 600 mm de comprimento pode ser observada na Fig. 6.3. Na figura podem ser vistos os resultados para a condição de regime permanente para os três números de Reynolds ensaiados neste canal, a saber, 660, 2019 e 6000. Destes valores, os quais estão indicados na figura, o primeiro corresponde a um escoamento em regime laminar, e o último corresponde a um escoamento em regime turbulento. Já o segundo valor igual a 2019 pode ser considerado como um Reynolds de transição.

Os dados mostrados são referentes ao tempo de duração de cada experi-

mento, isto é, ao tempo necessário para obtenção do regime permanente, conforme discutido no Capítulo 3, a saber, 150 minutos para os experimentos com Reynolds iguais a 660 e 2019, e 60 minutos para Reynolds igual a 6000.

Ressalta-se que os resultados quantitativos apresentados a seguir derivam dos mesmos ensaios que originaram as fotografias anteriores, tendo sido obtidos a partir de medições feitas nas imagens capturadas pela câmera digital acoplada ao microscópio, conforme descrito no Capítulo 3.



Figura 6.3: Distribuição espacial da espessura dos depósitos de parafina para regime permanente referentes aos números de Reynolds ensaiados. Re= 660, 2019, 6000. Solução de querosene com parafina a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C.

Na Fig. 6.3, a abscissa representa a coordenada axial do canal adimensionalizada pelo comprimento da parede de cobre, sendo as posições 0,0 (zero) e 1,0 (um) correspondentes ao início e ao fim da parede resfriada, respectivamente. A ordenada na figura indica a espessura do depósito medida em milímetros ao longo da largura do canal.

Como pode ser observado na Fig. 6.3, para todos os números de Reynolds ensaiados a espessura do depósito de parafina cresce intensamente no trecho inicial da parede de cobre, atingindo um valor aproximadamente constante ao longo do restante do comprimento do canal. No que diz respeito à influência do número de Reynolds, verifica-se uma notável diferença entre as espessuras medidas nos ensaios realizados em condições de escoamento laminar e turbulento (660 e 6000). O patamar do regime laminar é mais de três vezes superior ao patamar do regime turbulento. Com relação ao número de Reynolds de transição, observa-se que a partir da metade do canal a espessura medida equivale à espessura do ensaio laminar.

Analisando a Fig. 6.3 observa-se uma depressão (declive/aclive) no meio do canal para o número de Reynolds igual a 660. Esta depressão pode estar associada à formação de depósito de parafina na superfície da parede de acrílico, o que dificultava a visualização da real espessura no interior do canal, resultando em uma maior incerteza da medida.

A dependência da espessura do depósito com o regime de escoamento comentada no parágrafo anterior é conhecida na literatura. À medida que o número de Reynolds cresce, as espessuras dos depósitos de parafina decrescem. A causa para este comportamento pode estar relacionada com o fato da camada limite térmica no escoamento turbulento ser menos espessa quando comparada à camada limite térmica no escoamento laminar, resultante em níveis mais altos de temperatura próximos à interface, o que implicaria em depósitos com menor espessura em escoamentos turbulentos. Porém, esta diminuição também poderia ser atribuída a um mecanismo de remoção por cisalhamento, o qual se tornaria mais significativo quanto maior o número de Reynolds.

Ressalta-se que as modificações realizadas na seção de testes original de 1 m (Yupa, 2010), as quais resultaram na redução do seu comprimento para 0,6 m e em um sistema de refrigeração mais potente (como comentado no Capítulo 3), reduziram o intervalo de tempo para que a superfície de cobre atingisse uma temperatura estabilizada, passando de 10 para 5 minutos. Além disto, observouse uma redução da quantidade de deposição na superfície das paredes de acrílico do canal. Por outro lado, as modificações também podem ter acarretado uma desvantagem levando a um acelerado crescimento do depósito no trecho inicial da parede de cobre, já que a perda de calor nesta região cresceu consideravelmente.

Em conclusão, a perda de calor para o ambiente externo pelas paredes de visualização de acrílico não resfriadas do canal permaneceu como um problema da seção de testes retangular. Deste modo, uma nova seção com geometria anular foi projetada e construída, de forma a aperfeiçoar os experimentos de deposição de parafina conduzidos no Laboratório de Engenharia de Fluidos do Departamento Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Nesta nova seção, o calor é retirado da solução de parafina quente escoando na região anular formada por um tubo externo de acrílico e um tubo interno de cobre exclusivamente pela água fria escoando no interior do tubo de cobre, eliminando o problema das per-

das de calor pela geometria externa, como era o caso da seção retangular. Isto porque todo o conjunto está mergulhado em um tanque de paredes transparentes contendo água com temperatura igual à temperatura quente da solução que penetra na região anular. Esta seção anular começou a ser utilizada, visando a dar continuidade aos estudos investigados neste trabalho. Desta forma, os resultados obtidos com esta nova configuração não são apresentados no presente texto.

6.3 Avaliação do Modelo Entalpia-Porosidade Desenvolvido

Os resultados experimentais obtidos no presente trabalho para a espessura de deposição de parafina serão comparados, nesta seção, com as previsões do modelo entalpia-porosidade desenvolvido. O objetivo desta comparação é avaliar o desempenho do modelo no que diz respeito a alguns aspectos particulares nele implementados. Assim, serão avaliadas a influência do número de pseudocomponentes considerados para descrever o fluido e a influência dos mecanismos de distribuição de espécies parafínicas de difusão molecular (DM) e de Soret (DT). Além dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho para os números de Reynolds iguais a 660 e 2019, serão também alvo de comparação os resultados experimentais para Reynolds igual a 1732 obtidos por Yupa (2010) para uma seção de testes mais longa e utilizando uma solução menos concentrada de parafina.

A avaliação do modelo entalpia-porosidade desenvolvido será também realizada pela comparação de resultados com as previsões das simulações numéricas realizadas com o modelo desenvolvido por Minchola (2007), o qual será brevemente descrito na seção 6.3.4.

Nas análises apresentadas nesta seção, estimou-se a permeabilidade *K* do depósito utilizando o parâmetro empírico associado com a morfologia do meio como sendo igual a $C = 10^6 m^{-2}$, de acordo com recomendação de Hoteit et al. (2008).

Como descrito no Capítulo 4, nos resultados apresentados a seguir, a espessura do depósito foi determinada como correspondendo a coordenada vertical com saturação de sólido igual a 2%.

A Tab. 6.3 resume todos os casos de deposição de parafina simulados no presente trabalho com o modelo entalpia-porosidade. Alguns dos casos da tabela reproduzem as condições dos experimentos realizados no presente trabalho e aquelas do trabalho de Yupa (2010). Além destes, há o caso para número de Reynolds igual a 1078 para o qual não há dados experimentais. Este caso foi utilizado para explorar resultados de composição de depósito e de perfis de temperatura, velocidade e concentração previstos pelo modelo entalpia-porosidade. Na tabela, estão indicados a geometria do canal, se de 0,6 ou 1 m de comprimento, e a concentração de parafina no fluido de testes, se 15 ou 20%. Estão indicados também o número de Reynolds para o duto limpo de cada caso e o número de pseudocomponentes utilizados no modelo termodinâmico, se 2 ou 12 espécies. Os mecanismos de difusão incluídos no modelo estão também indicados na tabela, difusão molecular (DM) ou de Soret (DT). Para facilitar referências futuras no texto, os casos simulados são numerados de 1 a 10.

Canal / Fluido	Т _w (°С)	Re	Número de componentes	Mecanismos	Caso
	15	660	12	DM e DT	1
				DM	2
			2	DM e DT	3
0,6 m /			2	DM	4
20%		2019	12	DM	5
		1078	12	DM	6
	20	1078	12	DM	7
	25	1078	12	DM	8
1 m /	15	1732	12	DM	9
15%		1702	2	DM	10

Tabela 6.3: Casos de deposição de parafina simulados com o modelo entalpiaporosidade desenvolvido.

DM = difusão molecular; DT = difusão de Soret

6.3.1 Influência do número de pseudocomponentes considerados

Nesta seção, avalia-se a influência do número de pseudocomponentes considerados no modelo desenvolvido. Primeiramente, analisam-se os resultados considerando somente difusão molecular, casos 2 e 4 da Tab. 6.3, os quais consistem de simulações sob as mesmas condições, diferindo apenas no número de pseudocomponentes que compõem a solução de querosene com parafina. Em seguida, investiga-se novamente a influência do número de componentes com somente difusão molecular, porém reproduzindo-se as mesmas condições experimentais e fluido de trabalho dos ensaios conduzidos por Yupa (2010), casos 9 e 10. Este novo teste visa a acumular informações para o melhor julgamento da influência do número de espécies considerado.

A Fig. 6.4 mostra a distribuição espacial e temporal das espessuras dos depósitos de parafina dos casos 2 e 4 da Tab. 6.3, isto é, para o canal com 600 mm de comprimento, solução com 20% de parafina, temperatura da parede fria de 15°C, número de Reynolds igual a 660 e considerando somente difusão molecular como mecanismo de transporte de espécies parafínicas. Estes casos diferem somente no número de pseudocomponentes considerados, respectivamente 12 e 2. São mostradas as espessuras em 2 minutos e em regime permanente, juntamente com os dados experimentais obtidos no presente trabalho.

Ressalta-se que numericamente a condição de regime permanente para a espessura foi verificada quando os valores de espessura nas diversas posições ao longo do canal não mais variavam, de acordo com o critério descrito no Capítulo 5. Observou-se que este tempo de regime permanente de espessura era igual à no máximo 120 minutos, menor do que o tempo experimental de 150 minutos de regime permanente de espessura estabelecido pelos testes preliminares para os números de Reynolds iguais a 660 e 2019, conforme comentado no Capítulo 3.

Na Fig. 6.4, os símbolos correspondem aos dados experimentais, enquanto as linhas correspondem a resultados numéricos. Assim como na Fig. 6.3, a abscissa representa a coordenada axial adimensionalizada pelo comprimento da parede de cobre e a ordenada indica a espessura do depósito em milímetros ao longo da largura do canal. Como indicado na Fig. 6.4, os símbolos e as linhas correspondem à diferentes tempos após o resfriamento da parede de cobre, que são 2 minutos e espessura de regime permanente.

Ao analisar a Fig. 6.4, observa-se que os resultados numéricos do modelo entalpia-porosidade não apresentam concordância perfeita com a distribuição espacial dos dados experimentais, tanto em regime permanente quanto no transiente. Apesar disso, pode-se considerar que o modelo foi capaz de prever muito bem a ordem de grandeza das espessuras dos depósitos. Deve-se mencionar que no modelo desenvolvido não há parâmetros de ajuste que façam com que as previsões sejam aproximadas aos valores medidos, o que torna os resultados apresentados satisfatórios e muito promissores.



Figura 6.4: Distribuição espacial e temporal da espessura dos depósitos para Re=660 considerando difusão molecular. Comparação entre 2 e 12 pseudocomponentes com os dados experimentais. Canal de 600 mm. Solução a 20%. T_{in} = 40°C, T_w = 15°C.

Pode-se observar na Fig. 6.4 que a espessura do depósito é maior quando considerados apenas dois pseudocomponentes, comparado ao caso em que 12 espécies foram consideradas. Calculando-se uma média ao longo da direção axial do canal, a espessura com dois pseudocomponentes é, aproximadamente, 22% maior que a espessura média com 12 pseudocomponentes. Este resultado concorda com estudos da literatura, os quais concluem que sistemas binários (ou com um número muito reduzido de componentes) resultam geralmente em depósitos maiores, pois pressupõem que componentes mais leves precipitam em condições termodinâmicas que ainda não precipitariam (Rodrigues et al., 2007; Edmonds et al., 2008).

A Fig. 6.5 a seguir apresenta os resultados para a espessura de depósito de regime permanente, obtidos com as simulações dos casos 9 e 10 da Tab. 6.3, considerando difusão molecular, com 12 e 2 pseudocomponentes. Estes resultados são comparados na figura com os dados experimentais obtidos por Yupa (2010) para um número de Reynolds igual a 1732 com uma solução de querosene com 15% de parafina no canal com 1 m de comprimento.

Uma análise da Fig. 6.5 indica que há uma excelente concordância dos resultados com os dados experimentais para o regime permanente. Comparando o perfil do depósito obtido em regime permanente para as duas seções de teste (0,6 m e 1,0 m), observa-se que a seção mais curta (Fig. 6.4) apresenta uma espessura mais elevada próximo à entrada da seção de teste do que a seção anterior, mais longa (Fig. 6.5). Como mencionado, com a nova seção de teste o resfriamento da superfície de cobre foi mais rápido, se aproximando mais da hipótese de variação em degrau da temperatura do cobre, como utilizado na simulação numérica. Por outro lado, as modificações da seção de teste resultaram em uma perda de calor maior na região de entrada, devido a um melhor acoplamento entre as paredes de cobre e o suporte da seção de teste. Como consequência, a região de entrada ficou mais fria, induzindo a um maior crescimento do depósito no trecho inicial da seção de teste.

Com relação à influência do número de pseudocomponentes considerados, pode-se observar na Fig. 6.5 que a espessura do depósito é novamente maior quando considerados apenas dois pseudocomponentes, comparado ao caso em que 12 espécies foram consideradas, assim como foi verificado na análise dos casos 2 e 4, correspondentes à outra seção de teste e concentração de parafina. Nota-se na Fig. 6.5 que os casos 9 e 10 apresentam o mesmo perfil de espessura de depósito. Porém, a simulação considerando um número maior de pseudocomponentes gerou resultados quantitativamente um pouco mais próximos aos dados experimentais ao longo da direção axial do canal, quando comparados com os resultados obtidos considerando-se apenas dois pseudocomponentes.



Figura 6.5: Distribuição espacial da espessura dos depósitos para Re=1732 em regime permanente considerando difusão molecular. Comparação entre 2 e 12 pseudocomponentes com dados experimentais. Canal de 1 m. Solução a 15%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C.

Em decorrência do exposto, recomenda-se considerar o maior número possível de componentes para prever-se o processo de deposição de parafina, conclusão que ratifica estudos anteriores da literatura (Rodrigues et al., 2007; Edmonds et al., 2008). É importante mencionar que a utilização de um maior número de pseudocomponentes para representar o fluido de trabalho dará uma melhor capacidade ao modelo de previsão da composição do depósito de parafina, como será observado mais adiante neste trabalho. Naturalmente que o esforço computacional cresce substancialmente, pois é necessário resolver uma equação de conservação para cada componente.

Observando-se os resultados numéricos gerados pelo presente modelo, notam-se depósitos com perfis apresentando degraus. Observando com atenção as medidas experimentais de Yupa (2010), Fig. 6.5, também é possível observar este comportamento. É interessante mencionar que nas medições experimentais realizadas por Leiroz (2004), perfis de deposição de parafina apresentando degraus foram observados. Naquele trabalho, os degraus foram atribuídos a incertezas experimentais associadas ao método óptico de medição utilizado. A Fig. 6.6 é uma reprodução dos resultados de Leiroz (2004). Podem ser observados claramente na Fig. 6.6 os degraus medidos na espessura de depósito, assim como na Fig. 2.4 com dados experimentais de Leiroz (2004) apresentada no Capítulo 2.



Figura 6.6: Reprodução dos resultados de Leiroz (2004). Evolução temporal e espacial da espessura do depósito de parafina no canal.

Uma possível explicação para a formação dos degraus pode estar associada ao fato da distribuição dos pesos moleculares das espécies que compõem a solução não ser contínua (discretização de espécies). Essa hipótese, no entanto, necessita ser melhor investigada.

6.3.2 Influência dos mecanismos de transporte de massa

Nesta seção serão apresentadas comparações entre simulações com dois diferentes mecanismos de transporte de massa das espécies que constituem o fluido de trabalho. Os mecanismos considerados foram a difusão molecular e a difusão por gradiente térmico, difusão de Soret.

A Fig. 6.7 apresenta, no mesmo gráfico, as distribuições espacial e temporal das espessuras dos depósitos de parafina para os casos 1 e 2 da Tab. 6.3, isto é, para o canal com 600 mm de comprimento, solução com 20% de parafina, temperatura da parede de 15°C, número de Reynolds igual a 660 e considerando 12 espécies. O caso 1 considera difusão molecular e efeito Soret como mecanismos de transporte de espécies parafínicas, enquanto o caso 2 considera apenas difusão molecular. Desta forma, pode-se analisar a influência da consideração do efeito Soret como mecanismo atuante na deposição de parafina.



Figura 6.7: Distribuições espacial e temporal das espessuras dos depósitos de parafina para Re=660, considerando 12 pseudocomponentes. Influência dos mecanismos considerados. Canal de 600 mm. Solução a 20%. T_{in} = 40°C, T_w = 15°C.

Como pode ser observado na Fig. 6.7, a consideração do efeito Soret juntamente com a difusão molecular quase não influenciou as distribuições de depósitos de parafina ao longo do domínio. Observa-se um pequeno acréscimo após 30 segundos de resfriamento. Já o perfil do depósito no regime permanente é idêntico. Estes resultados apontaram que a inclusão do efeito Soret como mecanismo de transporte de espécies parafínicas praticamente não influencia o perfil do depósito durante o processo de deposição.

Visando a confirmar que o efeito Soret é desprezível, um novo teste foi realizado, considerando-se uma mistura binária, isto é, com apenas dois componentes. Utilizou-se a mesma configuração que os casos 1 e 2 (canal com 600 mm de comprimento, solução com 20% de parafina, temperatura da parede de 15°C e Reynolds igual a 660). O efeito Soret foi incluído no caso 3 adicionalmente à difusão molecular. Já no caso 4, considerou-se somente difusão molecular.

A Fig. 6.8 apresenta o perfil espacial do depósito após 30 segundos de resfriamento e após atingir o regime permanente, para os casos 3 e 4. Analisando a Fig. 6.8, observa-se que o resultado do caso 3 é praticamente coincidente com o resultado do caso 4, confirmando que o efeito Soret não apresenta qualquer influência nas espessuras dos depósitos gerados. Tanto na Fig. 6.7 quanto na Fig. 6.8, pode-se observar apenas uma sutil variação em alguns poucos pontos ao longo da direção axial do canal.



Figura 6.8: Distribuições espacial e temporal das espessuras dos depósitos de parafina para Re=660, considerando 2 pseudocomponentes. Influência dos mecanismos considerados. Canal de 600 mm. Solução a 20%. T_{in} = 40°C, T_w = 15°C.

Ressalta-se que, diferentemente deste trabalho, Hoteit et al. (2008) concluiram que o efeito Soret afeta a deposição de parafina tanto quanto a difusão molecular.

Como foi discutido no Capítulo 2, vários estudos têm sido realizados em busca de uma melhor compreensão dos mecanismos responsáveis pelo fenômeno de deposição de parafina, desde Burger et al. (1981) passando pela revisão de Azevedo (2003), na qual indica-se não haver suficientes evidências para aceitar a difusão molecular como único mecanismo responsável pela deposição de parafina. Recentemente, Singh et al. (2011) afirmaram que a difusão molecular é o mecanismo dominante. Em Huang et al. (2011), a difusão molecular foi o único mecanismo considerado. Ronningsen (2012) utiliza cautelosamente o termo *fairly well-stablished* para estabelecer o caráter dominante da difusão molecular na previsão da deposição de parafina.

Com relação ao presente trabalho, os resultados sugerem que a difusão molecular pode prever razoavelmente a espessura dos depósitos após o regime permanente ser alcançado, já que a tendência mostrada pelos perfis de deposição previstos pelas simulações numéricas têm coerência física, e obteve-se boa concordância com os dados experimentais obtidos por Yupa (2010), para Reynolds igual a 1732, em regime permanente. Nos instantes iniciais do processo de deposição, entretanto, as espessuras medidas experimentalmente não concordam com as espessuras previstas nas simulações deste trabalho, sugerindo que outros mecanismos precisam ser avaliados para o regime transiente.

6.3.3 Evolução temporal da espessura para diferentes Reynolds

A avaliação temporal do depósito em uma coordenada axial fixa é investigada a seguir. Avalia-se o crescimento temporal do depósito em uma coordenada mais próxima da saída do canal, onde o depósito apresenta um patamar axial, correspondendo a uma região onde o perfil do depósito já encontra-se desenvolvido. Esta região é de maior interesse, já que a entrada é muito pequena e desprezível nos casos reais, correspondentes à tubulações muito longas.

A Fig. 6.9 apresenta a evolução temporal da espessura para o número de Reynolds igual a 1732, comparando-se as simulações correspondentes aos casos 9 e 10 (difusão molecular, com 12 e 2 pseudocomponentes) com os dados experimentais de Yupa (2010). Nesta figura, a abscissa representa o tempo em minutos e a ordenada indica a espessura do depósito, em milímetros.



Figura 6.9: Comparação das espessuras em x/L = 0.8 dos depósitos experimental e numéricos. Re = 1732. Considerando 2 ou 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 1 m. Solução a 15%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C.

Analisando a Fig. 6.9, observa-se que, como já comentado, o caso com 12 pseudocomponentes produz uma espessura de depósito menor quando comparado ao sistema com dois pseudocomponentes. Os resultados da Fig. 6.9 mostram também que o modelo entalpia-porosidade desenvolvido prevê um crescimento mais rápido da espessura depositada comparado aos experimentos.

Voltando-se à Fig. 6.4, pode-se observar, também para aquelas condições de operação e fluido de trabalho, o rápido crescimento dos depósitos nos instantes de tempo iniciais. Com relação aos dados experimentais, nota-se que dois minutos após o resfriamento das paredes, a espessura do depósito representa mais de 60% do valor da espessura de regime permanente. No caso do presente modelo, dois minutos após o resfriamento das paredes a espessura do depósito já era praticamente igual à sua espessura final, em regime permanente. Os resultados do modelo entalpia-porosidade revelaram um acelerado transiente, especialmente no caso com número de Reynolds igual a 660.

Ressalta-se que o resultado para evolução temporal apresentado por Hoteit et al. (2008) para o modelo de deposição de parafina de Banki et al. (2008), sobre o qual o atual modelo foi baseado, assemelha-se ao resultado apresentado na Fig. 6.7, isto é, no caso de Hoteit et al. (2008), o modelo igualmente superestima as espessuras experimentais em regime transiente.

Com relação ao fato dos resultados numéricos no regime transiente superestimarem os dados experimentais, lembra-se que os resultados apresentados na Fig. 6.4 foram obtidos considerando uma variação em degrau da temperatura do cobre. Como foi explicado no Capítulo 3, a estabilização da temperatura nas paredes de cobre em precisamente 15°C levava aproximadamente 5 minutos. Esta diferença na condição de contorno térmica pode estar associada à diferença no comportamento transiente verificado para o depósito de parafina.

Visando complementar as análises realizadas, apresenta-se nesta seção a comparação da evolução temporal dos depósitos medidos experimentalmente com os depósitos obtidos numericamente com o modelo desenvolvido, para os números de Reynolds iguais a 660 e 2019 (casos 2 e 5, respectivamente). Considera-se somente a difusão molecular, com 12 pseudocomponentes, com 20% de parafina dissolvida, no canal curto de 600 mm.

A influência do número de Reynolds é ilustrada na Fig. 6.10, a qual mostra a evolução temporal da espessura dos depósitos de parafina na posição axial adimensional x/L = 0.8. Na figura, a abscissa indica o tempo em minutos e a ordenada representa a espessura em milímetros ao longo da direção axial.

Analisando a Fig. 6.10, observa-se que à medida que o número de Reynolds aumenta, a espessura do depósito é menor. O modelo entalpia-porosidade apresenta as mesmas tendências que os dados experimentais, com um aumento acentuado da espessura do depósito nos primeiros instantes de tempo. No entanto, o gradiente temporal numérico é bem superior ao medido experimentalmente. Observa-se ainda, que no caso do canal curto, com 20% de parafina dissolvida, a solução numérica subestima a espessura do depósito para o regime permanente, com a discrepância maior para o caso de número de Reynolds mais elevado.

A evolução temporal da espessura do depósito apresentada na Fig. 6.9 correspondente ao canal longo, com 15% de parafina dissolvida, Re=1732, é bem semelhante a obtida aqui para o canal curto, com 20% de parafina dissolvida. Observa-se, no entanto, para a configuração mais longa, uma concordância melhor entre a espessura obtida numericamente para o regime permanente e a espessura medida experimentalmente.

Conforme já mencionado, a configuração mais curta foi desenvolvida para fornecer uma variação mais brusca da temperatura do cobre, de forma a se aproximar da variação em degrau utilizada na simulação numérica. Aprimorou-se também, o vedamento da seção de teste. Porém, ao aumentar o contato entre a seção de teste e a região de acrílico, aumentou-se a perda de calor para o ambiente. Os melhores resultados obtidos com a configuração mais comprida podem estar associados com a menor perda de calor para o ambiente externo pelas janelas de visualização de acrílico. Este problema da perda de calor era de difícil controle na seção retangular. Mesmo o laboratório sendo refrigerado com ar condicionado e isolando-se as janelas de acrílico inativas com placas de isopor, observavam-se oscilações nas temperaturas.



Figura 6.10: Comparação das espessuras em x/L = 0.8 dos depósitos experimentais e numéricos. Re= 660 e 2019. Considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. T_{in} = 40°C, T_w = 15°C.

6.3.4 Comparação com o modelo de Minchola (2007)

Antes de explorar os demais resultados numéricos obtidos com o modelo desenvolvido, é apresentada uma comparação do presente modelo com as previsões do modelo de deposição de parafina de Minchola (2007), o qual será brevemente descrito a seguir.

Para simular o processo de deposição de parafina, Minchola (2007) desenvolveu um modelo bidimensional que determina a quantidade de depósito através da solução das equações de conservação de massa, quantidade de movimento linear, energia, concentração da mistura e concentração de parafina sólida fora da solução, empregando um sistema de coordenadas móveis não ortogonais que se adapta à interface do depósito.

O domínio computacional do modelo de Minchola (2007) também foi definido para reproduzir as configurações experimentais deste trabalho (descritas no Capítulo 3) e do trabalho de Yupa (2010). O mesmo fluido e as mesmas condições iniciais e de contorno dos experimentos foram utilizados. Considerou-se simetria em relação ao eixo horizontal do canal e a região de entrada de acrílico como uma parede adiabática. Durante o resfriamento inicial das paredes de cobre, a distribuição de temperatura axial medida foi imposta como condição de contorno.

Na solução do problema, a temperatura, a velocidade e a concentração de parafina na mistura foram consideradas uniformes na entrada. No modelo de Minchola (2007), a deposição ocorre quando a temperatura é menor do que a TIAC. O fluxo difusivo de parafina em direção à parede foi determinado pela lei de Fick, na qual um coeficiente de difusão molecular constante foi utilizado. A espessura de depósito de parafina foi determinada a partir de propriedades do fluido medidas experimentalmente, assim como o valor da TIAC (Apêndice A), e definindo-se a curva de solubilidade das soluções de querosene com parafina como a concentração de parafina na interface depósito-líquido. A porosidade do depósito é considerada constante e seu valor é especificado de forma arbitrária, de acordo com valores típicos encontrados na literatura.

Na Fig. 6.11 os resultados obtidos para a distribuição espacial da espessura do depósito no regime permanente pelo modelo de Minchola (2007) são confrontados com os resultados obtidos para os casos 2, 5 e 9 com o presente modelo, para números de Reynolds iguais a 660, 2019 e 1732. Nestes casos, foram considerados 12 pseudocomponentes e somente difusão molecular como mecanismo de transporte de espécies parafínicas.



Figura 6.11: Distribuição espacial da espessura dos depósitos para diferentes Reynolds em regime permanente. Comparação com os resultados numéricos de Minchola (2007). $T_{in} = 40^{\circ}C, T_{w} = 15^{\circ}C.$

Uma observação da Fig. 6.11 mostra que há uma excelente concordância entre os resultados, apesar das diferentes abordagens dos dois modelos numéricos. Note que para o número de Reynolds igual a 1732 (caso 9), os resultados são referentes à solução de querosene com parafina à 15% de concentração em massa, o que explica a sua espessura de regime permanente ser ligeiramente menor do que a espessura de regime permanente referente a um número de Reynolds maior (2019), porém com uma solução mais concentrada, de 20%.

Como foi visto, o modelo entalpia-porosidade apresentou boa concordância no regime permanente com os dados de Yupa (2010) e na comparação com o modelo de Minchola (2007), como pode ser observado nas Figs. 6.5 e 6.11. No entanto, os resultados mostraram que o modelo superestima as espessuras experimentais no regime transiente (Fig. 6.4). No caso dos resultados numéricos apresentados neste trabalho, não se considerou o perfil de temperatura experimental nas paredes de cobre nos instantes iniciais da deposição, tendo sido empregado um degrau de temperatura, o que deve gerar espessuras maiores que as experimentais. Já os resultados do modelo de Minchola (2007) tendem a subestimar as espessuras na fase transiente. Deste modo, sugere-se que outros mecanismos sejam avaliados para o regime transitório.

6.4 Resultados do Modelo Entalpia-Porosidade

Na seção anterior, os resultados obtidos com o modelo entalpiaporosidade foram comparados com dados experimentais disponíveis e com dados experimentais do presente trabalho. Os resultados obtidos para o regime permanente foram satisfatórios. Porém, obteve-se uma evolução temporal do crescimento do depósito muito rápida, indicando que o modelo de deposição ainda precisa ser melhor definido.

Os presentes resultados do modelo entalpia-porosidade, onde o crescimento do depósito é determinado baseado em um equilíbrio termodinâmico, também foram comparados com as previsões numéricas do modelo desenvolvido por Minchola (2007), no qual o crescimento do depósito é baseado no fluxo de massa difusivo na interface do depósito, quando a temperatura da mesma é inferior à TIAC. Os perfis do depósito obtidos com os dois modelos após a obtenção do regime permanente foram análogos. Houve discrepância com relação à evolução temporal. Enquanto a taxa de crescimento do presente modelo é muito elevada, a taxa de crescimento do depósito do modelo de Minchola (2007) é muito baixa.

Apesar do modelo entalpia-porosidade não prever bem a evolução temporal do depósito, assim como o modelo de Minchola (2007), o modelo entalpiaporosidade apresenta-se superior ao modelo de Minchola (2007), uma vez que é capaz de determinar o valor da TIAC, a qual é difícil de ser avaliada experimentalmente. O modelo também é capaz determinar a composição do depósito e prever o envelhecimento do mesmo. Dessa forma, uma avaliação dos resultados numéricos das diversas grandezas relevantes obtidas com o presente modelo é apresentada nesta seção.

A condição escolhida para as análises corresponde ao caso 6 da Tab. 6.3, com número de Reynolds igual a 1078, valor intermediário aos casos já analisados, para o canal curto com 20% de parafina dissolvida. Estes resultados permitem uma análise geral do problema da deposição de parafina no canal. As subseções seguintes incluem a apresentação da previsão da TIAC do modelo entalpia-porosidade, uma discussão sobre a influência da morfologia do meio poroso, os resultados e as análises do estudo da influência do número de Reynolds e da temperatura da parede fria na deposição de parafina e a apresentação de resultados como os campos de porosidade e a composição geral dos componentes ao longo do tempo de deposição, fornecendo informações fundamentais sobre o envelhecimento do depósito.

A Fig. 6.12 mostra a distribuição espacial e temporal da espessura do depósito de parafina ao longo do canal de 600mm de comprimento para o caso 6 com Reynolds igual a 1078, solução de querosene com 20% de parafina, temperatura da parede fria de 15°C e considerando 12 pseudocomponentes e somente difusão molecular como mecanismo de transporte de espécies parafínicas.

Vale observar que a espessura do depósito é diferente de zero na coordenada x = 0, início da superfície fria do cobre. Este comportamento também pode ser observado nos dados experimentais das Figs. 6.4, 6.5 e 6.6. Devido à difusão térmica, o fluido é resfriado a montante da parede de cobre, o que induz a formação de depósito. O campo de temperatura será apresentado na próxima seção.



Figura 6.12: Distribuição espacial e temporal da espessura do depósito para Re=1078, considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C.

6.4.1 Campo de temperatura

A Fig. 6.13 ilustra o campo de temperatura ao longo do domínio computacional para o caso 6 com Reynolds igual a 1078, para o instante de tempo igual a 30 segundos após o resfriamento das paredes e para regime permanente de espessura de depósito. Observa-se na Fig. 6.13 que as isotermas correspondentes ao instante de tempo igual a 30 segundos após o resfriamento da parede são praticamente iguais as isotermas obtidas para o regime permanente, indicando que o transiente térmico é bastante acelerado, o que explica a alta taxa de deposição. Como já foi comentado, numericamente a parede de cobre é resfriada em forma de degrau, enquanto que no experimento a parede de cobre demora aproximadamente 5 minutos para atingir uma distribuição uniforme, com o mesmo valor de 15°C. Este resfriamento mais acelerado do que o experimental é um dos responsáveis pelo rápido transiente numérico quando comparado com os dados experimentais.



Figura 6.13: Campos de temperatura para Re=1078, considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C. (a) 30s; (b) regime permanente.

Uma análise da Fig. 6.13 também permite notar que o campo de temperatura é uniforme na região de mistura (fase unicamente líquida). Já na camada de depósito, nota-se um forte gradiente transversal de temperatura. O gradiente é mais acentuado próximo a posição axial onde a parede de cobre se inicia (x =0). Este fato era esperado, uma vez que nesta posição prevalece uma fina camada limite térmica. Observe ainda a pequena região resfriada para x < 0, conforme discutido anteriormente.

Como a solubilidade da parafina é uma função decrescente da temperatura, o gradiente de concentração também é alto na região $x \approx 0$, induzindo um elevado fluxo de parafina em direção à parede na posição inicial. Conforme a mistura multicomponente escoa ao longo do canal, os gradientes de temperatura e de concentração diminuem. Consequentemente, o fluxo de parafina em direção à parede deve diminuir, resultando em perfis de depósito que tendem para um valor de espessura constante ao longo da direção axial.

Para melhor visualizar a distribuição de temperatura obtida, apresenta-se nas Figs. 6.14 e 6.15 o perfil de temperatura com a coordenada vertical, em três posições axiais diferentes ao longo do canal (x/L=0,3; x/L=0,6 e x/L=0,9), para o caso 6 (Re=1078). A Fig. 6.14 corresponde ao instante de tempo igual a 30 segundos após o resfriamento, enquanto a Fig. 6.15 apresenta os perfis de temperatura após a obtenção do regime permanente. Nestas figuras, são indicadas as espessuras dos depósitos de parafina, δ , referentes às diferentes posições axiais ao longo do canal.

Na análise das Figs. 6.14 e 6.15, observa-se que tanto 30 segundos após o resfriamento da parede quanto em regime permanente, o gradiente de temperatura diminui à medida que se caminha para a saída do canal. Adicionalmente, através da comparação entre as figuras, nota-se que para as mesmas posições axiais os gradientes são menos acentuados em regime permanente. Observe que o perfil de temperatura no interior do depósito (região abaixo da espessura δ) não é uniforme, o que é explicado pelo fato de se considerar o escoamento da fase líquida no depósito.



Figura 6.14: Perfis de temperatura em três diferentes posições axiais no canal 30 s após o resfriamento das paredes. Re=1078, 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C.



Figura 6.15: Perfis de temperatura em três diferentes posições axiais no canal em regime permanente de espessura. Re=1078, 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C.

6.4.2 Previsão da TIAC

O modelo entalpia-porosidade desenvolvido pode prever a TIAC do sistema considerado. A partir do modelo termodinâmico implementado pode-se, para cada temperatura estabelecida, determinar a saturação de sólido de equilíbrio, em procedimento análogo ao que foi realizado para determinar as frações molares em função da temperatura para a validação do modelo. Assim, a Fig. 6.16 apresenta o levantamento dos valores de saturação de sólido percentual (S_s) em função da temperatura para as soluções de querosene com 15% e 20% de parafina.



Figura 6.16: Saturação de sólido percentual em função da temperatura para as soluções de querosene com 15% e 20% de parafina.

Observa-se na Fig. 6.16 que quanto menor a temperatura, maior a precipitação de parafina, levando a maiores saturações de sólido S_s . Pode-se observar também que a S_s da solução com 15% de parafina (menos concentrada) é menor comparada à saturação de sólido da solução com 20% nas diferentes temperaturas abaixo da TIAC, como era esperado. Observa-se adicionalmente na figura um salto nos valores de Ss para cada uma das soluções. O maior aumento no conteúdo de sólido a partir de um determinado valor de temperatura mais baixo, pode ser explicado pelo fato de frações de componentes mais leves precipitarem-se a partir destes pontos juntamente com outras espécies mais pesadas, as quais já apresentavam frações no estado sólido em temperaturas maiores. Em especial, dois valores de S_s são observados. O primeiro é o menor deles, diferente de zero. O segundo valor corresponde a 2%, percentual estabelecido como a saturação de sólido necessária para a definição de um gel.

As soluções de querosene com parafina tiveram suas TIAC's medidas experimentalmente. Para a solução com 20% de parafina, a TIAC medida pelo método DSC foi de 33,5°C, enquanto a TIAC medida pelo método da viscosimetria foi de 32,75°C, como mostra o Apêndice A.2.3. Já para a solução com 15% de parafina, a TIAC medida pelo método da viscosimetria foi de 29°C.

Na Tab. 6.4 são apresentadas as temperaturas previstas correspondentes à menor saturação de sólido observada (da ordem de 10⁻⁶) e correspondentes à 2% de sólido, para cada uma das soluções de parafina. Os valores das TIAC's medidas experimentalmente pelo método da viscosimetria são igualmente mostrados na tabela.

Tabela 6.4: Valores de TIAC experimentais e previstas para as soluções de querosene com parafina utilizadas.

Solução	TIAC experimental	TIAC prevista (°C)			
	(0)	$S_s \approx 0,0001\%$	$S_s = 2\%$		
15%	29,00	33,12	28,80		
20%	32,75	35,90	32,78		

Como pode ser observado, as temperaturas nas quais se alcança 2% de sólido se aproximam muito dos valores das TIAC's experimentais medidas para as duas soluções. A temperatura que corresponde à menor saturação de sólido observada (em média $3,7^{\circ}$ C maior do que a temperatura correspondente à S_s igual a 2%) pode ser entendida como a TIAC termodinâmica do sistema.

6.4.3 Influência da morfologia do meio

A permeabilidade do meio poroso é função de uma constante empírica C, a qual foi definida igual a $C = 10^6 \text{ m}^{-2}$, de acordo com recomendação de Hoteit et al. (2008). Para auxiliar a avaliar a influência desta variável nas previsões obtidas, investigou-se o perfil de velocidade.

A Fig. 6.17 ilustra o perfil de velocidade axial ao longo da coordenada vertical, superposto a espessura do depósito em três coordenadas axiais do canal (x/L=0,3; x/L=0,6; x/L=0,9). Pode-se observar na Fig. 6.17 altas velocidades na região do depósito. Conclui-se, portanto, que o valor C = 10^6 m^{-2} não assegura que o termo fonte de Darcy, S_{poro} = $-(\mu/K)\mathbf{u}$, onde $K = S_0^3/[C(1 - S_0)^2]$ descreva a desaceleração do fluxo no gel, pelo menos no caso da geometria e dos fluidos utilizados neste trabalho.



Figura 6.17: Perfis de velocidade axial adimensional em três diferentes posições axiais no canal no regime permanente. Re=1078, 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. T_{in} = 40°C, T_w = 15°C. C=1,0x10⁶m⁻².

Assim, a constante C foi reavaliada, testando-se e observando-se a necessidade de um valor com maior ordem de grandeza. Empregando-se a expressão de Carman-Kozeni modificada por Ergun (Amorim et al., 2010) para a permeabilidade efetiva do meio poroso (tratada em estudos de perda de carga em leitos fixos de partículas sólidas), na qual C = $150/[Ø D_P^2]$, calculou-se a constante para um diâmetro de partícula D_P igual a 30 µm, estimado a partir de imagens com um aumento de 200X do trabalho de Leiroz (2004), encontrando-se o valor de 1,7x10¹¹ m⁻² para C. Na expressão, Ø é a esfericidade da partícula. Desta forma, o atual valor de C consiste de uma primeira aproximação, supondo os cristais de parafina como esferas perfeitas.

Os campos de velocidade axial adimensional ao longo do domínio computacional fornecidos pela solução numérica do caso 6 para os instantes de tempo de 30 segundos e 2 minutos após o resfriamento da parede com C= $1,7x10^{11}$ m⁻² são mostrados na Fig. 6.18. A velocidade foi adimensionalizada com a velocidade uniforme da entrada do canal, U_m. Uma observação da Fig. 6.18 mostra que o fluxo é desacelerado na região do depósito, o qual já existe mesmo apenas 30 segundos após o resfriamento da parede, devido à alta taxa de deposição já discutida. Uma análise comparativa cuidadosa das Figs. 6.18 (a) e (b) permite ainda observar uma maior aceleração no perfil de velocidade para o tempo de 2 minutos após o início da deposição, se comparado ao perfil em 30 segundos. A aceleração é induzida pelo decréscimo de área transversal devido à deposição.



Figura 6.18: Campos de velocidade axial adimensional para Re=1078, considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C. (a) 30 s; (b)2 min. C=1,7x10¹¹m⁻².

Esta aceleração característica pode também ser verificada, analisando-se as Figs. 6.19 e 6.20 a seguir. Nestas figuras, os perfis de velocidade axial adimensional ao longo da direção vertical são apresentados em três diferentes posições axiais adimensionais (x/L=0,3 ; x/L=0,6 ; x/L=0,9), 30 segundos e 2 minutos após o resfriamento das paredes, respectivamente. Analisando as Figs. 6.19 e 6.20 observa-se que os perfis são como o esperado, com baixas velocidades na região porosa do depósito. Observa-se também nas Figs. 6.19 e 6.20 que a desaceleração do fluido é menor na região da interface depósito-líquido (*mushy zone*). A aceleração do fluido já é observada na Fig. 6.19, ficando ainda mais evidente na Fig. 6.20.



Figura 6.19: Perfis de velocidade axial adimensional em três posições axiais no canal 30 s após o resfriamento das paredes. Re=1078, 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. T_{in} = 40°C, T_w = 15°C. C=1,7x10¹¹m⁻².



Figura 6.20: Perfis de velocidade axial adimensional em três posições axiais no canal 2 minutos após o resfriamento das paredes. Re=1078, 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C. C=1,7x10¹¹m⁻².

Apesar dos resultados promissores obtidos com um valor maior da constante C, a influência desta variável no processo de deposição precisa ser mais estudada, pois uma consequência indesejada do aumento da constante C é o aumento da espessura do depósito, como pode ser observado nas Figs. 6.19 e 6.20. Logo, nos resultados apresentados a seguir, utilizou-se o valor C = $10^6 m^{-2}$ indicado por Banki et al. (2008) e Hoteit et al. (2008) para a constante que descreve a morfologia de um depósito de parafina.

Adicionalmente, ressalta-se que a definição de espessura de depósito no atual modelo é uma função da saturação de sólido prevista, com base no valor de 2% encontrado na literatura para a definição de um gel. No entanto, na realidade, 2% de sólido experimentalmente pode significar uma névoa pouco nítida e fortemente vulnerável ao escoamento. A alta porosidade do gel recém-formado deve facilitar a remoção dos depósitos por cisalhamento no regime transiente. Desta forma, para uma comparação mais justa e efetiva dos dados experimentais com os resultados numéricos, uma avaliação do valor de saturação de sólido experimental equivalente a um depósito visível e estável deveria ser realizada. Para identificar a saturação de sólido perceptível, recomenda-se a realização de testes de deposição sem escoamento, comparando-se os dados experimentais de espessura com os resultados do modelo sob as mesmas condições, para diferentes valores de saturação de sólido.

6.4.4 Influência da taxa de cisalhamento

Seguindo-se com a apresentação dos resultados numéricos obtidos com o modelo desenvolvido, serão apresentados agora os resultados da investigação do efeito do número de Reynolds na deposição de parafina, particularmente na espessura e na saturação de sólido (ou porosidade) dos depósitos. Para tanto, serão confrontados os resultados dos casos 2, 6 e 5 da Tab. 6.3 para Reynolds iguais a 660, 1078 e 2019, respectivamente, sendo iguais os fluidos e as demais condições simuladas.

A Fig. 6.21 apresenta uma comparação da distribuição espacial da espessura do depósito de parafina ao longo do canal em regime permanente de espessura para os casos 2, 6 e 5, isto é, em função dos números de Reynolds indicados na figura.



Figura 6.21: Distribuição espacial da espessura dos depósitos em regime permanente para diferentes números de Reynolds, considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}C$, $T_{w} = 15^{\circ}C$.

Ao analisar a Fig. 6.21, pode-se observar que o modelo capta a tendência de espessuras menores para números de Reynolds maiores. Esta mesma tendência é encontrada na literatura e foi apresentada pelos dados experimentais deste trabalho, como pode ser visto na Fig. 6.3.

A Fig. 6.22 apresenta a evolução temporal da espessura média na seção transversal do depósito de parafina

$$\overline{\delta} = \frac{1}{L} \int_0^L \delta \, \mathrm{dx} \tag{6.1}$$

para os três números de Reynolds (Re=660, 1078 e 2019). Nesta figura, a abscissa representa o tempo em minutos e a ordenada indica a espessura média do depósito, em milímetros. Nota-se igualmente que números de Reynolds maiores geram depósitos menos espessos ao longo do tempo.



Figura 6.22: Espessura média dos depósitos ao longo do tempo para diferentes números de Reynolds simulados, considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C.

Para maiores números de Reynolds, o fato da camada limite térmica no escoamento ser menos espessa implica em depósitos com menor espessura. A diminuição da espessura também pode ser atribuída a um mecanismo de remoção por cisalhamento. Porém, mais estudos são necessários para conclusões mais seguras nesta linha. Como comentado no Capítulo 2, Singh et al. (2000, 2001a) explicam este fato baseado na abordagem da temperatura da interface igual a TIAC, explicando que para maiores números de Reynolds a taxa de transferência de calor é maior, fazendo com que a temperatura da interface alcance a TIAC em um período de tempo menor, originando depósitos mais finos.

Embora a espessura do depósito pare de crescer significativamente com o tempo, continua a existir um gradiente térmico através do mesmo. Este gradiente gera um fluxo de massa interno, o qual resulta no aumento da quantidade de sólidos e consequente diminuição da porosidade, sendo este processo chamado de envelhecimento do depósito. A Fig. 6.23 mostra esta diferença entre a espessura e a saturação de sólido médias no depósito para o número de Reynolds igual a 1078. Pode-se observar que a quantidade de sólido continua a aumentar, mesmo depois que a espessura para de crescer.



Figura 6.23: Espessura e saturação de sólido médias no depósito em função do tempo para Reynolds igual a 1078, considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C.

A Fig. 6.24 mostra os campos de porosidade obtidos para os números de Reynolds iguais a 660, 1078 e 2019. Uma análise cuidadosa desta figura mostra que a porosidade é menor para números de Reynolds crescentes, ou seja, apesar de altas taxas de cisalhamento resultarem em depósitos mais finos, a concentração de sólidos é maior nestes casos. Como visto no Capítulo 2, Singh et al. (2000, 2001a, 2011) e Hoteit et al. (2008) encontraram a mesma influência estudando os efeitos da taxa de cisalhamento na quantidade de sólidos do depósito. Bidmus & Mehrotra (2009) e Tiwary & Mehrotra (2009) também encontraram que a fração de sólido no depósito cresce com o número de Reynolds.

A tensão induzida pelo escoamento pode ser responsável pela maior saturação de sólido para maiores Reynolds, uma vez que a tensão compressiva poderia pressionar o óleo para fora do gel, tornando-o mais duro com o tempo. Entretanto, Singh et al. (2000) mostraram que o gradiente de temperatura através do depósito, o qual leva à contra difusão de espécies, é a maior razão para o envelhecimento.



Figura 6.24: Campos de porosidade em regime permanente de espessura para diferentes Reynolds, considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C. (a)Re=660; (b) Re=1078; (c) Re=2019.

De fato, maiores números de Reynolds induzem um maior gradiente de temperatura e, portanto, maiores gradientes de concentração através do gel. Este efeito no gradiente de temperatura pode ser melhor observado através da análise da Fig. 6.25, a qual apresenta perfis de temperatura em três diferentes posições axiais no canal (x/L=0,3 ; x/L=0,6 ; x/L=0,9) em regime permanente de espessura para os diferentes Reynolds, isto é, 660, 1078 e 2019.



Figura 6.25: Perfis de temperatura adimensional em três diferentes posições axiais no canal em regime permanente para diferentes Reynolds, considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}C$, $T_{w} = 15^{\circ}C$.

6.4.5 Influência da temperatura da parede

Simulações foram realizadas visando a investigar a influência da diferença entre a temperatura quente na qual o fluido entra no canal, T_{in} , e a temperatura da parede fria, T_w . Assim, para o caso de Reynolds igual a 1078, mantiveram-se a temperatura na entrada igual a 40°C e constantes todas as demais condições, variando-se a temperatura da parede. Desta forma, pode-se avaliar, através da comparação dos casos 6, 7 e 8 da Tab. 6.3, os efeitos de diferentes gradientes de temperatura, a saber, 25°C, 20°C e 15°C, na espessura e na porosidade dos depósitos formados.

A Fig. 6.26 apresenta a comparação da distribuição espacial da espessura do depósito de parafina ao longo do canal em regime permanente de espessura para os casos 6, 7 e 8, isto é, em função das temperaturas da parede indicadas na figura. Já a Fig. 6.27 apresenta a evolução temporal da espessura média depositada ao longo da direção axial como uma função das três temperaturas da parede avaliadas, e também indicadas na figura.



Figura 6.26: Distribuição espacial da espessura dos depósitos em regime permanente para diferentes temperaturas da parede, considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}C$.



Figura 6.27: Espessura média dos depósitos ao longo do tempo para diferentes temperaturas da parede. Re = 1078 e considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}C$.

Ao observar as Figs. 6.26 e 6.27, nota-se que espessuras menores são geradas para temperaturas de parede maiores, como foi encontrado por vários autores, tais como Singh et al. (2000, 2001a) e Hoteit et al. (2008).

Analogamente à Fig. 6.24 para diferentes Reynolds, a Fig. 6.28 mostra os campos de porosidade obtidos para temperaturas de parede iguais a 15°C, 20°C e 25°C, respectivamente. Uma análise cuidadosa da figura mostra que a saturação de sólido tende a ser maior para temperaturas de parede maiores em toda a extensão do canal. Observando-se as Figs. 6.28b e 6.28c, este fato pode ser claramente notado, isto é, para a temperatura da parede igual a 25°C a saturação de sólido é maior do que a saturação de sólido para a temperatura da parede de 20°C, notadamente na região mediana do depósito.

Observa-se também que a distribuição da saturação de sólido varia na direção transversal do depósito como consequência do aumento da temperatura da parede. Através da observação da Fig. 6.29, a qual apresenta a distribuição da fração molar total do componente mais pesado do sistema (pseudocomponente 12) como uma função da temperatura da parede após o tempo de regime permanente de espessura, pode-se ter uma melhor percepção da dependência da variação da saturação de sólido dentro do depósito com a temperatura da parede. Percebe-se que o gradiente de concentração do pseudocomponente 12 se apresenta mais, ou menos, acentuado em diferentes regiões do depósito.

Observa-se adicionalmente que na região adjacente à parede, a saturação de sólido é maior para a temperatura mais baixa avaliada de 15°C (Fig. 6.28a). Este fato será mais bem esclarecido na próxima seção deste trabalho, quando se mostrará a distribuição da concentração dos componentes pesados que se precipitam nas condições do caso 6, e que o número de carbono crítico do sistema, o qual influencia o envelhecimento do depósito, é uma função da temperatura da parede.

Em seu trabalho, Hoteit et al. (2008) afirmaram que uma maior temperatura da parede resulta em menor espessura e maior concentração de sólidos, similarmente a um Reynolds mais elevado. Como foi comentado no Capítulo 2, Singh et al. (2000, 2001a) também analisaram os efeitos de maiores Reynolds e temperatura da parede. No trabalho de 2000, eles consideraram a saturação de sólido constante ao longo da direção transversal, baseados em testes e na afirmação de que para depósitos finos esta hipótese é válida. Neste caso, eles concluíram que tanto maiores Reynolds quanto maiores temperaturas da parede geram depósitos mais finos e mais densos.



Figura 6.28: Campos de porosidade em regime permanente de espessura para diferentes temperaturas da parede. Re = 1078 e considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}C$. (a) $T_w = 15^{\circ}C$; (b) $T_w = 20^{\circ}C$; (c) $T_w = 25^{\circ}C$.



Figura 6.29: Fração molar total do pseudocomponente 12 em regime permanente de espessura para diferentes temperaturas da parede. Re = 1078 e considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}C$. (a) $T_w = 15^{\circ}C$; (b) $T_w = 20^{\circ}C$; (c) $T_w = 25^{\circ}C$.

Já no trabalho posterior, Singh et al. (2001a) analisaram os mesmos efeitos para depósitos mais grossos, passando a considerar a variação da saturação de sólidos na direção radial. Diferentes observações foram feitas entre duas regiões, isto é, o depósito foi dividido em duas camadas para observar a variação na composição, sendo um o nível próximo à parede e o outro próximo à interface. Neste caso, os resultados mostraram que um aumento na taxa de cisalhamento resultava em uma menor espessura com um aumento do conteúdo de sólidos em ambos os níveis do depósito, similarmente ao caso de filme-fino (Singh et al., 2000). Igualmente, temperaturas da parede mais altas resultaram em depósitos mais finos. Com relação ao efeito de maiores temperaturas da parede na composição, eles também encontraram que para maiores temperaturas da parede o conteúdo de sólido é maior no nível próximo à parede.

6.4.6 Estudo da composição do depósito

Nesta última seção, serão mostrados os resultados do estudo da composição do depósito de parafina a partir do modelo desenvolvido através da apresentação dos campos de porosidade e de concentração dos pseudocomponentes presentes na solução ao longo do tempo de deposição.

A Fig. 6.30 mostra a evolução temporal da porosidade ao longo do domínio computacional para o caso 6 de Reynolds igual a 1078, sendo mostrados os campos de porosidade 30 segundos, 2 e 10 minutos após o resfriamento das paredes e em regime permanente de espessura. Uma análise da figura mostra que existe um aumento da saturação de sólido no depósito ao longo do tempo. De uma maneira geral, a porosidade do depósito é menor no nível próximo à parede resfriada (y = 0), aumentando em direção ao centro do canal até alcançar o valor 1 na região de fase única, isto é, na região onde a mistura multicomponente encontra-se totalmente líquida. Desta maneira, os resultados indicam que a composição do depósito de parafina em um duto é uma forte função da posição radial, tanto quanto do envelhecimento do mesmo com o tempo.



Figura 6.30: Evolução temporal do campo de porosidade para Re = 1078, considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C. (a) 30s; (b) 2min; (c) 10min; (d) Regime permanente de espessura.

Um exame da Fig. 6.30a mostra uma concentração maior de sólidos na entrada da parede de cobre no início do processo de deposição (30 segundos), sendo o campo de porosidade irregular neste instante de tempo. Ressalta-se que este resultado concorda com observação realizada durante a realização dos ensaios experimentais, quando notava-se um pedaço de depósito mais resistente e firme, justamente nesta ponta no início da parede de cobre. Tal fato era observado principalmente no momento de aquecer novamente todo o circuito a fim de dissolver a solução e repetir o teste em uma próxima posição.

Pode-se distinguir quais são os pseudocomponentes e a proporção destes que compõem os sólidos precipitados e depositados, analisando-se a Fig. 6.31, na qual são mostradas as frações molares totais de 4 componentes em regime permanente de espessura ao longo do canal, sendo eles dois pseudocomponentes leves ($C_{10} e C_{14}$) e os dois pseudocomponentes pesados que precipitam ($C_{18} - C_{29} e C_{30} - C_{40}$) nestas condições do caso 6.

Com a finalidade de facilitar a identificação ao longo do texto desta seção dos pseudocomponentes presentes na solução de querosene com parafina a 20% utilizada nos ensaios e caracterizada conforme mostra o Apêndice B.1, uma parte da Tab. B.1 é apresentada na Tab. 6.5 a seguir. Na terceira coluna, z_i representa a fração molar de alimentação do sistema, isto é, a fração molar dos pseudocomponentes na entrada do canal.

Dooudooomnononto		_	Mi	ρ	
Pseudocomponente	1	z _i	(g/mol)	(Kg/m³)	
C ₇	1	0,00084	96,000	738,0	
C ₈	2	0,04426	107,000	765,0	
C ₉	3	0,11141	121,000	781,0	
C ₁₀	4	0,15747	134,000	792,0	
C ₁₁	5	0,15866	147,000	796,0	
C ₁₂	6	0,15032	161,000	810,0	
C ₁₃	7	0,12732	175,000	825,0	
C ₁₄	8	0,08925	190,000	836,0	
C ₁₅	9	0,05215	206,000	842,0	
C ₁₆ -C ₁₇	10	0,02138	224,479	848,3	
C ₁₈ -C ₂₉	11	0,05416	358,737	889,3	
C ₃₀ -C ₄₀	12	0,03277	451,697	911,8	

Tobolo 6 Fr	Coroctorizor	ño do	مماريمة	. do /		a = 200/	da	norofina
	Caracterizad	jau ua	Soluça	Jue	Jueroserie	COIII 20%	ue	paranna.



Figura 6.31: Fração molar total de 4 pseudocomponentes em regime permanente de espessura. Re = 1078 e considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C. Pseudocomponentes (a) 4; (b) 8; (c) 11; (d) 12.

Assim, a Fig. 6.31 mostra que, de uma maneira geral, pseudocomponentes leves (como os 4 e 8) apresentam no tempo final de espessura permanente frações menores que suas frações de alimentação dentro do depósito, enquanto os pseudocomponentes pesados 11 e 12 que precipitam apresentam frações maiores que suas frações de alimentação dentro do depósito. Em outras palavras, os componentes leves e pesados difundem, respectivamente, para fora e para dentro do depósito de parafina ao longo do tempo de deposição, sendo este processo chamado de contra-difusão de espécies.

Observando-se a Fig. 6.31 cuidadosamente percebe-se que a distribuição das frações molares dos pseudocomponentes mais pesados 11 e 12 apresentam particularidades. No caso do pseudocomponente 11, observa-se que este se deposita apenas na região mais fria da parede, enquanto que no restante do depósito ele se comporta como um componente leve. Já o pseudocomponente 12, que se precipita em todo o depósito, apresenta uma maior concentração na região mediana do depósito. Estes resultados também mostram que os gradientes de concentração dos componentes se apresentam mais acentuados em diferentes regiões do depósito, sendo esta distribuição também uma função da temperatura da parede, como foi observado na Fig. 6.29.

Para complementar a análise da distribuição de concentração dos componentes no domínio computacional, a Fig. 6.32 mostra a evolução temporal da fração molar total do pseudocomponente 12 para o caso 6 da Tab. 6.3. Após 30s de resfriamento, observa-se uma concentração maior do componente 12 próximo a x = 0. É interessante observar que o depósito não possui este componente próximo à placa na região da saída no início do resfriamento. À medida que o tempo evolui, formam-se camadas aproximadamente paralelas de depósito com diferentes concentrações do componente 12. Note ainda que a concentração máxima deste componente é encontrada no interior do depósito.



Figura 6.32: Evolução temporal da fração molar total do pseudocomponente12. Re = 1078, e considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C. (a) 30s; (b) 2min; (c) 10min; (d) regime permanente de espessura.

Alternativamente aos campos de concentração das Figs. 6.31 e 6.32, pode-se representar as frações molares médias em y, ou seja, uma média das frações molares totais ao longo da direção y no depósito, de todos os pseudocomponentes da solução em uma posição axial fixa com a utilização de gráficos em barras. As Figs. 6.33, 6.34 e 6.35 mostram, para os 12 pseudocomponentes contidos na solução e identificados na Tab. 6.5, as frações de alimentação (em t = 0) e as frações molares médias 30 segundos e 2 minutos após o resfriamento das paredes e em regime permanente de espessura, no meio da parede de cobre (x/L = 0,5) para os casos 2, 6 e 5, isto é, para Reynolds iguais a 660, 1078 e 2019, respectivamente.

Uma análise das Figs. 6.33, 6.34 e 6.35 revela que ao longo do tempo o depósito se torna mais rico em frações pesadas (pseudocomponentes 11 e 12), enquanto as frações dos componentes leves diminuem, para todos os Reynolds. Esta análise está de acordo com as Fig. 6.31 para Reynolds igual a 1078, evidenciando que o processo de contra-difusão de espécies, com o consequente aumento do conteúdo de frações parafínicas pesadas no depósito, resulta no envelhecimento do mesmo.

Uma segunda observação dos gráficos das Figs. 6.33, 6.34 e 6.35 mostra claramente que as frações dos pseudocomponentes maiores que 10, ou seja, as frações das espécies à direita do pseudocomponente 10, aumentam dentro do depósito com o tempo de deposição. Já as frações dos pseudocomponentes à esquerda do pseudocomponente 10 diminuem com o tempo. De acordo com Singh et al. (2001b), e como foi explicado no Capítulo 2, o número de carbono crítico (NCC) deste sistema é, portanto, aquele equivalente ao do pseudocomponente 10, neste caso igual a C₁₆ ou C₁₇. Note que, por definição, o NCC é o número de carbonos do componente mais pesado entre os que não depositam, cujos vizinhos à esquerda tem suas frações diminuídas dentro do depósito ao longo do tempo, enquanto os vizinhos à direita têm suas frações acrescidas.



Figura 6.33: Distribuição dos 12 pseudocomponentes (composição total) dentro do depósito como uma função do tempo em x/L=0,5. Re = 660 e considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C.



Figura 6.34: Distribuição dos 12 pseudocomponentes (composição total) dentro do depósito como uma função do tempo em x/L =0,5. Re = 1078 e considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C.



Figura 6.35: Distribuição dos 12 pseudocomponentes (composição total) dentro do depósito como uma função do tempo em x/L =0,5. Re = 2019 e considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C.

Neste momento, volta-se ao ponto em que se analisou a influência do número de pseudocomponentes considerados. O fato de que nos casos apresentados não ter sido possível conhecer o exato número de carbono crítico, devido ao agrupamento das espécies mais pesadas em apenas dois pseudocomponentes (como mostra a Tab. 6.5), apoia a conclusão de que para melhor prever a deposição de uma mistura de solvente com parafina como a utilizada neste trabalho, e caso deseje-se determinar o NCC do sistema, deve-se considerar o maior número possível de componentes nas simulações.

A influência do número de Reynolds na composição total pode ser mostrada apresentando-se os resultados para os diferentes Reynolds simultaneamente, para o caso de regime permanente de espessura apenas. A Fig. 6.36 apresenta a distribuição média dos pseudocomponentes dentro do depósito na posição axial fixa x/L = 0,5 em regime permanente de espessura para os três diferentes valores de número de Reynolds.



Figura 6.36: Distribuição média dos pseudocomponentes (composição total) dentro do depósito, em x/L =0,5 em regime permanente de espessura para diferentes Reynolds, considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. T_{in} = 40° C, T_w = 15° C.

Uma análise da Fig. 6.36 mostra que quanto maior o número de Reynolds, maiores as frações dos componentes pesados que precipitam após a espessura alcançar um valor constante, enquanto para menores número de Reynolds, maiores são as frações dos componentes leves.

Observando-se novamente as Figs. 6.33, 6.34 e 6.35, pode-se notar que, para todos os Reynolds, o pseudocomponente 10 é o que apresenta, dentre todos os outros, a menor variação de fração molar total ao longo do tempo. Este efeito, assim como a diminuição das frações leves e o aumento das frações pesadas dentro do depósito, pode ser bem observado na Fig. 6.37, a qual apresenta os perfis de fração molar total dos pseudocomponentes 4, 8, 10, 11 e 12 em regime permanente de espessura em x/L = 0,5 para Reynolds igual a 1078. As frações de alimentação (z_{in}) são indicadas acima do perfil de cada pseudocomponente na figura.



Figura 6.37: Perfis de fração molar total dos pseudocomponentes 4, 8, 10, 11 e 12 em regime permanente de espessura em x/L=0,5. Re=1078 e considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C.

Deste modo, o depósito se comporta como um meio poroso no qual hidrocarbonetos com um número de carbonos maior que o NCC continuam a se difundir para dentro do depósito, enquanto que hidrocarbonetos tendo um número de carbonos menor que o NCC se difundem para fora do depósito.

A importância do número de carbono crítico na deposição de parafina reside no fato de que um sistema no qual o NCC tem um valor maior resulta em um depósito envelhecido com maiores temperaturas de fusão e resistência mecânica. Deste modo, a previsão do NCC para um dado óleo e condição de operação seria importante no desenvolvimento e seleção de técnicas de remediação.

Como foi brevemente comentado no Capítulo 2, Singh et al. (2001b) sugerem que o NCC depende de condições de operação tal como a temperatura da parede, além da composição do óleo. Com a finalidade de avaliar esta suposição, investigou-se neste trabalho a influência da temperatura da parede na definição do NCC, comparando-se os casos 6, 7 e 8 para Reynolds igual a 1078 e para diferentes temperaturas da parede. O resultado pode ser observado nas Figs. 6.38, 6.39 e 6.40, nas quais são mostradas as distribuições da variação com relação à fração de alimentação dos 12 pseudocomponentes dentro do depósito como uma função do tempo em x/L = 0,5, para Reynolds igual a 1078 e para temperaturas da parede iguais a 15°C, 20°C e 25°C, respectivamente. Através dos gráficos das Figs. 6.38, 6.39 e 6.40 de variação das frações, pode-se identificar mais rapidamente o NCC, ou seja, o componente mais pesado que não deposita, e portanto apresenta uma variação com relação à fração molar de alimentação dentro do depósito negativa ao longo do tempo. Observase claramente que para a maior temperatura da parede (25°C) houve um deslocamento do NCC para a direita no gráfico, sendo neste caso o NCC do sistema o equivalente ao do pseudocomponente 11, e não mais ao do 10, como nos casos de T_w iguais a 15°C e 20°C. Além disto, analisando-se cuidadosamente a inversão da variação da fração do pseudocomponente 11 em 2 minutos na Fig. 6.39, é possível perceber que mesmo para a temperatura intermediária (20°C) houve um efeito pela temperatura de parede maior. Desta forma, pode-se dizer que o NCC no regime transiente é adicionalmente uma função do tempo, além da temperatura da parede e da composição do óleo.

De fato, a solubilidade das parafinas aumenta para uma temperatura da parede maior, resultando em um maior NCC, isto é, o componente pesado mais leve que precipita será maior comparado ao componente pesado mais leve que precipita para uma temperatura da parede menor.



Figura 6.38: Variação da fração molar dos 12 pseudocomponentes dentro do depósito como uma função do tempo em x/L =0,5. Re = 1078 e considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 15^{\circ}$ C.



Figura 6.39: Variação da fração molar dos 12 pseudocomponentes dentro do depósito como uma função do tempo em x/L =0,5. Re = 1078 e considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}C$, $T_w = 20^{\circ}C$.



Figura 6.40: Variação da fração molar dos 12 pseudocomponentes dentro do depósito como uma função do tempo em x/L =0,5. Re = 1078 e considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular. Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}$ C, $T_{w} = 25^{\circ}$ C.

O fato da saturação de sólido na região adjacente à parede ser maior para a temperatura de parede mais baixa de 15°C comparado aos casos com temperaturas de parede maiores, como foi analisado na seção 6.4.5, pode ser explicado observando-se as Figs. 6.31 e 6.40. A Fig. 6.31 mostra que o pseudocomponente 11 deposita-se justamente nesta região mais fria, para a temperatura de parede igual a 15°C. Já para a temperatura de 25°C, como mostra a Fig. 6.40, este componente não se deposita em momento algum, pelo menos até a condição de regime permanente de espessura.

Por fim, os resultados apresentados nesta seção apoiam a hipótese levantada na literatura de que o envelhecimento do depósito é uma forte função da taxa de cisalhamento e da diferença entre a temperatura do fluido e a temperatura da parede fria.