

3 Modelo Matemático

Conforme mencionado na introdução, o principal objetivo do presente trabalho é avaliar o fenômeno da deposição na presença do regime de escoamento turbulento. Para alcançar este objetivo, utilizou-se uma metodologia baseada no trabalho de Souza (2014), com a incorporação de um modelo de turbulência. Dessa forma, o modelo matemático utilizado para analisar o fenômeno da deposição é o modelo entalpia-porosidade, juntamente com o equilíbrio termodinâmico para identificar quais as espécies que saem de solução para as condições de temperatura, pressão composição, formando o depósito. Este modelo encontra-se bem detalhado no trabalho de Souza (2014), para o regime laminar. Para tratar a turbulência, selecionou-se o enfoque baseado em média de Reynolds, juntamente com o modelo de turbulência κ - ω (Wilcox, 2008). Tal escolha se fundamenta na aplicação deste modelo para cenários com baixo número de Reynolds, além de dispensar o uso de lei da parede – o que é conveniente, tendo em vista que é justamente próximo a ela que ocorre o depósito. A seguir, uma descrição da metodologia válida para regime laminar e turbulento é apresentada.

3.1 Modelo Entalpia-Porosidade

O modelo utilizado para determinar a deposição de parafina foi desenvolvido baseado nas seguintes hipóteses:

- i. Fluido Newtoniano.
- ii. Massa específica e viscosidade molecular dependentes de pressão e temperatura e concentração de espécies.
- iii. Condutividade térmica função da concentração das espécies.
- iv. Igualdade de temperatura da fase líquida e sólida.
- v. Entalpia do líquido e sólido só depende da pressão, temperatura e concentração dos componentes.
- vi. Calor específico dos componentes da fase sólida como sendo independente da temperatura.

- vii. Escoamento bidimensional.
- viii. Efeito gravitacional desprezível.
- ix. Perda de calor para o ambiente desprezível.
- x. Fluxo difusivo de massa das espécies na fase líquida devido somente a difusão molecular.
- xi. Difusão de massa ocorre somente no sentido radial.
- xii. Sólido imóvel, ausência de difusão de massa na fase sólida.
- xiii. Dissipação viscosa desprezível.
- xiv. Trabalho de compressão ou expansão desprezível.
- xv. Transferência de energia devido a difusão de espécies desprezível.

A metodologia baseada na média de Reynolds consiste em considerar que uma variável genérica ϕ pode ser decomposta em um valor médio no tempo $\bar{\phi}$ e uma flutuação ϕ'

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' \quad \text{onde} \quad \bar{\phi} = \frac{1}{\Delta t} \int_{\Delta t} \phi \, dt \quad (3.1)$$

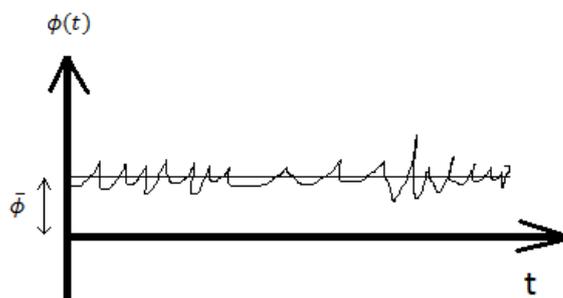


Figura 3.1: Representação esquemática de uma variável genérica ϕ em função do tempo demonstrando seu valor médio e flutuação.

As equações de conservação para determinação do campo de velocidade, pressão, temperatura e espécies podem ser obtidas aplicando-se a média de Reynolds nas equações de conservação macroscópicas (Pedras & Lemos, 2001, Chanderis et al., 2006) e utilizando a aproximação de Boussinesq, i.e., considerando que os fluxos turbulentos podem ser determinados utilizando analogia com os fluxos moleculares, sendo os coeficientes de proporcionalidade, coeficientes de difusão turbulentos.

3.1.1 Conservação de massa

Uma vez que quando uma espécie sai da solução líquida ela se torna

sólida e imóvel, a equação de conservação de massa da fase líquida pode ser escrita como

$$\frac{\partial}{\partial t}(S_o \rho_o) + \frac{\partial}{\partial x_j}(S_o \rho_o \bar{u}_j) = -\frac{\partial}{\partial t}(S_s \rho_s) \quad (3.2)$$

onde ρ_o e ρ_s são a massa específica da mistura líquida e do sólido, respectivamente. \bar{u}_j é a velocidade média da fase líquida, sendo o sólido considerado como imóvel. S_s é a fração volumétrica de sólido e S_o a fração volumétrica da fase líquido, igual a:

$$S_o = 1 - S_s \quad (3.3)$$

Pode-se admitir que a porosidade do depósito seja aproximadamente igual a fração líquida supondo, conforme Banki *et al.* (2008), que todo poro está preenchido com a fase líquida.

Em coordenadas cilíndricas 2-D, tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t}(S_o \rho_o) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r S_o \rho_o \bar{u}_r) + \frac{\partial}{\partial z}(S_o \rho_o \bar{u}_z) = -\frac{\partial}{\partial t}(S_s \rho_s) \quad (3.4)$$

3.1.2

Conservação de quantidade de movimento linear

A equação de conservação de quantidade de movimento para a fase líquida, em um meio poroso, baseada na média de Reynolds, pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(S_o \rho_o \bar{u}_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(S_o \rho_o \bar{u}_j \bar{u}_i) = & -S_o \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[S_o \mu \left(2 \bar{S}_{ij} - \frac{2}{3} \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) \right] - \\ & \frac{\partial}{\partial x_j}(S_o \rho_o \overline{u'_i u'_j}) - S_o \frac{\mu}{K} \bar{u}_i \end{aligned} \quad (3.5)$$

onde p é a pressão, μ é a viscosidade molecular do líquido. S_{ij} é o tensor taxa de deformação do escoamento médio

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} + \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} \right) \quad (3.6)$$

e $\partial \bar{u}_k / \partial x_k$ é o divergente da velocidade, sendo a parcela de deformação do elemento de fluido associada com a dilatação do mesmo. K é a

permeabilidade do meio. Esta grandeza pode ser definida baseada na expressão de Carman-Koseny (Carman, 1937):

$$K = \frac{1}{C} \frac{S_o^3}{(1-S_o)^2} \quad (3.7)$$

onde C é uma constante cujo valor depende da morfologia do meio poroso. Hoteit *et al.* (2008) utilizaram o valor $C = 10^6 \text{ m}^{-2}$, afirmando que este valor descreve adequadamente a morfologia do depósito de parafina. $-\rho_o \overline{u'_i u'_j}$ é a tensão turbulenta ou tensão de Reynolds, a qual é definida de acordo com a hipótese de Boussinesq (Pope, 2000) como proporcional a taxa de deformação do escoamento médio e viscosidade turbulenta μ_T

$$\tau_{t_{ij}} = -\rho_o \overline{u'_i u'_j} = \mu_T \left[2 S_{ij} - \frac{2}{3} \frac{\partial \overline{u_k}}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] - \frac{2}{3} \rho_o \kappa \delta_{ij} \quad (3.8)$$

O último termo da Eq. (3.8) corresponde à parte isotrópica do tensor de Reynolds e representa a pressão dinâmica turbulenta, sendo κ a energia cinética turbulenta.

$$\kappa = \frac{1}{2} \overline{u'_i u'_i} \quad (3.9)$$

Substituindo o tensor de Reynolds na equação de conservação de quantidade de movimento, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (S_o \rho_o \overline{u_i}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (S_o \rho_o \overline{u_j u_i}) = & -S_o \frac{\partial p}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(S_o \mu_{ef} \frac{\partial \overline{u_k}}{\partial x_k} + S_o \rho_o \kappa \right) + \\ \frac{\partial}{\partial x_j} \left[S_o \mu_{ef} \left(\frac{\partial \overline{u_j}}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} \right) \right] - S_o \frac{\mu}{K} \overline{u_i} \end{aligned} \quad (3.10)$$

onde μ_{ef} é a viscosidade efetiva

$$\mu_{ef} = \mu + \mu_T \quad (3.11)$$

Vale notar que a equação anterior também é válida para regime laminar, bastando anular a viscosidade turbulenta, i.e., $\mu_T = 0$ e $\mu_{ef} = \mu$.

Em coordenadas cilíndricas 2-D, tem-se para o componente radial

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (S_o \rho_o \overline{u_r}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r S_o \rho_o \overline{u_r u_r}) + \frac{\partial}{\partial z} (S_o \rho_o \overline{u_z u_r}) = & -S_o \frac{\partial p}{\partial r} - \\ \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial r} \left(S_o \mu_{ef} \frac{\partial \overline{u_k}}{\partial x_k} + S_o \rho_o \kappa \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r S_o \mu_{ef} \frac{\partial \overline{u_r}}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[S_o \mu_{ef} \frac{\partial \overline{u_r}}{\partial z} \right] - 2 \frac{\mu_{ef}}{r^2} \overline{u_r} + \end{aligned}$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r S_o \mu_{ef} \frac{\partial \bar{u}_r}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[S_o \mu_{ef} \frac{\partial \bar{u}_z}{\partial r} \right] - S_o \frac{\mu}{K} \bar{u}_r \quad (3.12)$$

e para o componente axial

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (S_o \rho_o \bar{u}_z) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r S_o \rho_o \bar{u}_r \bar{u}_z) + \frac{\partial}{\partial z} (S_o \rho_o \bar{u}_z \bar{u}_z) = -S_o \frac{\partial p}{\partial z} - \\ \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left(S_o \mu_{ef} \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial x_k} + S_o \rho_o \kappa \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r S_o \mu_{ef} \frac{\partial \bar{u}_z}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[S_o \mu_{ef} \frac{\partial \bar{u}_z}{\partial z} \right] + \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r S_o \mu_{ef} \frac{\partial \bar{u}_r}{\partial z} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[S_o \mu_{ef} \frac{\partial \bar{u}_z}{\partial z} \right] - S_o \frac{\mu}{K} \bar{u}_z \end{aligned} \quad (3.13)$$

sendo o divergente da velocidade igual a

$$\frac{\partial \bar{u}_k}{\partial x_k} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \bar{u}_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\bar{u}_z) \quad (3.14)$$

3.1.3 Conservação de energia

A equação da energia englobando as fases líquida e sólida, baseada na média de Reynolds, pode ser escrita empregando as hipóteses listadas anteriormente como

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (S_o \rho_o \bar{H}_o + S_s \rho_s \bar{H}_s) + \frac{\partial}{\partial x_j} (S_o \rho_o u_j \bar{H}_o) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_{so} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j} \right) - \\ \frac{\partial}{\partial x_j} (S_o \rho_o \overline{u'_j H'_o}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [(S_o \rho_o + S_s \rho_s) \bar{H}_o] + \frac{\partial}{\partial x_j} (S_o \rho_o u_j \bar{H}_o) + \frac{\partial}{\partial t} [S_s \rho_s (\bar{H}_s - \bar{H}_o)] = - \\ \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_{so} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} (S_o \rho_o \overline{u'_j H'_o}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde \bar{H}_o e \bar{H}_s são as entalpias das fases líquida e sólida, \bar{T} é a temperatura e K_{so} é a condutividade efetiva do meio sólido/líquido. $-\rho_o \overline{u'_j H'_o}$ é o fluxo entálpico turbulento.

É conveniente trabalhar com a equação da energia em função da temperatura. Sendo a entalpia do líquido só dependente da temperatura, esta pode ser escrita utilizando o calor específico a pressão constante Cp_o como

$$d H_o = Cp_o d T ; Cp_o = \left(\frac{\partial H_o}{\partial T} \right)_P \quad (3.17)$$

Substituindo-se as Eqs. (3.17) na Eq.(3.16) e rearrumando tem-se

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [(S_o \rho_o + S_s \rho_s) \bar{T}] + \frac{\partial}{\partial x_j} (S_o \rho_o \bar{u}_j \bar{T}) + \frac{1}{c_{p_o}} \frac{\partial}{\partial t} [S_s \rho_s (\bar{H}_s - \bar{H}_o)] = \\ & \frac{1}{c_{p_o}} \frac{\partial}{\partial x_j} \left[K_{so} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j} \right] - \frac{\partial}{\partial x_j} (S_o \rho_o \overline{u'_j T'}) \end{aligned} \quad (3.18)$$

onde $-\rho_o \overline{u'_j T'}$ é o fluxo de calor turbulento, o qual pode ser obtido, de forma análoga a tensão de Reynolds, através de uma analogia com o fluxo de calor difusivo como

$$-\rho_o \overline{u'_j T'} = \Gamma_T \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j} \quad (3.19)$$

sendo Γ_T o coeficiente de difusão turbulento, definido como

$$\Gamma_T = \frac{\mu_T}{Pr_T} \quad (3.20)$$

Pr_T é o número de Prandtl turbulento e é considerado como variando entre 0,5 – 1,0, sendo 0,9 um valor típico (Wilcox, 2006). Substituindo-se as Eqs. (3.19) na Eq.(3.18) tem-se

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [(S_o \rho_o + S_s \rho_s) \bar{T}] + \frac{\partial}{\partial x_j} (S_o \rho_o \bar{u}_j \bar{T}) + \frac{1}{c_{p_o}} \frac{\partial}{\partial t} [S_s \rho_s (\bar{H}_s - \bar{H}_o)] = \\ & \frac{1}{c_{p_o}} \frac{\partial}{\partial x_j} \left[K_{so} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j} \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[S_o \frac{\mu_T}{Pr_T} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j} \right] \end{aligned} \quad (3.21)$$

Definindo um coeficiente de difusão efetivo como

$$\Gamma_{ef} = \frac{K_{so}}{c_{p_o}} + S_o \frac{\mu_T}{Pr_T} \quad (3.22)$$

a equação da energia pode ser reescrita da seguinte forma

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (S_o \rho_o \bar{T}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (S_o \rho_o \bar{u}_j \bar{T}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_{ef} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j} \right) + \\ & + \frac{K_{so}}{c_{p_o}} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j} \frac{1}{c_{p_o}} \frac{\partial c_{p_o}}{\partial x_j} - \frac{c_{p_s}}{c_{p_o}} \frac{\partial}{\partial t} (S_s \rho_s \bar{T}) + [(\bar{H}_o - c_{p_o} \bar{T}) - (\bar{H}_s - c_{p_s} \bar{T})] \frac{1}{c_{p_o}} \frac{\partial}{\partial t} (S_s \rho_s) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Em coordenadas cilíndricas 2-D, a equação média no tempo da energia em função da temperatura é

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(S_o \rho_o \bar{T}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r S_o \rho_o \bar{u}_r \bar{T}) + \frac{\partial}{\partial z}(S_o \rho_o \bar{u}_z \bar{T}) &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_{ef} \frac{\partial \bar{T}}{\partial r} \right] + \\ \frac{\partial}{\partial z} \left[\Gamma_{ef} \frac{\partial \bar{T}}{\partial z} \right] + \frac{K_{so}}{c_{p_o}} \frac{1}{c_{p_o}} \frac{1}{c_{p_o}} \left(\frac{\partial \bar{T}}{\partial r} \frac{\partial c_{p_o}}{\partial r} + \frac{\partial \bar{T}}{\partial z} \frac{\partial c_{p_o}}{\partial z} \right) - \frac{c_{p_s}}{c_{p_o}} \frac{\partial}{\partial t}(S_s \rho_s \bar{T}) + \\ [(\bar{H}_o - c_{p_o} \bar{T}) - (\bar{H}_s - c_{p_s} \bar{T})] \frac{1}{c_{p_o}} \frac{\partial}{\partial t}(S_s \rho_s) \end{aligned} \quad (3.24)$$

3.1.4 Conservação molar das espécies

Considerando as hipóteses listadas, o balanço molar para a espécie i consiste na soma da variação temporal da espécie i em cada fase com fluxo convectivo na fase líquida igualando com o fluxo difusivo molecular líquido da espécie i na fase líquida. De acordo com a média de Reynolds, obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(S_o c_o \bar{x}_{o,i} + S_s c_s \bar{x}_{s,i}) + \frac{\partial}{\partial x_j} [S_o c_o \bar{x}_{o,i} \bar{u}_j] &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(S_o c_o D_M \frac{\partial \bar{x}_{o,i}}{\partial x_j} \right) - \\ \frac{\partial}{\partial x_j} (S_o c_o \overline{x'_{o,i} u'_j}) \end{aligned} \quad (3.25)$$

onde $x_{o,i}$ e $x_{s,i}$ são as composições molares da espécie i nas fases líquida e sólida, c_o e c_s são as concentrações molares das duas fases, líquido e sólida, respectivamente e D_M é o coeficiente de difusão molecular. $- c_o \overline{x'_{o,i} u'_j}$ é o fluxo turbulento molar da espécie i .

Introduzindo a definição de composição total molar de uma espécie i como

$$\bar{c}_{z,i} = S_o c_o \bar{x}_{o,i} + S_s c_s \bar{x}_{s,i} \quad (3.26)$$

lembrando que a concentração molar c_o se relaciona com a massa específica ρ_o através da massa molecular M_o , de acordo com

$$c_o = \frac{\rho_o}{M_o} \quad (3.27)$$

e introduzindo a definição de número de Schmidt

$$Sc = \frac{\mu_o}{\rho_o D_M} \quad (3.28)$$

a Eq. (3.25) pode ser rescrita como

$$\frac{\partial}{\partial t} \overline{cZ_l} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{cZ_l} \overline{u_j}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{S_o \mu_o}{M_o S_c} \frac{\partial \overline{x_{o,l}}}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} [S_s c_s \overline{x_{s,l}} \overline{u_j}] - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{S_o}{M_o} \rho_o \overline{x'_{o,l} u'_j} \right) \quad (3.29)$$

Utilizando novamente analogia com o fluxo molecular, neste caso, com a lei de Fick, o fluxo turbulento molar da espécie i pode ser aproximado utilizando o coeficiente de difusão molar turbulento D_T ou número de Schmidt turbulento onde Sc_T ,

$$- \rho_o \overline{x'_{o,l} u'_j} = \rho_o D_T \frac{\partial \overline{x_{o,l}}}{\partial x_j} = \frac{\mu_T}{Sc_T} \frac{\partial \overline{x_{o,l}}}{\partial x_j} \quad (3.30)$$

Sc_T é o número de Schmidt turbulento, sendo uma constante empírica, cujo valor varia na literatura de 0,5 a 1,0 (Corrsin, 1964). Neste trabalho, Schmidt turbulento foi considerado como sendo 0,9.

Finalmente, tem-se que a equação de conservação molar da espécie i de acordo com a média de Reynolds é

$$\frac{\partial}{\partial t} \overline{cZ_l} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{cZ_l} \overline{u_j}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\frac{S_o}{M_o} \left(\frac{\mu_o}{S_c} + \frac{\mu_T}{Sc_T} \right) \frac{\partial \overline{x_{o,l}}}{\partial x_j} \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} [S_s c_s \overline{x_{s,l}} \overline{u_j}] \quad (3.31)$$

Podendo ser escrita em coordenadas cilíndricas como

$$\frac{\partial}{\partial t} (\overline{cZ_l}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \overline{u_r} \overline{cZ_l}) + \frac{\partial}{\partial z} (\overline{u_z} \overline{cZ_l}) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{S_o}{M_o} \left(\frac{\mu_o}{S_c} + \frac{\mu_T}{Sc_T} \right) \frac{\partial \overline{x_{o,l}}}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r S_s c_s \overline{u_r} \overline{x_{s,l}}) + \frac{\partial}{\partial z} (S_s c_s \overline{u_z} \overline{x_{s,l}}) \quad (3.32)$$

3.1.5 Conservação molar total

A conservação molar pode ser simplesmente obtida somando as equações de conservação molar (Eq. 3.25) de todas as espécies

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_i (S_o c_o \overline{x_{o,l}} + S_s c_s \overline{x_{s,l}}) + \frac{\partial}{\partial x_j} \sum_i (S_o c_o \overline{x_{o,l}} \overline{u_j}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \sum_i \left(S_o c_o D_M \frac{\partial \overline{x_{o,l}}}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \sum_i (S_o c_o \overline{x'_{o,l} u'_j}) \quad (3.33)$$

Uma vez que a soma dos fluxos difusivos de uma espécie na outra deve ser zero, e a soma de todas frações molares $\overline{x_{o,l}}$ em cada fase deve ser igual a 1, tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t}(S_o c_o + S_s c_s) + \frac{\partial}{\partial x_j}(S_o c_o \bar{u}_j) = 0 \quad (3.34)$$

Esta equação pode ser reescrita utilizando a definição de concentração molar total

$$c = S_o c_o + S_s c_s \quad (3.35)$$

resultando em

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(S_o c_o \bar{u}_j) = 0 \quad (3.36)$$

ou

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(r c \bar{u}_r) + \frac{\partial}{\partial z}(c \bar{u}_z) = \frac{\partial}{\partial r}(r S_s c_s \bar{u}_r) + \frac{\partial}{\partial z}(S_s c_s \bar{u}_z) \quad (3.37)$$

3.2

Modelagem da viscosidade turbulenta

A viscosidade turbulenta é o termo que incorpora a influência do fenômeno da turbulência nas equações de conservação, através de um fluxo difusivo adicional. Para estimar a viscosidade turbulenta, pode-se realizar mais uma vez uma analogia com o transporte molecular. Sabendo que a viscosidade molecular pode ser obtida através da teoria de gases rarefeitos considerando o produto da massa específica ρ , velocidade do som a e caminho médio livre entre colisões ℓ como

$$\mu = \rho a \ell \quad (3.38)$$

a viscosidade turbulenta pode ser estimada baseada em uma velocidade e comprimento característico dos turbilhões.

$$\mu \approx \rho V_c \ell_c \quad (3.39)$$

Uma boa representação da velocidade característica dos turbilhões pode ser obtida com a energia cinética turbulenta κ

$$V_c = \sqrt{\kappa} \quad (3.40)$$

Porém, a dimensão característica é mais difícil de ser definida. Existem diversas modelagens para este termo, dando origem as famílias de modelos $\kappa - \varepsilon$ e $\kappa - \omega$,

por exemplo, onde ε é a taxa de dissipação da energia cinética turbulenta e ω é a dissipação específica, $\omega = \varepsilon/\kappa$. O primeiro é mais recomendado para escoamentos longe de paredes e com altas velocidades, enquanto que o segundo apresenta melhores resultados nas regiões próximas às superfícies sólidas, requerendo, no entanto, malha computacional muito fina na região da parede.

O fenômeno da turbulência dentro do depósito é outra fonte de grande debate na literatura. Chandesris et al. (2006) apresentam uma modelagem da turbulência para meio poroso, baseado no modelo $\kappa - \varepsilon$ e comparam com a proposta de Pedras & Lemos (2001) e Nakayama & Kuwahara (1999). No entanto, nestes trabalhos, o fluxo é incompressível e o meio poroso indeformável. Não há na literatura modelo de turbulência em meio poroso que incorpore as nuances do gel de parafina, considerando, portanto, a variação da porosidade com o tempo e o crescimento do meio poroso no domínio conforme a parafina se deposita.

Antohe & Lage (1997) obtiveram a média temporal da equação de Navier-Stokes para meio poroso unidimensional e para regime permanente, concluindo que as equações para κ e ε eram satisfeitas com a solução trivial $\kappa = 0$ e $\varepsilon = 0$ no meio poroso. Justificam sua solução matemática argumentando que níveis macroscópicos de energia cinética diferente de zero são improváveis de se manter em um fluxo unidirecional através de um meio poroso.

Neste trabalho, optou-se por investigar três enfoques: (i) adaptou-se a proposta de Pedras & Lemos (2001) para utilizar o modelo $\kappa - \omega$ uma vez que o número de Reynolds de interesse não é muito elevado. Foi necessário ainda adaptar o modelo para considerar porosidade variável, assim como a compressibilidade do escoamento. Este caso apresenta incertezas com relação aos parâmetros empíricos do modelo de Pedras & Lemos (2001), pois estes não foram ajustados para propriedades variáveis. (ii) Introduziu-se um termo de fonte em cada uma das equações de conservação de κ e ω , relacionados ao termo do meio poroso $-S_o (\mu / K) \bar{u}_i$, proveniente da aproximação de Darcy. Este termo foi introduzido nas equações de conservação de quantidade de movimento linear para modelar o escoamento na região do depósito. O Apêndice A4 mostra como o termo adicional para as equações de κ e ω , associado ao meio poroso, foi obtido. (iii) Seguindo a recomendação de Anothe & Lages (1997), desprezou-se a turbulência na região do depósito. Esta formulação tem a desvantagem de necessitar a definição de qual é a porosidade do gel, i.e., é necessário fornecer uma informação empírica com relação à fração de sólidos mínima para

caracterizar os cristais fora de solução como depósito.

Em todas as situações, a viscosidade turbulenta foi modelada utilizando o modelo κ - ω (Wilcox, 2008) no qual a dimensão característica ℓ_c é definida em função da dissipação específica ω . Dessa forma, a viscosidade turbulenta é definida como

$$\mu_T = \alpha^* \rho_o \frac{\kappa}{\tilde{\omega}} \quad (3.41)$$

onde

$$\alpha^* = \alpha_\infty^* \frac{\alpha_o^* + Re_t / Re_\kappa}{1 + Re_t / Re_\kappa} \quad ; \quad Re_t = \frac{\rho_o \kappa}{\mu_o \omega} \quad (3.42)$$

$$\tilde{\omega} = \max \left(\omega, C_{lim} \sqrt{\frac{2 \overline{S_{ij}} \overline{S_{ij}}}{\beta_\infty^* / \alpha^*}} \right) \quad (3.43)$$

$$\overline{S_{ij}} = S_{ij} - \frac{1}{3} \frac{\partial \overline{u_k}}{\partial x_k} \delta_{ij} \quad \text{logo} \quad 2 \overline{S_{ij}} \overline{S_{ij}} = 2 S_{ij} S_{ij} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial \overline{u_k}}{\partial x_k} \right)^2 \quad (3.44)$$

Com as seguintes constantes empíricas: $\alpha_\infty^* = 1$; $\alpha_o^* = \beta_o / 3$; $\beta_o = 0,0708$; $Re_\kappa = 6$; $C_{lim} = 7/8$ e $\beta_\infty^* = 0,09$.

Para determinar a energia cinética turbulenta κ e a dissipação específica ω , duas equações de conservação adicionais precisam ser resolvidas.

A equação de energia cinética turbulenta é obtida a partir de manipulações com as equações de Navier-Stokes média e instantânea. Uma vez, que o escoamento ocorre em um meio poroso, as características de grande e pequena escala do meio poroso também precisam ser levadas em consideração (Chandesris et al., 2006; Pedras & Lemos, 2001). A equação resultante é

$$\frac{\partial}{\partial t} (S_o \rho_o \kappa) + \frac{\partial}{\partial x_j} (S_o \rho_o \overline{u_j} \kappa) = S_o P_\kappa + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[S_o \left(\mu + \frac{\alpha^* \rho_o}{\sigma_\kappa} \frac{\kappa}{\omega} \right) \frac{\partial \kappa}{\partial x_j} \right] + S_o P_{\kappa,poro} - \beta^* f_{\beta^*} S_o \rho_o \omega \kappa \quad (3.45)$$

onde P_κ é a geração de energia cinética turbulenta e é dada pelo produto da tensão de Reynolds, Eq. (3.8) pelo gradiente de velocidade:

$$P_\kappa = \tau_{t_{ij}} \frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} = 2 \mu_T \overline{S_{ij}} \overline{S_{ij}} - \frac{2}{3} \rho_o \kappa \frac{\partial \overline{u_k}}{\partial x_k} \quad (3.46)$$

Os parâmetros de amortecimento no termo de destruição de κ são

$$\beta^* = \beta_\infty^* \frac{4/15+(Re_t/Re_\beta)^4}{1+(Re_t/Re_\beta)^4} \quad ; \quad f_{\beta^*} = 1 \quad (3.47)$$

O termo $P_{\kappa,poro}$ recomendado por Pedras & Lemos (2001) é referente a produção interna de energia cinética turbulenta devida a presença do sólido, dependendo da permeabilidade K .

$$P_{\kappa,poro} = c_\kappa \frac{\kappa}{\sqrt{K}} \sqrt{\overline{u_i u_i}} \quad (3.48)$$

ou, substituindo a Eq. (3.7)

$$S_o P_{\kappa,poro} = (1 - S_o) c_\kappa \kappa \sqrt{\frac{C \overline{u_i u_i}}{S_o}} \quad (3.49)$$

Já o termo $P_{\kappa,poro}$ do modelo de turbulência para o meio poroso proposto neste trabalho é

$$S_o P_{\kappa,poro} = - 2 S_o \frac{\mu}{K} \kappa \quad (3.50)$$

As constantes empíricas da equação para a energia cinética turbulenta são: $\sigma_\kappa = 2,0$; $f_{\beta^*} = 1$; $Re_\beta = 8$ $c_\kappa = 0,28$.

A equação de dissipação específica adaptada para meio poroso, com as recomendações de Pedras & Lemos (2001) é

$$\frac{\partial}{\partial t} (S_o \rho_o \omega) + \frac{\partial}{\partial x_j} (S_o \rho_o \overline{u_j} \omega) = S_o P_\omega + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[S_o \left(\mu + \frac{\alpha^* \rho_o}{\sigma_\omega} \frac{\kappa}{\omega} \right) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + S_o P_{\omega,poro} - \beta_o f_\beta S_o \rho_o \omega^2 + \sigma_d S_o \rho_o \omega^2 \chi_\kappa \quad (3.51)$$

A produção da dissipação específica é

$$S_o P_\omega = S_o \alpha \frac{\omega}{\kappa} P_\kappa = S_o \rho_o \alpha \alpha^* \frac{\omega}{\tilde{\omega}} (2 \overline{S_{ij} S_{ij}}) - \frac{2}{3} S_o \rho_o \alpha \omega \frac{\partial \overline{u_k}}{\partial x_k} \quad (3.52)$$

onde

$$\alpha = \frac{\alpha_\infty^* \alpha_o + Re_t / Re_\omega}{\alpha^* 1 + Re_t / Re_\omega} \quad (3.53)$$

O fator de amortecimento da destruição de ω é

$$f_{\beta} = \frac{1+70 \chi_{\omega}}{1+80 \chi_{\omega}} \quad ; \quad \chi_{\omega} = \left| \frac{\Omega_{ij} \Omega_{jk} S_{ij}}{(\beta_{\infty}^* \omega)^3} \right| \quad (3.54)$$

sendo

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} - \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} \right) \quad (3.55)$$

O último termo da equação da dissipação específica envolve o produto do gradiente de κ e ω

$$\chi_{\kappa} = \frac{1}{\omega^3} \frac{\partial \kappa}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \quad ; \quad \sigma_d = \begin{cases} 0 & \omega^3 \chi_{\kappa} \leq 0 \\ \frac{1}{8} & \omega^3 \chi_{\kappa} > 0 \end{cases} \quad (3.56)$$

A produção adicional de ω recomendada por Pedras & Lemos (2001) para um meio poroso é

$$P_{\omega,poro} = c_2 c_{\kappa} \frac{\omega/\kappa}{\sqrt{K}} \sqrt{\bar{u}_i \bar{u}_i}$$

ou

$$S_o P_{\omega,poro} = (1 - S_o) c_2 c_{\kappa} \frac{\omega}{\kappa} \sqrt{\frac{c \bar{u}_i \bar{u}_i}{S_o}} \quad (3.57)$$

e o termo $P_{\omega,poro}$ do modelo de turbulência para o meio poroso proposto neste trabalho é

$$S_o P_{\omega,poro} = -2 S_o \frac{\mu}{K} \omega \quad (3.58)$$

Note que se o escoamento é bi-dimensional, $\chi_{\omega} = 0$ e $f_{\beta} = 1$. As constantes empíricas para a dissipação específica são: $\sigma_{\omega} = 2,0$; $\beta_o = 0,0708$, $R_{\omega} = 2,61$; $c_2 = \beta_o$; $\alpha_{\infty}^* = 13/25$; $\alpha_o = 1/9$.

Estas equações podem ser reescritas para o caso particular de coordenadas cilíndricas bi-dimensionais como

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (S_o \rho_o \kappa) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r S_o \rho_o \kappa) + \frac{\partial}{\partial z} (S_o \rho_o \kappa) = S_o P_{\kappa} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r S_o \left(\mu + \frac{\alpha^* \rho_o}{\sigma_{\kappa}} \frac{\kappa}{\omega} \right) \frac{\partial \kappa}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[S_o \left(\mu + \frac{\alpha^* \rho_o}{\sigma_{\kappa}} \frac{\kappa}{\omega} \right) \frac{\partial \kappa}{\partial z} \right] + S_o P_{\kappa,poro} - \beta^* f_{\beta^*} S_o \rho_o \omega \kappa \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (S_o \rho_o \omega) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r S_o \rho_o \omega) + \frac{\partial}{\partial z} (S_o \rho_o \omega) = S_o P_{\omega} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r S_o \left(\mu + \frac{\alpha^* \rho_o}{\sigma_{\omega}} \frac{\kappa}{\omega} \right) \frac{\partial \omega}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[S_o \left(\mu + \frac{\alpha^* \rho_o}{\sigma_{\omega}} \frac{\kappa}{\omega} \right) \frac{\partial \omega}{\partial z} \right] + S_o P_{\omega,poro} - \beta_o f_{\beta} S_o \rho_o \omega^2 + \end{aligned}$$

$$\sigma_d S_o \rho_o \omega^2 \chi_\kappa \quad (3.60)$$

sendo

$$P_\kappa = \mu_T \left[2 \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial u_z}{\partial z} \right)^2 + 2 \frac{\partial u_r}{\partial z} \frac{\partial u_z}{\partial r} + \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_z}{\partial r} \right)^2 \right] - \frac{2}{3} \rho_o \kappa \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial x_k} \quad (3.61)$$

$$P_\omega = \rho_o \alpha \alpha^* \frac{\omega}{\bar{\omega}} \left[2 \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial u_z}{\partial z} \right)^2 + 2 \frac{\partial u_r}{\partial z} \frac{\partial u_z}{\partial r} + \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_z}{\partial r} \right)^2 \right] - \frac{2}{3} \rho_o \alpha \omega \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial x_k} \quad (3.62)$$

$$S_o P_{\kappa,poro} = (1 - S_o) c_\kappa \kappa \sqrt{\frac{c (u_r u_r + u_z u_z)}{S_o}} \quad \text{ou} \quad S_o P_{\kappa,poro} = - 2 S_o \frac{\mu}{K} \kappa \quad (3.63)$$

$$S_o P_{\omega,poro} = (1 - S_o) c_2 c_\kappa \frac{\omega}{\kappa} \sqrt{\frac{c (u_r u_r + u_z u_z)}{S_o}} \quad \text{ou} \quad S_o P_{\omega,poro} = - 2 S_o \frac{\mu}{K} \omega \quad (3.64)$$

$$\chi_\kappa = \frac{1}{\omega^3} \left(\frac{\partial \kappa}{\partial r} \frac{\partial \omega}{\partial x_r} + \frac{\partial \kappa}{\partial z} \frac{\partial \omega}{\partial x_z} \right) \quad (3.65)$$

O enfoque (ii) será objeto de dedução no Apêndice A4.

No enfoque (iii) a viscosidade turbulenta é zerada na região do depósito, o qual é definido quando $S_s \geq S_{s,lim}$. É prática comum considerar como depósito a tudo aquilo que possui saturação de sólido superior a 2% ($S_{s,lim} = 0,02$). Nesta região, o valor zero é imposto para a energia cinética turbulento e para a dissipação específica é imposto um valor constante correspondendo ao valor da dissipação específica na parede.

3.3 Condições de Contorno e Inicial

Conforme descrito na seção 1.6, as simulações numéricas foram desenvolvidas visando reproduzir os experimentos realizados no Laboratório de Engenharia de Fluidos do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio. As condições de contorno e iniciais do experimento numérico foram baseadas nas condições impostas no experimento, sendo a seção de teste imersa em um banho quente, com temperatura controlada. Visando minimizar incertezas na especificação das condições de contorno na parede externa da seção de teste anular, o domínio computacional engloba a parede de acrílico, a qual possui espessura e_{acr} . Naturalmente que nesta região, tem-se um problema simples de condução de calor, sendo dependente das propriedades termofísicas do acrílico.

Uma vez que o duto interno de cobre está perfeitamente centrado no interior do duto externo R_{ex} de acrílico, considerou-se que a seção de testes anular possui simetria angular, o que permitiu introduzir a hipótese de escoamento bi-dimensional, como já comentado. O duto interno de raio R_{in} é de cobre e o mesmo é resfriado para a temperatura fria T_c , de forma a dar início ao processo de cristalização da parafina. A Fig. 3.2 ilustra um esquema da seção de testes, sendo que para cada uma das equações de conservação foram estabelecidas quatro condições de contorno (entrada, saída, parede de cobre e parede de acrílico) e uma condição inicial.

Para resolver as equações de conservação de quantidade de movimento, a condição de contorno especificada na entrada é de um perfil de velocidade uniforme para o componente axial U_{in} cujo valor é calculado como sendo a vazão volumétrica \dot{V} do experimento dividida pela área da seção anular aberta a fluxo, A_t . O componente radial V_{in} foi considerado nulo

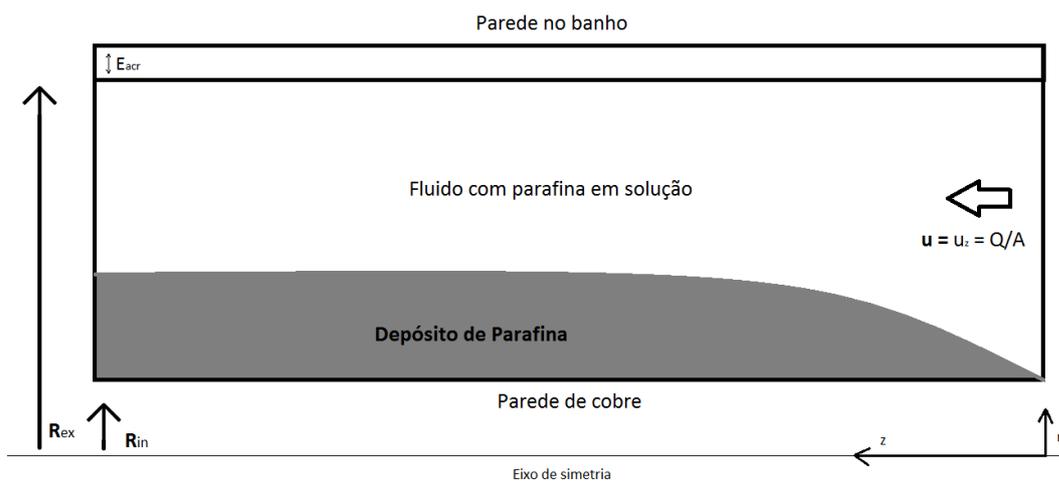


Figura 3.2: Esquema da seção de testes.

$$U_{in} = \frac{\dot{V}}{A_t} \quad ; \quad V_{in} = 0 \tag{3.66}$$

A energia cinética turbulenta na entrada pode ser considerada como sendo proporcional a energia cinética do escoamento médio,

$$\kappa_{in} = \frac{3}{2} I_{turb} U_{in}^2 \tag{3.67}$$

onde I_{turb} é a intensidade turbulenta, a qual pode ser estimada como (Manual ANSYS FLUENT, 2009)

$$I_{turb} = 0,16 Re^{-0,125} \tag{3.68}$$

sendo Re o número de Reynolds do escoamento dado por

$$Re = \frac{\rho_o U_{in} D_h}{\mu} \quad (3.69)$$

onde D_h é o diâmetro hidráulico, baseado na área transversal A_t do escoamento e perímetro molhado P_m

$$D_h = \frac{4 A_t}{P_m} = 2(R_{ex} - R_{in}) \quad (3.70)$$

Para se determinar a dissipação específica na entrada, considerou-se

$$\omega_{in} = C_\mu^{3/4} \frac{\kappa^{1/2}}{\ell} \quad (3.71)$$

onde o comprimento característico ℓ é estimado como sendo uma fração do parâmetro geométrico que caracterize o domínio (considerou-se $\ell = 0,14 D_h$). C_μ é uma constante empírica cujo valor é adotado como sendo 0,09.

A condição de saída é de fluxo difusivo nulo para todas as variáveis. Já nas paredes, tanto de cobre quanto de acrílico, foi imposta a condição de não-deslizamento, ou seja, velocidade e energia cinética turbulenta nula.

A condição de contorno para a dissipação específica nas paredes é dada de acordo com Wilcox (2008) e (Manual ANSYS FLUENT, 2009), como sendo função da rugosidade da parede k_s . A dissipação específica e rugosidade adimensional são definidas como

$$\omega^+ = \frac{\omega_w \mu}{\rho_o (u^*)^2} \quad (3.72)$$

$$k_s^+ = \max\left(1, \frac{\rho_o k_s u^*}{\mu}\right) \quad (3.73)$$

onde u^* é a velocidade de atrito, a qual pode ser aproximada na região do núcleo turbulento como

$$u^* = C_\mu^{1/4} \kappa^{1/2} \quad (3.74)$$

A dissipação específica é avaliada levando-se em consideração a espessura da sub-camada molecular, de acordo com

$$\omega^+ = \min\left(\omega_\omega^+, \frac{6}{\beta_\infty^* (y^+)^2}\right) \quad (3.75)$$

$$\omega_w^+ = \begin{cases} \left(\frac{50}{k_s^+}\right)^2 k_s^+ < 25 \\ \frac{100}{k_s^+} k_s^+ \geq 25 \end{cases} \quad (3.76)$$

Com relação às condições de contorno térmica, considerou-se o fluido entrando no domínio com perfil uniforme de temperatura T_{in} , igual a temperatura do banho quente. A temperatura na parede externa do acrílico foi mantida igual à temperatura do banho T_{in} . A parede interna da seção de teste corresponde à parede de cobre. Para resfriar esta parede, utilizou-se água fria escoando no interior do duto interno. Como a parede não resfria instantaneamente com a circulação de água fria, mediu-se a variação da temperatura do cobre ao longo do tempo para especificar estes valores ao simulador numérico do escoamento. Verificou-se que a distribuição axial da temperatura do cobre era uniforme. Dessa forma, só foi necessário impor a variação temporal da temperatura na parede de cobre. Para reproduzir da melhor forma possível o experimento, especificou-se na parede interna os valores medidos experimentalmente na parede de cobre. Como condição de saída para a equação de conservação de energia, considerou-se novamente fluxo difusivo nulo.

A condição de entrada da concentração de cada uma das espécies z_i é a concentração $z_{i_{in}}$ da solução preparada para o experimento. As paredes de cobre e de acrílico são impermeáveis e, nestas duas coordenadas, o fluxo difusivo da concentração molar de todas as espécies foi considerado nulo. Novamente, o fluxo difusivo foi desprezado na saída. A Tabela 3.1 resume as condições de contorno de todas as equações.

Tabela 3.1: Resumo das condições de contorno para cada equação de conservação.

\emptyset	Entrada $z = 0$	Parede de Cobre $r = R_{in}$	Parede de Acrílico $r = R_{ex}$	Saída $z = L$
u_i	$u_z = U_{in} = \frac{\dot{V}}{A_t}$ $u_r = V_{in} = 0$	$u_z = 0$ $u_r = 0$	$u_z = 0$ $u_r = 0$	$\frac{\partial \phi}{\partial z} = 0$
T	T_{in}	$T_s(t)$	$T_{ex} = T_{in}$	
z_i	$Z_{i_{in}}$	$\frac{\partial Z_i}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial Z_i}{\partial r} = 0$	
κ	$\kappa_{in} = \frac{3}{2} I_{turb} U_{in}^2$	$\kappa = 0$	$\kappa = 0$	
ω	$\omega_{in} = C_\mu^{3/4} \frac{\kappa^{1/2}}{\ell}$	$\omega_s = \frac{\omega_s^+ \rho_o (u^*)^2}{\mu}$	$\omega_s = \frac{\omega_s^+ \rho_o (u^*)^2}{\mu}$	

3.3.1 Condição Inicial

Como mencionado, a simulação numérica foi realizada para reproduzir os testes experimentais. Dessa forma, utilizou-se o mesmo procedimento experimental. Antes de iniciar o experimento, obtinha-se uma condição de escoamento em equilíbrio térmico, com temperatura uniforme e igual a temperatura do banho quente, pois o cobre era mantido com a mesma temperatura que o banho quente. As condições na entrada apresentadas eram impostas. Como resultado, obtinha-se numericamente, um campo uniforme de temperatura e espécies, mas um campo desenvolvido de velocidade e pressão. Somente após este equilíbrio inicial, a parede de cobre era resfriada com a rampa de temperatura descrita.

3.4 Propriedades termofísicas

Nas seções anteriores foram apresentadas as equações de conservação que governam o escoamento. Para resolver estas equações, contudo, é preciso definir as propriedades termofísicas do fluido e do sólido, as quais são descritas a seguir.

3.4.1 Massa específica

A massa específica da mistura líquida ρ_o é calculada a partir da equação de estado cúbica de Peng-Robinson, ou seja:

$$\rho_o = \frac{P M_o}{Z \Re T} \quad (3.77)$$

onde \Re é a constante universal dos gases, Z é o fator de compressibilidade para a mistura na fase líquida obtido com a menor raiz real positiva da seguinte equação cúbica:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.78)$$

Os coeficientes A e B podem ser expressos em função dos coeficientes da mistura, cujos cálculos são apresentados mais abaixo nesta seção.

$$A = \frac{a_m P}{\Re^2 T^2} \quad ; \quad B = \frac{b_m P}{\Re T} \quad (3.79)$$

a_m e b_m são os coeficientes de mistura, calculados em função da composição $x_{o,i}$ e das constantes a_i e b_i de cada componente. a_i e b_i dependem, por sua vez, das propriedades críticas e do fator acêntrico do componente i .

$$a_i = \alpha_i \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2 \quad ; \quad \alpha_i = 0,45724 \frac{(\Re T_{c,i})^2}{P_{c,i}} \quad (3.80)$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226w_i - 0,26992w_i^2 \quad (0 < w_i < 0,2) \quad (3.81)$$

$$m_i = 0,37964 + 1,48503w_i - 0,1644w_i^2 + 0,01667w_i^3 \quad (0,2 < w_i < 2,0) \quad (3.82)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (3.83)$$

onde $T_{c,i}$, $P_{c,i}$ e w_i são, respectivamente, a temperatura crítica, a pressão crítica e o fator acêntrico do componente i .

Para a mistura, os parâmetros a_m e b_m são definidos de acordo com certas regras de mistura. Neste trabalho, as regras que prevalecem para fluidos de petróleo foram utilizadas, sendo elas:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{o,i} x_{o,j} \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{i,j}); \quad b_m = \sum_{i=1}^n x_{o,i} b_i \quad (3.84)$$

onde $k_{i,j}$ é o parâmetro de interação binária, o qual caracteriza a interação entre pares de componentes da mistura e é dado pela correlação de Chueh & Prausnitz (1967):

$$k_{i,j} = 1 - \left[\frac{2v_{c,i}^{1/6} v_{c,j}^{1/6}}{v_{c,i}^{1/3} + v_{c,j}^{1/3}} \right]^n \quad (3.85)$$

onde $v_{c,i}$ é o volume crítico molar do componente i . Esta equação é utilizada com sucesso para sistemas parafínicos com $n = 1$, como no trabalho de Lindeloff et al. (1999).

A massa específica do sólido é dada pela média ponderada da massa específica de cada espécie pela concentração molar dessa espécie na fase sólida.

$$\rho_s = \sum_{i=1}^N c_j \rho_{sj} \quad (3.86)$$

3.4.2 Viscosidade molecular

A viscosidade molecular é calculada conforme a correlação de Lohrenz, Bray e Clark (Lohrenz et al., 1964) para fluidos multicomponentes de reservatórios, modificada por Al-Syabi et al. (2001). Nesta correlação, a viscosidade em mPa. s é encontrada através massa específica reduzida ρ_r , da temperatura reduzida T_r e do peso molecular M_o da mistura com

$$\mu = \mu^* + \frac{G^4 - 10^{-4}}{\xi} \quad ; \quad \mu^* = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \mu_i^* \sqrt{M_i}}{\sum_{i=1}^n x_i \sqrt{M_i}} \quad ; \quad \xi = \frac{[\sum_{i=1}^n x_i T_{c,i}]^{1/6}}{[\sum_{i=1}^n x_i M_i]^{1/2} [\sum_{i=1}^n x_i P_{c,i}]^{2/3}} \quad (3.87)$$

sendo M_i o peso molecular em g/mol do componente i , x_i a composição molar do componente i , onde $\sum_{i=1}^n x_i = 1$. μ_i^* a viscosidade à baixa pressão de cada componente puro, dado por:

$$\mu_i^* \xi_i = 34 \times 10^{-5} T_{r,i}^{0,94} \quad , \quad T_{r,i} < 1,5 \quad (3.88)$$

$$\mu_i^* \xi_i = 17,78 \times 10^{-5} (4,58 T_{r,i} - 1,67) \quad , \quad T_{r,i} > 1,5 \quad (3.89)$$

com

$$T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}} \quad ; \quad \xi_i = \frac{T_{c,i}^{1/6}}{M_i^{1/2} P_{c,i}^{2/3}} \quad (3.90)$$

sendo $T_{c,i}$ a temperatura crítica do componente i e T é a temperatura absoluta, ambas em K. $P_{c,i}$ é a pressão crítica em atm. O parâmetro G é

$$G = 0,094754 + 0,062016\rho_r - 0,0010273 T_r^{-2,0183} M_o^{0,44620} \rho_r^2 + 0,00040403 T_r^{-2,4706} M_o^{0,19188} \rho_r^3 + 0,000086159 T_r^{-1,1577} M_o^{0,58683} \rho_r^4 \quad (3.91)$$

sendo

$$T_r = \frac{T}{\sum_{i=1}^n x_i T_{c,i}} \quad ; \quad ; \quad M_o = \sum_{i=1}^n x_i M_i \quad (3.92)$$

$$\rho_r = \frac{\rho_o}{\rho_c} \quad ; \quad \rho_c' = \frac{1}{V_c} = \frac{1}{\sum_{i=1}^m (<C_{7+}) x_i v_{c,i} + x_{C_{7+}} v_{c,C_{7+}}} \quad (3.93)$$

Na expressão anterior, a fração molar $x_{C_{7+}}$ e o volume molar crítico $v_{c,C_{7+}}$ em $m^3/(kg_mol)$ dos componentes C_{7+} são dados por:

$$x_{C_{7+}} = \sum_{i=7}^n x_i \quad (3.94)$$

$$v_{c,C_{7+}} = 1,3468 + 9,4404 \times 10^{-4} M_{C_{7+}} - 1,72651 S_{C_{7+}} + 4,4083 \times 10^{-3} M_{C_{7+}} S_{C_{7+}} \quad (3.95)$$

onde $M_{C_{7+}}$ e $S_{C_{7+}}$ são o peso molecular médio das frações C_{7+} em kg/kgmol e a densidade adimensional da mistura, respectivamente, dados por:

$$M_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=7}^n x_i M_i}{x_{C_{7+}}} \quad ; \quad S_{C_{7+}} = \frac{\rho_o}{\rho_{ref}} \quad (3.96)$$

3.4.3 Condutividade térmica

Como o depósito é formado por cristais de sólidos e óleo, a sua condutividade térmica é diferente da condutividade térmica do líquido retido no poro. Carslaw & Jaeger (1959) propôs a seguinte expressão para avaliar a condutividade térmica efetiva do meio sólido-líquido foi em função da saturação de sólido, S_s , e das condutividades térmicas das fases óleo e sólido, K_o e K_s :

$$K_{so} = \frac{[2K_o + K_s - 2S_s(K_o - K_s)]}{[2K_o + K_s + S_s(K_o - K_s)]} K_o \quad (3.97)$$

Esta expressão foi empregada determinar a condutividade térmica efetiva do depósito de parafina em Singh et al. (2001) e em Firoozabadi (2008).

As condutividades térmicas das fases óleo e sólido, K_o e K_s , por sua vez, foram calculadas como:

$$K_o = \sum_{i=1}^n x_{o,i} K_i \quad ; \quad K_s = \sum_{i=1}^n x_{s,i} K_i \quad (3.98)$$

onde K_i é a condutividade térmica do componente i , a qual foi determinada pela correlação apresentada em Bahadori & Mokhatab (2008).

3.4.4 Calor específico a pressão constante

O calor específico a pressão constante, expresso na equação de energia é calculado de forma aproximada como:

$$Cp_o = \frac{\Delta H_o}{\Delta T} \quad (3.99)$$

Para determinar a entalpia da fase líquida a temperaturas distintas, foi empregada a expressão de Firoozabadi (1999):

$$\bar{H}_o(P, T, x_o) = \bar{H}^*(0, T, x_o) + \Re T(Z - 1) + \left(\frac{T}{2\sqrt{2}b_m} \frac{da_m(T)}{dT} - \frac{a_m(T)}{2\sqrt{2}b_m} \right) \ln \left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \right) \quad (3.100)$$

onde $\bar{H}^*(0, T, x_o)$ é a entalpia molar de gás ideal (para $P = 0$) da mistura na fase líquida, Z é o fator de compressibilidade para a mistura na fase líquida, B é o coeficiente dado pela Eq. (3.78) e \Re é a constante universal dos gases. a_m e b_m são os coeficientes de mistura, Eq. (3.84). A entalpia molar de gás ideal é dada por:

$$\bar{H}^*(0, T, \mathbf{x}_o) = \sum_{i=1}^n x_{o,i} \bar{H}_i^*(T) \quad (3.101)$$

onde $\bar{H}_i^*(T)$ é a entalpia molar de gás ideal do componente i . Quando nenhum dado estiver disponível, a entalpia de gás ideal do componente i pode ser calculada por uma correlação empírica. Para parafina dissolvida em querosene, foi utilizado o procedimento de Pedersen et al. (2006):

$$\bar{H}_i^*(T) = \int_{T_{\text{ref}}}^T \bar{Cp}_i^*(T) dT \quad (3.102)$$

onde

$$\overline{Cp}_i^*(T) = c_{1,i} + c_{2,i}T + c_{3,i}T^2 + c_{4,i}T^3 \quad (3.103)$$

Para o cálculo da entalpia de gás ideal do componente i do fluido puro empregou-se a correlação de Passut & Danner (1972):

$$\overline{H}_i^*(T) = a_i + b_iT + c_iT^2 + d_iT^3 + e_iT^4 + f_iT^5 \quad (3.104)$$

O calor específico na fase sólida foi obtido numericamente pela média ponderada dos seus componentes:

$$Cp_s = \sum_{i=1}^n x_{s,i} Cp_{s,i} \quad (3.105)$$

3.4.5 Coeficiente de difusão molecular

Os coeficientes de difusão molecular foram calculados para cada par de espécies. Os coeficientes de difusão molecular entre cada par de componentes foram determinados utilizando-se a correlação proposta por Hayduk & Minhas (1982):

$$D_M = 13,3 \times 10^{-8} T^{1,47} \mu_B^\gamma v_A^{-0,71} \quad (\text{em cm}^2\text{s}^{-1}) \quad (3.106)$$

onde T é a temperatura em K, μ é a viscosidade absoluta do solvente B em mPa.s, v_A é o volume molar do soluto A em cm^3/mol e γ é uma função de v_A , sendo:

$$v_A = \frac{M_A \text{ (g/mol)}}{\rho_A \text{ (g/cm}^3)} \quad ; \quad \gamma = \frac{10,2}{v_A} - 0,79 \quad (3.107)$$

3.5 Equilíbrio termodinâmico

As propriedades das fases sólidas e líquidas dependem da concentração molar das espécies em cada uma delas. Para se determinar quais espécies saíram de solução e quais permaneceram, adotou-se o mesmo procedimento que Souza (2014). O procedimento consiste em comparar a fugacidade do i -ésimo componente $f_{o,i}$ com a fugacidade deste mesmo componente puro na fase sólida $f_{s,i}^{puro}$, para determinar se saiu de solução:

$$f_{o,i}(P, T, z_i) - f_{s,i}^{puro}(P, T) \geq 0 \quad (3.108)$$

A fugacidade do i -ésimo componente pode ser calculado conforme Firoozabadi (1999):

$$\ln \frac{f_{o,i}}{y_i^p} = \frac{b_i}{b_m} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[2 \sum_{j=1}^n y_j a_{ij} - \frac{b_i}{b_m} \right] \ln \frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \quad (3.109)$$

y_i é a composição z_i e $x_{o,i}$. O parâmetro a_{ij} é dado conforme Firoozabadi (1999):

$$a_{ij} = a_i^{1/2} a_j^{1/2} (1 - k_{i,j}) \quad (3.110)$$

O fator de compressibilidade Z e os parâmetros A , B , a_i , b_i , b_m e $k_{i,j}$ foram definidos na seção 3.4.1.

A fugacidade da espécie pura na fase sólida pode ser obtida através da razão abaixo:

$$\frac{f_{s,i}^{puro}}{f_{o,i}^{puro}} = \exp \left[\frac{\Delta H_i^f}{\mathfrak{R} T_i^f} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{\Delta C p_i}{\mathfrak{R}} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{\Delta C p_i}{R} \ln \frac{T_i^f}{T} \right] \quad (3.111)$$

Os dados do componente i necessários para calcular a razão da equação anterior são a entalpia de fusão ΔH_i^f , a temperatura de fusão T_i^f e o calor específico de fusão $\Delta C p_i$. A fugacidade do componente i puro na fase líquida é calculada considerando a expressão (3.101) como componente puro, ou seja $y_i = 1$. O fator de compressibilidade Z e os parâmetros A e B devem ser determinados para os componentes puros ($x_{o,i}=1$). Esta análise vai informar então os n_s componentes que irão precipitar dos n que compõem a mistura.

Uma vez determinadas as fugacidades de equilíbrio, é possível reestabelecer as novas concentrações das espécies na fase sólida e líquida. O balanço molar dos componentes precipitados passa a ser então:

$$z_i - x_{o,i} \left[1 - \sum_{k=n-n_s+1}^n \frac{N_{s,k}}{F} \right] - \frac{N_{s,i}}{F} = 0, \quad i = (n - n_s + 1), \dots, n \quad (3.112)$$

A equação de balanço molar de espécies para os componentes não-precipitados é:

$$z_i - x_{o,i} \left[1 - \sum_{k=n-n_s+1}^n \frac{N_{s,k}}{F} \right] = 0, \quad i = 1, \dots, (n - n_s) \quad (3.113)$$

onde $N_{s,i}$ é o número de mols do componente i na fase sólida e F é o número de mols total de componentes na fase sólida.

O modelo termodinâmico foi validado por Souza (2014) utilizando os dados de equilíbrio obtidos com o modelo com medidas experimentais publicadas na literatura.

3.5.1 Saturação de sólido

Uma vez determinada a nova composição das fases em equilíbrio, é possível avaliar a massa da fase líquida e sólida. Para um dado elemento de volume é possível estabelecer a proporção entre os componentes em ambas as fases. O campo de saturação de sólido é obtido então através da razão entre o volume de sólido e o volume total (líquido mais sólido), isto é:

$$S_S = \frac{V_S}{V_o + V_S} = \frac{(m_S/\rho_S)}{(m_o/\rho_o) + (m_S/\rho_S)} \quad (3.114)$$

A saturação de líquido correspondente ao mesmo elemento de volume será, portanto:

$$S_o = 1 - S_s \quad (3.115)$$

A massa de sólido e de líquido pode ser calculada multiplicando-se a fração molar pela massa molar de cada espécie em cada fase:

$$m_S = \sum_{i=1}^N n_{s,i} M_i \quad \text{e} \quad m_o = \sum_{i=1}^N n_{o,i} M_i \quad (3.116)$$

Recordando que a fração molar de cada fase se relaciona com a fração molar total através da seguinte expressão:

$$z_i = n_{o,i} + n_{s,i} \quad (3.117)$$