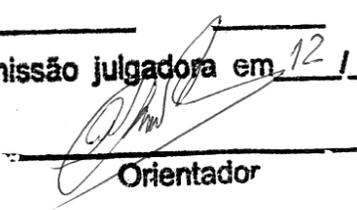


este exemplar corresponde a redação final  
da tese defendida por Viviane Karcher

\_\_\_\_\_ aprovada  
pela comissão julgadora em 12 / 08 / 2008

  
\_\_\_\_\_  
Orientador

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

# **Determinação da Energia Interfacial de Emulsões de Água em Óleo Pesado**

Autora: **Viviane Karcher**

Orientador: **Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart**

08/2008

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

# **Determinação Experimental da Energia Interfacial de Emulsões de Água em Óleo Pesado**

Autora: **Viviane Karcher**

Orientador: **Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart**

Curso: Ciências e Engenharia de Petróleo

Dissertação de mestrado apresentada à Subcomissão de Pós-Graduação Interdisciplinar de Ciências e Engenharia de Petróleo (FEM e IG), como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo.

Campinas, 2008  
SP – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

K144d Karcher, Viviane  
Determinação da energia interfacial de emulsões de  
água em óleo pesado. / Viviane Karcher. --Campinas,  
SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Antonio Carlos Bannwart  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e  
Instituto de Geociências.

1. Engenharia de petróleo. 2. Emulsões. 3. Petróleo -  
Transporte. 4. Calorímetros. I. Bannwart, Antonio  
Carlos. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Instituto de  
Geociências. IV. Título.

Titulo em Inglês: Determination of interfacial energy of water in heavy oil  
emulsions

Palavras-chave em Inglês: Emulsions, Heavy crude oil, Interfacial energy, Sauter  
diameter

Área de concentração: Exploração

Titulação: Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora: Edvaldo Sabadini, Fernando de Almeida França

Data da defesa: 12/08/2008

Programa de Pós-Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

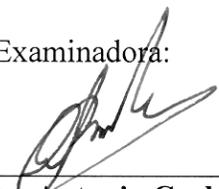
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Determinação da Energia Interfacial de Emulsões  
de Água em Óleo Pesado**

**Autora: Viviane Karcher**

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart**

Banca Examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart, Presidente.**  
**DEP – FEM – UNICAMP**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Edvaldo Sabadini**  
**IQ – UNICAMP**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Fernando de Almeida França**  
**DEP – FEM – UNICAMP**

Campinas, 12 de Agosto de 2008.

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho à minha família e ao Paulo.

## **Agradecimentos**

Expresso meus agradecimentos a todas as pessoas que direta e indiretamente me ajudaram na execução deste trabalho, sem elas o trabalho não teria terminado:

Ao meu orientador Antonio Carlos Bannwart pela oportunidade, confiança e ajuda em todas as etapas do trabalho.

A CAPES pela bolsa de estudos concedida e ao CENPES-Petrobras pelo material doado e apoio financeiro.

Ao Departamento de Engenharia de Petróleo, Instituto de Química e Centro de Estudos do Petróleo (CEPETRO) pelo apoio técnico.

Aos funcionários do departamento, que indiretamente, mas não menos importantes, me ajudaram na conclusão deste trabalho.

Ao Alcimar do Departamento de Energia, ao Pompeo e Leandro do Laboratório de Fluidos de Perfuração da FEM. À Natache, do Labpetro (CEPETRO), pela grande ajuda na realização dos experimentos e ao Sr. Amador por sua presteza.

Aos professores Fernando de Almeida França, Edvaldo Sabadini e Watson Loh que sempre estiveram dispostos a me ajudar.

Ao pessoal do Laboratório de Físico-Química do Instituto de Química. Ao professor Edson Bim da Faculdade de Engenharia Elétrica. E ao professor José de Alencar Simoni, o Cajá, do Instituto de Química.

Ao André, Julie e Oscar do Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado da Faculdade de Engenharia Química.

Aos meus amigos pela companhia e apoio.

*“Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima.”*

*Louis Pasteur*

## Resumo

KARCHER, Viviane, *Determinação da Energia Interfacial de Emulsões de Água em Óleo Pesado*. Campinas, 2008, 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2008.

Durante a produção de petróleo, é comum o aparecimento de água sob a forma de gotas finamente dispersas no óleo. A água pode ser oriunda de métodos de recuperação avançada e/ou do próprio reservatório (água conata). O cisalhamento turbulento produzido durante o escoamento destes fluidos através de dutos ou dispositivos, como bombas, ou até mesmo no reservatório, pode causar a formação de emulsões de água em óleo (A/O). Para os óleos pesados, estas emulsões permanecem estáveis por um período longo devido à presença de agentes emulsificantes naturais no petróleo cru. Por essa razão, a separação dessas emulsões necessita de equipamentos específicos, o que contribui para o aumento do custo do processo. O objetivo deste estudo é investigar as propriedades interfaciais de emulsões A/O compostas por água e petróleo pesado brasileiro. Para tanto, um aparato experimental foi construído com o objetivo de calcular a energia interfacial dessas emulsões. As emulsões A/O foram geradas através de um aparelho homogeneizador rotativo imerso em um vaso calorimétrico. Dois métodos foram empregados: o método calorimétrico, baseado no balanço de energia da emulsificação, e o método padrão, baseado na medida do tamanho e distribuição das gotas através da técnica de microscopia óptica. As incertezas nas medidas experimentais, em ambos os métodos, foram estudadas a fim de avaliar a viabilidade de cada um. Como principais resultados deste estudo, as magnitudes relativas dos termos do balanço de energia durante a emulsificação foram obtidas. O comportamento reológico destas emulsões também foi estudado.

*Palavras Chave: emulsões de água em óleo, óleos pesados, energia interfacial, tensão interfacial, diâmetro de Sauter, balanço de energia.*

## Abstract

KARCHER, Viviane, *Determination of Interfacial Energy of Water in Heavy Oil Emulsions*, 2008, 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2008.

In petroleum production operations, water is commonly present within the oil phase as a finely dispersed phase. This situation originates from enhanced oil recovery methods and/or the presence of connate water inside the own reservoir. The turbulent shear associated with fluid flow during of heavy crude transportation through pipelines may cause the formation of water-in-oil emulsions (W/O). These remain stable for a long time, due the presence of naturally emulsifying agents in the crude oil phase. Therefore, emulsion separation requires specific equipments which contribute to increase the processes costs. The main purpose of this study is to investigate the interfacial properties of W/O emulsions composed by water and a Brazilian heavy crude oil. For that purpose an experimental set-up was built in order to measure the interfacial energy of the emulsions. The W/O emulsions were prepared in a calorimeter vessel by using a rotating impeller. Two methods were used, namely, the calorimetric method based on the energy balance for the emulsification and the standard method of the droplet size and distribution by means of a digital microscope. The uncertainty in experimental measurements was determined for both methods, in order to evaluate their feasibility. The main result of this research is the determination of the relative magnitudes of the different terms in the energy balance during emulsification. Results for the rheological behavior of W/O emulsions are also reported.

*Key Words: water in oil emulsions, heavy crude oil, interfacial energy, interfacial tension, Sauter diameter, energy balance.*

# Índice

<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>xv</b>
<b>Nomenclatura .....</b>	<b>xvi</b>
<b>Capítulo 1 - Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>5</b>
2.1    Transporte de Óleos Pesados.....	6
2.2    Emulsões .....	7
2.3    Emulsificantes Naturais do Petróleo .....	10
2.4    O Processo de Emulsificação .....	12
2.5    Estabilidade de Emulsões.....	15
2.6    Quebra de Emulsões.....	16
2.7    Viscosidade das Emulsões .....	18
2.8    Conclusão da Revisão Bibliográfica .....	21
<b>Capítulo 3 - Estudo Experimental .....</b>	<b>22</b>
3.1    Descrição do Aparato Experimental .....	23
3.1.1    Aparelho Homogeneizador.....	24
3.1.2    Vaso Calorimétrico.....	25
3.1.3    Banho Termostático.....	26
3.1.4    Bomba Centrífuga.....	27
3.2    Instrumentação da Instalação Experimental.....	27

3.2.1	Transdutores de Temperatura .....	27
3.2.2	Medidor de Vazão do Fluido Refrigerante .....	28
3.2.3	Sistema de Aquisição de Sinais .....	28
3.2.4	Medição da Potência Elétrica do Aparelho Dispensor .....	30
3.3	Calibrações .....	31
3.4	Procedimento Experimental .....	33
3.4.1	Coleta de Dados .....	34
3.5	Métodos .....	35
3.5.1	Tamanho das Gotas da Emulsão .....	35
3.5.2	Energia Interfacial pelo Método Padrão .....	36
3.5.3	Balanço de Energia para a um Sistema Bifásico .....	36
3.5.4	Determinação da Taxa de Transferência de Calor .....	38
3.5.5	Determinação da Potência Útil .....	38
3.5.6	Reograma das Emulsões .....	39
<b>Capítulo 4 - Resultados e Discussões .....</b>		<b>42</b>
4.1	Propriedades Físico-Químicas do Petróleo .....	42
4.2	Desidratação do Petróleo Cru .....	43
4.3	Tensão Interfacial Petróleo-Água .....	45
4.4	Tamanho das Gotas da Emulsão .....	47
4.5	Energia Interfacial das Emulsões pelo Método Padrão .....	51
4.6	Balanço de Energia para Fluidos Monofásicos .....	52
4.7	Balanço de Energia aplicado às Emulsões de Água em Óleo Pesado .....	57
4.8	Comparação entre os métodos .....	65
4.9	Correlação entre o Diâmetro de Sauter e a Potência útil .....	66
4.10	Reologia das Emulsões .....	71
<b>Capítulo 5 - Conclusões e Recomendações .....</b>		<b>74</b>
5.1	Conclusões .....	74
5.2	Recomendações .....	75

**Referências Bibliográficas ..... 77**

**Apêndice A ..... 81**

**Apêndice B ..... 85**

**Apêndice C ..... 87**

**Anexo I ..... 89**

**Anexo II ..... 91**

**Anexo III ..... 94**

## Lista de Figuras

Figura 2.1 - Esquema da separação SARA. ....	6
Figura 2.2 - Emulsões: a) óleo em água, b) água em óleo (Oliveira <i>et al.</i> ,1998).....	8
Figura 2.3 - Forças de atração na superfície e no interior do líquido.....	9
Figura 2.4 - Estruturas moleculares dos compostos: a) asfalteno, b) resina e c) ácido naftênico (Langevin <i>et al.</i> , 2004). ....	11
Figura 2.5 - Processo de emulsificação (adaptado de Behrend, 1999). ....	13
Figura 2.6 - Gotículas de água suspensas em petróleo (Thomas, 2001). ....	18
Figura 2.7 - Mudança no padrão de fluxo da dispersão (adaptado de Becher, 1985). ....	19
Figura 3.1 - Experimento de geração de emulsões.....	23
Figura 3.2 - Aparato experimental. ....	24
Figura 3.3 - Aparelho homogeneizador rotativo TURRAX.....	24
Figura 3.4 - Detalhe do mecanismo de funcionamento do rotor. ....	25
Figura 3.5 - Vaso calorimétrico e suas dimensões. ....	25
Figura 3.6 - Vaso calorimétrico.....	26
Figura 3.7 - Sistema de aquisição de sinais Compact DAQ.....	28
Figura 3.8 - Correntes para aquisição de dados. ....	29
Figura 3.9 - Interface gráfica do sistema de aquisição de dados.....	29
Figura 3.10 - Diagrama unifilar de medição da potência elétrica .....	30
Figura 3.11 - Medição da potência para uma solução de glicerina 100%.....	32
Figura 3.12 - Curvas de calibração das termoresistências. ....	32
Figura 3.13 - Descrição do volume de controle para o balanço de energia. ....	36
Figura 3.14 - Tipos de comportamentos reológicos (Becher, 1983).....	40
Figura 4.1 - Reograma do petróleo desidratado. ....	45

Figura 4.2 - Tensão superficial e interfacial em função da temperatura. ....	46
Figura 4.3 - Emulsões de água em óleo. ....	47
Figura 4.4 - Histograma da distribuição do tamanho das gotas dos ensaios a 14000 rpm.....	48
Figura 4.5 - Histograma da distribuição do tamanho das gotas dos ensaios a 22000 rpm.....	49
Figura 4.6 - Comportamento típico ilustrado pelo ensaio com glicerina em 14000 rpm na temperatura do banho de 25°C. ....	53
Figura 4.7 - Potência de entrada ( $\dot{W}_{entrada}$ ) e da taxa de calor transferido ( $\dot{Q}$ ) versus tempo do ensaio com glicerina a 14000 rpm na temperatura do banho de 25°C. ....	53
Figura 4.8 - Balanço de energia para os fluidos monofásicos em: a) 14000 rpm e b)22000 rpm..	56
Figura 4.9 - Variação da potência útil com a viscosidade em: a) 14000rpm e b) 22000rpm.....	56
Figura 4.10 - Variação das perdas com corrente elétrica em: a) 14000rpm e b) 22000rpm. ....	57
Figura 4.11 - Dados obtidos pelo sistema de aquisição de sinais para o ensaio 1 (10% - 14000 rpm). ....	58
Figura 4.12 - Potência de entrada ( $\dot{W}_{entrada}$ ) e calor rejeitado ( $\dot{Q}$ ) para o ensaio 1( 10% - 14000 rpm). ....	59
Figura 4.13 - Comportamento mostrado pelo ensaio 3 (40% - 14000 rpm). ....	60
Figura 4.14 - Calor transferido versus potência ativa de entrada para 3 (40% - 14000 rpm). ....	60
Figura 4.15 - Balanço de energia para as emulsificações. ....	62
Figura 4.16 – Ajuste da Correlação I aos valores experimentais. ....	69
Figura 4.17 – Ajuste da Correlação II aos valores experimentais.....	70
Figura 4.18 - Reogramas para as emulsões: a) 14000 rpm e b) 22000 rpm.....	72
Figura 4.19 – Relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento para as emulsões: a) 14000 rpm e b) 22000 rpm. ....	73
Figura A.1 - Sistema Bifásico. ....	81

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Coeficientes resultantes dos ajustes dos dados experimentais.....	20
Tabela 3.1 - Incertezas referentes à medição da potência ativa. ....	31
Tabela 3.2 - Descrição detalhada do planejamento fatorial. ....	33
Tabela 4.1 - Propriedades físico-químicas do óleo pesado utilizado. ....	43
Tabela 4.2 - Desidratação do petróleo cru.....	44
Tabela 4.3 - Medidas de tensão interfacial e superficial. ....	46
Tabela 4.4 - Diâmetro de Sauter e diâmetro médio das gotas das emulsões.....	49
Tabela 4.5 - Área interfacial específica das emulsões. ....	50
Tabela 4.6 - Energia interfacial por unidade de volume das emulsões. ....	51
Tabela 4.7 - Ensaios com fluidos monofásicos. ....	54
Tabela 4.8 - Dados obtidos em cada ensaio de emulsificação. ....	61
Tabela 4.9 - Balanço de energia para as emulsões.....	62
Tabela 4.10 - Balanço global de energia para as emulsificações. ....	64
Tabela 4.11 - Comparação entre métodos de determinação da energia interfacial.....	65
Tabela 4.12 - Valores obtidos pelas correlações para o diâmetro de Sauter. ....	68
Tabela 4.13 - Resultado dos ajustes das correlações.....	70
Tabela I.1 - Especificações dos instrumentos de medição. ....	89
Tabela I.2 - Especificações dos equipamentos.....	90

## Nomenclatura

### *Letras Latinas*

$A_i$	Área Interfacial Específica	$m^2/m^3$
$c$	Calor Específico	J/g K
$d_r$	Diâmetro do rotor	m
$D_{3,2}$	Diâmetro de Sauter	$\mu m$
$FP$	Fator de Potência	
$g$	Aceleração da gravidade	$m/s^2$
$I$	Corrente Elétrica	A
$q$	Vazão mássica	$m^3/s$
$Q$	Calor	J
$r$	Raio da Gota	m
$t$	Tempo	segundos
$T$	Temperatura	$^{\circ}C$
$V$	Tensão elétrica	V
$\mathcal{V}$	Volume	$m^3$
$u_i$	Energia Interfacial por Unidade de Área	$J/m^2$
$\dot{W}_{entrada}$	Potência Ativa de Entrada	W
$\dot{W}_{perdas}$	Perdas relativas à Potência de Entrada	W
$\dot{W}_u$	Potência Útil	W

### *Letras Gregas*

$\alpha$	Fração Volumétrica	
$\delta$	Incerteza na medição	
$\dot{\gamma}$	Taxa de Deformação	$s^{-1}$
$\eta$	Viscosidade	mPa.s
$\eta_e$	Viscosidade da Emulsão	mPa.s
$\eta_r$	Viscosidade Relativa	

$\rho$	Massa Específica	$\text{kg/m}^3$
$\sigma$	Tensão Superficial/Interfacial	$\text{mN/m}$
$\tau$	Tensão de Cisalhamento	Pa
$\tau_0$	Tensão de Escoamento	Pa
$\omega$	Velocidade de Agitação	$\text{s}^{-1}$

### ***Subscritos***

[ ] <sub>1</sub>	referente à fase oleosa (contínua)
[ ] <sub>2</sub>	referente à fase aquosa (dispersa)
[ ] <sub>e</sub>	entrada
[ ] <sub>i</sub>	interna
[ ] <sub>s</sub>	saída
[ ] <sub>vaso</sub>	vaso calorimétrico

### ***Siglas***

<i>API</i>	<i>American Petroleum Institute</i> (Instituto Americano do Petróleo)
<i>A/O</i>	Emulsão Água em Óleo
<i>ANP</i>	Agência Nacional de Petróleo
<i>CENPES</i>	Centro de Pesquisas/Petrobras
<i>DAQ</i>	Sistema de Aquisição de Dados
<i>RTD</i>	<i>Resistance Temperature Detector</i>
<i>O/A</i>	Emulsão Óleo em Água

### ***Fatores de conversão***

1 cal = 4,186 J

# Capítulo 1

## Introdução

Óleos pesados são constituídos por hidrocarbonetos de elevado peso molecular - cuja densidade é próxima à da água (acima de  $930 \text{ kg/m}^3$ ) e cuja viscosidade é superior a  $100 \text{ mPa.s}$  em condições de reservatório, sendo portanto de difícil movimentação através de dutos. Dessa forma, o aproveitamento das reservas de óleos pesados usando as tecnologias usuais de elevação tem se mostrado pouco atraente no Brasil e no mundo. A existência de reservas significativas desses óleos tanto em campos novos como em campos maduros, terrestres e marítimos, justifica a realização de pesquisas buscando desenvolver e aprimorar tecnologias que possibilitem sua elevação, escoamento e processamento primário, atividades que compõem a área de produção de petróleo (Bannwart e Trevisan, 2006).

Entre as técnicas propostas para a elevação e escoamento de óleos viscosos está a injeção de água para facilitar seu escoamento no duto de produção. Como o petróleo já vem acompanhado de água quando sai do reservatório, é comum a formação de emulsões de água dispersa em óleo (A/O), devido à turbulência intrínseca do escoamento e/ou passagem por sistemas de bombeamento.

Emulsões A/O apresentam viscosidades substancialmente maiores que a viscosidade do próprio óleo cru e, além disso, tendem a exibir um comportamento não-newtoniano em determinadas concentrações. O aumento da viscosidade do óleo dificulta ainda mais o escoamento destes óleos por dutos de produção.

Para óleos pesados, essas emulsões se tomam mais estáveis em vista da alta viscosidade do óleo, da pequena diferença de densidades destes em relação à água, e da presença de emulsificantes naturais que se acumulam na interface água-óleo, tornando difícil a separação óleo-água usando apenas o campo gravitacional. Com isto, o atendimento do requisito de água inferior a 1 % no óleo, pela portaria ANP/INMETRO nº 64 de 11 de abril de 2003 é comprometido (Bannwart e Trevisan, 2006).

Estudos recentes elucidam a falta de entendimento dos mecanismos que governam a estabilidade de emulsões A/O e a importância da estabilidade por longos períodos do filme interfacial. No caso das emulsões de óleos pesados, o filme em torno das gotas de água se torna mais difícil de romper devido à presença de agentes emulsificantes naturais contidos no óleo cru. O tema é relevante devido à importância das reservas nacionais de óleos pesados.

O tamanho das gotas em uma emulsão A/O depende de fatores tais como a tensão interfacial, taxa de cisalhamento, natureza dos agentes emulsificantes presentes, presença de sólidos e propriedades do óleo e da água. A desestabilização de uma emulsão envolve um processo de coalescência de gotas, gerando gotas maiores que tendem a ser segregadas mais rapidamente pelo efeito gravitacional (proporcional ao volume da gota). Por essa razão quanto menor o tamanho de gotas, maior o tempo de residência requerido para que a coalescência aconteça, implicando em equipamentos maiores nas unidades de separação (Kokal, 2002).

As propriedades interfaciais entre a água e o óleo são extremamente importantes para determinar a estabilidade de uma emulsão. A formação da interface entre as fases contínua e dispersa causa o aumento da energia livre do sistema, por isso emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, e tendem a minimizar a sua área superficial pela ruptura das gotas. Se o filme interfacial for fraco, sua estabilidade será baixa, pois as gotas irão colidir e ocorrerá sua fusão, ou seja, a coalescência.

O tamanho médio das gotas em uma emulsão de água em petróleo é da ordem de 100  $\mu\text{m}$  e as áreas interfaciais podem chegar a 40000  $\text{m}^2/\text{m}^3$  (Adachi *et al.*, 2006). Dada à alta relação área/volume exibida por estas emulsões é possível que uma parcela relevante da energia fornecida para dispersar a água no óleo (energia de corte) fique acumulada na interface água-óleo.

Este estudo se propõe a investigar a energia acumulada na interface de emulsões A/O durante a dispersão dos fluidos. O alvo da investigação será a interface água-óleo, onde se acumulam os tensoativos naturais contidos no óleo. Para tanto, será feito um estudo da energia e da área interfacial das emulsões do tipo A/O com óleos pesados, utilizando o método convencional ou padrão (Silva, 2004), o qual se baseia na medida do tamanho e distribuição das gotas. Será também desenvolvida uma metodologia baseada na determinação calorimétrica da energia interfacial, dada a ausência de estudos aprofundados do termo da energia interfacial nas equações do escoamento multifásico, constatada na revisão bibliográfica.

No primeiro método é realizado um estudo sistemático dos tamanhos de gotícula, com determinação da área interfacial e da energia interfacial em emulsões de água em óleo viscoso. Para tanto, foram geradas em laboratório emulsões estáveis com proporções controladas de água e óleo. Com auxílio de um microscópio digital e *software* para análise das micrografias, fez-se um estudo estatístico dos tamanhos de gotícula d'água, permitindo determinar o tamanho das gotículas e a área interfacial para um dado volume de água na amostra.

O segundo método consiste na determinação calorimétrica da energia interfacial baseado na equação da energia do escoamento multifásico. Para tanto, as emulsões serão geradas dentro de um sistema calorimétrico construído para este propósito. Serão então determinadas as grandezas contidas no volume de controle composto pelo sistema óleo e água, a saber: a potência fornecida pelo dispersor, medida através de um watímetro; e a taxa de transferência de calor. Também se fez necessário à determinação das seguintes propriedades físico-químicas dos fluidos: tensão interfacial, viscosidade, calor específico e densidade.

Com isso, a contribuição do termo da energia dedicada à formação da interface (aumento da área interfacial), no balanço de energia da emulsificação, será quantificada. E esta parcela, em relação à energia total fornecida à emulsão, poderá ser conhecida. Além disso, a parcela dedicada a cada termo da equação será determinada.

Os resultados de ambos os métodos são comparados e discutidos frente à viabilidade de cada método em vista das incertezas experimentais.

O presente trabalho compõe-se de cinco capítulos, a seguir descritos:

Capítulo 1: a introdução do trabalho, apresenta a motivação e os objetivos da pesquisa.

Capítulo 2: revisão bibliográfica dos trabalhos relacionados a emulsões de água em óleo pesado e também trabalhos que abordaram o tema da energia interfacial de emulsões e o processo mecânico de emulsificação.

Capítulo 3: descrição do procedimento experimental adotado em cada método de determinação da energia interfacial de emulsões e sua justificativa.

Capítulo 4: apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos e a comparação dos dois métodos de medida utilizados.

Capítulo 5: as conclusões da pesquisa e sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

No final dos anos 90, significativas reservas de óleos pesados em ambientes marítimos brasileiros foram descobertas. Os campos de Marlim Sul, Roncador, Marlim Leste, Albacora Leste e Frade possuem quantidades significativas de óleo pesado. Os campos que estão em fase de avaliação e concessão exploratória, nas bacias de Campos e Santos, possuem volume de óleo pesado *in-place* avaliado em cerca de 14 bilhões de barris (fonte: Petrobras, 2008).

Para ser caracterizado como pesado, o petróleo deve ter densidade relativa entre 0,92 e 1,00 ou °API (*American Petroleum Institute*) igual ou superior a 10 e inferior a 22 (ANP, 2000). Os óleos pesados são compostos por hidrocarbonetos de elevados pesos moleculares, e conseqüentemente possuem alta densidade relativa.

O petróleo bruto possui em sua composição cadeias de hidrocarbonetos, cujas frações leves formam os gases e as frações pesadas, o óleo cru. A caracterização precisa do óleo bruto, cuja composição varia de acordo com a sua natureza intrínseca é uma tarefa muitas vezes complexa. Uma maneira comumente utilizada para caracterizá-lo é através da separação em quatro classes de compostos químicos de acordo com sua polaridade e solubilidade, são eles: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos conhecida como frações SARA, o esquema simplificado da separação esta representado na Figura 2.1. A primeira etapa trata-se do isolamento dos compostos asfaltenos por precipitação com n-hexano, em seguida os outros compostos são separados através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, CLAE. (Speight, 1998).

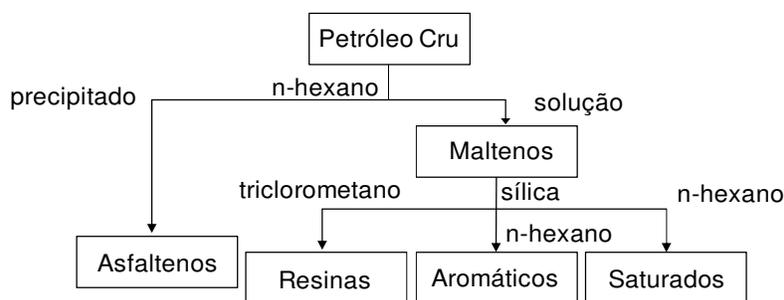


Figura 2.1 - Esquema da separação SARA.

## 2.1 Transporte de Óleos Pesados

Durante a produção do Campo de Marlim, a garantia de escoamento foi um tema de constante investigação dada a estabilidade de emulsões formadas em campo. O fenômeno não apenas era crítico para o escoamento da produção, mas também no processo de separação água-óleo (Trindade *et al.*, 2005).

Para minimizar o problema do escoamento, novas estratégias vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de viabilizar o escoamento da produção. Uma das alternativas é a técnica *Annular Core-Flow* que consiste em bombear a mistura de água e óleo de tal forma que a configuração do escoamento seja anular, com a água escoando na região anular e o óleo na região central. A redução da potência de bombeamento requerida é da ordem de 1000 vezes do que se fosse transportado somente o óleo, já que é a água e não o óleo atrita com as paredes da tubulação (Bannwart e Prada, 1999). Porém, quando os fluidos são submetidos a um cisalhamento, por exemplo, pela passagem por válvulas de controle, a configuração anular é perdida propiciando a formação de emulsões água em óleo.

Outra técnica consiste em transportar o óleo emulsionado formando emulsões tipo óleo em água (O/A). Sabe-se que a viscosidade de uma emulsão é maior que a viscosidade da sua fase contínua, então, a água deve ser a fase contínua. Por razões econômicas a fração de água recomendada para estas emulsões é em torno 30%, visto que existe a tendência natural em se formar dispersões tipo A/O. Há dois métodos para preparar emulsões O/A: o primeiro é adicionar compostos de alto HLB (balanço lipofílico hidrofílico), por exemplo, emulsificantes não-iônicos; o segundo, é tornar ativos os surfactantes naturais presentes no óleo por meio da ionização de

grupos hidrofílicos através da adição de uma base forte. A técnica é eficiente e não apresenta custo elevado (Langevin *et al.*, 2004).

Destaca-se ainda a técnica de aquecimento do óleo, uma vez que a relação entre viscosidade e temperatura é exponencial, então aquecendo o óleo 30 °C a 40 °C sua viscosidade sofrerá um decréscimo substancial facilitando o seu escoamento. Como desvantagens a técnica apresenta alto custo e além dos impactos ambientais causados (Salager, 1986).

## **2.2 Emulsões**

Durante o processo de produção de petróleo é comum o aparecimento de água. Essa água pode ser oriunda do aquífero localizado numa zona inferior da formação produtora ou então, do mecanismo de recuperação secundária por injeção de água. Geralmente, o petróleo e a água encontram-se no fundo do poço, ainda sob a forma de duas fases separadas. Ao escoarem através das tubulações de produção, essas fases são submetidas à agitação e cisalhamento, promovendo a dispersão de uma fase em outra, dando origem a diminutas gotas que formam as emulsões (Djuve *et al.*, 2001).

As emulsões podem ser encontradas em praticamente todas as fases da produção e processamento do petróleo: no reservatório, em equipamentos submarinos, dutos e no armazenamento (Kokal, 2002). A presença de água é indesejável pois contém sais inorgânicos como cloretos, sulfatos e carbonatos que causam a corrosão das instalações de produção, transporte e no refino (Salager, 1986).

Emulsões são definidas como sistemas dispersos de dois ou mais líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, sendo que as gotas da fase dispersa têm diâmetros que variam entre 0,1 e 100 µm aproximadamente. (Shaw, 1991). A maioria das emulsões é composta por uma fase aquosa e uma fase oleosa. Quando o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua, a emulsão é dita óleo em água (O/A); e quando o meio disperso é a água e a fase oleosa é a fase contínua a emulsão é dita água em óleo (A/O) (Figura 2.2). Múltiplas emulsões, como, por exemplo, água em óleo em água (A/O/A) consistem em gotículas de água suspensas em gotas maiores de óleo que por sua vez estão suspensas na fase aquosa. Segundo Kokal (2002), na indústria do petróleo

as emulsões tipo A/O são as mais comuns, por isso, muitas vezes as emulsões O/A são ditas de emulsões reversas.

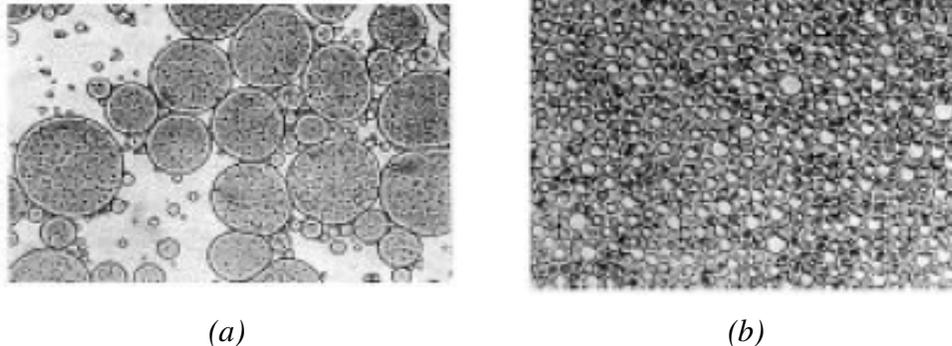


Figura 2.2 - Emulsões: a) óleo em água, b) água em óleo (Oliveira et al.,1998)

Os principais métodos que distinguem os tipos de emulsões são (Shaw, 1991):

- No geral, emulsões O/A possuem textura cremosa e emulsões A/O textura gordurosa;
- Emulsões O/A são tingidas por corantes orgânicos e emulsões A/O são tingidas por corantes inorgânicos;
- Emulsões O/A possuem maior condutividade elétrica que emulsões A/O.

As emulsões podem ser classificadas como diluídas, com concentração da fase dispersa menor que 0,1% volume/volume (v/v); concentradas com concentração entre 0,1% e 74% v/v e altamente concentradas ou gelificadas, com concentração da fase dispersa maior que 74% v/v; o empacotamento das gotas, em altas concentrações, é alcançado quando as gotas da emulsão seguem uma distribuição não uniforme de tamanhos.

No geral, quanto maior a concentração de uma das fases maior a sua tendência em se tornar a fase contínua. Contudo, o líquido com maior volume não é necessariamente o meio contínuo, como mostrado por Peker *et al.* (2001) que demonstraram ser possível preparar emulsões estáveis com concentrações da fase dispersa chegando a 95% v/v.

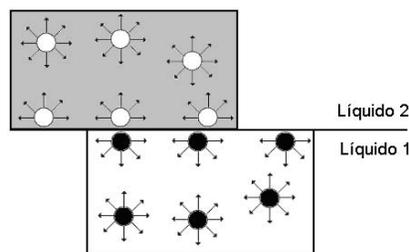
Emulsões possuem alta relação área/volume, isto é, partículas coloidais têm uma grande área superficial em relação ao seu volume o que implica que esses sistema coloidais são amplamente afetados por essa propriedade físico-química. A elevada área interfacial dá aos

sistemas uma grande instabilidade termodinâmica. Apesar disso, sua estabilidade cinética ou coloidal é apreciável, atribuída à viscoelasticidade das camadas interfaciais existentes respectivamente na interface água-óleo e água-ar (Galembeck, 2001).

As propriedades interfaciais água-óleo são extremamente importantes para se determinar a estabilidade de uma emulsão. A formação da interface entre as fases contínua e dispersa provocam um aumento na energia livre do sistema, então, sob o ponto de vista termodinâmico, emulsões são sistemas instáveis. Observa-se uma tendência natural do sistema líquido-líquido à segregação, com redução na área interfacial e por consequência na energia interfacial (Djuve *et al.*, 2001).

A tensão superficial pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área, por um processo exotérmico e reversível. Em textos de mecânica dos fluidos, ela também é apresentada como uma força coesiva por unidade de comprimento tomado na superfície. O termo tensão superficial é empregado quando uma das fases é gasosa, enquanto que a tensão interfacial se refere a uma interface entre duas fases não gasosas (Shaw, 1991).

Os fenômenos de tensão superficial e interfacial podem ser explicados em termos das forças de van der Waals que atuam sobre as moléculas de um líquido. Na superfície do líquido as moléculas estão sujeitas a forças desbalanceadas, como mostradas na Figura 2.3, fazendo com que estas se afastem em direção ao seio da solução e provoquem a contração da superfície.



*Figura 2.3 - Forças de atração na superfície e no interior do líquido.*

A variação da energia livre da interface por unidade de área interfacial  $dA$  equivale à tensão interfacial do sistema, sob condições de pressão e temperatura, de acordo com a equação (2.1)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P} = G^S = \sigma \quad (2.1)$$

em que  $G^S$  é a energia livre de Gibbs por unidade de área de superfície e  $\sigma$  é a tensão interfacial do sistema (Adamson, 1982).

A pressão de vapor sobre uma gotícula (onde existe uma alta razão superfície/volume) é maior do que a pressão de vapor sobre uma superfície plana correspondente. A transferência de líquido de uma superfície plana para uma gotícula requer consumo de energia, já que a área sofrerá um acréscimo, e em consequência o aumento da energia livre superficial da gotícula. O acréscimo de pressão ( $\Delta P$ ) é descrito pela equação de Young-Laplace, para uma gota esférica de raio R:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (2.2)$$

Certas emulsões se mostram estáveis por um longo período devido a fatores tais como, pequeno tamanho das gotas (estabilidade cinética), pequena diferença de densidade das fases, formação de um filme interfacial em torno das gotas de água e alta viscosidade do óleo. Esta estabilidade é também reforçada por agentes emulsificantes os quais podem ser introduzidos ou ocorrem naturalmente no óleo cru, como por exemplo, os asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos.

### 2.3 Emulsificantes Naturais do Petróleo

A presença de emulsificantes naturais no petróleo como os asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos, propicia a formação de emulsões tipo A/O, as quais são extremamente indesejáveis pois, ao contrário das emulsões tipo O/A, aumentam a viscosidade do sistema bifásico e dificultam o escoamento da produção.

Os agentes emulsificantes podem ser divididos em três classes de compostos: materiais naturalmente presentes no óleo, sólidos finamente divididos e compostos tensoativos introduzidos no óleo. A presença de tais agentes garante que a dispersão se mantenha inalterada por um longo período, estabilizando cineticamente a emulsão. Sólidos finamente divididos têm a

tendência de se acumular na interface óleo-água, onde concedem a estabilidade à emulsão (Shaw, 1991).

Quando um surfactante é adicionado ao sistema óleo-água, o sistema espontaneamente adsorve-o na interface provocando a redução da tensão interfacial do sistema. No equilíbrio, a parte polar da molécula do surfactante se orienta em direção à água, e a parte hidrofóbica em direção ao óleo, arranjo que representa um estado de estabilidade favorecido por interações entre os grupos (Adamson, 1982).

No petróleo cru, principalmente nas frações mais pesadas, dentre os agentes emulsificantes naturais mais importantes destacam-se os asfaltenos e resinas (Figura 2.4), macromoléculas com alta relação carbono/hidrogênio e formadas predominantemente por anéis aromáticos e grupos polares como o oxigênio, nitrogênio e enxofre, e tendem a se concentrar nas frações mais pesadas de petróleo; também se destacam os ácidos naftênicos, compostos de caráter lipofílico dominante e que propiciam a formação de emulsões tipo A/O (Strassner, 1968; Djuve *et al.*, 2001). Outros surfactantes podem estar presentes oriundos de operações de injeção na formação, fluidos de perfuração, inibidores de corrosão e/ou hidratos (Kokal, 2002).

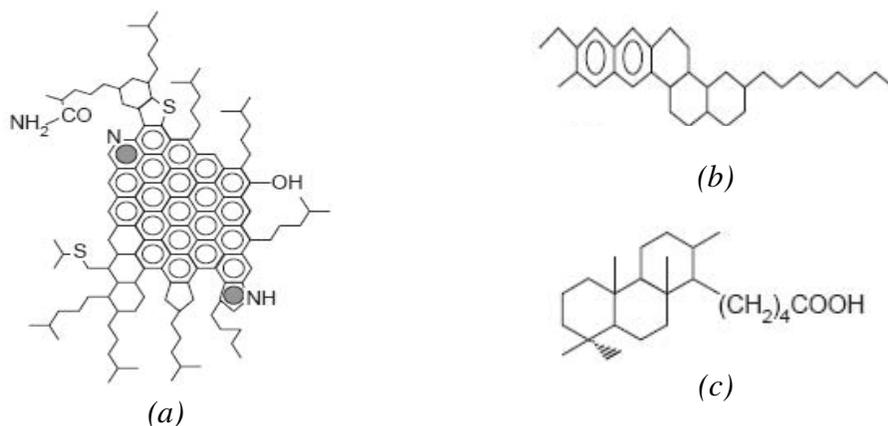


Figura 2.4 - Estruturas moleculares dos compostos: a) asfaleno, b) resina e c) ácido naftênico (Langevin *et al.*, 2004).

Estudos recentes vêm estabelecendo a significância de compostos como asfaltenos e resinas, os quais, devido à sua superfície ativa e propriedades estruturais, acumulam na interface e, por conseqüência, tem efeitos pronunciados sobre a estabilização da emulsão (Salager, 1986; Mc Lean e Kilpatrick, 1997; Ramos 2001; Kokal 2002). Os asfaltenos tendem a formar

agregados adsorvidos junto a moléculas de resinas aromáticas formando uma camada estabilizante na interface.

Filmes interfaciais de alta viscosidade promovem uma barreira à coalescência, o que leva a redução da taxa de quebra da emulsão. Os filmes interfaciais podem ser classificados em duas categorias (Kokal, 2002):

- Filmes Rígidos ou Sólidos: são como uma camada insolúvel sobre as gotículas de água e caracterizam-se pela alta viscosidade interfacial. Evidências indicam que são formados por frações polares de óleo e também por sólidos finamente divididos. Estes filmes representam um fator importante no impedimento do processo de coalescência das gotas.
- Filmes Líquidos ou Móveis: filmes móveis são caracterizados pela baixa viscosidade interfacial e são formados, por exemplo, quando um desemulsificante é adicionado à emulsão. Esses são de natureza instável por isso a coalescência das gotas é favorecida.

## **2.4 O Processo de Emulsificação**

A aplicação de sistemas dispersos na indústria vem crescendo nas últimas décadas, por isso o preparo de emulsões vem sendo tema de inúmeros trabalhos científicos como Sulaiman (2004), Ohtake (1987) e Behrend (1999).

Emulsões podem ser preparadas através de métodos mecânicos como os homogeneizadores e a técnica de ultra-som. Além disso se faz necessária a adição de agentes emulsificantes, a fim de provocar um abaixamento da tensão interfacial do sistema. As técnicas mencionadas têm como objetivo comum a aplicação de uma energia necessária para dispersar uma das fases líquidas, formando pequenas gotículas na segunda fase (fase contínua). A Figura 2.5 ilustra o esquema de um processo mecânico de emulsificação.

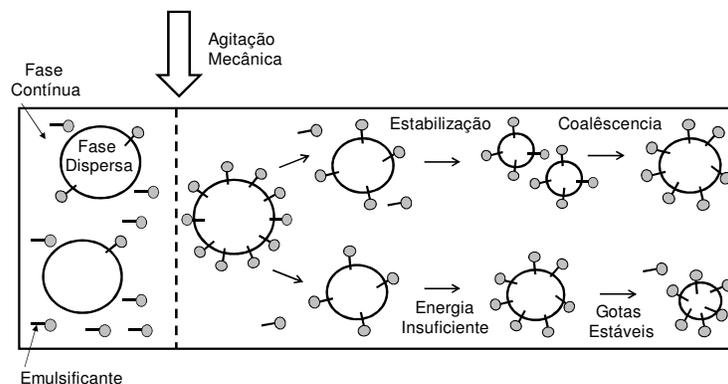


Figura 2.5 - Processo de emulsificação (adaptado de Behrend, 1999).

A dispersão por agitação mecânica é ainda o método comumente utilizado na indústria, e sua vantagem em relação aos demais se deve ao fato de os agentes emulsificantes provocarem a contaminação da emulsão e a técnica de ultra-som ainda possuir alto custo (Behrend, 1999).

Quanto ao mecanismo de formação da interface, Becher (1985) afirma que a dispersão de dois líquidos imiscíveis pode ser alcançada através de agitação mecânica. Primeiramente, a interface entre os dois líquidos é deformada até que esta se rompa formando diminutas gotas. A deformação e o rompimento das gotas são alcançados se a energia aplicada criar um diferencial de pressão da mesma magnitude que a pressão de Young-Laplace  $2\sigma/R$  (notar que a tensão interfacial  $\sigma$  pode ser interpretada seja como força por unidade de perímetro interfacial seja como energia por unidade área interfacial).

No entanto, é sabido que o gasto de energia na formação de uma dispersão é bem maior, já que uma parte da energia aplicada é dissipada na forma de calor. A presença de um surfactante diminui a tensão interfacial do sistema e reduz a pressão de Young-Laplace, facilitando a deformação e o rompimento das gotas.

Para Zhou e Kresta (1998), em relação à agitação mecânica, o regime de fluxo num vaso de agitação depende do tipo de impelidor, das características do fluido (viscosidade, densidade, tensão superficial), do tamanho do vaso e da velocidade de agitação.

Os mesmos autores reuniram dados sobre a taxa de dissipação da energia turbulenta num vaso de agitação. O conhecimento do valor máximo, e da distribuição da energia turbulenta no

vaso de agitação permite determinar a taxa de rompimento das gotas em sistemas líquido-líquidos, e também, o grau de agitação adequado para o sistema. A geometria do recipiente de agitação e do impelidor influenciam sobre o valor máximo desta energia turbulenta, e por consequência no tamanho médio de partículas da dispersão.

Para Lemenand *et al.* (2003) a dispersão de dois líquidos imiscíveis será alcançada se uma significativa parcela de energia for fornecida ao sistema, contudo apenas uma pequena parcela desta energia é dedicada ao ganho de energia livre associado ao aumento da área interfacial.

Para Salager (1994) apud Ramalho (2002), a formação de uma emulsão é um processo que envolve número de variáveis, cujo efeito combinado não se encontra totalmente elucidado. A intensidade de agitação e o tempo de duração são parâmetros importantes no processo de formação de emulsões.

Os modelos matemáticos propostos para interpretar a velocidade de formação de uma população de gotas de um mesmo diâmetro geralmente têm um termo de primeira ordem, relacionado à ruptura das gotas, e outro termo de segunda ordem relacionado à coalescência das mesmas, conforme mostrado na Equação 2.3,

$$\frac{dn}{dt} = k_r n - k_c n^2 \quad (2.3)$$

em que  $n$  é o número de gotas presentes no sistema,  $t$  é o tempo de duração da agitação,  $k_r$  é a constante cinética de ruptura e  $k_c$  é a constante cinética de coalescência.

Ramalho (2002) afirma ainda que qualquer que seja o mecanismo exato de formação da emulsão é razoável pensar que quanto maior a energia aplicada ao sistema, mais facilmente as gotas se formarão. Entretanto, parte da energia aplicada se perde por dissipação viscosa. Portanto, a viscosidade da fase contínua, da fase dispersa e da emulsão representam um papel importante no processo de ruptura e formação das gotas. Em fluidos muito viscosos, pode haver uma acumulação local de cisalhamento, exibindo uma distribuição mais polidispersa das gotas.

Al-Zuhair *et al.* (2001) investigaram a área interfacial específica ( $A_i$ ) de emulsões compostas por óleo de palma e água e elaboraram uma correlação empírica para determinar o

diâmetro de gotículas. A metodologia utilizada contou com um homogeneizador mecânico para o preparo das emulsões. A área interfacial específica foi calculada através da equação:

$$A_i = \frac{6\alpha}{D_{3,2}} \quad (2.4)$$

em que  $\alpha$  é a fração volumétrica da fase dispersa e  $D_{3,2}$  é o diâmetro de Sauter das gotas.

Os autores concluíram que para um sistema disperso do tipo óleo em água, a área interfacial específica aumenta com o aumento da velocidade de agitação e o aumento da fração volumétrica da fase dispersa; e ainda, o aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade do óleo e da tensão interfacial água-óleo, implicando em um aumento da área interfacial específica.

## 2.5 Estabilidade de Emulsões

Do ponto de vista macroscópico, para se conseguir uma emulsão relativamente estável é importante uma boa agitação mecânica (energia de corte), além da presença de um agente emulsificante (Machado, s.d.).

De acordo com Manning e Thompson (1995) os principais fatores que afetam a estabilidade de uma emulsão são:

- Filme Interfacial – um filme interfacial rígido dificulta a coalescência das gotas e promove a estabilidade da emulsão. A presença de surfactantes favorece o enrijecimento desse filme;
- Viscosidade da fase contínua – a alta viscosidade da fase contínua dificulta a mobilidade das gotas reduzindo sua taxa de colisão;
- Temperatura – o aumento da temperatura contribui para desestabilizar a emulsão, pois reduz a viscosidade da fase contínua, aumentando a taxa de colisão das gotas, além de afetar a solubilidade de tensoativos que reduz a rigidez do filme;
- Tamanho das gotas – gotas maiores crescem às custas da coalescência de gotas menores (envelhecimento de Ostwald). Por essa razão, emulsões possuindo uma

distribuição aproximadamente uniforme de gotas pequenas se mostram mais estáveis do que aquelas em que a coalescência produziu gotas maiores.

## 2.6 Quebra de Emulsões

A desestabilização de emulsões é um processo importante na indústria do petróleo. Durante a produção é essencial remover a água e sais inorgânicos do óleo cru com o objetivo de reduzir a corrosão das linhas. O óleo emulsionado apresenta uma porcentagem de água superior a 1% estando fora da especificação requerida. Emulsões estáveis podem ser quebradas utilizando desidratadores elétricos e separadores mecânicos combinados com a adição de agentes desemulsificantes.

A investigação da cinética do processo de desemulsificação química se mostra uma tarefa complexa, pois se deve considerar a interação dos principais efeitos (Djuve *et al.*, 2001):

- i. Deslocamento do filme de asfalto da interface óleo-água;
- ii. Flocculação;
- iii. Coalescência da água.

A separação da água do óleo é realizada por dois tipos de operações. A primeira, a desidratação, é realizada na própria plataforma de produção e consiste em separar a água livre por meio de separadores gravitacionais e reduzir seu conteúdo disperso no óleo. A segunda, a dessalinização, é realizada na refinaria, em que água é emulsionada juntamente com o óleo para entrar em contato com compostos hidrofílicos e removê-los. A emulsão é então quebrada para recuperar o óleo limpo. Entretanto uma considerável parte do óleo permanece emulsionada e estável por um longo período de tempo (Mc Lean e Kilpatrick, 1997).

Quanto à desidratação realizada em plataformas de produção, no tanque de separação gravitacional observa-se a formação de três sistemas: a água livre na camada inferior, o óleo na camada superior, e entre as duas camadas uma zona de dispersão. O ponto crítico na desidratação é a separação da água emulsionada no óleo (emulsão tipo A/O). Para remover o restante da água, que permanece emulsionada, há necessidade de se utilizar processos físicos e químicos para

promover as etapas de floculação, fazendo com que as gotas se aproximem e em seguida coalesçam (Thomas, 2001).

A ruptura de emulsões envolve as seguintes etapas distintas: floculação, sedimentação (*creaming*) e coalescência. A floculação trata-se da aglomeração de gotas em agregados irregulares de tamanho maior que as gotas isoladas e, portanto podem sedimentar mais rapidamente. Se as condições forem favoráveis estas podem até mesmo coalescer. A velocidade de sedimentação das gotas resulta da diferença entre as densidades das fases e pode ser calculada através da lei de Stokes na equação (2.5),

$$u = \frac{2\Delta\rho gr^2}{9\eta_o} \quad (2.5)$$

em que  $u$  é a velocidade de sedimentação,  $\Delta\rho$  a diferença entre a densidade das fases,  $\eta_o$  a viscosidade da fase contínua,  $r$  o raio das gotas e  $g$  a aceleração da gravidade. Tem-se que a velocidade de sedimentação aumenta linearmente com a diferença de densidade das fases e com o quadrado do raio de gotas. Porém, essa velocidade decresce com a viscosidade da fase contínua, o que faz com que o processo de sedimentação em emulsões de óleos pesados e ultra-pesados torne-se lento. Uma forma de reduzir o problema é aquecer a emulsão, pois o aumento da temperatura diminui (exponencialmente) a viscosidade do óleo e provoca um aumento na diferença de densidade das fases (Salager *et al.*, 2001).

De acordo com Thomas (2001) a desestabilização pode ser realizada pela ação de calor, eletricidade e desemulsificantes (copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno). O tratamento termoquímico consiste na quebra da emulsão por meio de aquecimento, geralmente na faixa de 45° a 60°C.

A aplicação de um campo elétrico de alta voltagem (15.000 a 50.000V) a uma emulsão faz com que as gotículas de água dispersas no óleo (meio de baixa constante dielétrica) adquiram uma forma elíptica. O princípio do método envolve o mecanismo de deformação das gotas de emulsões W/O e no caso de emulsões O/W a eletroforese como mostrado na Figura 2.6.

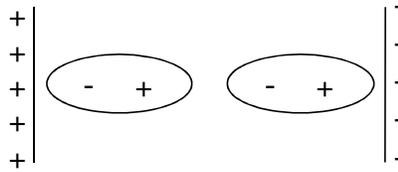


Figura 2.6 - Gotículas de água suspensas em petróleo (Thomas, 2001).

## 2.7 Viscosidade das Emulsões

O conhecimento das propriedades reológicas das emulsões é de grande interesse para a indústria do petróleo, principalmente no processo de separação e no transporte do óleo cru. Além disso, o conhecimento de parâmetros reológicos, como viscosidade e tensão de cisalhamento são fundamentais para simulações de fluxo multifásico, dimensionamento de tubulações, além do controle de fluidos e no projeto de separadores (Johnsen e Ronnigsen, 2003).

Na literatura técnica há um grande número de trabalhos e uma vasta gama de correlações baseadas em modelos teóricos e empíricos, desenvolvidos para determinar a viscosidade de emulsões. Dan e Jing (2005) revisaram algumas destas correlações os quais serão mostradas a seguir.

Einstein (1906) propôs uma equação para determinar a viscosidade de sistemas dispersos composto por esferas rígidas expressa por,

$$\eta_e = \eta_l(1 + 2,5\alpha) \quad (2.5)$$

em que  $\eta_e$  é a viscosidade da dispersão,  $\eta_l$  a viscosidade da fase contínua e  $\alpha$  a fração volumétrica das fase dispersa. O modelo proposto por Einstein não considera a interação entre partículas por isso a equação é limitada para sistemas muito diluídos.

Em dispersões concentradas,  $\alpha$  exerce grande influência sobre a viscosidade ao qual se observa à mudança do comportamento Newtoniano para não-Newtoniano (Figura 2.7). A mudança no padrão de comportamento pode ser explicada pelo aumento das interações hidrodinâmicas entre as partículas com o aumento de  $\alpha$ . Por isso, uma versão expandida da equação (2.5) foi desenvolvida,

$$\eta_e = \eta_1(1 + c_1\alpha + c_2\alpha^2 + c_3\alpha^3 + \dots) \quad (2.6)$$

em que  $\alpha^2$  e  $\alpha^3$  representam as interações entre as partículas e  $c_1$ ,  $c_2$  e  $c_3$  são constantes e  $\eta_0$  a viscosidade da fase contínua.

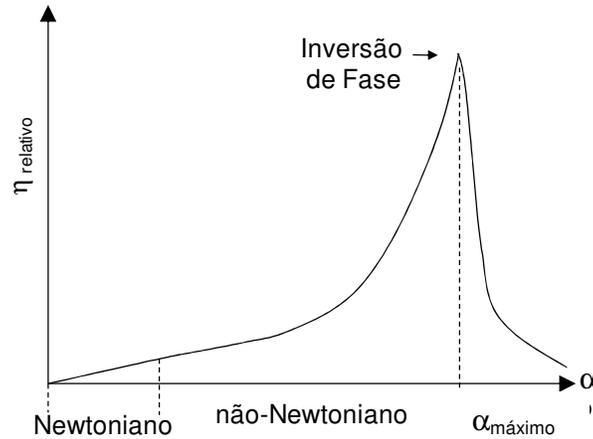


Figura 2.7 - Mudança no padrão de fluxo da dispersão (adaptado de Becher, 1985).

Através da Figura 2.7 observa-se uma dependência não linear da viscosidade relativa em função da fração volumétrica. Um crescimento do tipo exponencial para  $\eta_r$  até um valor limite é observado. Neste ponto, a emulsão sofre uma inversão de fases tendo como efeito característico uma abrupta queda no valor da viscosidade.

Pal e Rhodes (1989) apresentaram uma correlação empírica para predição de viscosidade, obtida a partir de um extenso conjunto de dados experimentais. Emulsões do tipo A/O e O/A foram analisadas obtendo-se de uma expressão representativa da viscosidade de emulsões com comportamento Newtoniano e não-Newtoniano. No desenvolvimento deste estudo, as emulsões consideradas tiveram suas viscosidades normalizadas em função de  $(\alpha)_{\eta_r=100}$ , ou seja, a concentração de fase dispersa em que a viscosidade relativa é igual a 100. A fração da fase dispersa pode ser obtida através da seguinte relação,

$$\alpha_{\eta_r=100} = \frac{\alpha}{1,19 \times (1 - \eta_r^{-0,4})} \quad (2.7)$$

A viscosidade das emulsões foi então medida em função da concentração da fase dispersa e da taxa de cisalhamento. O melhor ajuste produziu a seguinte expressão,

$$\eta_r = \left[ 1 + \frac{\alpha / (\alpha)_{\eta_r=100}}{1,187 - \alpha / (\alpha)_{\eta_r=100}} \right]^{2,492} \quad (2.8)$$

Rønningesen (1995) obteve uma correlação empírica sobre a viscosidade relativa de emulsões utilizando oito diferentes petróleos oriundos do Mar do Norte, com grau API variando de 20 a 40. A relação foi obtida em função da temperatura, para um faixa de 5 a 40°C, da concentração da fase dispersa entre 10 e 60% e também, de taxas de cisalhamento entre 30 e 500 s<sup>-1</sup>. A equação empírica obtida está mostrada a seguir,

$$\ln \eta_r = k_1 + k_2 \cdot T + k_3 \cdot \alpha + k_4 \cdot T \cdot \alpha \quad (2.8)$$

em que T é a temperatura e  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_4$  são definidos conforme o valor considerado para a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), mostrados na Tabela 2.1.

*Tabela 2.1 - Coeficientes resultantes dos ajustes dos dados experimentais.*

Coeficiente	$\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$
$k_1$	0,01334	0,04120	-0,06671
$k_2$	-0,003801	-0,002605	-0,000775
$k_3$	0,04338	0,03841	0,03484
$k_4$	0,0002628	0,0002497	0,00005

Silva (2004) obteve reogramas de emulsões compostas de petróleos oriundos do campo de Fazenda Alegre (ES). Segundo a autora o aumento das histereses em altas concentrações e altas temperaturas, e as descontinuidades das curvas, poderiam indicar a não homogeneidade do fluido, podendo ter ocorrido separação de fases durante os ensaios reológicos.

Oliveira *et al.* (1998) observaram que em emulsões A/O preparadas sinteticamente com petróleo brasileiro, o aumento na concentração da fase dispersa provocou um aumento na viscosidade da emulsão, enquanto que emulsões inversas (O/A) exibiam viscosidades inferiores às do petróleo original.

Albourdwarej *et al.* (2005) observaram que emulsões compostas por óleos pesados apresentaram ponto de inversão para uma fração de água de aproximadamente 60%. A viscosidade varia com a temperatura concordando com a relação de Arrhenius enquanto que as mesmas não indicam alguma variação com a taxa de cisalhamento.

## **2.8 Conclusão da Revisão Bibliográfica**

Emulsões de água em óleo pesado exibem alta estabilidade causando um problema freqüente na indústria do petróleo durante a produção de óleos pesados. Essa estabilidade é atribuída às propriedades do óleo cru, como a alta viscosidade e densidade e também à rigidez do filme interfacial (devido à presença de agentes emulsificantes naturais no óleo cru). As gotas da fase dispersa nessas emulsões são da ordem de 100  $\mu\text{m}$  e seu comportamento reológico é predominantemente não-newtoniano.

Quanto à formação da interface, diversos autores afirmam que, apesar da grande quantidade de energia requerida para a dispersão dos fluidos, a parcela de energia acumulada na interface é pequena. Entretanto, tais conclusões foram estabelecidas de forma predominantemente qualitativa. Assim, este trabalho se propõe a verificar tais conclusões, através de um estudo quantitativo dos termos da equação da energia, visando determinar a parcela de energia acumulada na interface de emulsões de água em óleo pesado durante o seu processo de emulsificação.

## Capítulo 3

### Estudo Experimental

O trabalho experimental foi realizado nas instalações do LabPetro do CEPETRO-UNICAMP, tendo como objetivo desenvolver uma metodologia para determinar a energia interfacial de emulsões de água em óleo pesado através da construção de um sistema calorimétrico (Figura 3.1).

A metodologia será dividida em duas etapas, na primeira, estuda-se o método padrão de determinação da área interfacial, baseado na medida do tamanho e distribuição de gotas; e na segunda etapa, será descrita a construção de um aparato experimental para a determinação indireta da energia interfacial através da equação da energia. Finalmente, os resultados de ambos os métodos serão comparados e discutidos.

As emulsões A/O foram preparadas com petróleo pesado cru (óleo morto) com °API 17 e fase aquosa composta por água destilada. O petróleo foi fornecido pelo CENPES – Petrobras.

A emulsificação será feita utilizando um aparelho homogeneizador rotativo. A agitação provoca o cisalhamento dos fluidos resultando em um aumento da temperatura do processo. O sistema em questão foi construído com o objetivo de obter a energia acumulada na interface das emulsões pelo balanço de energia no interior do calorímetro.

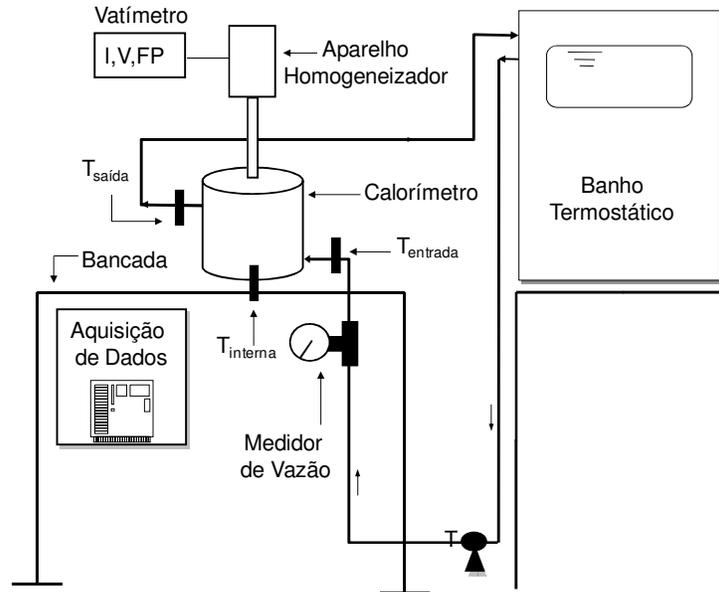


*Figura 3.1 - Experimento de geração de emulsões.*

### **3.1 Descrição do Aparato Experimental**

O aparato experimental construído (Figura 3.2) contou com um calorímetro, um banho termostático, tubulação em PVC com saída e retorno ao banho termostático formando um sistema fechado. O sistema de medição de temperatura contou com transdutores de temperatura na entrada e saída do calorímetro e no interior do vaso. Na saída do banho termostático foi instalado um medidor de vazão de água. Um watímetro conectado ao aparelho dispersor quantificou a potência elétrica do equipamento dispersor. Um cronômetro também fez parte dos equipamentos do sistema.

A seguir são apresentados e detalhados cada um dos instrumentos que compõe o sistema calorimétrico de geração de emulsões.



*Figura 3.2 - Aparato experimental.*

### 3.1.1 Aparelho Homogeneizador

A emulsificação foi feita através de agitação mecânica, sendo utilizado um aparelho dispersor de alta velocidade. O aparelho em questão foi um homogeneizador rotativo da marca IKA Ultra Turrax modelo T18 Basic mostrado na Figura 3.3.



*Figura 3.3 - Aparelho homogeneizador rotativo TURRAX.*

O aparelho dispersor, como é normalmente denominado, é composto por uma ferramenta de dispersão e uma unidade de acionamento, esta por sua vez possui um seletor de velocidades, podendo operar entre 6000 e 24000 rpm.

A ferramenta de dispersão é constituída por: tubo, haste, carcaça, apoio de teflon e rotor. A sua função básica é aspirar o fluido pelo rotor empurrando-o lateralmente através das fendas da carcaça. A carcaça e as irradiações do fluido ao sair agem como interruptores de corrente, como mostrado na Figura 3.4.

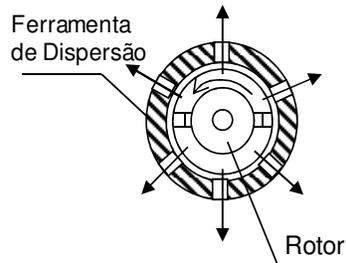


Figura 3.4 - Detalhe do mecanismo de funcionamento do rotor.

### 3.1.2 Vaso Calorimétrico

Foi construído um vaso em alumínio com capacidade para 100 cm<sup>3</sup> (Figura 3.5). A superfície externa do vaso é aletada, formando um canal helicoidal por onde passa o fluido refrigerante (água) que constitui o sistema trocador de calor. As aletas helicoidais foram usinadas na própria parede do vaso, tendo espessura de 1 mm e passo de 5 mm.

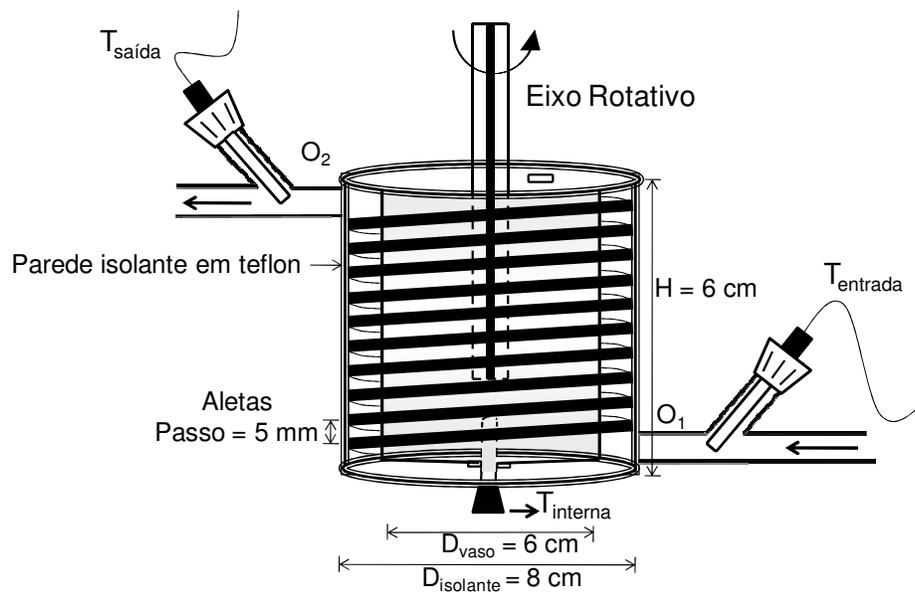


Figura 3.5 - Vaso calorimétrico e suas dimensões.

O vaso é fechado com uma tampa rosqueada no mesmo material para prevenir a entrada de ar no sistema e a evaporação de água durante a emulsificação, este ainda contém um transdutor de temperatura tipo PT 100, para a medida da temperatura interna ( $T_{\text{interna}}$ ).

O vaso é instalado no interior de um calorímetro (Figura 3.6) com paredes em teflon de espessura de 1 cm e diâmetro de 8 cm, provido de tampa no mesmo material. As conexões possuem anéis de borracha de vedação para evitar trocas térmicas com o ambiente.



*Figura 3.6 - Vaso calorimétrico.*

O calorímetro de teflon contém ainda dois orifícios em sua lateral para conexão das tubulações em PVC que compõem o sistema de circulação. Desta forma, o fluido refrigerante sai do banho termostático, passa pelo medidor de vazão, entra pelo orifício  $O_1$ , escoar por entre as aletas retirando calor do vaso de alumínio, e sai pelo orifício  $O_2$  retornando ao banho.

### **3.1.3 Banho Termostático**

A água, utilizada como fluido refrigerante, provém de um banho termostático e foi conduzida por uma tubulação em PVC de 1/2 polegada através de uma bomba centrífuga.

O banho, da marca Fanem modelo 116/R foi fornecido pela Merse, possuindo uma capacidade de armazenamento de 30 L e dotado de uma bomba de demanda com vazão máxima de 5 L/min. A vazão do fluido refrigerante é controlado por uma válvula no painel de controle do próprio banho.

### 3.1.4 Bomba Centrífuga

Uma bomba centrífuga foi utilizada para bombear o fluido refrigerante através do circuito, visto que a bomba de demanda do banho não possuiu potência suficiente para vencer as perdas de carga do sistema. A bomba foi instalada na saída do banho termostático estando em série com a bomba de demanda do banho. Um *by pass* e duas válvulas, à montante e à jusante da bomba centrífuga, também foram instalados na tubulação. A bomba em questão possui capacidade de ½ HP e foi fornecida pela Famac.

## 3.2 Instrumentação da Instalação Experimental

Nesta seção detalham-se as grandezas ou parâmetros medidos no sistema de geração de emulsões. As características mais relevantes da instrumentação e o equipamento utilizado para tal são apresentados.

### 3.2.1 Transdutores de Temperatura

As temperaturas do fluido refrigerante na entrada e na saída do calorímetro foram medidas com o auxílio de dois transdutores de temperatura do tipo PT100, cada um possui comprimento de 15cm e diâmetro de 0,5 cm. Os transdutores são do tipo RTD (*Resistance Temperature Detector*) a três fios em platina, e foram fornecidos pela ECIL.

Os PT100 foram instalados em compartimentos de PVC em ângulo de 45° em relação à tubulação, com detalhe mostrado na Figura 3.6, esta posição garantiu que não haveria acúmulo de água na entrada do compartimento evitando trocas secundárias de calor.

A incerteza referente a cada sensor é de 0,05°C de acordo com a calibração fornecida pelo fabricante, para um intervalo de confiança de 95%.

Para a medição da temperatura interna ( $T_{interna}$ ), um transdutor de temperatura do tipo PT100 foi instalado na parte inferior do vaso. Este foi fornecido pela Hg Resistências e possui incertezas de 2°C de acordo com a calibração fornecida pelo fabricante, para um intervalo de confiança de 95%.

Os sensores de temperatura instalados na entrada e saída do vaso calorimétrico devem detectar diferenças de temperaturas da ordem de 2 a 4 °C, por isso a sua alta precisão, de 0,05 °C. Já o sensor de temperatura interna possui um precisão bem menor, de 2 °C, devido ao fato de que este irá capturar acréscimos de temperatura de cerca de 20 °C.

Os sensores possuem sinal de saída em corrente em 4-20 mA sendo encaminhados ao módulo de aquisição de sinais.

### 3.2.2 Medidor de Vazão do Fluido Refrigerante

Para determinar a taxa de transferência de calor, se fez necessário conhecer a vazão do fluido refrigerante, para tanto utilizou-se um medidor mássico Coriolis, da marca Micromotion modelo D6. O medidor possui uma unidade eletrônica o qual foi encaminhado ao sistema de aquisição de sinais.

O medidor opera em uma faixa de vazões de 0 a 900 g/min e possui uma precisão de 0,24% de acordo com o certificado de calibração fornecido pelo fabricante.

### 3.2.3 Sistema de Aquisição de Sinais

A coleta de dados foi feita por meio de um sistema de aquisição de sinais Compact DAQ da marca *National Instruments*, sendo utilizado o módulo 9203 composto por 8 canais (Figura 3.7). O sistema de aquisição está conectado a um notebook Pentium® 4 por meio de uma conexão USB.



Figura 3.7 - Sistema de aquisição de sinais Compact DAQ.

As leituras de temperatura interna, temperatura de entrada e saída no calorímetro e vazão, foram capturadas em sinal analógico de corrente em 4 a 20 mA. A Figura 3.8 mostra o esquema das correntes para a aquisição dos dados.

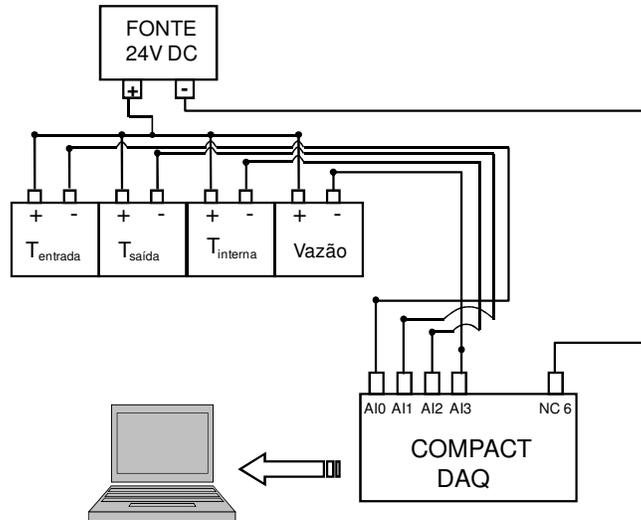


Figura 3.8 - Correntes para aquisição de dados.

A interface gráfica utilizada para a aquisição dos sinais foi o software *LabView Signal Express*, mostrado na Figura 3.9. Esta interface é versátil e bastante simples e apresenta os dados aquisitados na forma de gráficos e tabelas. O sistema de aquisição foi configurado para capturar 1000 leituras por segundo dos sinais. As informações armazenadas em arquivo tipo “.txt” foram exportadas para o software Microsoft® Excel para o posterior tratamento de dados.

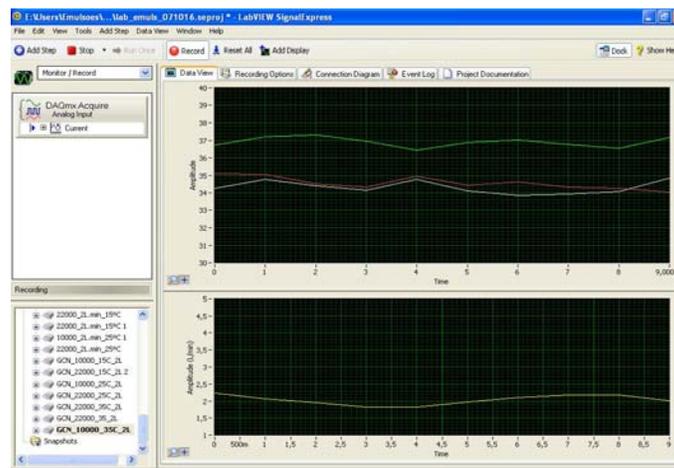


Figura 3.9 - Interface gráfica do sistema de aquisição de dados.

### 3.2.4 Medição da Potência Elétrica do Aparelho Dispensor

A potência elétrica do aparelho dispensor foi medida através de um watímetro. Em circuitos que operam em corrente alternada (AC), a média da potência elétrica de entrada é chamada potência ativa e pode ser determinada pela equação,

$$\dot{W}_{entrada} = I_e V_e \cos \varphi \quad (3.1)$$

em que  $\dot{W}_{entrada}$  é a potência ativa (W),  $I_e$  é o valor RMS da corrente alternada senoidal (A),  $V_e$  é o valor RMS da tensão senoidal (V) e  $\varphi$  é o ângulo de fase ou defasagem entre a tensão e a corrente, o termo  $\cos \varphi$  é denominado fator de potência.

O aparelho dispensor opera em tensão AC de 220 V. A tensão (V) e o fator de potência (FP) foram medidos através do watímetro e a corrente através de alicate amperímetro. O diagrama unifilar da Figura 3.10 mostra o esquema de medição dessas grandezas.

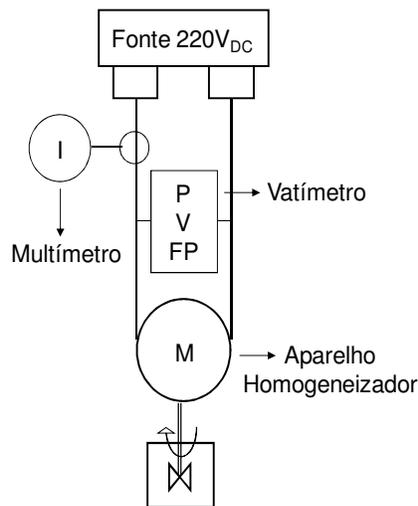


Figura 3.10 - Diagrama unifilar de medição da potência elétrica

Ambos, o watímetro e o multímetro, foram fornecidos pela Minipa, sendo o watímetro do tipo pinça modelo ET - 4080 e o multímetro ET - 3200 A. As incertezas fornecidas pelo fabricante estão apresentadas na Tabela 3.1.

*Tabela 3.1 - Incertezas referentes à medição da potência ativa.*

Grandeza	Resolução	Intervalo de Medição	Incerteza (%)
Corrente (A)	0,1	-	1,0
Tensão (V)	0,01	-	3,0
Fator de Potência	0,001	0,0 ~ 0,199	10,0
		0,20 ~ 0,499	5,0
		0,50 ~ 1,000	3,0

A incerteza referente ao valor da potência ativa é dada pela propagação das incertezas de cada grandeza envolvida no cálculo. Então, tem-se que:

$$\frac{\delta_P}{P} = \sqrt{\left(\frac{\delta_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\delta_I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{FP}}{FP}\right)^2}. \quad (3.2)$$

As incertezas na medida da potência ativa, após o cálculo de propagação, variam entre 5,92% para 14000 rpm e 4,63% para 22000 rpm.

As especificações dos instrumentos de medição e equipamentos utilizados no presente estudo são apresentadas no Anexo 1.

### 3.3 Calibrações

Primeiramente, o aparelho dispersor rotativo foi calibrado separado do sistema calorimétrico, fazendo-se a medição de sua potência sob a agitação de fluidos de viscosidades distintas (glicerina em diversas concentrações, petróleo e água) por 10 minutos. Os fluidos foram colocados em um béquer e tiveram suas temperaturas aferidas com um termômetro de bulbo.

A partir destes ensaios, constatou-se uma dependência da potência com a viscosidade do fluido, e que, após a estabilização da temperatura o valor da potência se torna constante. O comportamento típico da potência em função da viscosidade pode ser exemplificado no ensaio com uma solução de glicerina 100% (MERSE) mostrada na Figura 3.11.

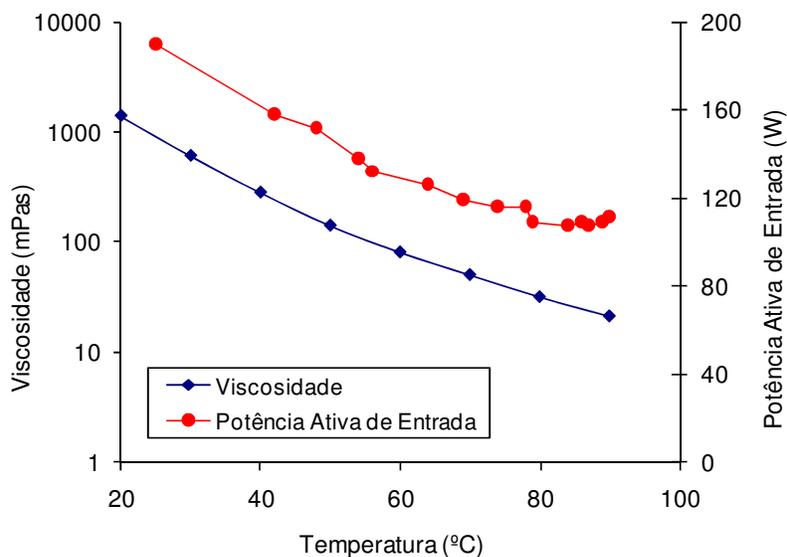


Figura 3.11 - Medição da potência para uma solução de glicerina 100%.

Os medidores de temperatura  $T_{entrada}$ ,  $T_{saída}$  e  $T_{interna}$ , foram calibrados integradamente no sistema calorimétrico. A calibração foi feita fazendo-se circular a água do banho termostático pelo sistema, em temperaturas de 20 a 70°C em intervalos de 10°C. O sinal de corrente indicado em cada medidor foi capturado pelo sistema de aquisição de sinais. A partir dos valores obtidos, projetou-se as curvas de calibração para cada medidor, os quais estão mostrados na Figura 3.12.

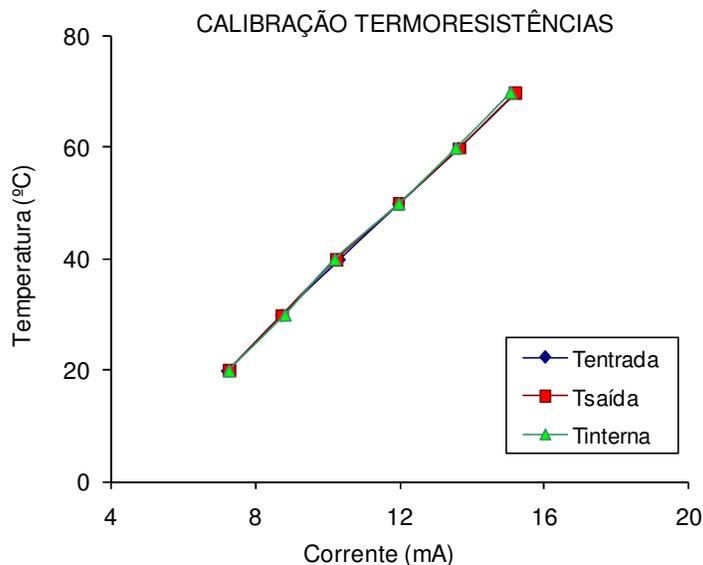


Figura 3.12 - Curvas de calibração das termoresistências.

### 3.4 Procedimento Experimental

Desenvolveu-se um estudo sistemático dos efeitos das variáveis do sistema na etapa de geração das emulsões. A geração de emulsões de água em óleo consistiu em adicionar proporções pré-estipuladas de óleo e água, de acordo com um estudo fatorial proposto (Tabela 3.2).

*Tabela 3.2 - Descrição detalhada do planejamento fatorial.*

Ensaio	Velocidade de Agitação (rpm)	Teor de Água (% volumétrica)
1	14000	10
2	14000	25
3	14000	40
4	22000	10
5	22000	25
6	22000	40

O volume total de fluido, consistindo em óleo e água destilada, foi de 90 cm<sup>3</sup>.

O planejamento fatorial foi empregado para verificar a influência da concentração de água e da velocidade de agitação sobre a distribuição do tamanho das gotas da fase dispersa e sobre a energia interfacial das emulsões. Os ensaios foram realizados em duplicata e em ordem aleatória.

O sistema calorimétrico é posto em operação da seguinte forma:

- i. ajusta-se a temperatura do banho termostático à temperatura de interesse;
- ii. adicionam-se ao vaso as proporções de água e óleo definidas para o ensaio;
- iii. o vaso calorimétrico e o isolante são tampados e a haste do dispersor inserida dentro do vaso;
- iv. acionam-se a bomba de demanda do banho e a bomba centrífuga, ajustando a vazão de interesse através do *by pass* instalado na linha;

- v. o sistema de aquisição de sinais, o watímetro e o multímetro são ligados;
- vi. por fim, a ferramenta de dispersão é acionada na velocidade de interesse, dando início ao ensaio;
- vii. as leituras de vazão e temperaturas são capturadas pelo sistema de aquisição de sinais, e os valores de corrente, tensão e fator de potência são tomados a cada 1 minuto de ensaio.

### 3.4.1 Coleta de Dados

As duas metodologias propostas neste estudo partiram do mesmo princípio de funcionamento, ou seja, as emulsões foram geradas da mesma forma, utilizando o sistema calorimétrico.

Contudo, para cada ensaio foram aplicadas as duas metodologias, a saber: o método calorimétrico baseado no balanço de energia e o método padrão baseado na análise microscópica para a determinação do diâmetro médio das gotículas de água. No método calorimétrico, foram determinados experimentalmente os termos da equação, conforme descrição feita na sessão 3.5.3.

Inicialmente realizaram-se ensaios com 30 minutos de duração e verificou-se que o sistema atingia o regime permanente em aproximadamente 8 minutos por isso, o tempo de duração dos ensaios foi definido em 12 minutos. O critério para definir o regime permanente foi à observação de uma diferença constante no tempo entre as temperaturas de entrada ( $T_{entrada}$ ) e saída ( $T_{saída}$ ) no calorímetro, e também, a temperatura interna ( $T_{interna}$ ) constante no tempo, de acordo com a observação dos dados capturados pelo sistema de aquisição de sinais.

A precisão nas medidas depende da incerteza de cada instrumento. Por isso para garantir uma máxima precisão, verificou-se que em menores vazões garantiram-se maiores diferenças de temperatura, reduzindo as incertezas no termo  $\Delta T$ . Então, adotou-se uma vazão fixa de cerca de 300 g/min em todos os ensaios.

## 3.5 Métodos

### 3.5.1 Tamanho das Gotas da Emulsão

O tamanho das gotas de água dispersas no óleo foi determinado através da técnica de microscopia óptica. Após a agitação dos fluidos por 12 minutos, 06 amostras de cada emulsão foram retiradas e colocadas sobre lâminas e cobertas por lamínulas para observação ao microscópio (Coleman modelo NT 200) o qual foi conectado a uma câmera fotográfica digital SONY Cybershot 6.0 Megapixels. A temperatura da emulsão no momento da coleta foi medida com o auxílio de um termômetro de bulbo, com o objetivo de verificar o valor indicado pela termoresistência.

Para determinar o diâmetro das gotas o software *Image Tool* foi utilizado para analisar as fotografias. Cerca de 400 a 800 gotas foram fotografadas nas amostras de cada emulsão. A fotografia da amostra foi feita imediatamente após o término do ensaio para garantir que não ocorresse coalescência de gotas.

O diâmetro médio de Sauter, ou diâmetro médio superficial, utilizado em estudos relacionados a fenômenos interfaciais é dado por,

$$D_{3,2} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^3}{\sum_{i=1}^n d_i^2} \quad (3.3)$$

onde  $n$  é o número de gotículas da amostra. A área interfacial por unidade de volume da emulsão, ou área interfacial específica, pode ser calculada através da equação,

$$\frac{A_i}{\mathcal{V}} = \frac{6\alpha}{D_{3,2}} \quad (3.4)$$

onde  $\alpha$  é a fração volumétrica de água dispersa.

### 3.5.2 Energia Interfacial pelo Método Padrão

Para obter a energia interfacial da dispersão, sabe-se que a energia por unidade de área da interface ( $u_i$ ) é relacionada à tensão interfacial  $\sigma$ , e dada por,

$$u_i = \sigma - T_i \frac{d\sigma}{dT_i} \quad (3.5)$$

onde  $T_i$  é a temperatura absoluta da interface (Adamson, 1982). O primeiro termo dessa expressão representa o efeito mecânico (decrece com a temperatura), enquanto o segundo expressa o efeito propriamente térmico (cresce com a temperatura). A energia interfacial da dispersão por unidade de volume será:

$$\left( \frac{u_i A_i}{\mathcal{V}} \right)_{dispersão} = \frac{6\alpha}{D_{3,2}} \left( \sigma - T_i \frac{d\sigma}{dT_i} \right) \quad (3.6)$$

A equação (3.6) vale para o volume de uma esfera, ou seja, para uma gota com esfericidade igual a 1.

### 3.5.3 Balanço de Energia para a um Sistema Bifásico

O balanço global de energia para o sistema ilustrado na Figura 3.13 é dado pela equação,

$$(\rho_1 \mathcal{V}_1 c_1 + \rho_2 \mathcal{V}_2 c_2 + m_{vaso} c_{vaso}) \frac{dT_e}{dt} + \frac{d(u_i A_i)}{dt} = \dot{W}_u - \dot{Q} \quad (3.7)$$

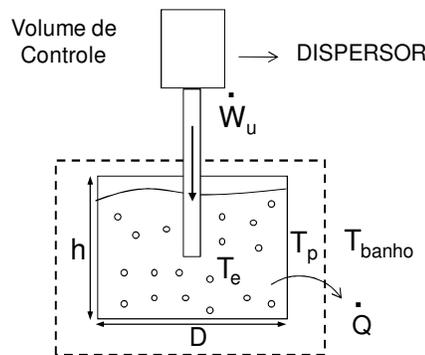


Figura 3.13 - Descrição do volume de controle para o balanço de energia.

O volume de controle da Figura 3.13 é composto pelo sistema óleo e água, sendo que  $\dot{W}_u$  é a potência útil fornecida à dispersão [W];  $\dot{Q}$  é a taxa de calor retirado pelo calorímetro [W];  $\rho$  é a massa específica da fase [g/cm<sup>3</sup>];  $\mathcal{V}$  é o volume da fase [cm<sup>3</sup>];  $c$  é o calor específico [J/g.K];  $dT_e/dt$  é a taxa de variação da temperatura da emulsão com o tempo [K/s]; e  $d(u_i A_i)/dt$  é a taxa de variação da energia interfacial com o tempo [W]. Os termos  $m_{vaso}$  e  $c_{vaso}$  referem-se, respectivamente, à massa [g] e calor específico [J/g.K] do vaso calorimétrico de alumínio.

Os índices 1 e 2 correspondem à fase contínua (óleo) e fase dispersa (água), respectivamente. Ainda na Figura 3.13,  $h$  é o nível da emulsão,  $D$  é o diâmetro do recipiente,  $T_e$  é a temperatura da emulsão e  $T_{banho}$  a temperatura do banho.

A resistência térmica da emulsão para a superfície interna do vaso foi desprezada, devido à intensa convecção interna causada pelo aparelho homogeneizador rotativo. Dessa forma, a temperatura do fluido ( $T_e$ ) é considerada igual à temperatura da parede do vaso ( $T_p$ ), o qual é feito em alumínio. Assim, a inércia térmica do vaso de alumínio foi acrescentada à do fluido interno.

Normalizando a equação, ou seja, dividindo pelo volume  $\mathcal{V}$  da emulsão, tem-se a energia interfacial por unidade de volume no tempo:

$$\left[ \rho_1 c_1 (1 - \alpha) + \rho_2 c_2 \alpha + \frac{m_{vaso} c_{vaso}}{\mathcal{V}} \right] \frac{dT_e}{dt} + \frac{d(u_i A_i / \mathcal{V})}{dt} = \frac{\dot{W}_u}{\mathcal{V}} - \frac{\dot{Q}}{\mathcal{V}} \quad (3.8)$$

A dedução da equação (3.7) é apresentada no Apêndice 1. A mesma equação é proposta em um artigo recente sobre geração de emulsões com ultra-som (Behrend & Schubert, 2000). Assim, utilizou-se a equação (3.8) para interpretar os resultados dos ensaios e determinar a energia interfacial da emulsão. O principal pressuposto dessa equação é de que a energia interfacial, por ser proporcional à área interfacial, pode representar parcela significativa do balanço de energia, devido à grande variação de área interfacial que ocorre durante o processo de geração da emulsão. Pode-se então determinar a energia interfacial  $E_i(t) = u_i A_i$  a partir da medida de  $\dot{W}_u(t)$ ,  $T_e(t)$  e da taxa de calor rejeitado  $\dot{Q}(t)$ , desde que haja precisão suficiente nessas medidas. É importante notar que o sistema atinge o regime permanente quando as diversas temperaturas tornam-se constantes, anulando todo o lado esquerdo da equação (3.8).

### 3.5.4 Determinação da Taxa de Transferência de Calor

A taxa de perda de calor  $\dot{Q}$  ocorre por convecção forçada da superfície externa do calorímetro para o fluido refrigerante (água), sendo determinada através das medidas de temperaturas de entrada ( $T_{entrada}$ ) e saída ( $T_{saída}$ ) da água no calorímetro e de sua vazão, isto é:

$$\dot{Q} = \dot{m}c(T_{saída} - T_{entrada}) \quad (3.9)$$

onde  $\dot{m}$  é a vazão mássica de água que circula na jaqueta (g/s),  $c$  é o calor específico da água (J/g.°C) e  $\Delta T$  é a diferença de temperatura da água na entrada e saída do calorímetro.

### 3.5.5 Determinação da Potência Útil

O aparelho dispersor possui perdas internas, pelo que considera-se que a potência útil entregue ao sistema bifásico é dada por:

$$\dot{W}_u = \dot{W}_{entrada} - \dot{W}_{perdas} \quad (3.10)$$

sendo  $\dot{W}_u$  a potência ativa útil fornecida a emulsão (W),  $\dot{W}_{entrada}$  a potência ativa de entrada (W) e  $\dot{W}_{perdas}$  são as perdas no motor (W).

A fim de avaliar as perdas e a eficiência do motor, foram realizados ensaios com fluidos monofásicos. O balanço de energia da equação (3.7) aplicado a um sistema monofásico, considerando que o termo referente à energia interfacial é inexistente e a derivada  $dT/dt$  desaparece no regime permanente, se torna:

$$\dot{W}_u = \dot{Q} \quad (3.11)$$

Substituindo a equação (3.11) na equação (3.10) conclui-se que:

$$\dot{W}_{perdas} = \dot{W}_{entrada} - \dot{Q} \quad (3.12)$$

Portanto, através dos ensaios com fluidos monofásicos foi possível quantificar as perdas no motor do dispersor.

Os fluidos de trabalho e suas viscosidades à temperatura ambiente foram: água destilada (viscosidade 1,0 cP); glicerina pura (PA) com viscosidade de 1000 cP (fornecida pela Merse) e petróleo cru com viscosidade de 2104 cP. Nesses ensaios foram utilizadas as mesmas velocidades de agitação dos ensaios com as emulsões.

### 3.5.6 Reograma das Emulsões

Para caracterizar o óleo utilizado e as emulsões geradas, foi também realizada a análise reológica, pois a viscosidade é amplamente afetada pelo tamanho das gotas da emulsão.

A obtenção das curvas do comportamento reológico das emulsões foi feita através de um reômetro rotativo Haake modelo RheoStress 1 com sensor de placas paralelas.

As placas paralelas possuem diâmetros de 30 mm, e *gap* de 1mm. Para avaliar o comportamento reológico do petróleo, os ensaios reológicos foram conduzidos em um intervalo de taxas de cisalhamento entre 0 e 100 s<sup>-1</sup>.

Fluidos são classificados de acordo com a resposta à tensão de cisalhamento aplicada sob certas condições resultando em um escoamento laminar unidirecional. A relação entre as duas propriedades pode ser descrita como,

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad (3.13)$$

em que  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa) e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento (1/s).

A equação 3.13 é conhecida como equação reológica do fluido, e a partir desta obtêm-se ou não uma relação linear o qual caracterizam os fluidos Newtonianos e não-Newtonianos respectivamente (Figura 3.14).

A resistência oferecida ao escoamento é medida através da viscosidade,  $\eta$ , cujo valor é o coeficiente angular da reta tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento, que passa pela origem e pelo ponto de interesse na curva.

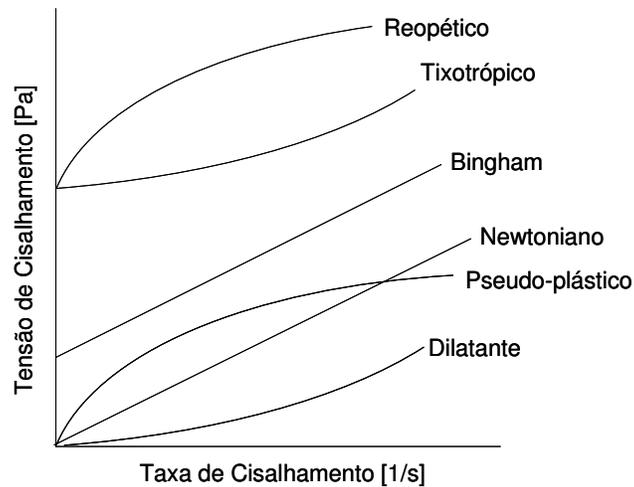


Figura 3.14 - Tipos de comportamentos reológicos (Becher, 1983).

Líquidos homogêneos, como por exemplo a água, são caracterizados como fluidos Newtonianos, ou seja, a viscosidade é independente da taxa de cisalhamento, descritos através da relação linear,

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.14)$$

Os fluidos que apresentam uma viscosidade dependente da taxa de cisalhamento são denominados fluidos não-Newtonianos e podem ser classificados como:

- I. Fluidos Pseudoplásticos: a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.
- II. Fluidos Dilatantes (ou *Power Law*): a viscosidade aparente desses fluidos aumenta com a taxa de cisalhamento.
- III. Plásticos de Bingham: a principal característica desses fluidos é a presença de uma tensão inicial requerida, denominada de tensão limite de escoamento,  $\mu_0$ .

A representação matemática para descrever o comportamento de fluidos não-Newtonianos é dada pela equação,

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (3.15)$$

em que  $K$  é o índice de consistência e  $n$  é o índice de escoamento, sendo:

$n < 1$  para os Fluidos Pseudoplásticos;

$n > 1$  para os Fluidos Dilatantes;

Todos estes tipos de comportamento são independentes do tempo de atuação de uma taxa de cisalhamento. Há casos, por outro lado, de fluidos que apresentam viscosidades dependentes do tempo de aplicação de uma taxa de cisalhamento. Eles são classificados como tixotrópicos ou reopéticos.

## Capítulo 4

### Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados obtidos a partir da metodologia experimental descrita no Capítulo 3 e as discussões correspondentes. O capítulo está dividido em quatro seções: primeiramente são apresentadas as propriedades físico-químicas do petróleo; a seguir são mostrados os histogramas de distribuição dos tamanhos das gotas das emulsões e o subsequente cálculo da energia interfacial pelo método padrão; na terceira seção são apresentados os ensaios com os fluidos monofásicos; e na última seção são apresentados os resultados do balanço de energia das emulsificações e a comparação entre os métodos.

#### 4.1 Propriedades Físico-Químicas do Petróleo

Nesta etapa, algumas propriedades físico-químicas do petróleo em estudo foram determinadas experimentalmente como parte inicial deste trabalho. A medição se fez necessária, visto que essas propriedades compõem alguns dos termos da equação do balanço de energia de emulsificação, principal motivação deste estudo. A Tabela 4.1 apresenta as propriedades medidas e os respectivos métodos empregados.

O calor específico foi determinado através da técnica de Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC). As amostras de petróleo foram pesadas entre 8 e 10 mg e encapsuladas em painéis de alumínio herméticas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min em uma atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). A safira foi utilizada como referência e as medidas foram realizadas em um intervalo de temperatura de 20 a 100 °C. A incerteza na medição refere-se ao desvio padrão dos valores no intervalo de temperatura mencionado (Anexo III).

Tabela 4.1 - Propriedades físico-químicas do óleo pesado utilizado.

Propriedade	Valor	Método
Massa Específica (kg/m <sup>3</sup> a 25°C)	960 ± 1	Densímetro de Imersão
Viscosidade (mPas a 25°C)	4300	Reômetro Haake, sensor de placas paralelas
Teor de Água (% mássica)	0,24	Karl Fisher (701 KF Titrimo)
Tensão Superficial (N/m a 25°C)	0,0315 ± 0,0015	Tensiômetro (KSV 701) placa de Wilhelmy
Calor Específico (J/g K)	1,65 ± 0,07	DSC

O valor experimental obtido para o calor específico está de acordo com valores encontrados na literatura. Uma correlação reproduzida por Manning e Thompson (1995), indicou um valor de aproximadamente 1,8 J/g K para um óleo 17 °API (semelhante ao °API do petróleo em estudo). Valores encontrados nos trabalhos de Chow & Butler (1996) e Akibayashi *et al.* (1996) apresentaram-se bastante próximos ao obtido experimentalmente, evidenciando que a metodologia experimental empregada foi adequada.

#### 4.2 Desidratação do Petróleo Cru

O petróleo foi desidratado em um roto-evaporador do tipo dedo úmido (Buchi modelo R-215), para reduzir o seu teor de água, que inicialmente era de 13,9 %. Tomou-se cerca de 800 mL de óleo em um balão de fundo redondo, o banho termostático foi ajustado a 80 °C, à pressão de vácuo de 72 mbar e rotação de 20 rpm. Os valores dos parâmetros citados foram obtidos empiricamente a partir de ensaios testes.

A desidratação teve duração de cerca de 8 horas, com elevação contínua da temperatura, vácuo e rotação. Ao final da desidratação os destilados foram coletados em um balão coletor e os componentes leves (fase orgânica) foram separados da água (fase aquosa), em um funil de separação. A fase orgânica foi inserida novamente ao petróleo.

Foram realizadas duas bateladas de desidratação, o volume de destilados e a porcentagem de água retirada em cada batelada estão mostrados na Tabela 4.2.

*Tabela 4.2 - Desidratação do petróleo cru*

Quantidade	Batelada 1	Batelada 2
Massa de óleo inicial (g)	824,3	804,8
Massa de óleo desidratado (g)	727,5	708
Volume total de destilados (mL)	153	153,8
Volume de água (mL)	115	112,3
Teor de destilados (%)	18,6	19,1
Teor de água removida (%)	13,9	13,9

A análise do teor de água através do método de Karl-Fisher indicou um valor de 0,24% mássico para o óleo desidratado.

Para verificar se as propriedades do óleo sofreram alguma alteração após a desidratação foram medidas a massa específica e viscosidade do óleo seco. A massa específica permaneceu inalterada, com um valor de 960 kg/m<sup>3</sup>, enquanto que a viscosidade, que inicialmente era de 2100 mPas em um padrão Newtoniano, sofreu um acréscimo para 4300 mPas permanecendo Newtoniano (Figura 4.1).

O aumento na viscosidade do óleo pode estar associado ao fato de que os parâmetros ótimos do processo de desidratação ainda não estão totalmente controlados, podendo ter ocorrido perda de frações leves no processo.

A desidratação do petróleo cru via roto-evaporador demonstrou ser uma técnica eficaz, visto que, como foi mencionado, o teor de água indicado pelo método de Karl-Fisher foi de 0,24%, valor que pode ser considerado bastante satisfatório. O procedimento utilizado também se mostrou eficiente, contudo como se trata de uma técnica pouco explorada, a realização de novos testes deve ser feita, afim de que os parâmetros ótimos de desidratação sejam determinados.

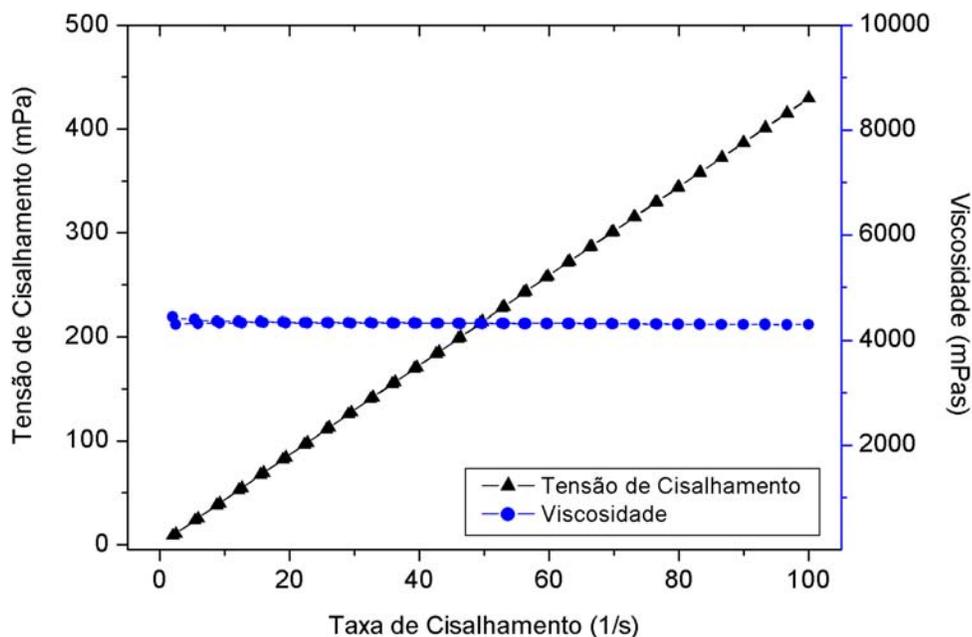


Figura 4.1 - Reograma do petróleo desidratado.

### 4.3 Tensão Interfacial Petróleo-Água

As medidas de tensão superficial/interfacial foram realizadas utilizando um tensiômetro automático modelo KSV sigma 701 da KSV Instruments. A tensão superficial do petróleo foi medida através do método da placa de Wilhelmy, por esta ser capaz de detectar a superfície do petróleo mais facilmente, em relação à técnica do anel de Du Nouy. O valor da tensão superficial da água a 25°C, qualidade Milli-Q, medida com a mesma placa foi de 71,9 mN/m com desvio padrão de 0,14 mN/m.

A tensão interfacial petróleo-água foi medida através do método do anel de Du Nouy. As medidas foram realizadas em função da temperatura e estão apresentadas na Tabela 4.3 juntamente com as medidas de tensão superficial.

Tabela 4.3 - Medidas de tensão interfacial e superficial.

Temperatura (°C)	Tensão Superficial $\sigma_o$ (N/m)	$\delta_{\sigma_o}$ (N/m)	Tensão Interfacial $\sigma_{o-w}$ (N/m)	$\delta_{\sigma_{o-w}}$ (N/m)
15 (288,15 K)	0,03208	0,00012	0,02823	0,00018
25 (298,15 K)	0,03152	0,00015	0,02760	0,00010
35 (308,15 K)	0,03053	0,00007	0,02632	0,00010
45 (318,15 K)	0,02976	0,00001	0,02475	0,00012
55 (328,15 K)	0,02928	0,000009	0,02508	0,00003

O aumento da temperatura provocou um decréscimo na tensão interfacial, concordando com o comportamento relatado na literatura (Hjelmeland & Larrondo, 1986; Li *et al.*, 2005). Os dados da Tabela 4.3 estão apresentados no gráfico da Figura 4.2.

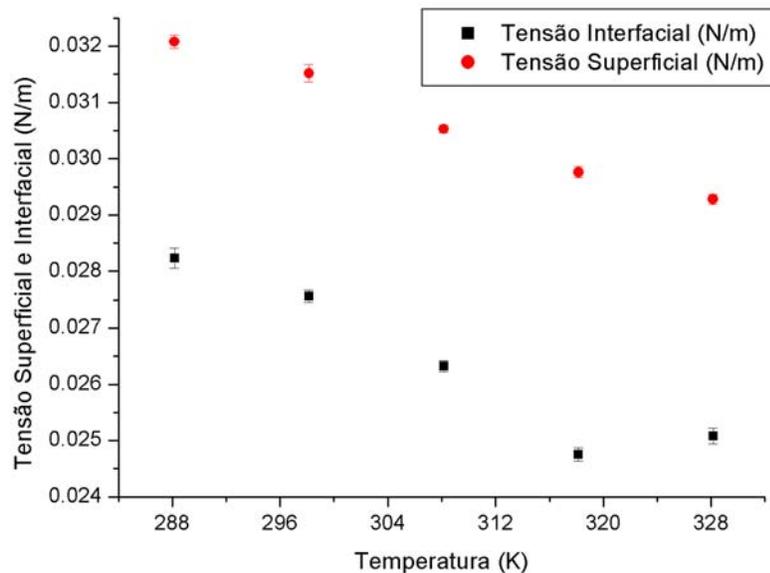


Figura 4.2 - Tensão superficial e interfacial em função da temperatura.

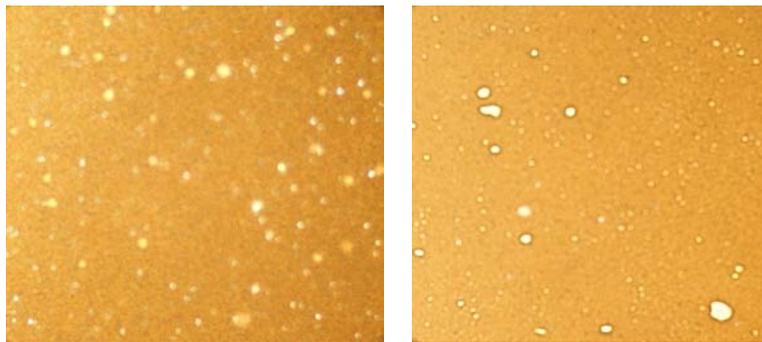
Pode-se observar que ambas as curvas apresentam uma tendência semelhante, exceto para o ponto de tensão interfacial a 45°C, que exibe um valor inferior se comparado ao mesmo na tensão superficial, fato que pode estar associado ao erro experimental da medida.

O melhor ajuste para os valores de tensão interfacial, em função da temperatura, foi o ajuste polinomial de terceiro grau ( $R^2 = 0,98$ ), o qual forneceu a equação mostrada abaixo, sendo  $\sigma_{o-w}$  expresso em N/m e  $T$  expressa em K:

$$\sigma_{o-w} = 2,0518 \times 10^{-7} T^3 - 1,8865 \times 10^{-4} T^2 + 0,05765 T - 5,83025 \quad (4.1)$$

#### 4.4 Tamanho das Gotas da Emulsão

O tamanho médio das gotas foi determinado para emulsões preparadas de acordo com o planejamento fatorial descrito. A Figura 4.3 mostra exemplos de micrografias de emulsões A/O em diferentes concentrações de água.



*Figura 4.3 - Emulsões de água em óleo.*

A avaliação do diâmetro médio das gotas foi feita através da aquisição de imagens microscópicas. A técnica também permitiu verificar a ocorrência da inversão de fases da emulsão, fenômeno que pode ser mais crítico em emulsões 40%.

Através das imagens contidas na Figura 4.3 observa-se uma ampla variedade de tamanhos e formas dessas gotas. Embora a técnica de microscópica provoque a deformação das gotas devido à colocação de lamínulas sobre a amostra, uma avaliação da forma das gotas indicou uma esfericidade superior a 0,9. Por isso, considerou uma esfericidade igual a 1 no cálculo do diâmetro das gotas.

Os diâmetros de 500 a 800 gotas foram medidos em cada ensaio, e estes foram divididos em intervalos de 10  $\mu\text{m}$ . Os histogramas da distribuição dos diâmetros estão mostrados nas Figuras 4.4 e 4.5.

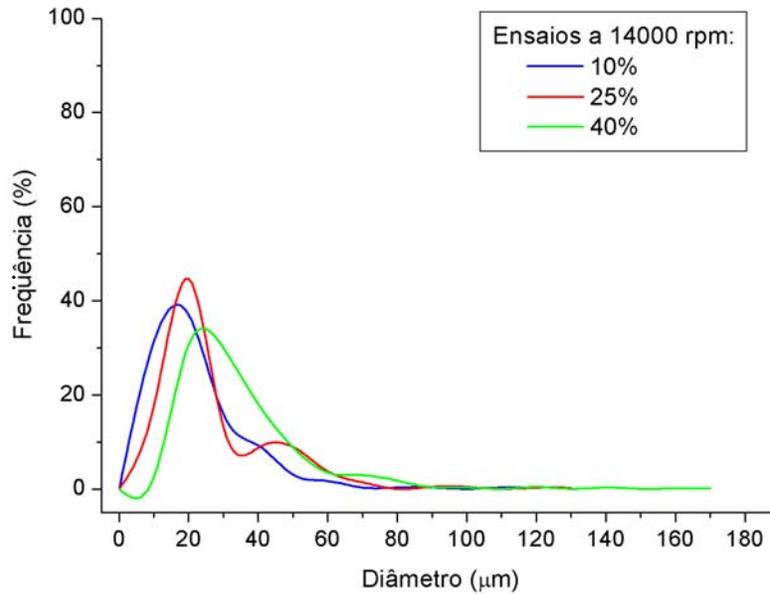


Figura 4.4 - Histograma da distribuição do tamanho das gotas dos ensaios a 14000 rpm.

Como pode ser observado na Figura 4.4, a distribuição do tamanho das gotas das emulsões em 14000 rpm obteve melhor ajuste à distribuição log-normal. Para estas emulsões, a maior frequência de diâmetros ocorre em torno de 20 a 30  $\mu\text{m}$ , com frequências que não excedem 50% das observações. Pode-se observar que o histograma da emulsão 25% se aproxima a uma distribuição bimodal, enquanto que a emulsão 40% exibe uma curva com um maior grau de polidispersidade em relação às demais.

A Figura 4.5 apresenta os histogramas das emulsões preparadas a 22000 rpm, ao qual também apresentam melhor ajuste à distribuição log-normal. As curvas em 10% e 40% apresentam frequências em aproximadamente 70% das observações, em um intervalo de diâmetros de 20  $\mu\text{m}$ .

A curva da emulsão 25% apresentou um maior grau de polidispersidade em relação às demais, porém vale ressaltar que a curva em 40%, mesmo apresentando uma distribuição aproximadamente simétrica, apresenta uma extensão da sua curva à direita, indicando uma pequena frequência de gotas de diâmetros maiores.

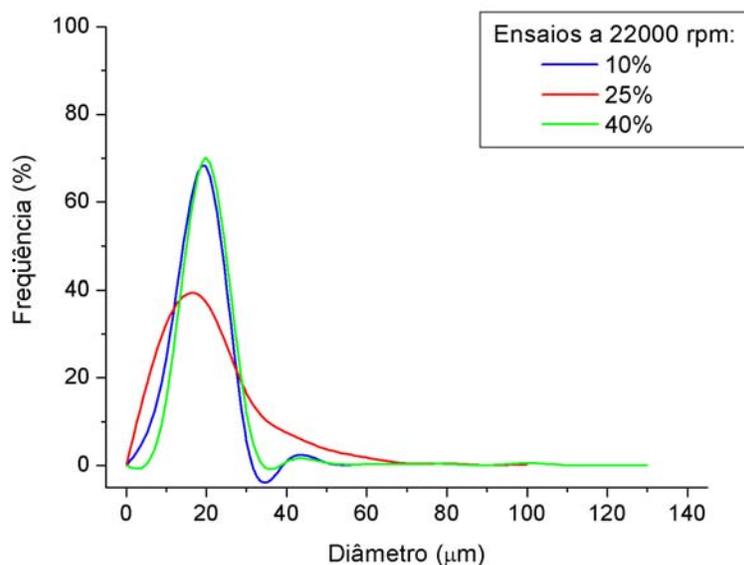


Figura 4.5 - Histograma da distribuição do tamanho das gotas dos ensaios a 22000 rpm.

Na Tabela 4.4 apresentam-se os valores do diâmetro de Sauter, diâmetro médio e os diâmetros máximo e mínimo para cada ensaio. Esta tabela ilustra a diferença entre os dois métodos: o diâmetro de Sauter, utilizado em estudos relacionados à interface, e o diâmetro médio, método usualmente utilizado.

Tabela 4.4 - Diâmetro de Sauter e diâmetro médio das gotas das emulsões.

% Volumétrica de Água	Rotação (rpm)	Diâmetro Médio ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro de Sauter ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro Mínimo ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro Máximo ( $\mu\text{m}$ )
10	14000	18,4	45,7	3,2	113,2
25	14000	22,7	50,1	3,9	121
40	14000	29,7	59,5	7,6	163,3
10	22000	14,4	20,5	3,1	57,2
25	22000	17,8	37,1	3,4	91,8
40	22000	16,3	87,2	2,2	249

Em conjunto, as Figuras 4.4 e 4.5 demonstram que a distribuição do tamanho das gotas depende da concentração da fase dispersa e da velocidade de agitação. Observa-se que o aumento na velocidade de agitação provoca uma diminuição no tamanho das gotas, devido ao aumento da taxa de cisalhamento do rotor, concordando com resultados reportados na literatura por Al-Zuhair, *et al.* (2004). Albourdwarej *et al.* (2005) observaram que o tamanho médio de gotas aumenta com o aumento do volume da fase dispersa, comportamento também observado no presente estudo.

A área interfacial específica das emulsões foi então calculada a partir do diâmetro de Sauter ( $D_{3,2}$ ) das gotas. A Tabela 4.5 apresenta os valores do diâmetro de Sauter, seu desvio padrão e a área interfacial específica ( $A_i/V$ ) em cada um dos ensaios.

*Tabela 4.5 - Área interfacial específica das emulsões.*

% Volumétrica de Água	Rotação (rpm)	$D_{3,2}$ ( $\mu\text{m}$ )	$A_i/V$ ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )
10	14000	$46 \pm 14$	$13100 \pm 4100$
25	14000	$50 \pm 11$	$31100 \pm 6800$
40	14000	$60 \pm 12$	$42400 \pm 8700$
10	22000	$21 \pm 8$	$29300 \pm 11600$
25	22000	$37 \pm 10$	$42000 \pm 11000$
40	22000	$87 \pm 49$	$28200 \pm 15800$

As emulsões apresentam área interfacial específica da ordem de 13000 a 42000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ . Observa-se que a área interfacial das emulsões é proporcional à concentração da fase dispersa e inversamente ao diâmetro de Sauter. A polidispersidade da distribuição do tamanho das gotas é a razão para o alto desvio padrão no diâmetro de Sauter, sendo este propagado para a incerteza no valor da área interfacial das emulsões.

#### 4.5 Energia Interfacial das Emulsões pelo Método Padrão

Nesta seção, a energia interfacial por unidade de volume das emulsões é calculada através do método padrão, o qual está baseado no valor do tamanho e distribuição das gotas da emulsão.

O termo  $d\sigma/dT_i$  na equação (4.2) foi determinado através da derivada do ajuste polinomial das medidas experimentais de tensão interfacial, sendo expresso em N/m/K:

$$\frac{d\sigma}{dT} = 6,1724 \times 10^{-7} T^2 - 3,7802 \times 10^{-4} T + 0,05771 \quad (4.2)$$

Com isto, a energia interfacial por unidade de volume das emulsões foi calculada através da equação (3.6) e os valores estão apresentados na Tabela 4.6.

*Tabela 4.6 - Energia interfacial por unidade de volume das emulsões.*

% Volumétrica Água	Rotação (rpm)	$A_i$ ( $m^{-1}$ )	$T_i$ ( $^{\circ}C$ )	$\sigma(T_i)$ (N/m)	$d\sigma/dT_i$ ( $Nm^{-1}K^{-1}$ )	$(u_i A_i / V)$ ( $J/cm^3$ )
10	14000	13100	42	0,02518	$-1,192 \times 10^{-4}$	$0,09 \pm 0,03$
25	14000	31100	39	0,02573	$-1,534 \times 10^{-4}$	$0,22 \pm 0,05$
40	14000	42400	42	0,0253	$-1,296 \times 10^{-4}$	$0,26 \pm 0,05$
10	22000	29300	38	0,02573	$-1,534 \times 10^{-4}$	$0,22 \pm 0,09$
25	22000	42000	46	0,02481	$-6,524 \times 10^{-5}$	$0,20 \pm 0,05$
40	22000	28200	48	0,02481	$-6,524 \times 10^{-5}$	$0,10 \pm 0,05$

Na Tabela 4.6,  $T_i$  refere-se à temperatura da interface no momento da coleta da amostra e  $\sigma(T_i)$  é a tensão interfacial petróleo-água na temperatura da interface. Tem-se que a energia interfacial por unidade de área ( $u_i$ ), dada em  $J/m^2$ , é de fato significativamente maior que a tensão interfacial, também expressa em  $J/m^2$ , pois o efeito térmico é aditivo ao efeito mecânico e, além disso, a tensão interfacial diminui com o aumento da temperatura.

Pode-se observar que a energia interfacial, para a concentração 10%, aumenta com o aumento da velocidade de agitação, porém a mesma tendência não é observada nas demais concentrações.

A temperatura da interface também exerce uma influência significativa no valor da energia interfacial, por isso, cabe ressaltar a importância da medição da temperatura com um termômetro de bulbo no momento da coleta. Em todos os casos, a temperatura lida com o termômetro, foi compatível com a leitura do PT 100 da  $T_{\text{interna}}$  (temperatura interna da emulsão).

Quanto às incertezas nos valores obtidos, estas apresentaram, na média, um valor de cerca de 30%, atingindo um valor máximo de cerca 50% para o ensaio (6) 40% e 22000 rpm. Assim, pode-se concluir que o método padrão apresenta uma incerteza razoavelmente alta. Vale lembrar que as equações utilizadas para o cálculo das incertezas estão listadas no Anexo 2.

#### **4.6 Balanço de Energia para Fluidos Monofásicos**

Foram realizados ensaios preliminares com fluidos monofásicos no sistema calorimétrico. Aplicou-se um cisalhamento através do rotor do dispersor, e mediram-se os parâmetros de calor rejeitado, evolução da temperatura interna no tempo e potência de entrada do dispersor.

Esses ensaios tiveram como objetivo validar o sistema construído e, determinar os parâmetros experimentais ótimos, focando na minimização das incertezas experimentais. Além disso, os ensaios permitiram determinar a potência útil fornecida aos fluidos.

Os ensaios foram realizados com água destilada, glicerina e petróleo cru, em velocidades de agitação de 14000 e 22000 rpm, e variando a temperatura de entrada da água no calorímetro em 15, 25, 35 e 45°C; o volume total de fluido no vaso foi de aproximadamente 80 cm<sup>3</sup>.

O comportamento típico de um fluido monofásico inserido no sistema calorimétrico e sob a ação do cisalhamento do rotor pode ser observado através das Figuras 4.6 e 4.7, o ensaio em questão foi o ensaio com glicerina na rotação de 14000 rpm e temperatura do banho de 25°C. A Figura 4.6 compreende as leituras capturadas pelo sistema de aquisição de sinais (DAQ) das temperaturas de entrada ( $T_{\text{entrada}}$ ), saída ( $T_{\text{saída}}$ ) e interna ( $T_{\text{interna}}$ ) e a vazão mássica em função do tempo. Na Figura 4.7, a curva do calor transferido foi obtida através da equação (3.8) e a potência

ativa de entrada através das leituras no watímetro. Todos os valores apresentados compreendem a uma média a cada minuto de ensaio.

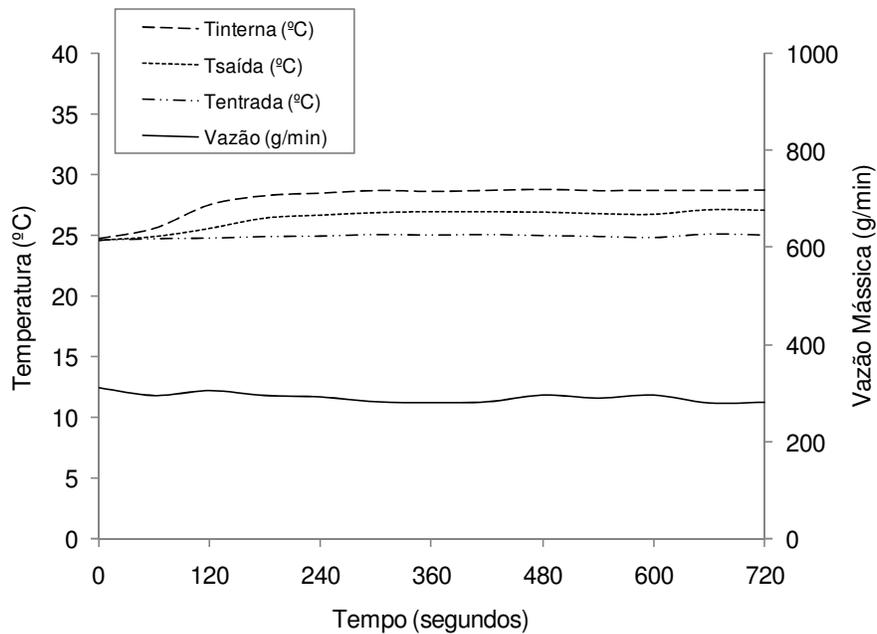


Figura 4.6 - Comportamento típico ilustrado pelo ensaio com glicerina em 14000 rpm na temperatura do banho de 25°C.

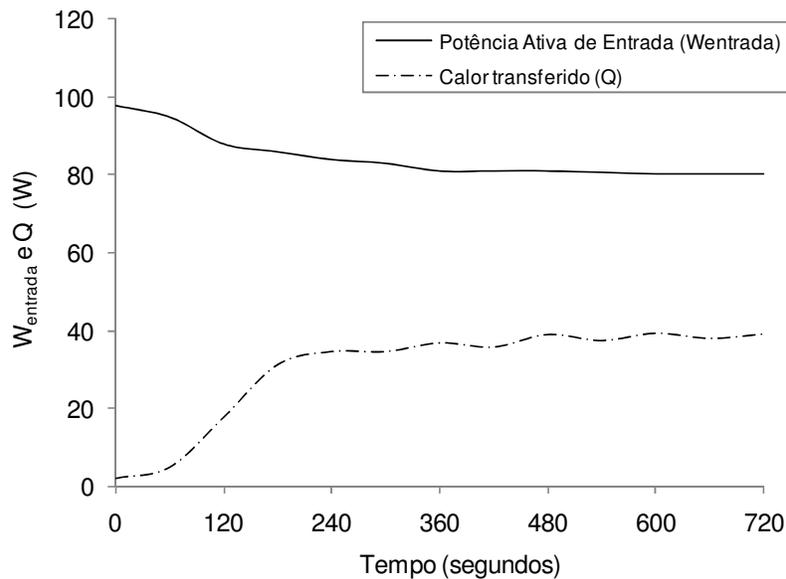


Figura 4.7 - Potência de entrada ( $\dot{W}_{entrada}$ ) e da taxa de calor transferido ( $\dot{Q}$ ) versus tempo do ensaio com glicerina a 14000 rpm na temperatura do banho de 25°C.

Como foi mencionado, na Figura 4.7 foram plotados a potência ativa de entrada e o calor transferido em função do tempo. Se no regime permanente a potência útil fornecida ( $\dot{W}_{util}$ ) é igual ao calor transferido ( $\dot{Q}$ ), a diferença entre as curvas do gráfico, após 180 segundos, corresponde às perdas no motor.

A Tabela 4.7 contém os valores médios obtidos no regime permanente para os termos do balanço de energia dos ensaios com os fluidos monofásicos: o calor rejeitado ( $\dot{Q}$ ), da potência ativa de entrada ( $\dot{W}_{entrada}$ ) e das perdas no motor ( $\dot{W}_{perdas}$ ).

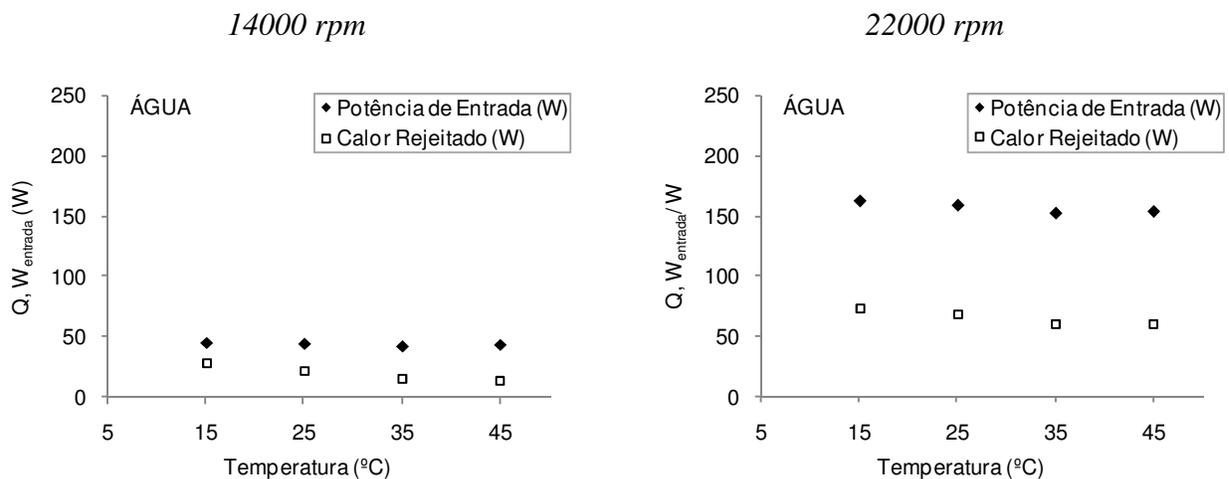
Tabela 4.7 - Ensaios com fluidos monofásicos.

Fluido	Velocidade	14000 rpm				22000 rpm			
	$T_{entrada}$ (°C)	15	25	35	45	15	25	35	45
Água	$\dot{W}_{entrada}$ (W)	45,5	44,2	42	43	161,4	158,0	151,4	152,5
	$\dot{Q}$ (W)	24,2	18,6	14,7	13,3	72,8	69,5	60,5	60,5
	$\dot{W}_{perdas}$ (W)	21,4	25,7	27,3	29,8	88,6	88,6	91	92
	$\delta_{Perdas}$ (%)	8,7	9,5	7,0	11,8	4,8	4,9	5,0	5,0
	<i>Eficiência</i>	53%	42%	35%	31%	45%	44%	40%	31%
Glicerina	$\dot{W}_{entrada}$ (W)	85,6	79,2	62,5	64,1	226,4	218,4	206,4	186,5
	$\dot{Q}$ (W)	45,3	39,9	30,5	25,9	106,4	97	86,7	79,7
	$\dot{W}_{perdas}$ (W)	40,2	39,3	32,0	38,2	120	121,5	119,7	106,8
	$\delta_{Perdas}$ (%)	6,7	7	7,6	7,6	4,6	4,6	5,1	4,8
	<i>Eficiência</i>	53%	50%	49%	40%	47%	44%	42%	43%
Petróleo Cru	$\dot{W}_{entrada}$ (W)	79,7	71,9	65,1	63,4	182,2	180,9	195,4	188,7
	$\dot{Q}$ (W)	46	41,3	31,2	29	94,8	95,1	94,5	81,7
	$\dot{W}_{perdas}$ (W)	33,7	30,5	33,9	34,5	87,4	85,7	100,9	107
	$\delta_{Perdas}$ (%)	6,8	7,1	7,6	8	4,7	4,8	4,7	4,8
	<i>Eficiência</i>	58%	57%	48%	46%	52%	53%	48%	43%

Os ensaios com fluidos monofásicos indicam que a eficiência do motor do dispersor, dada pela razão  $\dot{Q}/\dot{W}_{\text{entrada}}$ , é de cerca de 50%. As incertezas experimentais ( $\delta_{\text{Perdas}}$ ), calculadas de acordo com as Equações do Anexo 2, apresentaram um valor máximo de 12%, que pode ser considerado satisfatório. Os ensaios com a água, por se tratar de um fluido de baixa viscosidade, é que foram observados os maiores desvios em relação ao valor.

Através dos resultados, tem-se que a potência de entrada ( $\dot{W}_{\text{entrada}}$ ) é influenciada pelos fatores: velocidade de agitação do dispersor, temperatura de entrada e viscosidade do fluido. Através dos ensaios pode-se observar que quanto maior a temperatura de entrada da água no calorímetro menor é o valor de  $\dot{W}_{\text{entrada}}$ , fato que se deve à diminuição da viscosidade do fluido, a qual causa uma redução da potência requerida pelo motor. O valor de  $\dot{Q}$  diminui com o aumento de  $T_{\text{entrada}}$ , pois se menos potência foi fornecida, menor será o calor retirado do sistema

Os valores da potência de entrada e calor rejeitado, reportados na Tabela 4.7, foram plotados nos gráficos da Figura 4.8. Observa-se que os pontos apresentam uma tendência similar, havendo em cada gráfico uma diferença quase que constante entre a potência de entrada e o calor rejeitado pelo sistema, demonstrando que as perdas no motor apresentam um valor similar em todos os fluidos de trabalho.



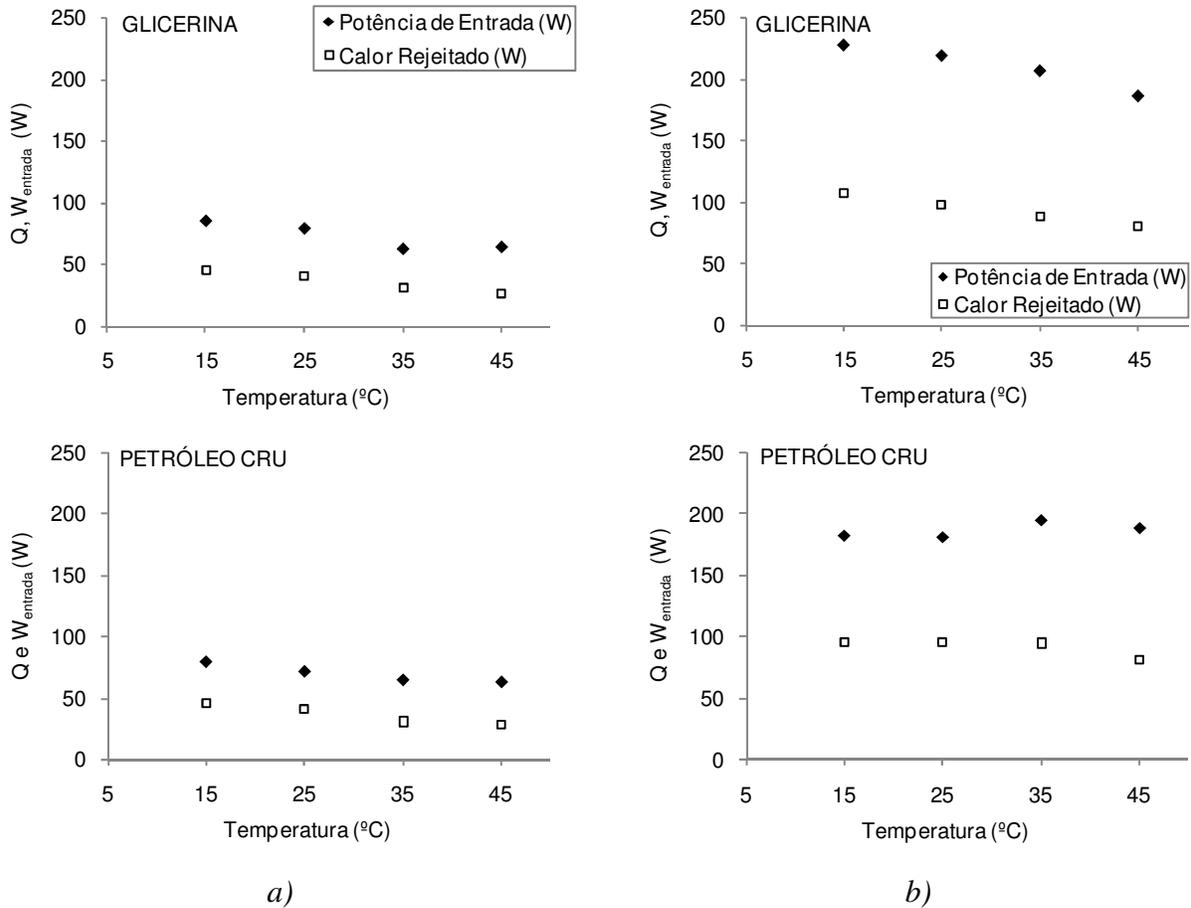


Figura 4.8 - Balanço de energia para os fluidos monofásicos em: a) 14000 rpm e b) 22000 rpm.

Para melhor elucidar a relação entre a potência útil ( $\dot{W}_u = \dot{Q}$ ) e a viscosidade do fluido, foram obtidos os valores de viscosidade no regime permanente, e estes estão apresentados no gráfico da Figura 4.9.

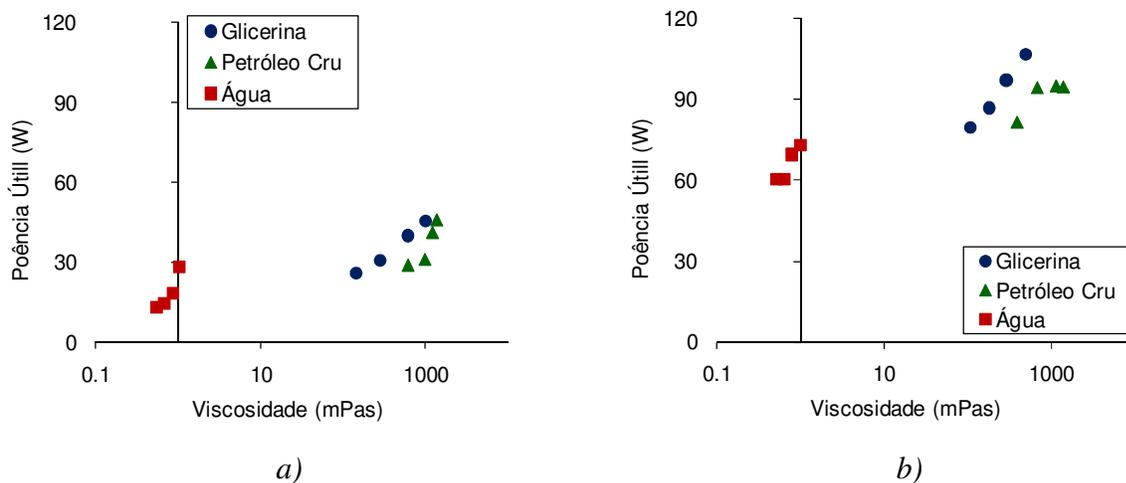


Figura 4.9 - Variação da potência útil com a viscosidade em: a) 14000rpm e b) 22000rpm.

Através dos gráficos pode-se observar que, quanto maior a viscosidade do fluido maior será a potência útil cedida ao fluido.

As perdas no motor foram plotadas em função da corrente elétrica e estão apresentadas na Figura 4.10. Os dados reportados demonstram que estas são pouco influenciadas pelas condições do sistema, velocidade de agitação ou pela carga imposta ao motor. Como pode ser observado, na Figura 4.10, as perdas não apresentam dependência com a corrente elétrica. Contudo, para um mesmo fluido e uma mesma velocidade de agitação, as perdas apresentaram valores próximos.

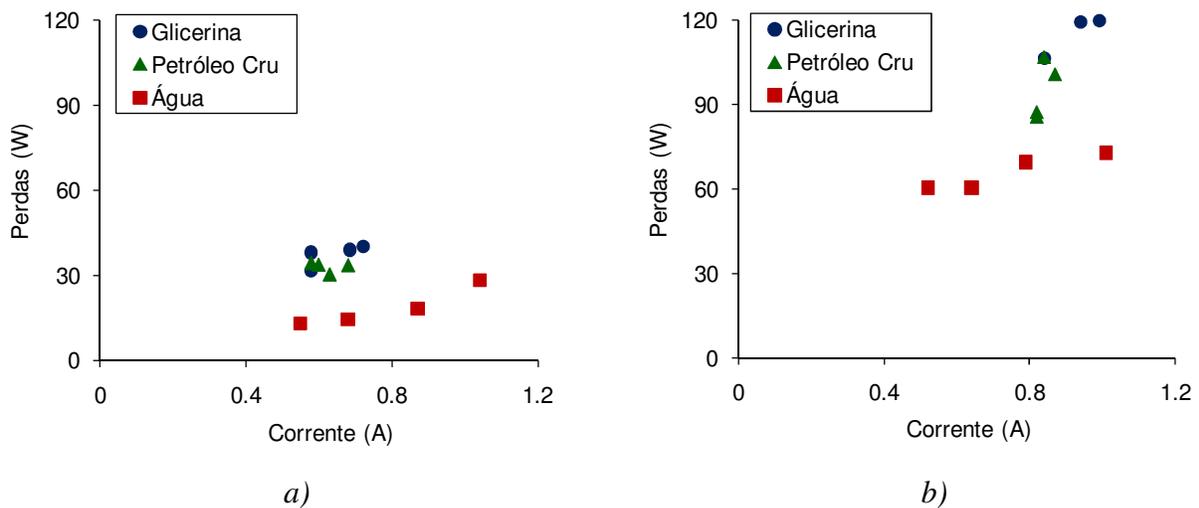


Figura 4.10 - Variação das perdas com corrente elétrica em: a) 14000rpm e b) 22000rpm.

#### 4.7 Balanço de Energia aplicado às Emulsões de Água em Óleo Pesado

Para os ensaios com as emulsões, primeiro foram selecionadas as condições experimentais, na qual o calorímetro pode operar eficientemente e com um menor erro experimental, feitas a partir das observações dos resultados dos experimentos com fluidos monofásicos.

Com essas observações, optou-se por uma temperatura do banho de 25°C e uma vazão mássica de 300 g/min, pois como foi observado anteriormente, a taxa de calor dissipado é maior em menores temperaturas e menores vazões e, além disso, a temperatura de 25°C forneceu termostatização constante do sistema de circulação.

Os ensaios foram realizados em duplicata e de forma aleatória, obtendo resultados reprodutíveis. As emulsões preparadas não apresentaram separação de fases logo após o preparo,

fato constatado pela transferência do conteúdo do vaso a um béquer e subsequente análise microscópica. As emulsões 40% foram submetidas a testes preliminares, fazendo o seu preparo em vaso aberto com o objetivo de confirmar a dispersão eficiente dos fluidos.

O comportamento típico para uma emulsificação, realizada no sistema calorimétrico, está mostrado nas Figuras 4.11 e 4.12. No instante inicial ( $t = 0$ ), todas as temperaturas apresentavam-se em equilíbrio, ou seja, o fluido refrigerante apresentava-se em circulação para garantir a termostatização dos fluidos. O tempo total de emulsificação foi de 12 minutos, como foi dito anteriormente. Os valores apresentados nos gráficos compreendem a uma média de 1000 valores por segundo, capturados pelo sistema de aquisição de sinais.

Através das figuras apresentadas, observa-se que o cisalhamento gerado pelo rotor provoca o aumento da temperatura do sistema bifásico, reduzindo a sua viscosidade exponencialmente e causando uma diminuição da potência de entrada do dispersor.

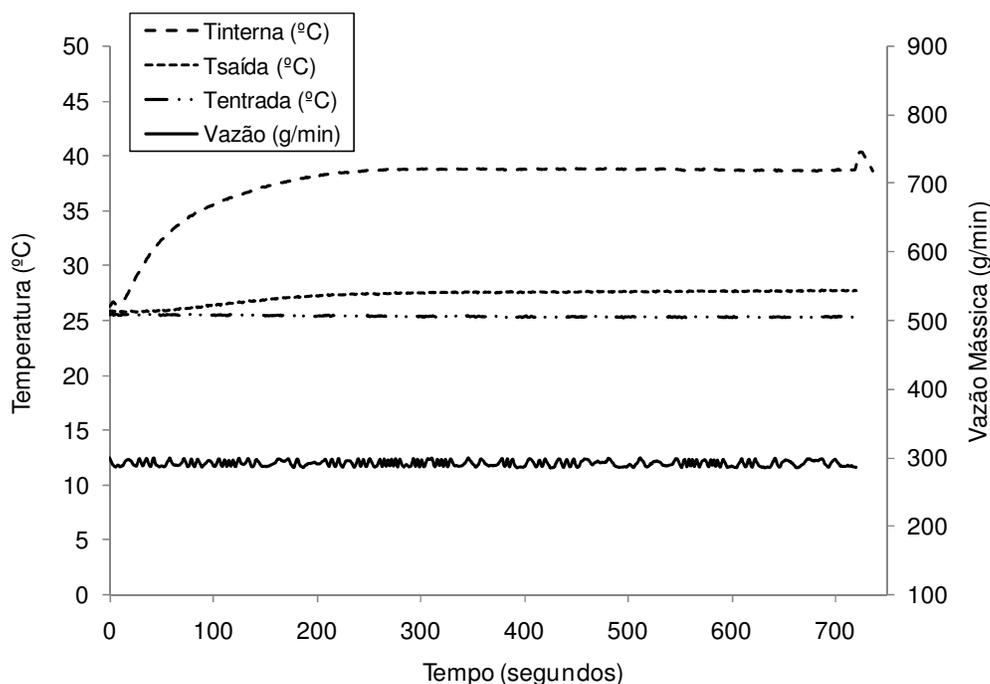


Figura 4.11 - Dados obtidos pelo sistema de aquisição de sinais para o ensaio 1 (10% - 14000 rpm).

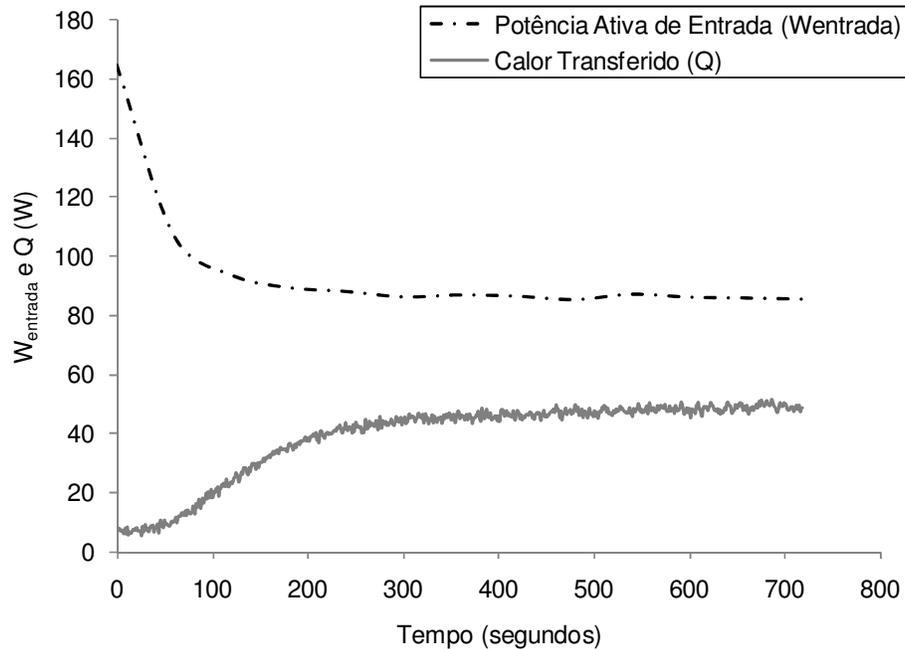


Figura 4.12 - Potência de entrada ( $\dot{W}_{entrada}$ ) e calor rejeitado ( $\dot{Q}$ ) para o ensaio 1( 10% - 14000 rpm).

Nas curvas de evolução da temperatura interna com o tempo, observa-se que ao do final do ensaio, quando o dispersor foi desligado, a temperatura se elevou em aproximadamente 3°C, como mostrado na inclinação da curva em  $t = 720$  segundos. Essa elevação na temperatura pode ser explicada pela dissipação de energia cinética cedida ao fluido pela elevada rotação do aparelho dispersor quando este foi desligado.

O ensaio (3) mostrou um comportamento distinto, como mostrado nas Figuras 4.13 e 4.14. Em  $t = 300$  segundos ocorreu uma forte variação na temperatura interna, causando uma instabilidade na potência de entrada, caracterizada num primeiro momento pelo aumento da viscosidade da emulsão (aumento da concentração das gotas de água de pequeno tamanho) e, num segundo momento, pela redução dessa viscosidade devido ao aumento da temperatura interna, com isso diminuindo a potência de entrada.

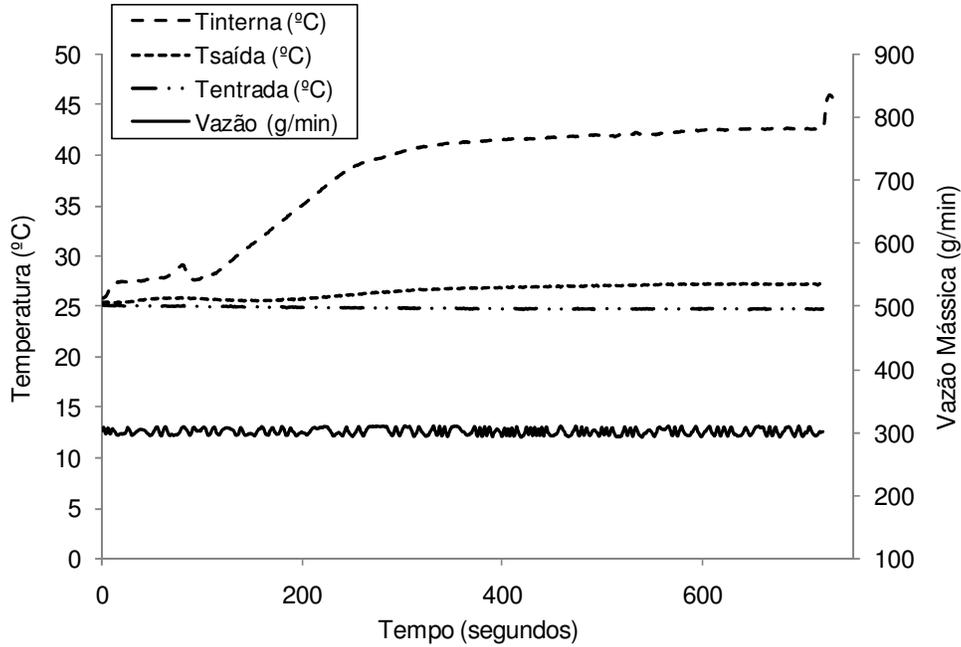


Figura 4.13 - Comportamento mostrado pelo ensaio 3 (40% - 14000 rpm).

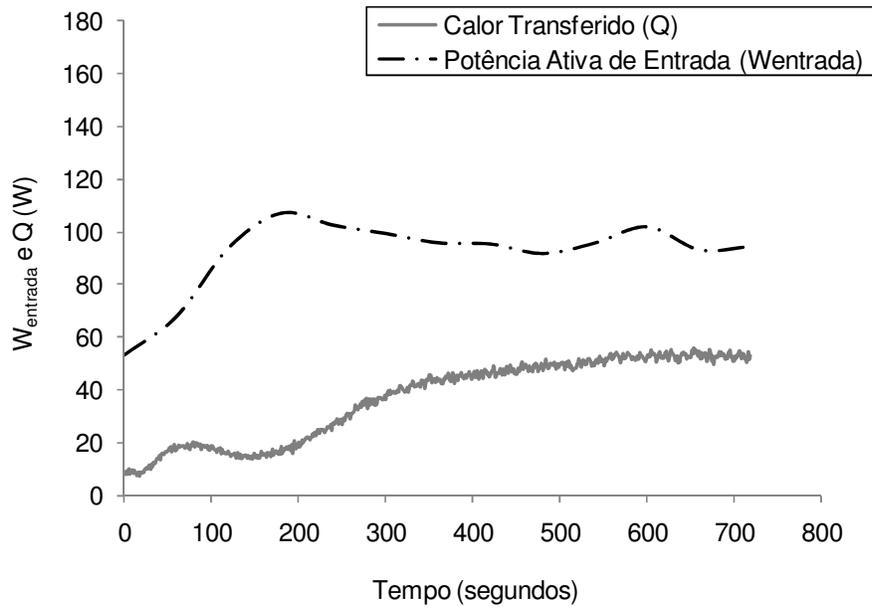


Figura 4.14 - Calor transferido versus potência ativa de entrada para 3 (40% - 14000 rpm).

A Tabela 4.8 contém os valores, em regime permanente, da variação da temperatura interna ( $\Delta T_{interna}$ ), diferença de temperatura de entrada e saída do calorímetro ( $\Delta T_{calorímetro}$ ) e vazão mássica, obtidos através do sistema de aquisição de sinais.

Tabela 4.8 - Dados obtidos em cada ensaio de emulsificação.

% Volumétrica Água	Rotação (rpm)	Massa de Óleo (g)	Massa de Água (g)	Vazão (g/min)	$\Delta T_{interna}$ (°C)	$\Delta T_{calorímetro}$ (°C)
10	14000	78,4	8,3	291	14	2,4
25	14000	65,8	22	302	17,2	2,4
40	14000	52,6	36	301	20,1	2,5
10	22000	74,5	7,2	318	20,5	4,3
25	22000	66,7	23	294	22	5
40	22000	50,7	35,7	309	25,2	4,5

Na Tabela 4.8 observa-se que  $\Delta T_{interna}$  e  $\Delta T_{calorímetro}$  aumentam com o aumento da velocidade de agitação e da fração volumétrica de água. Um acréscimo em  $\Delta T_{interna}$  de até 25°C foi observado, ou seja, a dispersão atingiu a temperatura de aproximadamente 50°C. Em ensaios realizados em vaso aberto (béquer) com o dispersor, observou-se que a emulsão atingiu a temperatura de 90°C, em acordo com o observado por Adachi (2006).

Os termos da equação do balanço de energia da emulsificação foram calculados da mesma maneira que para os fluidos monofásicos. Contudo, no regime permanente, além da derivada da temperatura interna com o tempo ser nula, a taxa de transferência de calor e a potência útil são constantes, de modo que a energia interfacial permanece constante com o tempo (sua derivada é nula e desaparece do balanço).

Portanto, os termos da equação do balanço de energia para o processo de emulsificação, em regime permanente, foram calculados de acordo com a relação expressa pelas equações (3.11) e (3.12). Os valores estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Balanço de energia para as emulsões.

% Volumétrica Água	Rotação (rpm)	$\dot{W}_{\text{entrada}}$ (W)	$\dot{Q}$ (W)	$\dot{W}_{\text{perdas}}$ (W)	Eficiência (%)
10	14000	86 ± 5	48 ± 2	38 ± 2	56
25	14000	97 ± 6	51 ± 2	46 ± 3	52
40	14000	96 ± 6	52 ± 2	44 ± 3	54
10	22000	196 ± 9	93 ± 2	103 ± 5	47
25	22000	203 ± 9	103 ± 2	100 ± 5	51
40	22000	197 ± 9	98 ± 2	99 ± 5	50

Da Tabela 4.9 tem-se que a potência de entrada e a taxa de transferência de calor aumentam com a velocidade de agitação e a fração volumétrica de água. Como pode ser observado, os ensaios apresentaram uma eficiência média de 50% em 14000 rpm e 22000 rpm, valor também encontrado nos ensaios em monofásicos. O desvio padrão, de 4%, está inserido no intervalo das incertezas de medição da potência. Sendo assim, a potência útil pode ser considerada como sendo o produto de  $\dot{W}_{\text{entrada}}$  pela eficiência. A Figura 4.15 apresenta os valores de  $\dot{Q}$  e  $\dot{W}_{\text{entrada}}$  para cada ensaio.

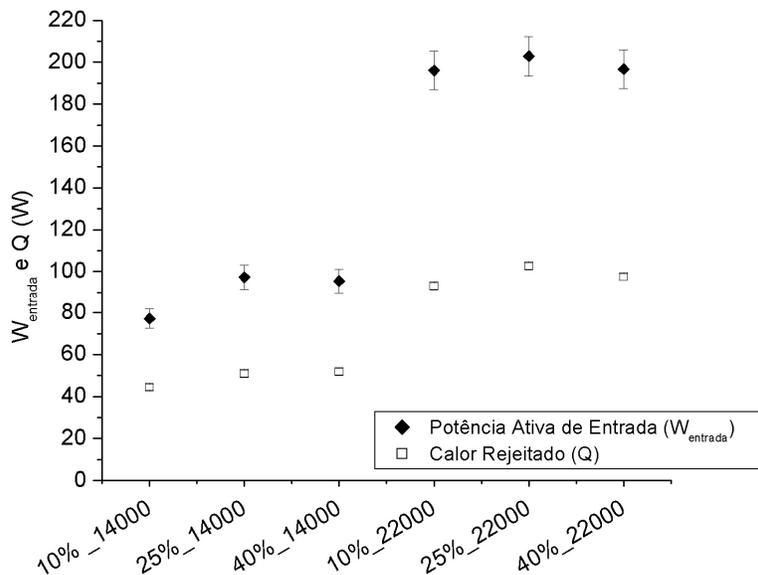


Figura 4.15 - Balanço de energia para as emulsificações.

A equação (3.8) pode ser integrada no tempo, de forma a permitir trabalhar com os valores globais de energia entre os instantes inicial ( $t = 0$ ) e final ( $t = 12$  min). Assim, obtém-se:

$$\frac{\Delta(u_i A_i)}{\mathcal{V}} = \frac{W_u}{\mathcal{V}} \Big|_0^{12} - \frac{Q}{\mathcal{V}} \Big|_0^{12} - \frac{(m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_{vaso} c_{vaso}) \cdot (T_{i12} - T_{i0}) + E_k}{\mathcal{V}} \quad (4.3)$$

em que  $\Delta(u_i A_i)/\mathcal{V}$  é a variação da energia interfacial nos instantes  $t = 0$  e  $t = 12$  min [J/cm<sup>3</sup>], sendo que no instante inicial, em  $t = 0$ , a energia interfacial por unidade de área foi considerada nula;  $W_u/\mathcal{V}$  é a potência útil, por unidade de volume, cedida à emulsão entre esses instantes [J/cm<sup>3</sup>];  $Q/\mathcal{V}$  é o calor rejeitado ao meio externo por unidade de volume, entre os mesmos instantes [J/cm<sup>3</sup>];  $m$  e  $c$  são a massa [g] e o calor específico das fases [J/g.K] respectivamente;  $T_{i0}$  e  $T_{i12}$  são os valores da temperatura interna em  $t = 0$  e  $t = 12$  min, respectivamente [K].

Os sufixos *1* e *2* referem-se à fase contínua (oleosa) e dispersa (aquosa) respectivamente, e *vaso* refere-se ao vaso calorimétrico de alumínio, o qual teve sua inércia térmica acrescentada ao balanço.

A inclusão do termo  $E_k$  corresponde ao acréscimo na energia interna da emulsão devido à energia cinética dissipada após o motor ser desligado ao final de cada ensaio. Dessa forma, a Hipótese 2 do balanço de energia original (variação de energia cinética desprezível) não foi consistente mas foi corrigida.

Os termos de (4.3) foram calculados, e estão apresentados na Tabela 4.10. Nessa tabela o termo  $E_{interna}$  corresponde ao numerador do último termo do lado direito da equação (4.3).

Os resultados indicam um erro experimental do sistema proposto superior ao valor esperado para a energia interfacial da emulsão, sendo as possíveis fontes de erro aquelas relacionadas com pelo menos três fatores: o valor da potência útil do dispersor, tanto devido à oscilação dos valores lidos no wattímetro como no erro inerente ao próprio instrumento; a incerteza em  $E_{interna}$  oriunda da incerteza no PT100 para medida de  $T_{interna}$ ; e o termo  $Q$  que, em

alguns ensaios foi medido com pequeno valor de  $\Delta T_{\text{calorímetro}}$ . Sendo assim a metodologia não ofereceu a precisão necessária para determinar esta grandeza.

Tabela 4.10 - Balanço global de energia para as emulsificações.

% Volumétrica Água	Rotação (rpm)	$\frac{W_u}{V} \Big _0^{12}$ (J/cm <sup>3</sup> )	$\frac{Q}{V} \Big _0^{12}$ (J/cm <sup>3</sup> )	$E_{\text{interna}}/V$ (J/cm <sup>3</sup> )	$\Delta(u_i A_i)/V$ (J/cm <sup>3</sup> )
10	14000	396 ± 23	335 ± 11	55 ± 8	6 ± 27
25	14000	443 ± 26	321 ± 11	110 ± 14	12 ± 32
40	14000	414 ± 19	306 ± 10	132 ± 14	(-23) ± 25
10	22000	839 ± 39	703 ± 13	98 ± 14	38 ± 43
25	22000	835 ± 39	669 ± 12	135 ± 14	31 ± 44
40	22000	854 ± 39	645 ± 12	168 ± 15	22 ± 43

A energia interna do sistema aumenta com o aumento da velocidade de agitação, pois esta produz um cisalhamento maior sobre a emulsão, causando o aumento da temperatura interna da emulsão. Observa-se também o acréscimo da energia interna com o aumento da fração volumétrica de água, pelo fato de que o calor específico da água, de 4,18 J/gK, é maior que o do óleo, 1,65 J/gK.

Através da Tabela 4.10, tem-se que a energia interfacial sofre um acréscimo com o aumento da velocidade de agitação. Além disso, para a mesma velocidade de agitação, pode-se observar a redução no valor da energia interfacial com o aumento da fração volumétrica de água.

O balanço de energia permite verificar que a energia acumulada na interface das emulsões compreende a uma parcela de cerca de 5% da potência útil fornecida através do eixo do aparelho dispersor, enquanto o termo  $E_{\text{interna}}$  corresponde à cerca de 20%.

O termo  $Q$  (calor transferido) corresponde a cerca de 80% da potência útil fornecida pelo aparelho homogeneizador, ou seja, a maior parte da energia fornecida à emulsão é rejeitada ao banho, indicando a natureza altamente dissipativa do processo. Conclusão similar foi relatada por

Becher (1985) e Lemenand *et al.* (2003) em estudos qualitativos. No entanto, não foram encontrados trabalhos na literatura que quantificassem cada um dos termos do balanço de energia da emulsificação.

O ensaio 3 (40% - 14000 rpm) apresentou um valor para a energia interfacial negativo, fato que pode estar associado ao comportamento distinto mostrado por este, durante a sua emulsificação.

#### 4.8 Comparação entre os métodos

Nesta sessão são comparados os valores da energia interfacial obtidas pelo método da equação da energia (calorimétrico), e o método convencional (padrão). Os valores da energia interfacial, por unidade de volume das emulsões, estão apresentados na Tabela 4.11.

*Tabela 4.11 - Comparação entre métodos de determinação da energia interfacial.*

Ensaio	% Volumétrica Água	Rotação (rpm)	$\Delta(u_i A_i)/V$ (J/cm <sup>3</sup> ) Método Padrão	$\Delta(u_i A_i)/V$ (J/cm <sup>3</sup> ) Método Calorimétrico
1	10	14000	0,09 ± 0,03	6 ± 27
2	25	14000	0,22 ± 0,05	12 ± 32
3	40	14000	0,26 ± 0,05	(-23) ± 25
4	10	22000	0,22 ± 0,09	38 ± 43
5	25	22000	0,20 ± 0,05	31 ± 44
6	40	22000	0,10 ± 0,05	23 ± 63

Tem-se que o valor encontrado para a energia interfacial das emulsões através do método calorimétrico é maior que as encontradas para o método padrão, porém apresentando incertezas inclusive maiores que a própria medida. Isto indica que esse método não apresenta sensibilidade suficiente para captar uma magnitude de energia que se mostra tão pequena quanto à fornecida pelo método padrão.

As discrepâncias observadas podem ser justificadas pela grande variação da energia cinética durante a emulsificação, visto que o dispersor apresenta elevada velocidade de rotação. Por essa razão, o sistema demonstrou ser altamente dissipativo, como foi observado nas Figuras 4.11 e 4.13.

Em contrapartida, a energia interfacial da emulsão, calculada pelo método convencional (padrão), se mostrou muito pequena, devido aos diâmetros de gotas da ordem de 100 µm e do valor pequeno encontrado para a tensão interfacial petróleo-água. Então, apesar da grande área interfacial, o termo da energia interfacial da emulsão responde por uma parcela muito pequena do balanço de energia, inviabilizando a metodologia baseada no balanço de energia.

Apesar disso, pode-se concluir que ambos os métodos apontam para uma mesma conclusão: a energia armazenada na interface responde por parcela pequena do montante introduzido pelo homogeneizador em relação à energia interna.

#### 4.9 Correlação entre o Diâmetro de Sauter e a Potência útil

O diâmetro de Sauter pode ser correlacionado com a potência cedida à dispersão, visto que quanto maior a potência fornecida, maior será a taxa de cisalhamento aplicada à dispersão, resultando assim em gotas menores. Contudo, aspectos relacionados às propriedades dos fluidos como viscosidade, densidade e tensão interfacial, e também, parâmetros operacionais como o tipo de impelidor e geometria do vaso, afetam diretamente esta relação.

O comportamento de dispersões líquido-líquido em um vaso de agitação utilizando o método mecânico de emulsificação foi investigado por diversos autores (Zhou & Kresta, 1998; Al-Zuhair *et al.*, 2001; Lemenand *et al.*, 2003). Correlações para calcular o diâmetro de Sauter em função dos parâmetros supracitados foram propostas, sendo algumas baseadas na potência útil por unidade de volume da dispersão. Calderbank (1958) apresentou a seguinte correlação:

$$D_{3,2} = 0,224 \left[ \frac{(\sigma_{o-a})^{0,6}}{\left( \frac{\dot{W}_u}{V} \right)^{0,4} \rho_1^{0,2}} \right] \alpha^{0,5} \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \right)^{0,25} \quad (4.4)$$

em que  $\sigma_{o-a}$  é a tensão interfacial óleo-água [N/m];  $\dot{W}_u$  é a potência útil [W];  $\mathcal{V}$  é o volume total da dispersão [m<sup>3</sup>];  $\rho_1$  é a densidade de fase contínua (fase oleosa no caso) [kg/m<sup>3</sup>];  $\alpha$  é a fração volumétrica da fase dispersa; e  $\eta_1$  e  $\eta_2$  são as viscosidades da fase contínua e dispersa respectivamente [Pa.s].

A equação (4.4), denominada Correlação I, mostra que para a mesma velocidade de agitação, a alta razão entre viscosidades da fase dispersa e contínua resulta em gotas maiores, o que pode ser atribuída ao fato de que a baixa viscosidade da fase contínua resulta em uma tensão de cisalhamento menor aplicada à superfície da gota, o qual sendo esta viscosa, resistirá mais à deformação. Além disso, quanto maior a potência útil por unidade de volume aplicada, menor será o diâmetro de Sauter das gotas.

No mesmo trabalho outra correlação foi proposta em que a potência útil por unidade de volume foi substituída pela velocidade de agitação do impelidor, como mostrada na Equação (4.5), denominada Correlação II:

$$\frac{D_{3,2}}{d_r} = 0,06(1 + 3,75\alpha)(W_{e,T})^{-0,6} \quad (4.5)$$

$$W_{e,T} = \frac{\rho_1 \omega^2 d_r^3}{\sigma_{o-a}} \quad (4.6)$$

em que  $(W_{e,T})$  é o número de Weber em um tanque de agitação [adimensional];  $d_r$  é o diâmetro do rotor [m];  $\omega$  é a velocidade de agitação [s<sup>-1</sup>]. O coeficiente 3,75 na equação (4.5) se aplica a um impelidor de 4 pás, devendo ser alterado para o valor 9,0 para um impelidor tipo turbina de 6 pás.

O número de Weber  $(W_{e,T})$ , definido pela equação (4.6), expressa a razão entre a energia cinética do rotor que tende a deformar e romper a gota, e as força de tensão interfacial que tende a resistir à deformação e ao rompimento da gota. Trata-se então de um balanço entre essas forças, de forma que, acima de um valor crítico de  $W_{e,T}$ , a ruptura da gota acontece. Abaixo desse valor, a gota não sofre ruptura.

As correlações descritas acima foram aplicadas no presente trabalho, e os resultados obtidos comparados aos valores experimentais. A Tabela 4.12 apresenta os valores do diâmetro

de Sauter ( $\mu\text{m}$ ), obtidos através das correlações e também experimentalmente, nas velocidades de agitação de 14000 e 22000 rpm e fração volumétrica de 10 a 40%.

*Tabela 4.12 - Valores obtidos pelas correlações para o diâmetro de Sauter.*

$\alpha$	Rotação (rpm)	$\dot{W}_u$ (W)	$\mathcal{V}$ ( $\text{m}^3$ )	$\sigma_{o-a}$ ( $\text{kg}/\text{m}^2$ )	$D_{3,2}$ ( $\mu\text{m}$ ) Experimental	$D_{3,2}$ ( $\mu\text{m}$ ) Correlação I	$D_{3,2}$ ( $\mu\text{m}$ ) Correlação II
10	14000	48	0,000084	0,0252	$46 \pm 14$	$79 \pm 14$	$0,5 \pm 0,04$
25	14000	51	0,000087	0,0257	$50 \pm 11$	$129 \pm 15$	$0,8 \pm 0,06$
40	14000	52	0,000086	0,0253	$60 \pm 12$	$159 \pm 18$	$1,0 \pm 0,07$
10	22000	93	0,000079	0,0257	$21 \pm 8$	$57 \pm 11$	$0,3 \pm 0,02$
25	22000	103	0,000087	0,0248	$37 \pm 10$	$95 \pm 11$	$0,4 \pm 0,03$
40	22000	98	0,000084	0,0248	$87 \pm 49$	$121 \pm 13$	$0,6 \pm 0,04$

Através da Tabela 4.12 , a Correlação I apresentou valores superiores aos experimentais enquanto que a Correlação II apresentou valores muito inferiores. Notar que a Correlação I obteve os resultados mais próximos aos experimentais.

O ajuste da Correlação I (Equação 4.4) está mostrado no gráfico da Figura 4.16 através da comparação entre resultados experimentais e calculados, para cada velocidade de agitação, em função da fração volumétrica. Observa-se que os coeficientes angulares das curvas são próximos, indicando que o expoente 0,5 para  $\alpha$  (fração volumétrica de água) não deve ser alterado. Contudo, devido à grande diferença entre as rotações e a geometria do rotor em relação aos dados utilizados no trabalho citado, a constante de valor 0,224 deve ser ajustada ao valor  $0,105 \pm 0,033$ . O eixo das ordenadas é representado pela função descrita abaixo:

$$f(\alpha) = \log \left( D_{3,2} \left[ \frac{(\sigma_{o-a})^{0,6}}{\left( \frac{\dot{W}_u}{V} \right)^{0,4} \rho_1^{0,2}} \left( \frac{\eta_2}{\eta_1} \right)^{0,25} \right] \right) \quad (4.7)$$

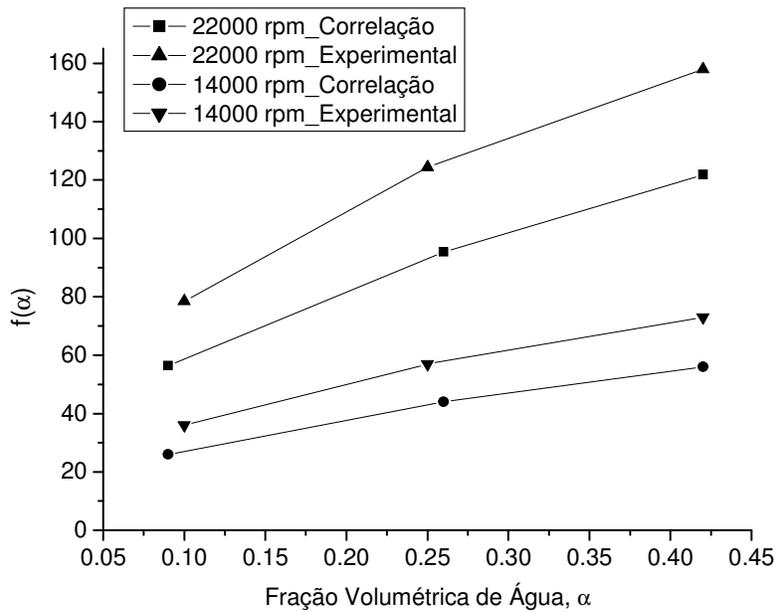


Figura 4.16 – Ajuste da Correlação I aos valores experimentais.

A Correlação II resultou em valores de  $D_{3,2}$  muito menores que os experimentais, possivelmente devido às diferenças entre as geometrias do dispersor. O dispersor TURRAX possui elevadas rotações, concedendo altas taxas de cisalhamento aos fluidos, o qual fornece altos números de Weber. Por isso, a Correlação II teve seus parâmetros ajustados aos resultados experimentais deste estudo, obtendo-se a seguinte equação:

$$\frac{D_{3,2}}{d_r} = 6(1 + 1,1\alpha)(W_{e,T})^{-0,6} \quad (4.8)$$

A equação (4.8) está mostrada no gráfico da Figura 4.17 em função da fração volumétrica de água.

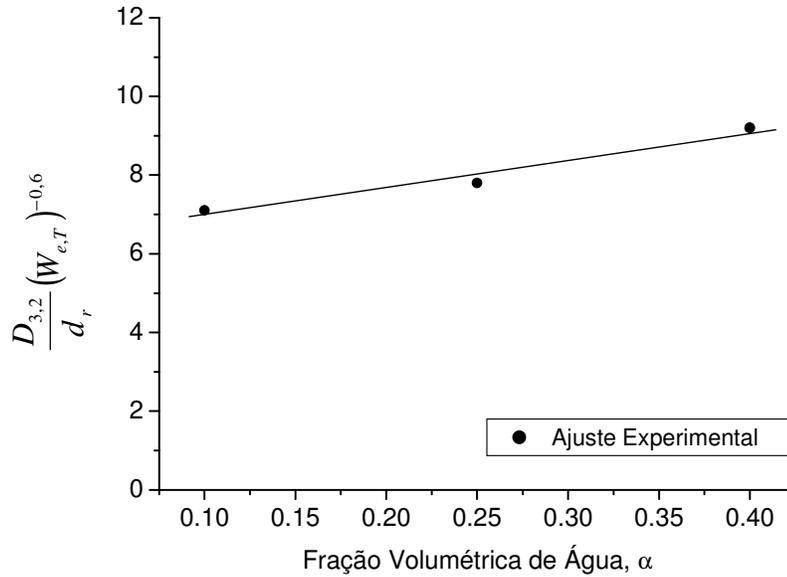


Figura 4.17 – Ajuste da Correlação II aos valores experimentais.

A Tabela 4.13 apresenta os valores de ambas às correlações, agora ajustadas às condições experimentais deste estudo.

Tabela 4.13 - Resultado dos ajustes das correlações.

$\alpha$	Rotação (rpm)	$D_{3,2}$ ( $\mu\text{m}$ ) Experimental	$D_{3,2}$ ( $\mu\text{m}$ ) Correlação I ajustada	$D_{3,2}$ ( $\mu\text{m}$ ) Correlação II ajustada
10	14000	46 ± 14	36 ± 6	44 ± 3
25	14000	50 ± 11	57 ± 7	51 ± 4
40	14000	60 ± 12	73 ± 8	59 ± 4
10	22000	21 ± 8	26 ± 5	26 ± 2
25	22000	37 ± 10	44 ± 5	30 ± 2
40	22000	87 ± 49	56 ± 6	34 ± 3

Com relação às incertezas em  $D_{3,2}$ , a Correlação I tem o seu erro composto, principalmente, pelo erro nos valores da potência útil e volume da emulsão, razão para o seu

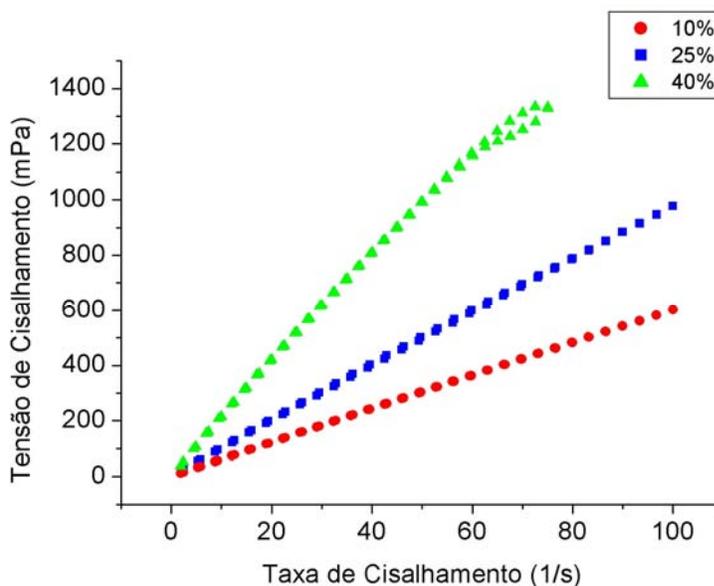
valor elevado em relação aos demais. Além disso, vale lembrar que os valores experimentais, o qual as correlações foram fundamentadas, possui desvio padrão de cerca de 30%.

As discrepâncias observadas referem-se principalmente à diferença entre os sistemas de cisalhamento utilizados em ambas as correlações e no presente estudo. Contudo, as correlações foram ajustadas às presentes condições experimentais, e dessa forma, podem ser utilizadas para prever o diâmetro de Sauter,  $D_{3,2}$ , em sistemas dispersos compostos por água em óleo pesado. As equações podem ser aplicadas para altas velocidades de agitação de 14000 a 22000 rpm e frações volumétricas de água entre 10 e 40%.

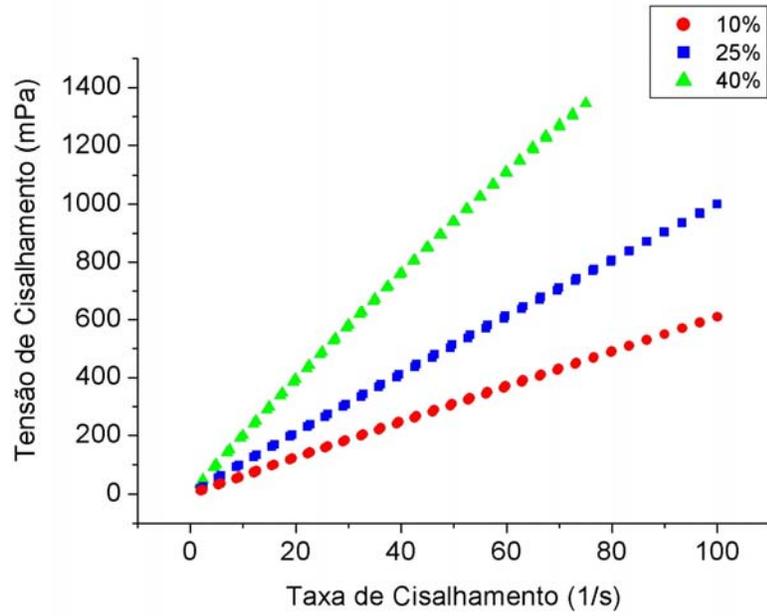
#### 4.10 Reologia das Emulsões

Realizou-se a análise reológica das emulsões e seus reogramas estão apresentados na Figura 4.16. Os reogramas apontam para o comportamento Newtoniano das emulsões 10%, seguido de um comportamento ligeiramente pseudo-plástico para 25%, e pseudo-plástico nas emulsões 40%.

Observa-se que as curvas de fluxo não exibem região de histerese, ou seja, o fluido não apresenta memória mecânica do cisalhamento aplicado, observando-se somente um pequeno desvio na curva 40% - 14000 rpm em taxas de cisalhamento superiores a  $60 \text{ s}^{-1}$ .



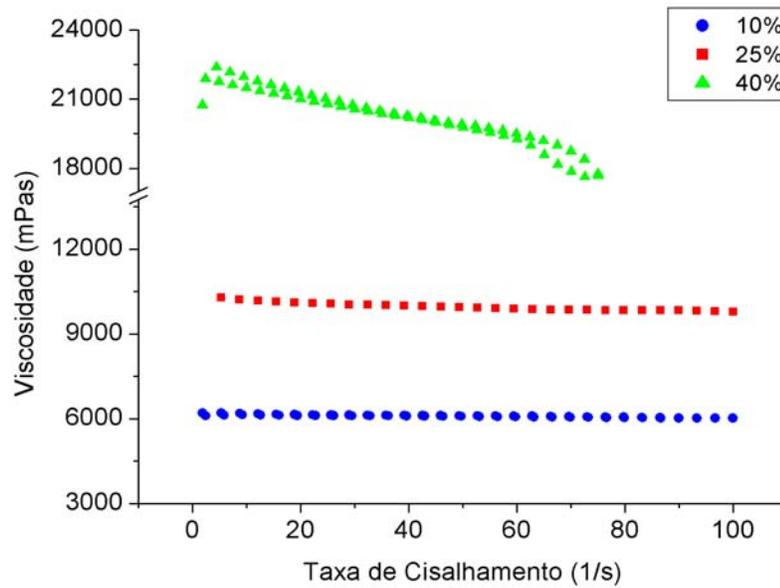
a)



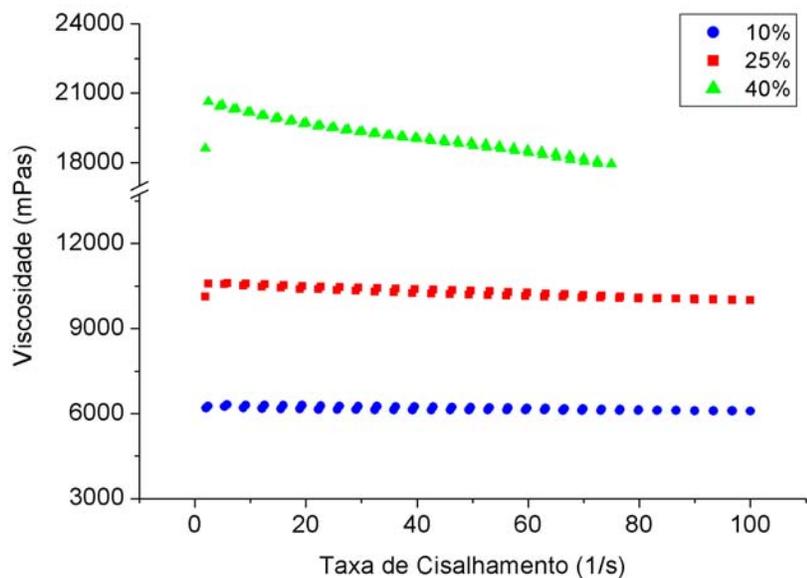
b)

Figura 4.18 - Reogramas para as emulsões: a) 14000 rpm e b) 22000 rpm.

A Figura 4.19 mostra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as emulsões nas duas velocidades de agitação, em que se observa um aumento da viscosidade da emulsão com o aumento da concentração da fase dispersa (água).



a)



b)

Figura 4.19 – Relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento para as emulsões: a) 14000 rpm e b) 22000 rpm.

As curvas mostram a mudança do padrão Newtoniano das emulsões 10%, para ligeiramente pseudo-plástico em 25% e pseudo-plástico em 40%; este último comportamento também foi observado por Bannwart *et al.* (2006). As curvas também demonstram que o efeito da velocidade de agitação exerce pouca influência sobre a viscosidade das emulsões, sendo esse efeito mais pronunciado nas emulsões 40%.

## Capítulo 5

### Conclusões e Recomendações

Este capítulo procura resumir as principais conclusões e recomendações para trabalhos futuros decorrentes da realização deste trabalho.

#### 5.1 Conclusões

Neste trabalho, apresentou-se um estudo das propriedades interfaciais das emulsões compostas por água em óleo pesado. O objetivo foi investigar uma metodologia experimental de determinação da energia interfacial de emulsões, pelo método da equação da energia, frente às variáveis envolvidas no processo de emulsificação. O estudo em questão trata-se de um tema pouco estudado na literatura científica.

Do estudo realizado, foram alcançadas as seguintes conclusões:

- A comparação entre os métodos de determinação da energia interfacial das emulsões demonstrou que o método proposto neste estudo não é de fato, o mais conveniente para determinar a energia interfacial de emulsões, pois embora a emulsão possua uma grande área interfacial, a energia interfacial corresponde a uma parcela pequena do montante inserido através do aparelho dispersor;
- Como principal vantagem do método, pode-se ressaltar a possibilidade de determinação das contribuições de cada termo do balanço de energia sobre o montante introduzido pelo homogeneizador, e da adaptabilidade do calorímetro em atender fluidos monofásicos ou misturas bifásicas de diversas naturezas;

- As discrepâncias observadas entre resultados de métodos são grandes. No caso do método do balanço de energia, seria necessário medir os diferentes termos do balanço com precisão muito maior do que a estimada, embora a minimização das incertezas tenha sido foco de atenção constante neste trabalho;
- No caso do método padrão, a principal fonte de erro é a não uniformidade na distribuição dos tamanhos de gotas e a estimativa do erro na derivada  $d\sigma/dT$ , além da incerteza experimental inerente ao método microscópico;
- O estudo reológico das emulsões demonstrou um comportamento Newtoniano para o petróleo cru e para as emulsões 10%, e um comportamento pseudo-plástico para as emulsões 25% e 40%;
- Os ensaios com os fluidos monofásicos foram favoráveis de modo que demonstraram o desempenho do aparelho dispersor na faixa de condições operacionais do sistema e os parâmetros ótimos de operação do calorímetro para minimização das incertezas;
- O calorímetro construído é um instrumento robusto, que não apresenta trocas de calor indesejáveis, e possui uma sensibilidade que depende da vazão do fluido refrigerante e da natureza do fluido, além disso, este possui instrumentos com boa precisão experimental.

## 5.2 Recomendações

Em função dos resultados obtidos neste estudo e considerando que a motivação inicial se relaciona com os aspectos indesejáveis das emulsões A/O, as seguintes linhas são sugeridas para a continuidade dos estudos nesta área:

- Investigar métodos de separação de emulsões, avaliando quais fatores podem contribuir efetivamente para a sua desestabilização;
- Explorar a técnica de separação de emulsões via rotoevaporador, definindo os parâmetros operacionais ótimos para uma separação de fases eficaz;

- Investigar o efeito de escala no balanço de energia da emulsificação através da diminuição/aumento do volume da emulsão;
- Investigar outras técnicas de geração de emulsões, como por exemplo a técnica de ultrassom, que possam fornecer maior precisão na determinação da energia interfacial pelo método calorimétrico;
- Buscar junto à indústria de instrumentação aparelhos homogeneizadores que forneçam a leitura direta do torque, permitindo a avaliação mais precisa da eficiência do motor.
- Visto que o sistema permite a inserção de energia e distribuição da mesma de forma relativamente controlada, realizar estudos a fim de avaliar diferentes parâmetros (incluindo a energia cinética) sobre os aspectos relacionados à formação de emulsões, fazendo adição de emulsificantes ou desemulsificantes.

## Referências Bibliográficas

- ADACHI, V. Y., SANTOS, R. G., BANNWART, A. C. Tamanhos de partículas e área interfacial em emulsões de água em óleo. Rio Oil & Gas Conference. *Proceedings...* 2006, Rio de Janeiro, Brasil.
- ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 4. ed. John Willey and Sons, 1982, 777p.
- ALBOUDWAREJ, H., MUHAMMAD, M., DUBEY, S., VREENEGOOR, L., SALEH, J. Rheology of Heavy-Oil Emulsions. SPE 97886, SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. *Proceedings...*2005, Alberta, Canada.
- AKIBAYASHI, K., KOSUKEGAWA, S., AKITA, H., KATO, M., ONO, K. Experimental Study on Initial Stage of SAGD Process Using 2-Dimensional Scaled Model for Heavy Oil Recovery. SPE 37089, International Conference on Horizontal Well Technology. *Proceedings...* 1996, Alberta, Canada.
- AL-ZUHAIR, S., RAMACHANDRAN, K. B., HASAN, M. Investigation of Specific Interfacial Area of a Palma Oil-Water System. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 79, pp.706-710, 2004.
- ANP, 2003. Portaria ANP/INMETRO nº 64 de 11 de abril de 2003. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro.
- BANNWART, A. C. & TREVISAN, O. V. *Óleos pesados: Oportunidades e desafios para a pesquisa*. CEPETRO online, <http://www.cepetro.unicamp.br/> - Universidade Estadual de Campinas, nº 19, maio de 2006. Capturado em 28 de julho de 2007.
- BANNWART, A. C. & PRADA, J. W. V. Production of Heavy Oil Via Core Flow. SPE 53688, SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. *Proceedings...* 1999 Caracas, Venezuela.
- BANNWART, A. C., ESTEVAM, E., SANTOS, R. G. Reologia e Estabilidade de Emulsões A/O. Rio Oil & Gas Conference. *Proceedings...* 2006, Rio de Janeiro, Brasil.
- BECHER, P. *Encyclopedia of Emulsion Technology*. v. 1, New York: Marcel Dekker, Inc. 1985, 725p.

- BEHREND, O. K., SCHUBERT, H. Influence of Continuous Phase Viscosity on Emulsification by Ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.7, pp.77-85, 2000.
- BERGLES, A. E., COLLIER, J.G., DELHAYE, J.M., HEWITT, G.F., MAYINGER, F. *Two Phase Flow and Heat Transfer in the Power and Process Industries*. EUA: McGraw-Hill Book Company, 1981, 706p.
- CALDERBANK, P. H. Physical Rate Processes in Industrial Fermentation. Part I: The Interfacial Area in Gas-Liquid Contacting with Mechanical Agitation. *Trans I Chem. Eng.*, v. 36, pp. 443-463, 1958.
- CHOW, L., & BUTLER, R. M. Numerical Simulation of the Steam-assisted Gravity Drainage Process (SAGD). *J. Can. Pet. Tech.*, v. 35, (6), pp.55-62, 1996.
- DAN, D. & JING, G. Apparent Viscosity Prediction of non-Newtonian Water-in-Crude Oil Emulsions. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, v.53, pp.113-122, 2006.
- DELHAYE, J.M. Jump Conditions and Entropy sources in two-phase systems. Local instant formulation. *International Journal of Multiphase Flow*, v.1, pp.395-409, 1974.
- DJUVE, J., YANG, X. & FJELLANGER, L. J. Chemical Destabilization of Crude Oil Based Emulsions and Asphaltene Stabilized Emulsions. *Colloid and Polymer Science*, v.279, pp.232-239, 2001.
- FOX, R. W.; McDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. *Introdução à Mecânica dos Fluidos*. 6 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006, 798p.
- GALEMBECK, F. *Química Aplicada*, Curso de Química Aplicada. <http://www.fgq.iqm.unicamp.br/quimicaplic.htm>, Universidade Estadual de Campinas, 2001. Capturado em 06 de setembro de 2006.
- HJELMENLAND, O. S., & LARRONDO, L. E. Experimental Investigation of the Effects of Temperature, Pressure, and Crude Composition on Interfacial Properties. SPE 12124, *SPE Reservoir Engineering*, v.4 (1), pp.321-328, 1986.
- INCROPERA, F. P. AND DEWITT, D. P. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 4 ed., New York: John Wiley, 1996.
- ISMAIL, K. A. R. *Instrumentação Básica para Engenharia*, Campinas, SP: Editora e Gráfica Imagem, 1998, 475p.
- JOHNSEN, E. E. & RØNNINGSEN, H. P. Viscosity of 'Live' Water-in-Crude-Oil Emulsions: Experimental Work and Validation of Correlations. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, v. 38, (1-2), pp.23-36, 2003.
- KOKAL, S. Crude Oil Emulsions: A State-of-the-Art Review. SPE 77947, SPE Annual Technical Conference and Exhibition. *Proceedings...* 2002, San Antonio, Texas, EUA.

- LANGEVIN, D., PATEAU, S., HÉNAUT, I. & ARGILIER, J.F. Crude Oil Emulsion Properties and Their Application to Heavy Oil Transportation. *Oil & Gas Science and Technology*, v.59, (5), pp.511-521, 2004.
- LEMENAND, T., DELLA VALLE, D., ZELLOUF, Y., PEERHOSSAINI, H. Droplets Formation in Turbulent Mixing of Two Immiscible Fluids in a New Type of Static Mixer. *International Journal of Multiphase Flow*, v.29, pp.813-840, 2003.
- MACHADO, J. C. V. *Dispersões. O Estado Coloidal. Emulsões. Espumas*. Petrobras, Salvador, Bahia s.d.
- MANNING, F. S., THOMPSON, R. E. *Oilfield Processing*, v.2: Crude oil, Penn Well Publishing Company, University of Tulsa, Tulsa, Oklahoma, 1995, 434p.
- MC LEAN, J., KILPATRICK, K. K. Effects of Asphaltenes Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189, pp.242-253, 1997.
- OHTAKE, T., HANO, T., TAKAGI, K. Effects of Viscosity on Drop Diameter of W/O Emulsion Dispersed in a Stirred Tank. *J. Chem. Eng. of Japan*, v.20 (5), pp.443-447, 1987.
- OLIVEIRA, R. C. G., CARVALHO, C. H. M. Influência do Tipo de Emulsão Sobre o Escoamento e o Processo de Deposição Orgânica de Petróleos. *Boletim Técnico Petrobras*, v.41, pp.153-159, 1998.
- PAL, R. & RHODES, E. Viscosity/Concentration Relationships for Emulsions. *Journal of Rheology*, v.33, pp.1021-1045, 1989.
- PAL, R. A Novel Method to Correlate Emulsion Viscosity Data, *Colloids and Surfaces A*, v.137, pp.275-286, 1998.
- PEKER, S., BORA, K. & OVER, Y. Effect of Interfacial Properties on the Drop Size Distribution oh High Internal Phase Ratio Emulsions. *Colloids and Surface A*, v.182, pp.43-56, 2001.
- RAMALHO J. B. V. Cisalhamento de Emulsões de Petróleo tipo A/O Durante a Amostragem em Linha. *Boletim Técnico Petrobras*, v.45, (1), pp.1-5, 2002.
- RAMOS, A. C. *Asfaltenos em petróleo brasileiro: agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões*. Campinas, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 284p. Tese (Doutorado).
- RØNNINGSEN, H.P. Correlations for Predicting Viscosity of W/O Emulsions Based on North Sea Crude oils, SPE 28968, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. *Proceedings...* 1995.

- SALAGER, J. L. *Teoria das Emulsões e sua Aplicação na Indústria do Petróleo*. Apostila CENPES – Petrobras, Rio de Janeiro, 1986.
- SALAGER, J. L., BRICENO, M. I., BRACHO, C. L. *Encyclopedic Handbook of Emulsions Technology*, New York: Marcel Dekker, 2001, Cap. 20, Heavy Hydrocarbon Emulsions. Making Use of the State of the Art in Formulation Engineering, pp.455-495.
- SHAW, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4 ed, Oxford : Butterworth-Heinemann, 1991, 306p.
- SILVA, R. S. *Geração e Caracterização de Emulsões de Água em Óleo Pesado para Aplicação em Projetos de Separadores Gravitacionais*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004, 110p. Tese (Mestrado).
- SIMONI, J. A. *Projeto, Construção e Utilização de um Calorímetro Isotérmico de Labirinto*, Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1984, 134p. Tese (Doutorado).
- SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3 ed., New York: Marcel Dekker, 1998, 918p.
- STRASSNER, J. E. Effect of pH on Interfacial Films and Stability of Crude Oil-Water Emulsions. *Journal of Petroleum Technology*, pp.303-312, 1968.
- SULAIMAN, A., RAMACHANDRAN, K. B. & HASAN, M. Investigation of Specific Interfacial Area of a Palma Oil-Water System. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v.79, pp.706-710, 2004.
- TALHAVINI, I. C. N. *Formação e Estabilidade de Espumas e Emulsões Utilizando o Planejamento Fatorial*. <http://pcserver.iqm.unicamp.br/~wloh/exp/exp2/exp2.htm>, Universidade Estadual de Campinas. Capturado em 7 de maio de 2007.
- THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda., 2001.
- TRINDADE, W. L., BRANCO, C. C. M. The Offshore Heavy Oil Development Challenges in Brazil. SPE 97381, SPE Latin American and Caribbean Petroleum engineering Conference. *Proceedings...* 2005, Rio de Janeiro, Brazil.
- ZHOU, G., KRESTA, S. M. Correlation of Mean Drop Size and Minimum Drop Size with the Turbulence Energy Dissipation and the Flow in an Agitated Tank. *Chemical Engineering Science*, v.53, pp.2063-2079, 1998.

## Apêndice A

### Dedução da Equação da Energia

Considerando um sistema bifásico (massa total constante) constituído pelas fases “1” e “2”, conforme mostra a Figura A.1

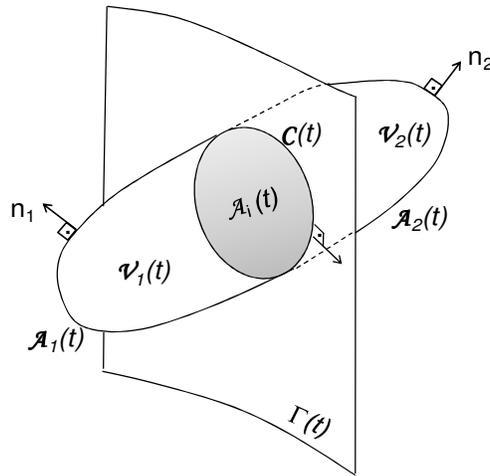


Figura A.1 - Sistema Bifásico.

A equação da energia para esse sistema, considerando as propriedades interfaciais, pode ser expressa como (Delhay, 1974):

$$\begin{aligned}
 & \frac{d}{dt} \int_{V_1(t)} \left( u_1 + \frac{v_1^2}{2} \right) \rho_1 dV + \frac{d}{dt} \int_{V_2(t)} \left( u_2 + \frac{v_2^2}{2} \right) \rho_2 dV + \frac{d}{dt} \int_{A_1(t)} u_i dA = \\
 & = \dot{W}_{ext} + \int_{V_1(t)} \bar{g} \cdot \bar{v}_1 \rho_1 dV + \int_{V_2(t)} \bar{g} \cdot \bar{v}_2 \rho_2 dV + \int_{A_1(t)} (\bar{n}_1 \cdot \mathbf{T}_1) \cdot \bar{v}_1 dA + \int_{A_2(t)} (\bar{n}_2 \cdot \mathbf{T}_2) \cdot \bar{v}_2 dA + \\
 & + \oint_{C(t)} \sigma \bar{N} \cdot \bar{v}_i dC - \int_{A_1(t)} \bar{q}_1 \cdot \bar{n}_1 dA - \int_{A_2(t)} \bar{q}_2 \cdot \bar{n}_2 dA
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

em que  $u_1$  e  $u_2$  são as energias internas locais por unidade de massa das fases;  $\vec{v}_1$  e  $\vec{v}_2$  são as velocidades locais das fases, sendo  $v_1$  e  $v_2$  seus módulos;  $\rho_1$  e  $\rho_2$  são as densidades locais das fases;  $u_i$  é a energia interfacial local por unidade de área;  $\dot{W}_{ext}$  é a potência mecânica externa;  $\vec{g}$  é o campo gravitacional;  $(\vec{n}_1 \cdot \mathbf{T}_1)$  e  $(\vec{n}_2 \cdot \mathbf{T}_2)$  são as forças externas de superfície por unidade de área (pressão e tensões viscosas) agindo localmente nas fases;  $\sigma$  é a tensão interfacial;  $\vec{v}_i$  é a velocidade local de um elemento de área interfacial;  $\vec{q}_1$  e  $\vec{q}_2$  são os fluxos locais de calor trocados entre as fases e o meio externo.

A Equação (A.1) pode ser simplificada mediante as seguintes considerações e aproximações, válidas para um processo de geração de uma dispersão líquido-líquido, usando um aparelho rotativo de cisalhamento:

- Hipótese (1): As fases são incompressíveis:

$$\rho_1 = \text{Constante e } \rho_2 = \text{Constante}$$

- Hipótese (2): As variações de energia cinética são desprezíveis:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}_1(t)} \frac{v_1^2}{2} \rho_1 d\mathcal{V} + \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}_2(t)} \frac{v_2^2}{2} \rho_2 d\mathcal{V} \approx 0$$

- Hipótese (3): As variações de energia potencial gravitacional (trabalho da força peso) são também desprezíveis:

$$\int_{\mathcal{V}_1(t)} \vec{g} \cdot \vec{v}_1 \rho_1 d\mathcal{V} + \int_{\mathcal{V}_2(t)} \vec{g} \cdot \vec{v}_2 \rho_2 d\mathcal{V} \approx 0$$

- Hipótese (4): Não há trabalho externo além do das forças de superfície impostas pelo rotor à dispersão:

$$\dot{W}_{ext} = 0$$

$$\int_{\mathcal{A}_1(t)} (\bar{\mathbf{n}}_1 \cdot \mathbf{T}_1) \cdot \bar{\mathbf{v}}_1 d\mathcal{A} + \int_{\mathcal{A}_2(t)} (\bar{\mathbf{n}}_2 \cdot \mathbf{T}_2) \cdot \bar{\mathbf{v}}_2 d\mathcal{A} = \dot{W}_u$$

em que  $\dot{W}_u$  é a potência mecânica cedida à dispersão (potência útil do aparelho);

- Hipótese (5): Não há transferência de massa entre as fases:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}_1(t)} \rho_1 d\mathcal{V} = 0 \Rightarrow m_1 = \rho_1 \mathcal{V}_1 = \text{Constante}$$

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}_2(t)} \rho_2 d\mathcal{V} = 0 \Rightarrow m_2 = \rho_2 \mathcal{V}_2 = \text{Constante}$$

- Hipótese (6): As fases estão homogeneizadas, de modo que, as temperaturas das fases e da interface são iguais:

$$T_1 = T_2 = T_i = T$$

Com essas considerações, e levando em conta que,

$$\oint_{C(t)} \sigma \bar{\mathbf{N}} \cdot \bar{\mathbf{v}}_i dC = 0 \tag{A.2}$$

visto que a força de tensão interfacial se anula aos pares (força interna à emulsão), a Equação (A1.1) fica,

$$\rho_1 \mathcal{V}_1 \frac{d\mathbf{u}_1}{dt} + \rho_2 \mathcal{V}_2 \frac{d\mathbf{u}_2}{dt} + \frac{d(\mathbf{u}_i A_i)}{dt} + \dot{Q} = \dot{W}_u \tag{A.3}$$

onde  $\mathbf{u}_i A_i$  representa a energia acumulada na interface e,

$$\dot{Q} = \int_{\mathcal{A}_1(t)} \bar{\mathbf{q}}_1 \cdot \bar{\mathbf{n}}_1 d\mathcal{A} + \int_{\mathcal{A}_2(t)} \bar{\mathbf{q}}_2 \cdot \bar{\mathbf{n}}_2 d\mathcal{A} \tag{A.4}$$

representa o calor rejeitado ao meio externo.

Essa equação afirma que a potência mecânica cedida à dispersão será transformada em energia interna das fases e da interface, sendo o restante rejeitado ao meio externo na forma de calor.

Por outro lado, como as fases são incompressíveis (Hipótese 2) tem-se a relação termodinâmica,

$$\frac{d u_1}{d t} = c_1 \frac{d T_1}{d t} \text{ e } \frac{d u_2}{d t} = c_2 \frac{d T_2}{d t}$$

onde  $c_1$  e  $c_2$  são os calores específicos das fases. Assim, a Equação (A1.3) fica,

$$\frac{d(u_i A_i)}{d t} = \dot{W}_u - (\rho_1 \mathcal{V}_1 c_1 + \rho_2 \mathcal{V}_2 c_2) \frac{d T}{d t} - \dot{Q} \quad (\text{A.5})$$

## Apêndice B

### Método Baseado no Tamanho da Gota (Padrão)

Seja  $\alpha$  a fração volumétrica da fase dispersa (fase 2) na dispersão, isto é:

$$\alpha = \frac{\mathcal{V}'_2}{\mathcal{V}'} = \frac{\mathcal{V}'_2}{\mathcal{V}'_1 + \mathcal{V}'_2} \quad (\text{B.1})$$

Supondo que uma certa amostra da dispersão contenha  $n$  gotas dispersas, cada uma com diâmetro  $d_i$ . Se a amostra é representativa da dispersão como um todo, então:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\pi}{6} d_i^3}{\mathcal{V}'_{\text{amostra}}} = \frac{\pi}{6} \frac{n \langle d_i^3 \rangle}{\mathcal{V}'_{\text{amostra}}} \quad (\text{B.2})$$

sendo  $\langle d_i^3 \rangle$  representa a média do cubo dos diâmetros. A área interfacial da amostra por unidade de volume será:

$$\left( \frac{A_i}{\mathcal{V}'} \right)_{\text{amostra}} = \frac{\sum_{i=1}^n \pi d_i^2}{\mathcal{V}'_{\text{amostra}}} = \frac{\pi n \langle d_i^2 \rangle}{\mathcal{V}'_{\text{amostra}}} \quad (\text{B.3})$$

Substituindo (A.3) em (A.2) e considerando a representatividade da amostra, conclui-se que:

$$\left(\frac{A_i}{\mathcal{V}}\right)_{amostra} = \frac{6\alpha}{D_{3,2}} = \left(\frac{A_i}{\mathcal{V}}\right)_{dispersão} \quad (\text{B.4})$$

em que  $D_{3,2}$  é conhecido como diâmetro médio de Sauter, definido por:

$$D_{3,2} = \frac{\langle d_i^3 \rangle}{\langle d_i^2 \rangle} \neq \langle d_i \rangle \quad (\text{B.5})$$

Para obter a energia interfacial da dispersão, sabe-se que a energia por unidade de área da interface é relacionada à tensão interfacial  $\sigma$  por:

$$u_i = \sigma - T_i \frac{d\sigma}{dT_i} \quad (\text{B.6})$$

sendo  $T_i$  a temperatura absoluta da interface (Adamson, 1982). Portanto, a energia interfacial de dispersão por unidade de volume será:

$$\left(\frac{u_i A_i}{\mathcal{V}}\right)_{dispersão} = \frac{6\alpha}{D_{3,2}} \left( \sigma - T_i \frac{d\sigma}{dT_i} \right) \quad (\text{B.7})$$

## Apêndice C

### Análise de Incertezas

Como o valor da energia interfacial por unidade de área ( $u_i$ ) depende de outras grandezas às quais estão associados os seus respectivos erros, o erro no valor de  $u_i$  será determinado através da propagação das incertezas relativas às grandezas envolvidas. Essa propagação é dada pelas fórmulas abaixo, onde  $\delta$  corresponde ao erro da grandeza medida:

*Equações do Método Padrão de Determinação da Energia Interfacial*

$$\frac{\delta_\alpha}{\alpha} = \sqrt{\left(2 \cdot \frac{\delta_{m_2}}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{m_1}}{m_1}\right)^2}$$

$$\frac{\delta_{D_{3,2}}}{D_{3,2}} = \sqrt{\left(3 \cdot \frac{\delta_{D_i^3}}{D_i^3}\right)^2 + \left(2 \cdot \frac{\delta_{D_i^2}}{D_i^2}\right)^2}$$

$$\frac{\delta_{\left(\frac{u_i A_i}{v}\right)}}{\left(\frac{u_i A_i}{v}\right)} = \sqrt{\left(\frac{\delta_\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{T_i}}{T_i}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{D_{3,2}}}{D_{3,2}}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{d\sigma/dT}}{d\sigma/dT}\right)^2}$$

*Equações do Balanço de Energia*

$$\frac{\delta_{\dot{W}_{entrada}}}{\dot{W}_{entrada}} = \sqrt{\left(\frac{\delta_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\delta_i}{i}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{FP}}{FP}\right)^2}$$

$$\frac{\delta_{\dot{W}_{perdas}}}{\dot{W}_{perdas}} = \sqrt{\left(\frac{\delta_{W_{entrada}}}{W_{entrada}}\right)^2 + \left(\frac{\delta_Q}{Q}\right)^2}$$

$$\frac{\delta \dot{W}_u}{\dot{W}_u} = \sqrt{\left( \frac{\delta \dot{W}_{entrada}}{\dot{W}_{entrada}} \right)^2}$$

$$\frac{\delta \dot{Q}}{\dot{Q}} = \sqrt{\left( \frac{\delta \dot{m}}{\dot{m}} \right)^2 + \left( \frac{\delta T_{saída}}{T_{saída}} \right)^2 + \left( \frac{\delta T_{entrada}}{T_{entrada}} \right)^2}$$

$$\frac{\delta E_{interna}}{E_{interna}} = \sqrt{\left( \frac{\delta \Delta T_e}{\Delta T_e} \right)^2 + \left( \frac{\delta m_1}{m_1} \right)^2 + \left( \frac{\delta m_2}{m_2} \right)^2 + \left( \frac{\delta m_{vaso}}{m_{vaso}} \right)^2 + \left( \frac{\delta c_2}{c_2} \right)^2}$$

$$\frac{\delta \left( \frac{u_i A_i}{v} \right)}{\left( \frac{u_i A_i}{v} \right)} = \sqrt{\left( \frac{\delta \dot{W}_u}{\dot{W}_u} \right)^2 + \left( \frac{\delta E_{interna}}{E_{interna}} \right)^2 + \left( \frac{\delta \dot{Q}}{\dot{Q}} \right)^2}$$

## Anexo I

### Especificações dos Instrumentos de Medição

Especificações dos instrumentos de medição e equipamentos utilizados no sistema experimental deste estudo.

*Tabela I.1 - Especificações dos instrumentos de medição.*

Sensor	Descrição	Marca/ Fornecedor	Precisão	Certificado de Calibração
Temperatura Interna ( $T_{\text{interna}}$ )	Termoresistência PT 100 a três fios - $\varnothing$ 3 mm x 40 mm	HG Resistências	2 °C	Nº 760645- 101 RBC
Temperatura de Entrada ( $T_{\text{entrada}}$ )	Termoresistência PT 100 a três fios - $\varnothing$ 6 mm x 90 mm	ECIL	0,05 °C	Nº 5941/07 RBC
Temperatura de Saída ( $T_{\text{saída}}$ )	Termoresistência PT 100 a três fios - $\varnothing$ 6 mm x 90 mm	ECIL	0,05 °C	Nº 5942/07 RBC
Vazão	Coriolis D6, $\varnothing$ $\frac{3}{4}$ (0 a 900 g/min)	MICROMOTION	0,24 %	-
Corrente Elétrica	Multímetro tipo Pinza, modelo ET-3200 A	Minipa	3 %	-
Potência Elétrica	Watímetro tipo Pinza, modelo ET-4080	Minipa	V = 1 % FP = 3%	-

Tabela I.2 - Especificações dos equipamentos.

Equipamento	Descrição	Marca	Precisão
Aparelho Homogeneizador	Opera entre 6000 a 24000 rpm, 220V (AC)	TURRAX T18 Basic	-
Banho Termostático	Capacidade para 30 L, bomba de demanda de 2 m.c.a e sensor de temperatura PT 100	Fanem modelo 116-R e fornecido pela MERSE	1% (PT100)
Bomba Centrífuga	½ HP, vazão de 0 a 2,45 m³/h	Famac	-
Sistema de Aquisição de Sinais	Compact DAQ módulo NI 9203, 8 canais, 4 a 20mA	<i>National Instruments</i>	0,02%
Notebook	Processador Intel® Core 2 Duo	DELL	-

## Anexo II

### Dados Experimentais Coletados

Dados experimentais coletados por meio do sistema de aquisição de sinais para os ensaios com as emulsões.

*Tabela II.1 - Ensaio com as emulsões.*

Tempo (minutos)	Vazão (g/min)	T <sub>interna</sub> (°C)	T <sub>entrada</sub> (°C)	T <sub>saída</sub> (°C)	$\dot{Q}$ (W)	$\dot{W}_{entrada}$ (W)
<b>Ensaio (1) – 10% - 14000 rpm</b>						
1	317	28,7	25,4	25,9	10,3	93,2
2	352	31,6	27,2	28,2	24,5	84,2
3	308	32,4	25,0	26,6	34,3	81,4
4	308	33,0	26,2	28,3	43,7	79,0
5	310	33,1	25,5	27,5	43,3	78,0
6	301	33,1	25,2	27,3	42,9	78,3
7	343	33,4	26,0	27,7	42,1	77,6
8	337	33,5	26,7	28,7	46,3	77,3
9	344	33,4	26,4	28,3	44,9	77,2
10	304	33,3	26,2	28,3	44,8	76,6
11	294	33,3	25,4	27,6	44,6	76,8
12	291	33,5	26,1	28,2	43,4	77,1
<b>Ensaio (2) – 25% - 14000 rpm</b>						
1	307	24,8	24,7	24,8	2,8	58,3
2	302	26,3	24,7	24,9	3,2	158,1
3	302	32,1	24,7	25,2	10,8	123,7
4	303	35,9	24,7	25,9	25,1	110,4
5	302	37,6	24,7	26,4	36,6	103,1

6	301	38,4	24,7	26,8	43,2	107,0
7	302	38,8	24,7	26,9	46,8	98,6
8	303	39,0	24,7	27,0	48,5	98,5
9	302	39,1	24,7	27,1	49,6	97,5
10	303	39,2	24,7	27,1	50,4	99,0
11	302	39,3	24,7	27,1	50,5	96,6
12	302	39,3	24,7	27,2	51,1	96,6
<hr/>						
Ensaio (3) – 40% - 14000 rpm						
<hr/>						
1	303	25,8	25,1	25,5	8,2	53,2
2	301	27,4	25,0	25,6	12,3	68,0
3	302	28,2	25,0	25,8	18,0	94,2
4	301	31,2	24,9	25,7	15,3	107,3
5	301	35,9	24,9	25,9	21,6	102,6
6	303	39,5	24,9	26,4	32,9	99,4
7	303	40,9	24,8	26,8	41,3	95,9
8	300	41,4	24,8	26,9	45,1	95,5
9	300	41,7	24,8	27,1	47,7	91,8
10	300	42,0	24,8	27,2	49,5	95,9
11	301	42,2	24,8	27,3	52,0	102,1
12	302	42,5	24,8	27,3	53,0	93,2
<hr/>						
Ensaio (4) –10% - 22000 rpm						
<hr/>						
1	291	24,3	24,5	24,5	0,2	214,7
2	294	28,1	24,4	24,6	3,9	207,6
3	294	34,0	24,4	26,0	31,6	200,8
4	294	36,8	24,4	27,7	66,1	201,9
5	296	37,9	24,4	28,5	83,8	203,6
6	297	38,3	24,4	28,8	90,7	201,0
7	295	38,0	24,5	28,9	92,0	199,2
8	294	37,7	24,5	29,0	92,4	199,4
9	296	37,8	24,5	29,0	93,0	197,7
10	294	37,6	24,5	29,0	92,6	196,0
11	296	37,6	24,6	29,1	93,3	195,9
12	293	37,7	24,6	29,1	92,6	195,6
<hr/>						
Ensaio (5) – 25% - 22000 rpm						
<hr/>						
1	301	26,4	25,5	25,9	9,5	239,0
2	295	31,2	25,4	25,9	10,6	213,8
3	294	40,5	25,3	26,7	28,1	213,0
4	295	43,5	25,3	28,0	55,8	205,0
5	293	44,4	25,3	29,0	76,6	205,0
6	296	45,0	25,2	29,6	89,5	205,2

7	294	45,5	25,2	29,9	96,0	205,1
8	296	45,6	25,2	30,0	99,6	205,3
9	293	45,6	25,2	30,1	100,3	203,7
10	295	45,6	25,2	30,2	101,8	204,1
11	293	45,7	25,2	30,2	102,5	203,0
12	294	45,7	25,2	30,3	103,1	202,0
<hr/>						
Ensaio (6) – 40% - 22000 rpm						
1	318	26,6	25,6	25,9	5,8	156,4
2	311	29,7	25,6	26,0	10,1	216,0
3	311	38,5	25,5	26,6	23,2	208,0
4	310	43,3	25,5	27,8	48,9	197,5
5	309	45,5	25,5	28,8	70,8	197,0
6	308	46,2	25,5	29,3	81,6	195,2
7	309	47,1	25,4	29,6	89,8	195,5
8	310	47,4	25,4	29,8	94,2	191,8
9	309	47,6	25,4	29,9	95,2	194,6
10	307	47,8	25,5	29,9	95,7	195,5
11	308	48,1	25,5	30,0	97,3	199,6
12	308	48,3	25,5	30,1	98,4	197,3
<hr/>						

## Anexo III

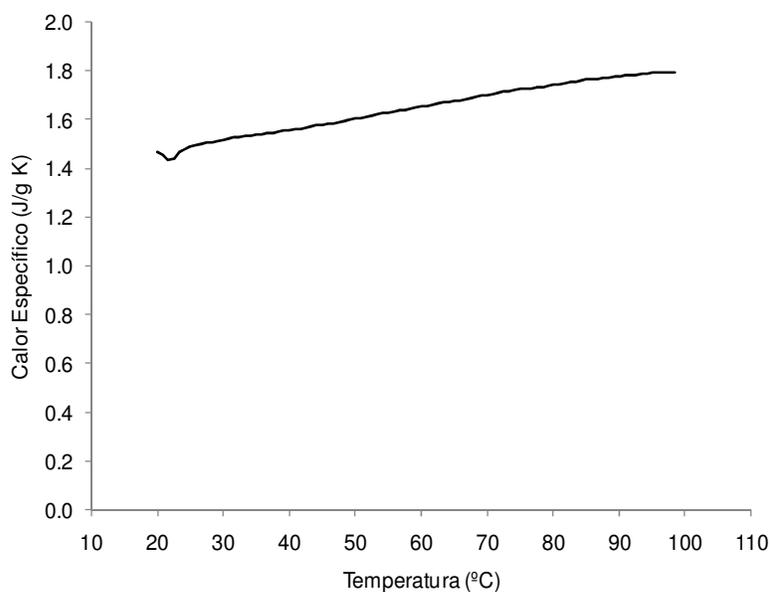
### Medidas do Calor Específico do Petróleo

Dados experimentais do calor específico em função da temperatura obtidos através da técnica de DSC (Calorimetria Diferencial por Varredura).

*Tabela III.1 – Dados da curva de DSC para o petróleo.*

Tempo (segundos)	Temperatura (°C)	Calor Específico (J/g K)	Tempo (segundos)	Temperatura (°C)	Calor Específico (J/g K)
0	20,0	2,187	130	41,6	1,558
5	20,8	1,273	135	42,5	1,561
10	21,7	1,465	140	43,3	1,563
15	22,5	1,458	150	45,0	1,572
20	23,3	1,433	155	45,8	1,576
25	24,2	1,436	160	46,6	1,579
30	25,0	1,468	165	47,5	1,582
35	25,8	1,479	170	48,3	1,586
40	26,7	1,487	175	49,1	1,590
50	28,3	1,501	180	50,0	1,594
55	29,2	1,504	185	50,8	1,599
60	30,0	1,508	190	51,6	1,604
65	30,8	1,512	195	52,5	1,607
70	31,6	1,516	200	53,3	1,612
75	32,5	1,522	205	54,1	1,615
80	33,3	1,525	210	55,0	1,620
85	34,1	1,528	215	55,8	1,626
90	35,0	1,531	220	56,6	1,631
95	35,8	1,534	225	57,5	1,635
100	36,6	1,537	230	58,3	1,637
105	37,5	1,540	235	59,1	1,640
110	38,3	1,544	240	60,0	1,644

115	39,1	1,547	245	60,8	1,650
120	40,0	1,551	250	61,6	1,655
125	40,8	1,555	255	63,3	1,633
260	64,1	1,666	370	80,0	1,737
265	65,0	1,671	375	82,5	1,749
270	65,8	1,676	380	83,3	1,752
275	65,8	1,676	385	84,1	1,755
280	66,6	1,679	390	85,0	1,760
285	67,5	1,682	395	85,8	1,764
290	68,3	1,685	400	86,6	1,766
295	69,1	1,690	405	87,5	1,767
300	70,0	1,694	410	88,3	1,769
305	70,8	1,699	415	89,1	1,774
310	71,6	1,704	420	90,0	1,776
315	72,5	1,709	425	90,8	1,780
320	73,3	1,713	430	91,6	1,782
325	74,1	1,716	435	92,5	1,784
330	75,0	1,720	440	93,3	1,785
335	75,8	1,724	445	94,1	1,787
340	76,6	1,727	450	95,0	1,789
345	77,5	1,730	455	95,8	1,791
350	78,3	1,732	460	96,6	1,794
355	79,1	1,734	465	97,5	1,796
360	80,0	1,737	470	98,3	1,797
365	80,8	1,739	475	99,1	1,797



*Figura III.1 – Curva de DSC para o petróleo em estudo.*