



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA - PPGEN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPIRITO SANTO

Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE PREPARO DE
MICROEMULSÃO DE PETRÓLEO DO TIPO ÁGUA EM ÓLEO POR
APLICAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS**

LUILA ABIB SAIDLER

SÃO MATEUS

2016

LUILA ABIB SAIDLER

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE PREPARO DE
MICROEMULSÃO DE PETRÓLEO DO TIPO ÁGUA EM ÓLEO POR
APLICAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia, Área de Petróleo, Gás e Energias Renováveis, da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energia.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria de Fátima Pereira dos Santos.

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Maristela Araújo Vicente.

SÃO MATEUS

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Divisão de Biblioteca Setorial do CEUNES - BC, ES, Brasil)

S132d Saidler, Luila Abib, 1987-
Desenvolvimento de metodologia de preparo de
microemulsão de petróleo do tipo água em óleo por aplicação de
ondas ultrassônicas / Luila Abib Saidler. – 2016.
97 f. : il.

Orientador: Maria de Fátima Pereira dos Santos.
Coorientador: Maristela de Araújo Vicente.
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Emulsão O/A. 2. Microemulsões. 3. Viscosidade. 4.
Ultrassom. I. Santos, Maria de Fátima Pereira dos. II. Vicente,
Maristela de Araújo. III. Universidade Federal do Espírito Santo.
Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE PREPARO DE MICROEMULSÃO DE PETRÓLEO DO TIPO ÁGUA EM ÓLEO POR APLICAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS

LUILA ABIB SAIDLER

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energia, para obtenção do título de Mestre em Energia.

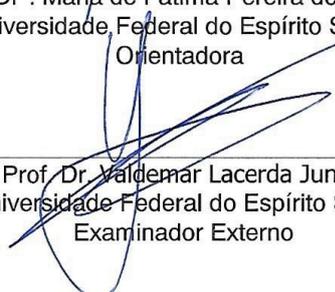
Aprovada: 08/08/2016.



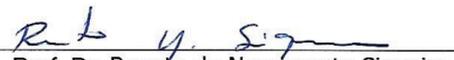
Prof.ª, Dr.ª. Maria de Fátima Pereira dos Santos
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora



Prof.ª. Dr.ª. Maristela de Araújo Vicente
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientadora



Prof. Dr. Valdemar Lacerda Junior
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador Externo



Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira
Instituto Federal do Espírito Santo
Examinador Externo

*Dedico este trabalho à minha família,
meu maior tesouro.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força durante a caminhada de desenvolvimento deste trabalho, sem Sua graça e misericórdia, não teria conseguido.

À minha família pela paciência, por sempre me apoiar nas decisões e momentos difíceis e ao meu marido, sempre muito companheiro, que me deu força e me ajudou muito na reta final.

À minha orientadora professora Dra. Maria de Fátima pelas palavras de incentivo e ensinamentos repassados durante essa etapa. Não tenho palavras para expressar seu carinho em me acolher como aluna durante este tempo.

À minha co-orientadora professora Dra. Maristela Vicente pelas sugestões ao trabalho e excelentes contribuições.

Aos meus colegas do Laboratório de Preparo de Amostra, Luana Negris, Petterson Simonassi e Felipe Oliveira, pelo companheirismo durante a realização dos testes e momentos de descontração, e aos meus colegas do programa de mestrado, Maiquel Santos e Rômulo Souza, pela prazerosa convivência.

Aos meus amigos pesquisadores e professores da Faculdade do Centro Leste (UCL) que passaram grande parte do dia comigo, principalmente Lucas Antônio e Michell Costalonga, me auxiliando no desenvolvimento das atividades relacionadas ao mestrado.

À Unidade Operacional do Espírito Santo – Petrobras (UO-ES) pelas amostras de petróleo para o desenvolvimento do trabalho e ao LabPetro, em especial a Cristina Sad, pela caracterização dessas amostras.

Ao PPGEN pelo suporte durante a pesquisa e aos professores do programa que contribuíram com o meu crescimento profissional, principalmente a professora Dra. Taísa, pela ajuda com o tratamento estatístico dos resultados.

À CAPES pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL E NACIONAL	20
3.2 PETRÓLEO	22
3.3 EMULSÃO	23
3.3.1 Estabilidade das Emulsões	24
3.3.2 Formação das Emulsões.....	26
3.4 FUNDAMENTOS DE REOLOGIA.....	29
3.4.1 Fluidos Newtonianos	30
3.4.2 Fluidos Não-Newtonianos	31
3.4.3 Viscosidade de Emulsões	34
3.4.3.1 Viscosidade da Fase Externa ou Contínua (μC).....	35
3.4.3.2 Fração Volumétrica da Fase Interna ou Dispersa (ϕ).....	37
3.4.3.3 Distribuição de Tamanho de Gota da Fase Dispersa.....	38
3.4.3.4 Temperatura	40
3.5 FLUIDODINÂMICA DAS EMULSÕES.....	41
3.5.1 Tipos de Instabilidades.....	42
3.5.2 Deformação e Ruptura das Gotas.....	43
3.6 ULTRASSOM	45
3.6.1 Propriedades do US	45
3.6.1.1 Pressão Acústica.....	45
3.6.1.2 Coeficiente de Atenuação	46
3.6.1.3 Intensidade	46
3.6.1.4 Impedância Acústica	46

3.6.1.5 Velocidade de Propagação do Som.....	47
3.6.2 Emulsificação por US	48
3.6.2.1 Fenômeno Relacionado na Aplicação do Ultrassom: Cavitação Acústica ..	49
3.6.3 Equipamentos Geradores de Ultrassom	52
3.6.3.1 Banhos de Ultrassom	53
3.6.3.2 Sondas Ultrassônicas.....	53
4. MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 EQUIPAMENTOS	56
4.2 REAGENTES.....	58
4.3 AMOSTRA.....	59
4.4 METODOLOGIA PARA SÍNTESE DA EMULSÃO A/O COM ULTRASSOM.....	59
4.4.1 Preparo da Amostra	59
4.4.2 Caracterização da Emulsão	60
4.4.2.1 Determinação do Teor de Água	60
4.4.2.2 Determinação da Densidade	61
4.4.2.3 Determinação da Viscosidade.....	61
4.4.2.4 Determinação da Distribuição do Tamanho de Gota	62
4.4.3 Variação de Testes Realizados com Ultrassom.....	62
4.4.4 Cálculo da Intensidade do Ultrassom.....	63
5. RESULTADOS	64
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO	64
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES SINTETIZADAS	64
5.2.1 Concentração de Água da Fase Dispersa.....	65
5.2.2 Densidade	66
5.2.3 Estabilidade das Emulsões	66
5.2.4 Intensidade Acústica do US	68
5.2.5 Viscosidade Dinâmica	70
5.3. PARÂMETROS DE PROCESSO NA SÍNTESE DAS EMULSÕES.....	72
5.3.1 Influência do Tempo de Sonificação	72
5.3.2 Influência da Amplitude do US	75
5.3.3 Interação entre Tempo de Exposição e Amplitude do US.....	78
5.3.4 Influência da Fração Volumétrica da Fase Dispersa.....	81
5.3.5 Influência do Volume Processado	82
5.4 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE ULTRASSOM NA SÍNTESE DE EMULSÕES	84
5.4.1 Influência das Propriedades Físico-Químicas do Petróleo.....	84
6. CONCLUSÃO.....	86
6.1 SUGETÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
REFERÊNCIAS.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo final de energia por fonte no Brasil, em 2014.	21
Figura 2. Diferentes de formas distribuições de tamanho de gotas.	24
Figura 3. Quebra de gotas como função da razão de viscosidade.	28
Figura 4. Deformação de um sólido e de um elemento fluido submetidos à tensões cisalhantes.....	29
Figura 5. Classificação geral dos fluidos.	32
Figura 6. Curvas de fluxo de alguns tipos de fluidos: (A) newtoniano; (B) binghamiano ou plástico ideal; (C) pseudoplástico; (D) dilatante; (E) pseudoplástico com limite de escoamento.....	33
Figura 7 – Viscosidade das emulsões em função da taxa de cisalhamento e distribuições do tamanho de gota das mesmas emulsões.....	40
Figura 8. Deformação de uma gota segundo a teoria de Taylor (1934): (a) fluxo cisalhante uniforme e (b) plano de fluxo hiperbólico.	43
Figura 9. Deformação e ruptura de uma gota em um campo de cisalhamento simples em função da viscosidade das fases e da intensidade de cisalhamento.....	44
Figura 10. Sonda ultrassônica com <i>probe</i> H14.	56
Figura 11. Densímetro DMA 4500M da Anton Paar	57
Figura 12. Titulador automático 870 KF Titrino Plus.	57
Figura 13. Reômetro Physica MCR 501 da Anton Paar.....	57
Figura 14. Analisador de partícula Malvern Mastersizer 2000 e o acessório para a introdução da amostras Hydro 2000.	58
Figura 15. Desenho esquemático da sonda ultrassônica.....	60
Figura 16. Fluxograma com as variáveis dos testes realizados com a sonda ultrassônica.	63
Figura 17. Avaliação da estabilidade da emulsão de 10% A/O, preparada com uma amplitude de 20% de US e tempo de exposição de 1 minuto: (a) logo após o preparo e (b) 7 dias após o preparo.	67
Figura 18. Avaliação da estabilidade das emulsões de 10% A/O, preparadas com uma amplitude de 20% de US com tempo de exposição de 1 minuto, logo após o preparo e 7 dias após o preparo.	68
Figura 19. Curva de fluxo para observação do comportamento newtoniano do petróleo A e B e de suas respectivas emulsões A/O.	70
Figura 20. Comparação da viscosidade dinâmica entre as amostras dos dois diferentes óleos crus e as emulsões 10% A/O, com 20% de amplitude e 1 minuto de exposição ao US, realizadas a 25°C.	71
Figura 21. Distribuição do diâmetro de gota (DTG) das emulsões 10% A/O, nos tempos de 1, 3 e 5 minutos com amplitude de US de (a) 20%, (b) 30% e (c) 40%.	73
Figura 22. Variação da viscosidade dinâmica das emulsões 10% A/O, nos tempos de 1, 3 e 5 minutos com amplitude de US de (a) 20%, (b) 30% e (c) 40%, realizadas a 25°C.....	74

Figura 23. Distribuição do tamanho de gota (DTG) das emulsões 10% A/O, nas amplitudes de 20, 30 e 40% com tempos de exposição ao US de (a) 1 minuto (b) 3 minutos e (c) 5 minutos.	76
Figura 24. Variação da viscosidade dinâmica das emulsões 10% A/O, nas amplitudes de 20, 30 e 40% com tempos de exposição ao US de (a) 1 minuto (b) 3 minutos e (c) 5 minutos, realizadas a 25°C.	77
Figura 25. Diâmetro médio de gota ($D_{0,5}$) das emulsões 10% A/O, nas amplitudes de 20, 30 e 40% com tempos de exposição ao US de 1, 3 e 5 minutos.	79
Figura 26. Superfície de resposta para os dados de diâmetro médio.	80
Figura 27. Distribuição do tamanho de gota (DTG) das emulsões com frações variáveis de fase dispersa, produzidas a 20% de amplitude e com tempo de exposição ao US de 1 minuto.	82
Figura 28. Distribuição do tamanho de gota (DTG) das emulsões 10% A/O, produzidas em volumes de 100 ml e 200 ml, a 20% de amplitude e com tempos de exposição ao US de 1 minuto.	83
Figura 29. Comparação da distribuição do tamanho de gota (DTG) das emulsões 10% A/O, com 20% de amplitude e 1 minuto de exposição ao US, com amostras de petróleos diferentes.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades dos petróleos utilizados.....	64
Tabela 2. Determinação da concentração de água (% m/m) da fase dispersa obtidos pelo método potenciométrico de Karl Fischer para um volume de 100 ml de emulsão A/O sintetizada por US.	65
Tabela 3. Comparação da densidade do óleo cru (A) e das suas emulsões A/O.	66
Tabela 4. Variação de temperatura ocorrida na síntese de cada emulsão.	69
Tabela 5. Potência Acústica e Intensidade Acústica dissipada no meio para cada amplitude e tempo.	69
Tabela 6. Tabela de ANOVA para os dados de potência.....	69
Tabela 7. Diâmetro médio ($D_{0,5}$) das emulsões preparadas com fração volumétrica de 10%.	79
Tabela 8. Tabela de ANOVA para os dados de diâmetro médio.....	80
Tabela 9. Diâmetro médio ($D_{0,5}$) das emulsões preparadas com fração volumétrica de 10% e 20% A/O.	81
Tabela 10. Diâmetro médio ($D_{0,5}$) das emulsões preparadas em volumes de 100 ml e 200 ml.....	83
Tabela 11. Diâmetro médio ($D_{0,5}$) das emulsões preparadas com petróleo A e petróleo B.	85

LISTA DE ABREVIATURAS

A/O – Água em óleo

O/A – Óleo em água

US – Ultrassom

D – Diâmetro

$D_{0,1}$ – Diâmetro que corta a distribuição do tamanho das gotas em 10% do volume total

$D_{0,5}$ – Diâmetro da mediana

$D_{0,9}$ – Diâmetro que corta a distribuição do tamanho das gotas em 90% do volume total

$D_{3,2}$ – Diâmetro médio superficial

$D_{4,3}$ – Diâmetro médio volumétrico

ANOVA – Análise de Variância

ANP – Agência Nacional do Petróleo

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

MME – Ministério de Minas e Energia

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

BEN – Balanço Energético Nacional

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ΔG – Energia Livre de Gibbs

ΔA – Área interfacial

ΔS – Entropia

T – Temperatura

We – Número de Weber

μ – Viscosidade dinâmica ou absoluta

μ_c – Viscosidade da fase contínua ou externa

μ_D – Viscosidade da fase dispersa ou interna

η_a – Viscosidade aparente

k – Razão entre viscosidades

$\dot{\gamma}$ – Taxa de cisalhamento

γ – Tensão interfacial

τ – Tensão

τ_0 – Tensão limite de escoamento

K – Coeficiente de consistência

- n – Índice de comportamento ou de fluxo
 ϕ – Fração volumétrica da fase interna ou dispersa
 Re – Número de Reynolds
 ρ – Massa específica do fluido
 V – Velocidade do escoamento
 I_a – Intensidade acústica
 P_a – Potência acústica
 S_a – Área de superfície
 m – Massa
 C_p - Calor específico
 P - Pressão acústica
 ω - Frequência angular
 Z - Impedância acústica específica
 ϑ - Frequência de propagação da onda
 c - Velocidade do som
 R - Constante termodinâmica do gás
 T - Temperatura absoluta
 E - Módulo de elasticidade do material

RESUMO

Devido aos efeitos indesejáveis das emulsões na indústria do petróleo, há um grande esforço na investigação da estabilidade das emulsões água-óleo (A/O) para serem desenvolvidas estratégias de desestabilização e, conseqüentemente, separação das fases, bem como todos os parâmetros que influenciam na sua formação. Devido a essa demanda de informações, o presente trabalho investigou a aplicação do ultrassom (US) na síntese de emulsões de petróleo A/O estáveis e a influência dos parâmetros de processo, isto é, tempo de sonificação, amplitude, volume processado e fração volumétrica da fase dispersa, nas propriedades da emulsão, principalmente na viscosidade da emulsão e diâmetro de gota. Inicialmente, para otimização do método, utilizou-se como fase contínua um petróleo °API 22,3 e fase dispersa água salina (60 g/L), com fração volumétrica de 10 e 20%. Foram preparados volumes de 100 e 200 mL, para diferentes tempos de exposição (1, 3 e 5 minutos) e intensidades (20, 30 e 40%) do US, numa frequência de 24 kHz, avaliando as mesmas com base na distribuição de tamanho de gota (DTG) e viscosidade dinâmica. Por fim, avaliou-se a influência das características do petróleo aplicando a metodologia para uma outra amostra de petróleo, °API 35,2, dentro das mesmas condições iniciais. O estudo evidenciou a capacidade do ultrassom de formar emulsões A/O estáveis com uma DTG polidispersa. O aumento no tempo de exposição aumenta a potência dissipada no sistema, formando gotas menores e com uma DTG mais uniforme, tendendo a uma distribuição normal com diâmetro médio volumétrico ($D_{0,5}$) igual a 0,1 μm . Volumes menores e frações volumétricas mais baixas, 100 mL e 10% de água, proporcionaram uma maior absorção da energia acústica, conduzindo a formação de emulsões mais finas. Conclui-se então que a técnica de ultrassom constitui uma válida alternativa no processo de síntese de emulsões A/O, podendo auxiliar estudos futuros de escoamento de emulsões na produção de petróleo.

ABSTRACT

Due to the undesirable effects of emulsions in the oil industry, there is an effort in investigating the stability of water-oil emulsions (W/O) in order to developed strategies to destabilize the emulsions and separate the phases, and also evaluate other parameters that affect their formation. Because of this demand for information, the present study investigates the application of ultrasound (US) in the synthesis of stable W/O emulsion and the influence of process parameters, that is, sonication time, US amplitude, processed volume and volume fraction of the dispersed phase, in the properties of the emulsion, particularly in the emulsion droplet size and viscosity. Initially, to optimize the method, a 22 °API oil was used as continuous phase and saline water (60 g/L) as dispersed phase, with a volume fraction of 10 to 20%. 100 and 200 mL volume were prepared for different exposure times (1, 3 and 5 minutes) and US intensities (20, 30 and 40%), at a frequency of 24 kHz evaluating them based on the droplet size distribution (DSD) and dynamic viscosity. Finally, it was evaluated the effect on oil characteristics by applying the methodology to another sample of oil, 35.2 °API, within the same initial conditions. The study showed the ultrasound has the ability to form W/O stable emulsions with a polydisperse DSD. The increase in the exposure time increases the power dissipated in the system, forming smaller drops and more uniform DSD, tending to a normal distribution with volume average diameter ($D_{0,5}$) equal to 0.1 micrometers. Smaller volumes and lower volume fractions, 100 ml and 10% of water, resulted in a greater absorption of acoustic energy, leading to the formation of finer emulsions. It follows that the ultrasound technique is a valid alternative in the W/O emulsion synthesis process and may help future studies of flow emulsions in oil production.

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de ultrassom (US) tem sido utilizada desde a sua descoberta no início do século XX para uma variedade de propósitos em diversas áreas, tais como: síntese química, medicina, engenharia e processamento (MASON e LORIMER, 2002; CHEN *et al.*, 2012). Porém, além de considerar seu vasto campo de utilização e os seus recentes desenvolvimentos, é necessário considerar o US também como uma área de estudo cientificamente nova, pois ainda há muito o que ser compreendido com relação ao seu efeito, funcionamento e características.

Uma das conhecidas aplicações da potência de ultrassom como energia para dispersão é no processo de emulsificação, para diversos fins (WOOD e LOOMIS, 1927; RICHARDS e LOOMIS, 1927; BONDY e SOLLNER, 1935; CAMPBELL e LONG, 1949), embora na maioria dos casos sua aplicação ainda está restrita a uma escala laboratorial.

Como o ultrassom é aplicado na interface dos dois líquidos imiscíveis, pequenas gotas de um fluido são dispersos na outra (fase contínua) e a emulsão é gerada na interface. Além disso, o ultrassom pode fornecer energia suficiente na interface desses líquidos para obter emulsões mesmo na ausência de surfactante (MASON e CORDEMANS, 1996; GOGATE e KABADI, 2009). Os benefícios do consumo de ultrassom inclui energia mais baixa, a utilização de menos (ou nenhum) surfactante e produção de uma emulsão mais homogênea em comparação com os métodos mecânicos (ABISMAIL *et al.*, 1999; GOGATE e KABADI, 2009). Verifica-se também que tais emulsões são geralmente mais estáveis do que as convencionalmente produzidas (MASON e CORDEMANS, 1996).

Existem vários mecanismos possíveis de formação de gotículas e ruptura sob o efeito dos ultrassom. Em um deles, a emulsificação por ultrassom é composta por dois processos: instabilidade interfacial de água/óleo e formação de bolhas de cavitação. Cavitação é o mecanismo geralmente considerado como crucial em condições práticas (MASON *et al.*, 1992), onde há o colapso das microbolhas formadas, devido a

diferenciais de pressão durante a propagação de ondas acústicas (O'SULLIVAN, 2015).

Os parâmetros que influenciam no processo de emulsificação incluem potência do US, tempo de exposição, concentração de surfactante, razão óleo/água, viscosidade da fase contínua e pré-emulsificação (CUCHEVAL e CHOW, 2008). Algumas recomendações para efeitos eficazes da emulsificação por US devem ser consideradas (MASON e LORIMER, 2002; GOGATE e KABADI, 2009):

- (i) o tamanho de gotícula de emulsões preparadas por US é muito menor quando comparada com agitação mecânica sob as mesmas condições, o que as tornam emulsões mais estáveis (GOGATE e KABADI, 2009);
- (ii) condições necessárias para a ocorrência de cavitação são necessárias para aumentar a eficiência de energia dos US (CUCHEVAL e CHOW, 2008);
- (iii) em geral, um aumento do tempo de irradiação reduz o tamanho das gotículas da fase dispersa (CUCHEVAL e CHOW, 2008; GAIKWAD e PANDIT, 2008);
- (iv) após um certo tempo de exposição do US, em que uma condição de equilíbrio no tamanho de gota é alcançado, mais uso de energia é ineficaz (GOGATE e KABADI, 2009);
- (v) aumentando a potência do US, a fração volumétrica da fase dispersa também aumenta, enquanto o tamanho das gotículas da fase dispersa diminui (GAIKWAD e PANDIT, 2008);

O ultrassom é uma das técnicas usada na indústria petrolífera também para a desemulsificação de emulsão óleo/água. Recentemente, Ronchi (2014) e Leão (2015) estudaram os efeitos do US na desemulsificação de emulsões O/A formadas com petróleo. Portanto, as condições para que a formação de uma emulsão se torne dominante sobre o processo de desemulsificação por ultrassom devem ser mais investigadas (HAMIDI *et al.*, 2015).

Devido aos efeitos indesejáveis das emulsões na indústria do petróleo, há um grande esforço na investigação da estabilidade das emulsões para serem desenvolvidas estratégias de desestabilização e, conseqüentemente, separação das fases. Diversos estudos tem sido realizados com o objetivo de reduzir a viscosidade do petróleo e

minimizar os problemas de escoamento em dutos (OLIVEIRA *et al.*, 2000; RAMALHO, 2000; LIMA *et al.*, 2003).

Os estudos reológicos tem uma importância fundamental no entendimento do escoamento de petróleo e podem fornecer informações úteis sobre a estabilidade e a microestrutura das emulsões (PAL, 1998; JOHNSEN e RONNIGSEN, 2003; PAL, 2011).

A viscosidade da emulsão A/O pode tornar-se muito mais alta que a viscosidade do óleo puro devido à formação de uma emulsão estável. Dentre os principais fatores que influenciam a viscosidade das emulsões destacam-se: a viscosidade da fase externa, a fração volumétrica da fase interna e a distribuição e o diâmetro médio das gotas da fase interna (BARNES, 1994; TADROS, 1994; CARVALHO e OLIVEIRA, 2000; JOHNSEN e RONNIGSEN, 2003).

Em emulsões A/O, o aumento na concentração da fase dispersa provoca um aumento na viscosidade da emulsão, ou seja, quanto menor for a fração da fase dispersa menor a viscosidade da emulsão. Quando apresentam baixas frações volumétricas, as emulsões exibem um comportamento newtoniano. Já com altas frações volumétricas, as emulsões exibem um comportamento pseudoplástico (BECHER, 1983; PAL, 2000).

Há várias evidências que demonstram que o comportamento reológico das emulsões são fortemente influenciados pelo diâmetro de gota. Geralmente, quanto menor o tamanho da partícula, maior a viscosidade da emulsão, da mesma forma que espera-se uma redução na viscosidade com o aumento do tamanho do diâmetro médio de gota (PAL, 1996; PAL, 2000; MALKIN *et al.*, 2004; PAL, 2011).

Conhecer o processo de emulsificação utilizando tecnologias de ultrassom tem sido um campo de interesse crescente ao longo da última década, com extensas investigações realizadas sobre os parâmetros de processo, isto é, o tempo de contato com o campo acústico, energia ultrassônica, volume processado, bem como formulações em emulsão (CUCHEVAL e CHOW, 2008).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver metodologia para o preparo de emulsão do tipo água em óleo de petróleo, utilizando a técnica de ultrassom.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Estudar os parâmetros que influenciam o comportamento da síntese de emulsões água em óleo, variando as propriedades do US (tempo de exposição e amplitude), fração volumétrica da fase dispersa e volume processado.
- ii) Determinar a estabilidade da emulsão através do seu estudo cinético e de sua caracterização, de acordo com o diâmetro de gota, viscosidade, densidade e teor de água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL E NACIONAL

A energia é um fator essencial para o desenvolvimento humano, sendo o mundo altamente dependente dela para o seu funcionamento. É fato que os combustíveis fósseis e a eletricidade constituem hoje a fonte principal para alimentar a tecnologia, promovendo a manutenção dos estilos de vida.

Neste contexto, é válido observar que o volume de petróleo produzido no mundo em 2014 aumentou 2,4% em relação a 2013. Os Estados Unidos tornaram-se o maior produtor mundial de petróleo e a Arábia Saudita ocupou o segundo lugar. Em seguida, vieram Rússia, Canadá e China. O Brasil se situou na 13^a posição, após acréscimo de 11% no volume de óleo produzido. Dados relacionados ao consumo mundial de petróleo mostram que os Estados Unidos se mantiveram na primeira posição entre os países que mais consumiram petróleo em 2014, a China veio em seguida, e na terceira colocação ficou o Japão. O Brasil alcançou o quinto lugar, correspondendo a 3,5% do total mundial (ANP, 2015).

De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE) e o Ministério de Minas e Energia (MME), em 2014, a oferta interna de energia (total de energia demandada no país) atingiu 305,6 Mtep (mega tonelada equivalente de petróleo), registrando uma taxa de crescimento de 3,1% ante à evolução do PIB nacional de 0,1%, segundo o último dado divulgado pelo IBGE. Gás natural, petróleo e derivados responderam por 80% deste incremento (Balanço Energético Nacional, 2015). A Figura 1 mostra o consumo final de energia de diferentes fontes no Brasil durante o ano de 2014.

Um dos destaques do ano de 2014 foi o aumento da produção no pré-sal em 62,7%, na comparação com 2013, resultante da boa produtividade dos poços. O pré-sal teve papel decisivo na elevação da produção total nacional de petróleo (11,4%), com média de 2,3 milhões de barris/dia em 2014. A produção de gás natural registrou acréscimo de 13,2% (ANP, 2015).

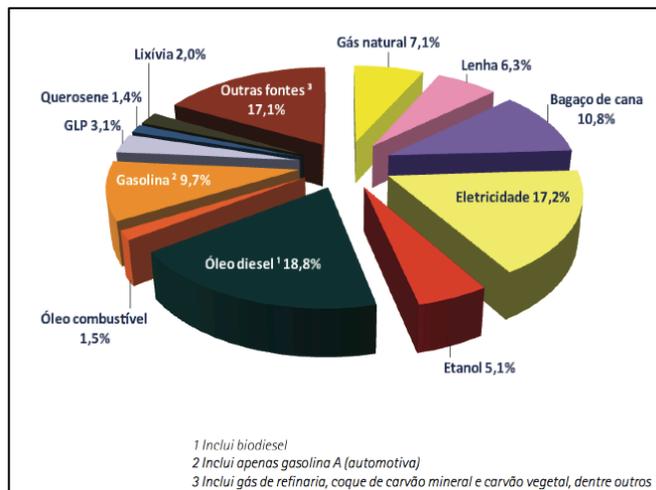


Figura 1. Consumo final de energia por fonte no Brasil, em 2014.

Fonte: BEN, 2015.

O aumento da produção de petróleo e gás natural consequentemente elevou o montante de recursos relativos à obrigação de investimentos em pesquisa, desenvolvimento e inovação com relação ao ano anterior, o que, futuramente, contribuirá para o fortalecimento de um conteúdo nacional intensivo no setor de tecnologia e para o incentivo à formação de mão de obra especializada para o setor de petróleo, gás natural e de biocombustíveis (ANP, 2015).

Atualmente, o cenário de preços baixos do barril de petróleo está levando as petroleiras a refazer os cronogramas de seus projetos, priorizando os ativos mais lucrativos, o que trará impactos para a produção no longo prazo. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) revisou a previsão para a produção de petróleo no Brasil para 4 milhões de barris de petróleo entre 2025 e 2026, ante estimativa anterior de 4,5 milhões de barris/dia em 2022.

Mesmo diante da instabilidade política e econômica vivida no Brasil, é preciso continuar investindo na indústria petrolífera, pois ainda há muito o que se aperfeiçoar em termos de exploração e produção de petróleo para geração de energia.

3.2 PETRÓLEO

De acordo com a *American Society for Testing and Materials*, ASTM, o petróleo é definido como “uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados e outros elementos” (ASTM D 4175-00, 2010). Embora não seja um material uniforme, o petróleo, em uma base molecular, é constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos com pequenas quantidades de compostos orgânicos contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio, assim como os compostos que contêm constituintes metálicos, em particular o vanádio, níquel, ferro, e cobre (SPEIGHT, 2014; SPEIGHT, 2002). De uma forma geral, seria uma mistura entre hidrocarbonetos e impurezas (SZKLO e ULLER, 2008).

O petróleo bruto pode vir acompanhado de substâncias que não fazem parte de sua composição, como água, sais, gases e sedimentos. Geralmente, encontra-se no estado líquido embora seus componentes possam estar nos estados sólido e gasoso, em variadas proporções. Apresenta-se normalmente menos denso do que a água e inflamável sob temperatura ambiente (FARAH *et al.*, 2012).

A composição química e física do petróleo irá variar de acordo com o processo pela qual é formado, o que depende de variações de temperatura e pressão, inerentes ao local de origem, a idade do campo de petróleo e, também, a profundidade do poço (SPEIGHT, 2002; SPEIGHT, 2000). Segundo Mansoori (2009) o petróleo pode ser classificado em sete tipos de fluidos, de acordo com tamanho, forma e distribuição das massas moleculares dos hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos, eles são: o gás natural, o gás condensado, o petróleo leve, o petróleo intermediário, o petróleo pesado, a areia betuminosa e o óleo de xisto.

No passado, os óleos produzidos nos campos nacionais eram relativamente leves e médios e os procedimentos convencionais não acarretavam maiores inconvenientes para os procedimentos de laboratório. Entretanto, nos últimos anos a produção de óleos mais pesados tem aumentado e conseqüentemente as dificuldades para sua caracterização em laboratório começaram a surgir (SANTOS, 2009).

3.3 EMULSÃO

As emulsões são dispersões coloidais em que um líquido é disperso numa fase líquida contínua de composição diferente. A fase dispersa é por vezes referida como a fase interna e a fase contínua como a fase externa. Na maioria das emulsões, um dos líquidos é de fase aquosa, enquanto o outro é de fase oleosa (SCHRAMM, 2005).

As emulsões se diferenciam das suspensões pois a superfície da partícula é deformável, tanto nas direções perpendiculares quanto paralelos à superfície. Isto permite a formação de uma emulsão de maneira relativamente simples e também faz com que as partículas assumam uma forma esférica. Por outro lado, as gotículas tendem a se comportarem como partículas mais rígidas sob diversas condições (WASTRA, 2005).

Dois tipos de emulsão são prontamente distinguidos, óleo em água (O/A) para as gotículas de óleo dispersas em água e água em óleo (A/O) para gotículas de água dispersas no óleo (SCHRAMM, 2005). Ainda pode-se encontrar emulsões múltiplas ou complexas, em que gotas de óleo dispersas em água são suficientemente grandes para abrigar gotículas de água em seu interior (A/O/A) ou também gotas de água dispersas com gotículas de óleo em seu interior (O/A/O) (KOKAL, 2002).

Dependendo do tamanho de gota, as emulsões são classificadas em macroemulsões e microemulsões. Nas microemulsões, as gotas de fase dispersa possuem diâmetros que variam de 0,01 a 0,001 μm , menores do que o comprimento de onda da luz visível (380 a 780 nm), sendo portanto misturas transparentes ou translúcidas. Esse tipo de emulsões são extremamente estáveis devido a existência de tensões interfaciais muito baixas, que favorecem sua formação e estabilidade. Já nas macroemulsões, as gotas apresentam diâmetros maiores que 0,01 μm . Esses sistemas possuem pouca estabilidade. Porém podem-se tornar mais estáveis com a adição de agentes ativos de superfície, como sólidos finamente divididos, surfactantes, entre outros (BECHER, 2001).

Uma vez que o tipo de emulsão esteja determinado, como O/A ou A/O, a distribuição é caracterizada pelo tamanho das gotas, ou mais precisamente pela distribuição estatística do tamanho de gotas. Isso se deve ao fato dos processos de formação da maioria das emulsões serem com agitação, o que frequentemente envolve turbulência e seus efeitos randômicos. Essa caracterização geralmente é feita a partir de seu diâmetro médio, o que caracteriza as gotas. Na Figura 2 estão representadas as principais formas de distribuição, a linha escura representa a média. A melhor distribuição é a monodispersa, para as emulsões, por ser a mais estável. De outra forma, quando a distribuição é polidispersa, assimétrica, ou bimodal verifica-se diferentes propriedades à mesma emulsão (SALAGER *et al.*, 2001).

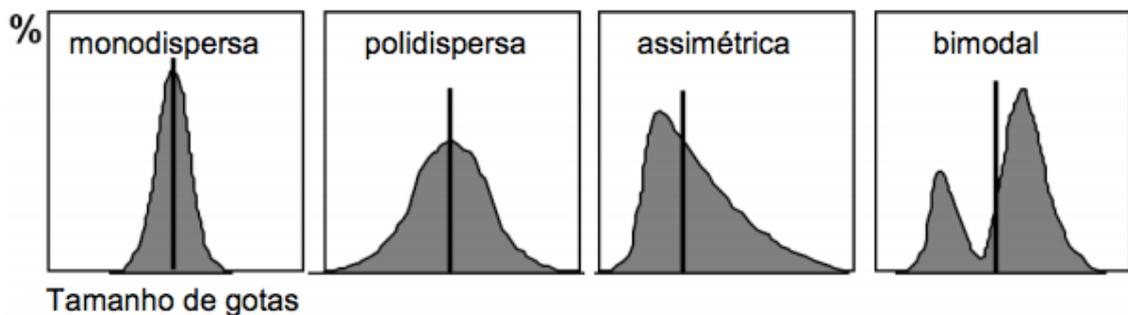


Figura 2. Diferentes de formas distribuições de tamanho de gotas.

Fonte: Salager *et al.*, 2001

3.3.1 Estabilidade das Emulsões

Uma emulsão é considerada estável quando pequena ou nenhuma mudança ocorre no tamanho de gota da fase dispersa num determinado intervalo de tempo (BECHER, 2001). No caso das emulsões geradas na produção de petróleo, a maioria são cineticamente estáveis devido à presença de agentes estabilizantes da emulsão, também chamados surfactantes ou tensoativos, que concentram-se na interface óleo/água formando filmes que reduzem a tensão interfacial e evitam a coalescência das gotas (KOKAL, 2002). Os surfactantes naturais como resinas, asfaltenos, ácidos naftênicos e parafinas ou injetados nos poços tais como inibidores de corrosão e incrustações, entre outros, podem ser encontrados nas emulsões formadas na

produção de petróleo.

Segundo Wastra (2005) algumas variáveis internas importantes que afetam as propriedades de uma emulsão incluem:

- Tipo de emulsão, ou seja, O/A ou A/O. As propriedades macroscópicas de uma emulsão são geralmente dominadas por aquelas características da fase contínua, especialmente se a fração volumétrica de gotículas não for muito alta. Isso também determina qual dos dois líquidos podem ser diluídos nesta emulsão. Tipos mais complicados são emulsões múltiplas, por exemplo A/O/A e O/A/O.
- Tipo e concentração de surfactante. Determinam, em combinação com a área interfacial específica, a superfície superior e a composição da camada superficial, e deste modo a tensão interfacial e as propriedades reológicas interfaciais.
- Propriedades de ambas as fases. Diz respeito, por exemplo, a viscosidade, densidade, constante dielétrica, resistência iônica e pH. Todas essas variáveis físicas podem afetar a estabilidade da emulsão.
- Fração de volume de gotículas. É muitas vezes tomado como igual à fração de volume da fase dispersa. O seu valor afeta algumas propriedades físicas, especialmente a reologia da emulsão.
- Distribuição de tamanho das gotículas. Na maioria dos casos, a estabilidade de uma emulsão é maior se as gotículas são menores. Assim, a distribuição do tamanho das gotas é uma variável importante, tanto o tamanho médio quanto a sua distribuição. É bem conhecido na indústria petrolífera que quando começa a produção de óleo, geralmente são produzidas emulsões com uma ampla distribuição de tamanho de gota podendo encontrar-se diâmetros menores a 0,1 μm e maiores a 50 μm . Quanto menor o tamanho de gota maior a estabilidade e mais difícil a separação das fases.

3.3.2 Formação das Emulsões

A formação da emulsão envolve vários aspectos e pode ser alcançado de várias maneiras. Para fazer uma emulsão, é necessário óleo, água, surfactante e energia. Geralmente, é utilizada a energia mecânica, mas a energia química ou elétrica também pode ser utilizada. A energia é necessária porque a energia livre interfacial da emulsão é maior do que a da mistura não emulsionada de origem (WASTRA, 2005).

A energia livre de formação das gotas a partir do líquido (ΔG – Energia Livre de Gibbs) é descrita através da Equação 1, onde ΔA representa o aumento da área interfacial, γ a tensão interfacial entre os dois líquidos e $T\Delta S$ a contribuição da entropia resultante do aumento do número de gotas. Em geral, $\gamma\Delta A \gg T\Delta S$, e por consequência a emulsificação é um processo não espontâneo (SANTOS *et al.*, 2006).

$$\Delta G = \gamma\Delta A - T\Delta S \quad (1)$$

Portanto, dois líquidos puros e imiscíveis não podem constituir uma emulsão estável, pois o sistema naturalmente é levado a coalescência das gotas como consequência da redução da área interfacial, da tensão interfacial e da energia livre de Gibbs do sistema (CUNHA, 2007). Uma vez que, a emulsificação é um fenômeno termodinamicamente instável, é necessário à presença de um agente estabilizador (agente emulsivo) e/ou um aporte de energia (sistema para dispersão da fase contínua) para estabilizar a emulsão (STEWART e ARNOLD, 2009; SALAGER, 1990; SCHRAMM, 2005).

Existem muitos métodos para a produção de emulsões: nucleação e crescimento; injeção; atomização; agitação; e ultrassom (WASTRA, 2005). Este trabalho tem como objetivo o estudo na produção de emulsões por ultrassom, por isso será estudado somente este método.

3.3.1.1 Formação das Emulsões de Petróleo

Nos campos de petróleo são gerados três tipos de emulsões, emulsões do tipo água em óleo (A/O), emulsões de óleo em água (O/A) e emulsões múltiplas ou complexas. Emulsões A/O consistem em gotículas de água dispersas na fase contínua oleosa, sendo o tipo de emulsão mais comum na indústria petrolífera. Emulsões O/A são formadas por gotículas de óleo dispersas na água, conhecidas como emulsões inversas. Múltiplas emulsões também são encontradas, do tipo A/O/A ou O/A/O (SALAGER, 1990; KOKAL, 2002).

As emulsões são comumente produzidas na cabeça de poço durante a recuperação primária e secundária (elevação artificial) de óleos crus. A energia que é necessária para a emulsificação é devida ao aumento da área superficial, que é criada a partir da formação de pequenas gotas e parte se deve à deformação das gotas maiores. O tipo de emulsão que irá se formar é influenciado pelo número crítico de Weber, We , dado pela relação proposta na Equação 2 (SCHRAMM, 2000):

$$We = \frac{\eta_1 \dot{\gamma} D}{\gamma_{12}} \quad (2)$$

Onde:

η_1 = viscosidade da fase contínua

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação

γ_{12} = tensão interfacial entre a fase 1 e 2

D = diâmetro da gota

Com a Figura 3 observa-se que para uma dada razão de viscosidade, entre a fase dispersa (η_2) e contínua (η_1), reduzindo-se a tensão interfacial na Equação 2, aumenta-se o número de Weber, diminuindo a taxa de cisalhamento necessária para a quebra de gotas. Também pode se justificar com a Figura 3, a formação de emulsão A/O em um reservatório de óleo pesado, pois a viscosidade do petróleo é maior que a da água,

o que resulta em uma razão de viscosidade baixa, proporcionando maior facilidade na formação de uma emulsão A/O do que uma O/A (SCHRAMM, 2000).

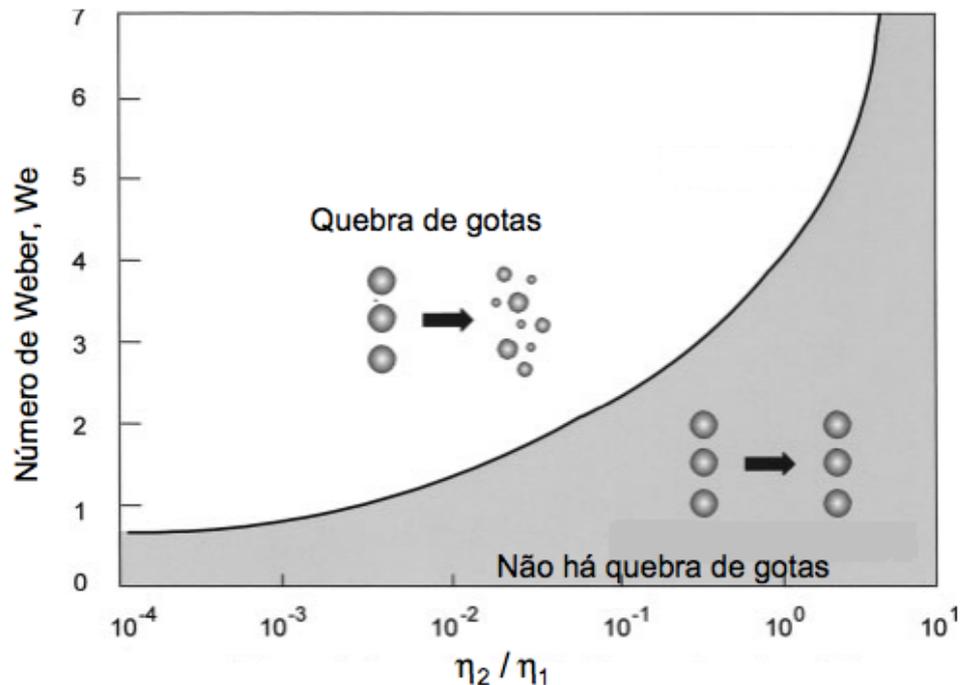


Figura 3. Quebra de gotas como função da razão de viscosidade.

Fonte: Schramm, 2005 (adaptado).

A agitação necessária para formar uma emulsão pode ser proveniente de uma ou de várias fontes: (1) bomba submersa, (2) escoamento em linha de produção, cabeça de poço, *manifold*, (3) bomba de transferência de superfície, e principalmente pela (4) perda de carga em válvulas de retenção, que proporciona uma alta perda de carga quando o fluido passa em velocidade sônica para que seja possível regular o fluxo (RONNINGSEN, 1995), ou em outros equipamentos de superfície. Quanto maior for a intensidade da agitação, menor será o tamanho das gotas de água dispersas em óleo.

Os estudos de emulsões A/O demonstram que é grande a variação no tamanho das gotas de água, compreendendo uma faixa de 1 a 1000 μm . As emulsões que possuem menores gotas de água são as mais estáveis e por consequência maior é a dificuldade de quebrá-las em relação às que têm gotas maiores (BRADLEY, 2001)

3.4 FUNDAMENTOS DE REOLOGIA

A reologia é o ramo da física que estuda a deformação e o escoamento de materiais, quando submetidos a esforços externos (BARNES, 1994; MACHADO, 2002). Materiais, neste contexto, podem ser sólidos, líquidos ou gases.

Sólidos ideais se deformam elasticamente e a energia requerida para deformação é completamente recuperada quando a tensão é removida. Os fluidos ideais (líquidos e gases) deformam-se irreversivelmente, eles fluem, e a energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da tensão (SCHRAMM, 2006).

A diferença entre o comportamento de um sólido e um fluido é mostrado na Figura 4. Ao aplicar uma força de cisalhamento F , cada material sofrerá uma deformação inicial. Contudo, ao passo que um sólido ficará em repouso (considerando que a força não seja suficientemente grande para levá-lo além do seu limite elástico, θ), um fluido continuará se deformando enquanto a força for aplicada, resultando em uma taxa de deformação ($d\theta/dt$). O tamanho da deformação do sólido depende do módulo de elasticidade (G) do sólido e a razão de deformação do fluido depende da viscosidade dinâmica do fluido. Portanto, os sólidos são ditos como elásticos e os fluidos como viscosos (FOX e MCDONALD, 2014).

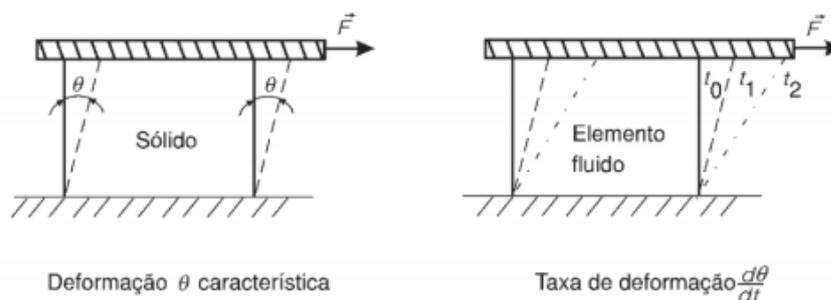


Figura 4. Deformação de um sólido e de um elemento fluido submetidos à tensões cisalhantes.

Fonte: Livi, 2001.

A resistência de um fluido ao escoamento é chamada de viscosidade absoluta (μ) ou dinâmica. A razão entre a viscosidade absoluta e a massa específica do fluido, ρ , surge com frequência em problemas de mecânica dos fluidos e, por essa razão, leva o nome de viscosidade cinemática (ν) (FOX e MCDONALD, 2014).

Os equipamentos que medem as propriedades viscoelásticas de sólidos e fluidos são chamados reômetros e os equipamentos limitados apenas à medida do comportamento de fluxo viscoso são descritos como viscosímetros (SCHRAMM, 2006).

Os fluidos para os quais a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação são ditos fluidos newtonianos. A expressão não-newtoniano é empregada para classificar todos os fluidos em que a tensão cisalhante não é diretamente proporcional à taxa de deformação (FOX e MCDONALD, 2014).

3.4.1 Fluidos Newtonianos

Considera-se fluido newtoniano aquele que sua viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. Uma única determinação experimental é suficiente para definir o único parâmetro reológico do fluido newtoniano. A sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de deformação é constante. São exemplos de fluidos newtonianos o ar, a água, os óleos finos e seus derivados, a glicerina, entre outros (MACHADO, 2002). Matematicamente, os fluidos newtonianos são definidos pela Equação 3, conhecida como Lei de Newton:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (3)$$

Onde:

τ = tensão de cisalhamento

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação

μ = viscosidade dinâmica

3.4.2 Fluidos Não-Newtonianos

Apesar da Lei de Newton ter sido considerada uma lei universal em sua concepção, atualmente sabe-se que a grande maioria dos fluidos conhecidos comporta-se de maneira não-ideal. Os exemplos vão desde lamas, óleos de motor, soluções poliméricas, até geleias, pastas de dentes, loções cosméticas, produtos alimentícios e alguns petróleos (CHHABRA, 2012).

Todo fluido cuja relação entre tensão cisalhante e taxa de deformação não é constante é denominado não-newtoniano, considerando ainda a temperatura, pressão e o escoamento laminar. Estes fluidos são classificados conforme o aspecto da curva de fluxo e correlação com algum modelo matemático. A viscosidade varia com a magnitude da taxa de cisalhamento, e é definida pela Equação 4 (MACHADO, 2002):

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4)$$

Onde:

η_a = viscosidade aparente

τ = tensão de deformação

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento

Apesar da variedade de fluidos não-newtonianos utilizados na indústria química atualmente, estes podem ser classificados segundo seu comportamento reológico dentro de três grupos, que são: fluidos independentes do tempo, fluidos dependentes do tempo e fluidos viscoelásticos, conforme esquema da Figura 5 (SCHRAMM, 2006).

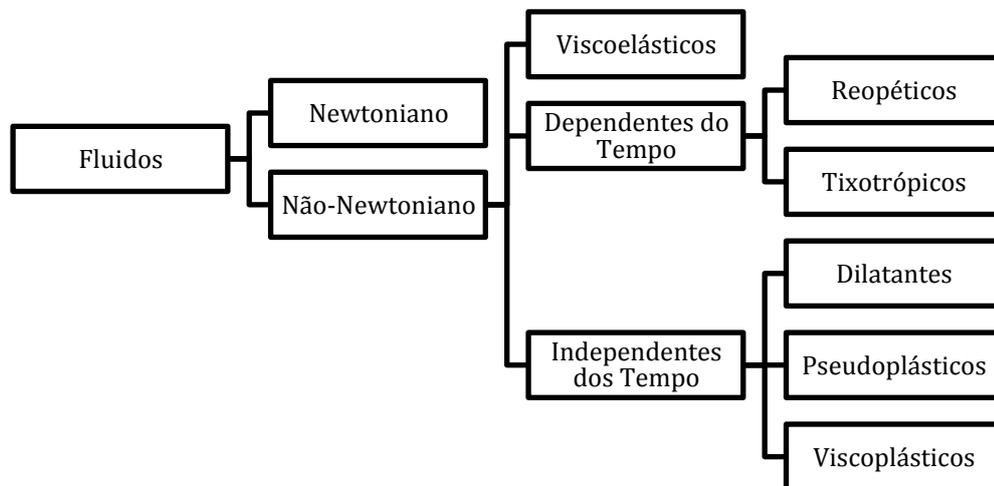


Figura 5. Classificação geral dos fluidos.

Fonte: Próprio autor baseado em Schramm (2006).

Os fluidos com comportamentos independentes do tempo são aqueles em que a resposta de deformação não sofre influência do tempo de análise, apenas da tensão de cisalhamento, como ocorre em lamas de esgoto, pastas de dente, chocolate, dentre outros. Os fluidos ditos como dilatantes, pseudoplásticos e plásticos descrevem esse comportamento (SCHRAMM, 2006). Os fluidos em que a viscosidade aparente decresce conforme a taxa de deformação cresce são chamados de fluidos pseudoplásticos. Se a viscosidade aparente cresce conforme a taxa de deformação, o fluido é chamado dilatante. Um “fluido” que se comporta como um sólido até que uma tensão limítrofe seja excedida é denominado viscoplástico (FOX e MCDONALD, 2014).

Os fluidos dependentes do tempo são afetados pela história cinemática da amostra, sendo classificados como tixotrópicos, cuja viscosidade aparente diminui com o tempo quando submetidos a uma taxa de cisalhamento constante, como no caso de géis, e reopéticos, que apresentam comportamento contrário, como a maionese (FOX e MCDONALD, 2014).

Há ainda os fluidos viscoelásticos que possuem propriedades mistas de fluidos ideais e sólidos elásticos, que depois de deformados, apresentam uma recuperação elástica parcial. Como exemplos têm-se polímeros fundidos e petróleos parafínicos (FOX e MCDONALD, 2014).

A relação entre a tensão cisalhante e a taxa de deformação pode ser representada graficamente pela curva de fluxo ou *flow curve*, que é o registro gráfico onde se mostra como a tensão de cisalhamento varia em função da taxa de deformação, representada na Figura 6 para alguns tipos de fluidos (MACHADO, 2002).

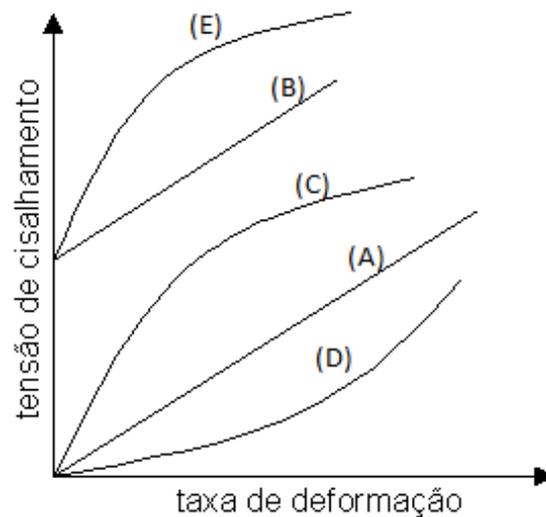


Figura 6. Curvas de fluxo de alguns tipos de fluidos: (A) newtoniano; (B) binghamiano ou plástico ideal; (C) pseudoplástico; (D) dilatante; (E) pseudoplástico com limite de escoamento.

Fonte: Machado, 2002.

3.4.2.1 Modelos Reológicos

A descrição do comportamento reológico dos materiais é feita através de modelos que relacionam a dependência da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação (SCHRAMM, 2006; CHHABRA, 2012). Dentre os modelos matemáticos existentes, alguns dos mais aplicados para sistemas de fluidos da indústria de petróleo são: Ostwald de Waele (Lei de Potência), Plástico de Bingham e Herschel-Bulkley.

O comportamento de um fluido cuja curva reológica indica a diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, pode ser descrito pelo modelo de Ostwald de Waele, também conhecido como Lei de Potência, Equação 5. A maioria

dos fluidos não-newtonianos enquadra-se nesse grupo.

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \quad (5)$$

Em que k representa o coeficiente de consistência e n é o índice de comportamento ou de fluxo. Se $n = 1$, chega-se à lei da viscosidade de Newton com $k = \mu$. Desse modo, o desvio de “ n ” da unidade indica o grau de desvio do comportamento newtoniano, em que, quando $n < 1$ o comportamento é pseudoplástico e, quando $n > 1$, dilatante.

Fluidos que se comportam como um sólido até que uma tensão mínima seja excedida e em seguida a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento torna-se linear podem ser expressos pelo modelo de Bingham, Equação 6, também conhecido como plástico ideal.

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} \quad \text{para} \quad \tau > \tau_0 \quad (6)$$

Onde τ_0 é a tensão limite de escoamento.

O modelo de Herschel-Bulkley é uma generalização dos modelos de Bingham e de Potência com objetivo de incorporar a curva de fluxo não linear para tensões superiores a τ_0 . Este modelo incorpora três parâmetros característicos do fluido (coeficiente de consistência, índice de fluxo e tensão limite de escoamento), conforme a Equação 7:

$$\tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n \quad \text{para} \quad \tau > \tau_0 \quad (7)$$

3.4.3 Viscosidade de 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, pois variáveis como viscosidade e tensão de cisalhamento são fundamentais para simulações de fluxo multifásico, dimensionamento de tubulações, controle de fluidos e no projeto e operação de equipamentos (BARNES, 1994).

O comportamento reológico de uma emulsão pode ser newtoniano ou não newtoniano dependendo da composição. Pal e Rhodes (1989) relatam que em emulsões muito diluídas, a viscosidade aumenta linearmente com o aumento da concentração da fase dispersa e são classificadas como newtonianas. Em concentrações moderadas, a viscosidade aumenta não linearmente com a fração volumétrica da fase dispersa, mas as emulsões permanecem newtonianas. Em altas concentrações, as emulsões apresentam um comportamento não-newtoniano.

Segundo Johnsen e Ronnigsen (2003), a viscosidade da emulsão A/O pode tornar-se muito mais alta que a viscosidade do óleo puro devido à formação de uma emulsão estável.

A viscosidade de emulsões A/O geralmente é função das seguintes variáveis: temperatura, fração volumétrica da fase dispersa, viscosidade da fase contínua, viscosidade da fase dispersa, taxa de cisalhamento, tamanho de gota e pressão. Para escoamentos de petróleo bruto a pressão constante, as principais variáveis envolvidas na viscosidade de uma emulsão são a temperatura e a concentração da fase dispersa (FARAH *et al.*, 2005).

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 e todas as expressões que permitem o cálculo da viscosidade das emulsões envolvem a fração volumétrica da fase dispersa, a viscosidade da fase contínua e da fase dispersa e parâmetros de ajuste (SILVA, 2004).

3.4.3.1 Viscosidade da Fase Externa ou Contínua (μ_c)

A viscosidade do óleo afeta a estabilidade da emulsão de duas maneiras. O aumento da viscosidade retarda a migração dos agentes emulsificantes naturais presentes no petróleo para a interface das gotas de água. Essa migração mais lenta proporciona a formação de gotículas maiores de água, o que favorece o processo de sedimentação das gotas e resulta em uma emulsão menos estável (STEWART e ARNOLD, 2009).

Por outro lado, óleos mais viscosos dificultam a movimentação das gotas de água através do meio, o que desfavorece o processo de coalescência das gotas e confere maior estabilidade a emulsão. Além disso, viscosidades baixas reduzem o atrito entre as gotas de água que se deslocam através da fase contínua, proporcionando a separação das fases (STEWART e ARNOLD, 2009).

Os modelos para a viscosidade relativa da emulsão são ajustados para ser proporcional à viscosidade da fase externa (SALAGER *et al.*, 2001). Para emulsões A/O estáveis, o aumento da viscosidade é, pelo menos, três ordens de grandeza mais do que o óleo de partida, e a viscosidade dessas emulsões cresce com o tempo. Ao passo que, emulsões do tipo A/O instáveis apresentam viscosidade cerca de 20 vezes menor que a viscosidade do óleo inicial (FINGAS e FIELDHOUSE, 2003).

Segundo Farah *et al.* (2005), a maior parte dos modelos existentes estima a viscosidade aparente da emulsão (η_a) como a razão entre as viscosidades da emulsão (μ) e a viscosidade fase contínua (μ_c), como demonstra a Equação 8.

$$\eta_a = \frac{\mu}{\mu_c} \quad (8)$$

Taylor considerou a influência das viscosidades da fase dispersa e da fase contínua e propôs uma expressão válida para emulsões com pequenas concentrações de gotículas esféricas dispersas (FARAH *et al.*, 2005), de acordo com a Equação 9.

$$\eta_a = 1 + \left[2,5 \left(\frac{k+0,4}{k+1} \right) \right] V \quad (9)$$

Na qual k é definido na Equação 10, como a razão entre a viscosidade da fase dispersa (μ_D) e a viscosidade da fase contínua (μ_C):

$$k = \frac{\mu_D}{\mu_C} \quad (10)$$

Para baixas viscosidades da fase dispersa, em geral, evidencia-se um menor diâmetro de gota (para uma dada agitação), o que pode produzir uma emulsão mais estável e um aumento na viscosidade da emulsão, no entanto, deve-se salientar que o aumento da viscosidade da emulsão é em virtude do menor tamanho das gotas (SALAGER, 1999).

De acordo com Johnsen e Ronnigsen (2003), para emulsões de petróleo do tipo A/O, a viscosidade da fase dispersa tem um efeito muito pequeno sobre a viscosidade aparente da emulsão.

3.4.3.2 Fração Volumétrica da Fase Interna ou Dispersa (ϕ)

Um dos fatores mais importantes que afetam a reologia da emulsão é a fração volumétrica da fase dispersa (TADROS, 1994). Um maior conteúdo volumétrico de gotas proporciona uma maior aglomeração da fase externa da emulsão e maiores interações entre as mesmas, o que produz um aumento da fricção que, por sua vez, resulta em uma maior viscosidade (SALAGER *et al.*, 2001).

Em geral, para conteúdos de água de até 30% (v/v) a emulsão apresenta um comportamento newtoniano, acima desse valor o comportamento é não newtoniano (KOKAL, 2002). O comportamento não newtoniano é causado pelo adensamento das gotículas e o aumento do atrito (SCHRAMM, 1992).

De acordo com Aomari *et al.* (1998), Einstein propôs um modelo de cálculo da viscosidade aparente (η_a) de uma suspensão, aumentando linearmente com a fração volumétrica da fase dispersa (ϕ) e com a conforme Equação 10.

$$\eta_a = 1 + [\eta_{int}]\phi \quad (10)$$

Onde η_{int} é a viscosidade intrínseca da emulsão e que pode assumir valor de 2,5 quando se tratar de dispersões de esferas rígidas (AOMARI *et al.*, 1998).

A correlação de Richardson, relatada por Johnsen e Ronningsen (2003), relaciona um aumento exponencial na viscosidade aparente como uma função da fração volumétrica da fase dispersa. Teoricamente, ele propôs a Equação 11.

$$\eta_a = e^{K\phi} \quad (11)$$

onde K é uma constante. Tal dependência exponencial da viscosidade aparente em função do volume da fase dispersa foi verificado para vários sistemas de emulsão, incluindo emulsões de A/O de petróleo (JOHNSEN e RONNINGSEN, 2003).

Oliveira *et al.* (2000) 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.

3.4.3.3 Distribuição de Tamanho de Gota da Fase Dispersa

O conhecimento do tamanho de gota em uma emulsão e sua distribuição estatística auxilia na caracterização e levantamento das propriedades macroscópicas como cor, opacidade, reologia e a estabilidade da emulsão. Porém, não basta só conhecer a distribuição de tamanho de gotas (DTG), as propriedades físico-químicas também são

importantes. Estas são predominantes sobre as características da emulsão (OLIVEIRA, 2010).

Geralmente, quanto menor e mais homogênea for a distribuição de tamanho de gota, maior a viscosidade da emulsão (SALAGER *et al.*, 2001). O aumento da viscosidade com a diminuição do tamanho das gotas pode ser devido a um aumento na interação hidrodinâmica entre as elas. Quando o tamanho da gota é reduzida, a distância média de separação entre as gotículas diminui (PAL, 2000).

Segundo Oliveira (2010), a caracterização da DTG tem importância para formas de monitoramento e controle em processos de produção dentro da etapa produtiva. Assim, na produção do petróleo, o incremento da viscosidade é um fator crítico para a manutenção do escoamento, devido à forte influência da DTG. A viscosidade também interfere no interior dos dutos, gerando custos operacionais adicionais relacionados com a energia. A DTG é afetada por tensão interfacial, turbulência, temperatura, cisalhamento imposto no sistema (bombeamento, queda de pressão, etc.) entre outros fatores. As gotas raramente são uniformes e por isso, geralmente a DTG é polidispersa nas emulsões de petróleo, ou seja, há uma grande dispersão de tamanhos de gotas.

Em emulsões que possuem mesmas concentrações de fase dispersa, mas diferentes viscosidades, observa-se que as mais viscosas apresentam uma distribuição mais homogênea (BECHER, 2001). A Figura 7 mostra a relação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para quatro emulsões para observação de uma diminuição da viscosidade com o incremento da polidispersão e um incremento na viscosidade quando a distribuição se torna mais próxima de monodispersa.

Salager (1999) pode concluir o mesmo, avaliando que gotas menores geram viscosidades maiores e que distribuições mais polidispersas resultam em emulsões menos viscosas. A polidispersidade se refere não somente à amplitude da distribuição, mas também a sua forma. Quando se mesclam as emulsões de mesmo conteúdo de fase interna, mas de tamanhos muito diferentes, a distribuição resultante apresenta dois picos; isto se denomina uma emulsão bimodal. Se estes dois picos são suficientemente separados pode-se obter uma redução considerável da viscosidade, devido às gotas pequenas preencherem o espaço deixado pelas gotas grandes,

ocorrendo conseqüentemente a transferência de massa das gotas menores para as maiores (fenômeno de Ostwald Ripening).

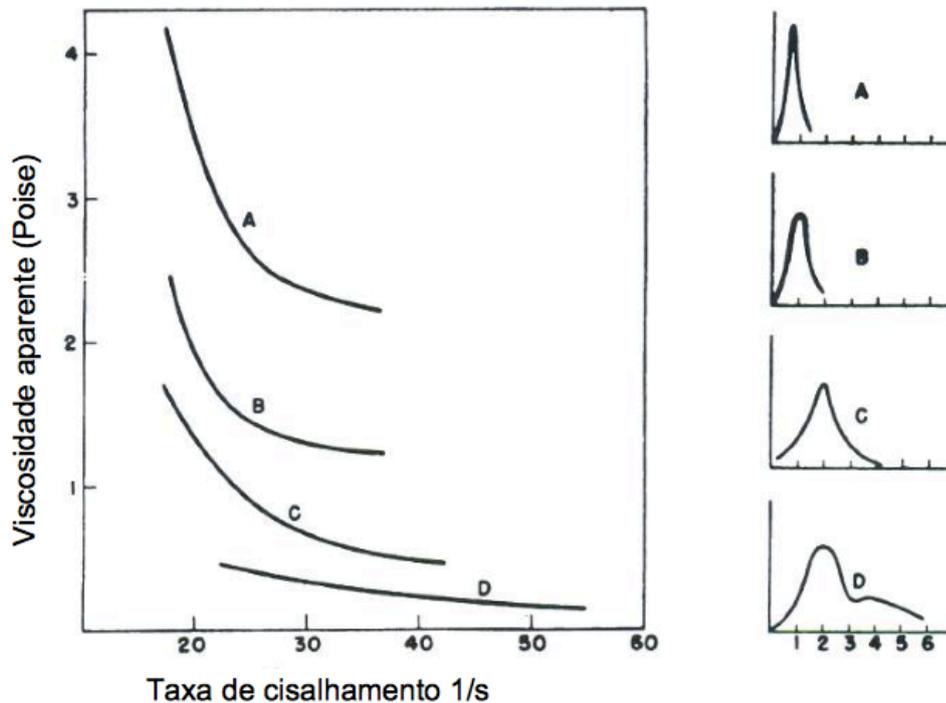


Figura 7 – Viscosidade das emulsões em função da taxa de cisalhamento e distribuições do tamanho de gota das mesmas emulsões.

Fonte: Becher, 2001.

3.4.3.4 Temperatura

A temperatura é uma variável importante na estabilização de emulsões, podendo afetar significativamente as propriedades do óleo, da água, do filme interfacial e a solubilidade dos surfactantes nas fases óleo e água (KOKAL, 2002; CUNHA, 2007).

Segundo Farah *et al.* (2005), a viscosidade de emulsões A/O aumenta com a fração volumétrica da fase dispersa e com a diminuição da temperatura. Com o aumento da temperatura, a viscosidade da emulsão diminui, por causa da redução na viscosidade do óleo. Se resinas estão presentes, a aplicação de calor pode ser uma aliada, pois dissolve esses componentes na fase contínua (KOKAL, 2002).

A elevação da temperatura aumentará a energia térmica das gotas, o que aumenta a taxa de colisão e também reduz a viscosidade interfacial, favorecendo a ruptura do filme interfacial e a probabilidade de coalescência. Nos extremos, temperaturas muito elevadas irão causar desidratação devido à evaporação, e ciclos de congelamento e descongelamento que vão quebrar algumas emulsões (SCHRAMM, 1992; KOKAL, 2002).

3.5 FLUIDODINÂMICA DAS EMULSÕES

Quando se observa a existência de um gradiente de velocidade no interior do fluido, uma parte deste fluido pode se mover para longe da sua região vicinal, resultando em uma deformação permanente. Se existir uma interface entre essas duas partes, a deformação pode resultar na formação de uma emulsão como resultado das forças inerciais, viscosas e capilares (SALAGER, 1999).

Durante o escoamento, os fluidos são submetidos a vários esforços e agitações que resultam na dispersão de uma fase na outra, como o cisalhamento e a turbulência isotrópica (SALAGER, 1999).

Como relata Salager (1999), o cisalhamento corresponde a uma deformação laminar do tipo alongamento que pode ser descrito a partir das equações da mecânica dos fluidos. Já a turbulência isotrópica representa agitação que possui apenas uma intensidade e não uma direção definida. Em tal modelo se supõe a presença de vórtices aleatórios de tamanhos variáveis. Os vórtices maiores recebem a energia diretamente do sistema de agitação sob a forma de quantidade de movimento; se trata do chamado regime inercial. Os vórtices maiores transferem sua energia aos vórtices menores, os quais transferem aos vórtices sequencialmente menores e assim sucessivamente até os vórtices de menor tamanho que podem produzir o sistema de agitação.

3.5.1 Tipos de Instabilidades

De acordo com Bai *et al.* (1991) e Vara (2001), duas análises para a instabilidade da interface água/óleo devem ser considerados:

A instabilidade do tipo Rayleigh-Taylor é devido ao efeito combinado da tensão interfacial e/ou gradientes de densidade desfavoráveis nos fluidos. Este tipo de instabilidade ocorre quando um fluido mais pesado encontra-se sobre um fluido mais leve. Neste caso, é fácil notar que a condição é instável, uma vez que o fluido mais pesado tende a se acomodar em baixo. Nesse caso as fontes de instabilidade são tensões normais à interface dos fluidos (DRAZIN, 2002).

A instabilidade tipo Kelvin-Helmholtz, decorrente do desequilíbrio das velocidades interfaciais dos fluidos; manifesta-se por uma ondulação na interface dos fluidos. Esta instabilidade surge quando o escorregamento ocorre na interface, isto é, quando o componente de velocidade tangencial não é conservada através da interface. Isto pode resultar de um fenômeno eletrocinético, devido à presença de uma dupla camada elétrica. A energia cinética tende a amplificar as ondas interfaciais, e, portanto, para provocar a mistura dos fluidos. No entanto, a formação desta onda é inibida pela ação de tamponamento da tensão interfacial e a dissipação viscosa (SALAGER, 1999).

Além dessas instabilidades, pode-se considerar a transição de fluxo laminar para fluxo turbulento como uma instabilidade, pois é quando as forças dinâmicas inerciais excedem as forças viscosas, em que o fluxo torna-se instável a pequenas perturbações (SALAGER, 1999). Para análise desse critério de instabilidade, utiliza-se o número de Reynolds, Re , Equação 12, a qual mede a relação entre as forças de inércia e as forças viscosas.

$$Re = \frac{\rho V D}{\mu} \quad (12)$$

Onde:

ρ = massa específica do fluido

V = velocidade do escoamento

D = diâmetro

μ = viscosidade dinâmica absoluta

3.5.2 Deformação e Ruptura das Gotas

Quando uma gota inicialmente esférica é suspensa em outro líquido e é colocada sob uma tensão elongacional ou cisalhante, a gota deforma e, então, se quebra em gotas menores (SALAGER, 1999).

Taylor (1934) estendendo as pesquisas de Einstein, foi o primeiro pesquisador a investigar teórica e experimentalmente a deformação e quebra da gota de líquidos em meios líquidos. Da deformação e quebra de uma gota, inicialmente esférica de um líquido newtoniano dispersa em um outro líquido também newtoniano, derivaram os fluxos cisalhantes e hiperbólicos, apresentados esquematicamente na Figura 7 (ITO, 2006).

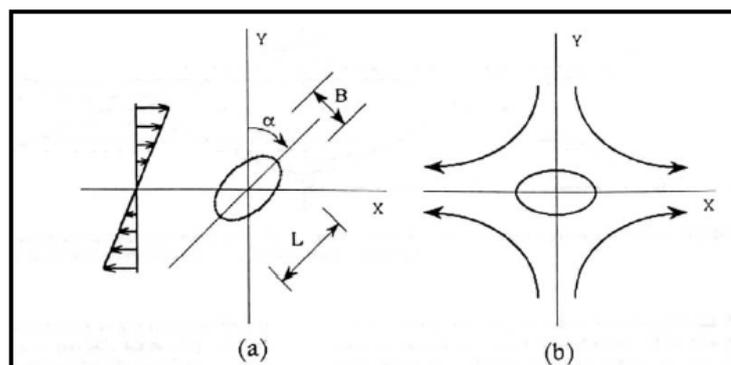


Figura 8. Deformação de uma gota segundo a teoria de Taylor (1934): (a) fluxo cisalhante uniforme e (b) plano de fluxo hiperbólico.

Fonte: ITO, 2006.

O tipo de fluxo aplicado pode ser importante para determinar se uma gota se quebra ou não no escoamento. O tamanho e número de gotas produzidas dependem tanto do tipo de fluxo e a sua história (RALLINSON, 1984).

Segundo Salager (1999) pode-se observar três diferentes deformações, de acordo com a intensidade do cisalhamento e a razão entre a viscosidade da fase interna e a viscosidade da fase externa da emulsão, tanto para cisalhamento simples quanto hiperbólico, como demonstra a Figura 9.

No primeiro caso (a), quando a fase interior é menos viscosa do que a fase externa, o aumento do cisalhamento produz um alongamento da esfera ao longo de um eixo. No segundo caso (b), quando as viscosidades das duas fases são semelhantes, a deformação não é inclinada e há formação de duas principais gotas, eventualmente com um gotículas secundárias. No terceiro caso (c), quando a viscosidade da fase interna é muito superior à da fase externa, a esfera não sofre alongamento significativo (em particular, se a tensão é elevada), e há a formação de um elipsóide orientada na direção do cisalhamento (SALAGER, 1999).

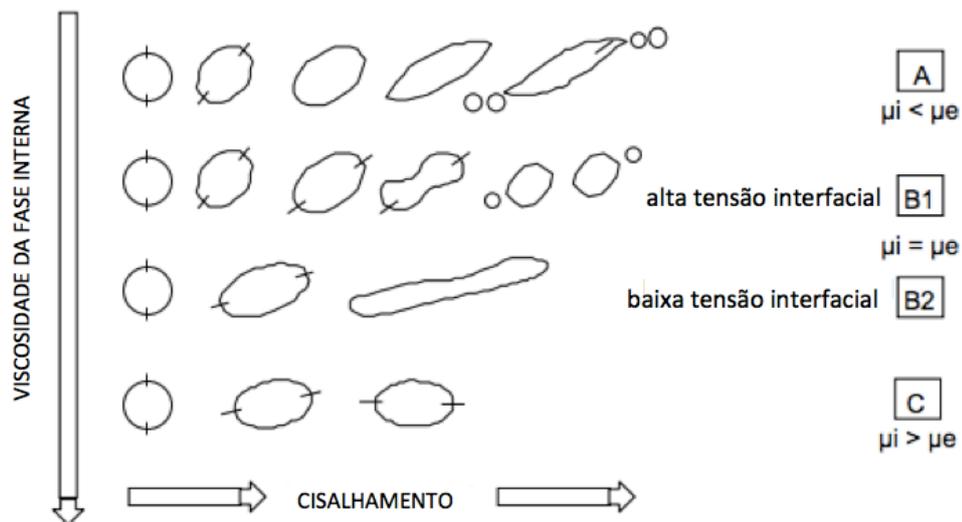


Figura 9. Deformação e ruptura de uma gota em um campo de cisalhamento simples em função da viscosidade das fases e da intensidade de cisalhamento.

Fonte: Salager, 1999.

3.6 ULTRASSOM

Ultrassom (US) pode ser definido como ondas mecânicas de frequências mais elevadas do que a máxima frequência perceptível pelo ouvido humano – frequências maiores do que 16 kHz. As ondas de US se propagam em meio líquidos, sólidos e gasosos e para que essa transmissão ocorra é necessário que o meio empregado tenha propriedades elásticas (MASON e LORIMER, 1989; CASTRO e PRIEGO-CAPOTE, 2007).

A ciência do ultrassom pode ser dividida em duas principais áreas: alta potência e baixa potência. As ondas ultrassônicas de alta potência ($10 - 1000 \text{ W.cm}^{-2}$) e de baixa frequência (16 – 100 KHz) causam mudança física e química permanente, porque produzem cavitação e microfluxos nos líquidos, aquecimento e ruptura nos sólidos e instabilidade na superfície da interface de sistemas líquido-líquido e líquido-gás. Nas ondas ultrassônicas de baixa potência ($< 1 \text{ W.cm}^{-2}$), alta frequência (100 KHz – 1 MHz) e baixa amplitude de propagação, o que importa é o efeito do meio sobre a onda. São usadas em muitos campos da ciência, engenharia e medicina para testes e diagnósticos técnicos (BARBOZA e SERRA, 1992; McCLEMENTS, 1995).

3.6.1 Propriedades do US

3.6.1.1 Pressão Acústica

No plano, a fonte das ondas sonoras, está vibrando de forma senoidal com o tempo (t), e para frente e para trás no espaço ao redor da posição inicial ($x = 0$). As ondas ultrassônicas geram pressão no meio de propagação e, então, pode-se definir pressão acústica $P(x, t)$ como o excesso da pressão total em relação a pressão atmosférica, expressa pela pressão de amplitude acústica ($P_o(x)$), número de onda (k) e frequência angular (ω) de acordo com a Equação 13 (WU e NYBORG, 2008).

$$P(x, t) = P_o(x). \cos (kx - \omega t) \quad (13)$$

3.6.1.2 Coeficiente de Atenuação

O coeficiente de atenuação descreve a energia transferida da onda sonora para o meio principalmente através dos processos de absorção e espalhamento. A absorção converte energia acústica irreversivelmente em aquecimento via atrito viscoso (WU e NYBORG, 2008).

3.6.1.3 Intensidade

A intensidade de ondas ultrassônicas é diretamente relacionada com a energia transportada pela onda. Em geral a intensidade é medida em $W.cm^{-2}$. Para as aplicações de ondas ultrassônicas em extrações e catálise de reações, quanto maior a intensidade das ondas, mais importantes na obtenção dos resultados elas se tornam, no entanto, a intensidade máxima não quer dizer condição ótima (LAMMINEN *et al.*, 2004).

3.6.1.4 Impedância Acústica

É um indicador da reflexão das ondas acústicas ao mudarem de meio de propagação. A impedância acústica específica (Z) é função da razão entre a pressão acústica (P) e a frequência de propagação da onda (ϑ), definida pela Equação 14 (LEIGHTON, 2007).

$$Z = \frac{P}{\vartheta} \quad (14)$$

Para ondas acústicas a impedância é calculada em função da densidade do meio (ρ) e a velocidade do som (c), Equação 15.

$$Z = \rho c \quad (15)$$

3.6.1.5 Velocidade de Propagação do Som

A velocidade do som depende do meio no qual as ondas se propagam, dentre os motivos há a impedância acústica específica de cada sistema. No ar, sob pressão atmosférica, na temperatura ambiente de 20°C o som propaga-se a 345 m.s⁻¹. A velocidade do som é maior em líquidos do que em gases, sendo que a propagação nos sólidos é a que possui as menores taxas (RAICHEL, 2006).

Para um gás ideal a velocidade da onda sonora (c) pode ser computada pela Equação 16.

$$c = (\gamma RT)^{1/2} \quad (16)$$

Onde γ é a constante do gás (razão entre os calores específicos C_p e C_v), R é a constante termodinâmica do gás e T é a temperatura absoluta.

Não existe uma simples relação para a velocidade acústica em líquidos, mas a velocidade de propagação depende da temperatura do líquido e, em menor grau, da pressão. Em líquidos desaerados (água) a velocidade do som é uma constante de aproximadamente 1461 m.s⁻¹ (RAICHEL, 2006).

Em sólidos, a velocidade de propagação dependerá, dentre outros efeitos do estado cristalino, assim como do nível de empacotamento deste. Todas estas variáveis podem ser resumidas pela densidade (ρ) e o módulo de elasticidade do material (E), de acordo com a Equação 17 (RAICHEL, 2006).

$$c = \left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2} \quad (17)$$

3.6.2 Emulsificação por US

A emulsificação utilizando tecnologias de ultrassom tem sido um campo de interesse crescente ao longo da última década, com extensas investigações realizadas sobre os parâmetros de processo, isto é, o tempo de contato com o campo acústico, energia ultrassônica, volume processado, bem como formulações em emulsão. Baixa frequência (≤ 100 kHz) de alta potência ($> 10 \text{ W.cm}^{-2}$) de ultrassom é uma tecnologia versátil amplamente utilizada em diversas indústrias e é uma técnica muito estabelecida para a preparação de emulsões (O'SULLIVAN *et al.*, 2015).

Algumas variáveis influenciam a emulsificação por US e devem ser otimizadas, sendo as principais (CASTRO e PRIEGO-CAPOTE, 2007):

- Potência e tempo de irradiação: quanto maior a potência e mais longo for o tempo, maior será a estabilidade da emulsão resultante. No entanto, existe uma condição de equilíbrio, quando atingida o aumento desses parâmetros não reduz o tamanho da gota;
- Posição da fonte do US com respeito à interface líquido-líquido: pode afetar tanto a emulsificação quanto a cinética do processo e deve ser otimizada de acordo com os líquidos e o tipo de emulsão desejada;
- Razão de volume das fases: A proporção em volume da fase dispersa é essencial, uma vez que a eficiência da emulsificação aumenta com um decréscimo da mesma;
- Viscosidade do fluido: A viscosidade de um líquido afeta o início da cavitação acústica. Quanto maior for a viscosidade, maiores são as forças de atração entre as moléculas e, portanto, maior será o limiar de cavitação e a intensidade quando ocorrer a cavitação.

O processo de emulsificação por ultrassom apresenta algumas vantagens quando comparado com a emulsificação por agitadores mecânicos, sob as mesmas condições. A maior eficiência da emulsificação por US é decorrente de um tamanho de gota muito menor e uma distribuição mais homogênea, o que torna mais estáveis as emulsões sonificadas. Além disso, o consumo de energia é baixo, utiliza-se pouco ou nenhum

emulsificante e os níveis de emulsificação podem ser mudados continuamente pela variação da intensidade do US (CHEN, SHARMA, MUDHOO, 2012; FENG, BARBOSA-CANÓVAS, WEISS, 2011).

Na indústria do petróleo, emulsificação de óleo e água é um dos mecanismos importantes de recuperação de petróleo por ultrassom em meios porosos. Uma vez que o ultrassom é aplicado na interface dos dois líquidos imiscíveis, pequenas gotas de um fluido são dispersos na outra (fase contínua) e a emulsão é gerada na interface. Os benefícios do consumo de ultrassom inclui energia mais baixa, a utilização de menos surfactante (emulsionante) e produção de uma micro-emulsão mais homogênea em comparação com os métodos mecânicos (HAMIDI *et al.*, 2015).

Existem vários mecanismos possíveis de formação de gotículas e ruptura sob o efeito dos ultrassom. Um deles é a formação de gotículas como consequência de oscilações instáveis da interface líquido-líquido e o outro é a geração de bolhas de cavitação (BEHREND; SCHBERT, 2000).

O mecanismo mais amplamente aceito para emulsificação por ondas ultrassônicas é baseado nos efeitos da cavitação, onde as bolhas colapsam e causam o rompimento e mistura de microgotas da fase dispersa, resultando na formação de emulsões (FENG, CANÓVAS, WEISS, 2011; CASTRO e PRIEGO-CAPOTE, 2007).

3.6.2.1 Fenômeno Relacionado na Aplicação do Ultrassom: Cavitação Acústica

O ultrassom, como qualquer onda sonora, é transmitido através de um meio por ondas que alternam ciclos de expansão e compressão que promovem mudanças na estrutura molecular do meio (MASON e LORIMER, 1989). Nos ciclos de compressão as ondas produzem uma pressão positiva que comprime as moléculas, diminuindo a distância média entre elas. Enquanto que, na etapa de expansão é exercida uma pressão negativa que afasta as moléculas (DELGADO-POVEDANO e CASTRO, 2013; MASON e CORDEMANS, 1996).

Nos líquidos, se na etapa de expansão (rarefação) a intensidade do US for alta suficiente, a pressão negativa exercida pode superar as forças de tensão local do líquido (forças que mantêm as moléculas juntas e o líquido intacto) e criar bolhas ou cavidades. As bolhas crescem com os ciclos subsequentes até o máximo de pressão negativa ser alcançado, quando ocorre o colapso violento dessas bolhas. O processo pela qual as bolas se formam, crescem e colapsam é conhecido como cavitação (CASTRO e PRIEGO-CAPOTE, 2007; MASON e LORIMER, 2002).

Geralmente, cavitação é o mecanismo considerado como crucial em condições práticas (BEHREND; SCHBERT, 2000). Bolhas de cavitação dispersam e atenuam as ondas ultrassônicas, devido ao diferencial de impedância acústica entre as fases líquida e gasosa, resultando na dispersão parcial ou completa das ondas acústicas (McCLEMENTS, 1995). Estas cavitações induzidas acusticamente resultam na ruptura de microgotas da fase dispersa e facilitam a formação de gotículas de emulsão (GOGATE *et al.*, 2011).

O fenômeno da formação de bolhas e colapso, referida como a cavitação, é responsável pela maior parte dos efeitos físicos e químicos de ultrassons. A cavitação é classificada em várias formas com base no método de sua geração, dentre elas a cavitação acústica, onde há o crescimento da cavidade induzido por variação da pressão na passagem de ultrassom; cavitação hidrodinâmica, onde a cavitação é induzida por variação da pressão no sistema, alterando a geometria do sistema de fluxo; cavitação ótica, em que é produzida pela passagem de fótons de luz de alta intensidade (laser), rompendo as ligações entre os líquidos; e partículas de cavitação, produzida pelo bombardeamento de um líquido com partículas de alta intensidade, como prótons (BAIG e VARMA, 2011).

Sistemas contendo muitas bolhas exibem dispersão múltipla, como se as bolhas se comportassem como espelhos, fazendo uma reflexão da onda acústica e um aumento eficaz da absorção de energia acústica (JULIANO *et al.*, 2011; MCCLEMENTS e POVEY, 1989).

Alguns parâmetros influenciam positivamente a cavitação em líquidos, como a frequência e a intensidade do US (BAIG e VARMA, 2011), de um modo geral, melhoram a emulsificação em termos de menores tamanho de gota da fase dispersa.

Além desses parâmetros, a viscosidade de um líquido tem sido relatada por afetar o início da cavitação acústica. A viscosidade é uma medida qualitativa da interação molecular em um líquido. Quanto maior for a viscosidade, mais elevadas são as forças de atração entre as moléculas e, portanto, maior é a intensidade limite de ultrassom para o início da cavitação (BEHREND e SCHBERT, 2000).

Usando potência moderada, qualquer líquido comum pode ser submetido a cavitação na faixa de 20-50 kHz, que é a frequência normalmente utilizada para realizar as reações sonoquímicas (BAIG e VARMA, 2011).

De acordo com Mason (2002), para ondas com frequências mais altas o tempo requerido para criar a bolha pode ser maior do que a disponível durante o ciclo de rarefação. Assim, a produção das bolhas de cavitação torna-se mais difícil de alcançar dentro do tempo disponível e é necessário empregar intensidades (amplitudes) mais elevadas para assegurar que as forças de coesão do líquido são superadas.

Contudo, o colapso da cavidade é mais rápido, levando a um aumento na magnitude da pressão de colapso gerado, e as bolhas menores produzidas em frequências mais altas exigem menos ciclos acústicos antes que elas atinjam o tamanho de ressonância necessária, como consequência um maior número de núcleos de gás pode atingir o tamanho de ressonância mais rapidamente do que em frequências mais baixas (GOGATE *et al.*, 2003).

Portanto, a determinação da frequência de irradiação depende dos efeitos desejados, se estes devem ser físicos ou químicos. Altas frequências de operação (da ordem de algumas centenas a milhares de kHz) devem ser escolhida quando se deseja efeitos químicos, como a degradação de vários compostos de tratamento de águas residuais e sínteses químicas. Baixa frequência de operação (na gama de 10-100 kHz) deve ser empregada para obtenção de efeitos físicos intensos, como extração sólido-líquido, homogeneização e emulsificação (GOGATE *et al.*, 2011).

O aumento da intensidade de sonificação aumenta o efeito sonoquímico devido ao aumento na amplitude de vibração da fonte de ultrassom (BAIG e VARMA, 2011).

Se a intensidade da onda acústica aumenta, embora a pressão de colapso diminui, o número de eventos de cavitação aumenta, assim como o tamanho e o tempo de vida

da cavidade. Esse aumento é substancial em comparação com o efeito negativo decrescente da pressão de colapso, e o pulso total de pressão gerado aumenta – sendo pulso total de pressão definido como o produto do número de cavidades do sistema e a pressão de colapso devido à cavidade única (GOGATE *et al.*, 2003).

No entanto, a intensidade ultrassom não pode ser aumentada indefinidamente, pois existe um tamanho máximo que a cavidade pode atingir que é independente da amplitude de pressão (CASTRO e PRIEGO-CAPOTE, 2007). Além disso, existe um limite de dissipação de energia além do qual o efeito negativo da pressão colapso supera o aumento do número de cavidades gerados e os efeitos cavitacionais diminuem (GOGATE *et al.*, 2003).

3.6.3 Equipamentos Geradores de Ultrassom

Os dispositivos responsáveis pela geração das ondas ultrassônicas são conhecidos como transdutores. Os transdutores ultrassônicos são designados para converter energia mecânica ou elétrica em energia sonora. Transdutores eletromecânicos são mais versáteis e largamente utilizados comparados aos transdutores mecânicos. Tais dispositivos são geralmente constituídos de materiais piezoelétricos e que tem a propriedade de contrair-se e expandir-se de acordo com o campo elétrico aplicado, gerando vibrações em frequências específicas (CASTRO e PRIEGO-CAPOTE, 2007).

Segundo Barboza e Serra (1992) existem basicamente dois tipos de equipamentos geradores de ultrassom, o “banho”, utilizado para limpeza de material, e a “sonda”, utilizada em laboratórios. Nestes, a fonte de energia ultrassonoras é a cerâmica piezoelétrica disposta entre duas chapas metálicas. O gerador de frequência transmite um sinal à cerâmica piezoelétrica, que transforma as ondas elétricas em ondas mecânicas, as chapas metálicas ampliam estes sinais e o transdutor transmite os impulsos ultrassonoros ao meio reacional.

3.6.3.1 Banhos de Ultrassom

No banho ultrassônico, os transdutores são fixados diretamente nas paredes externas do compartimento do “banho”. Nas sondas ultrassônicas há uma peça que conduz e concentra a energia vibracional do transdutor até as paredes da extremidade da peça. A intensidade na sonda é bem maior do que no banho. Logo, o tempo de sonicação, em geral, é muito menor do que o do banho. No banho de ultrassom, o volume de líquido em seu interior permite que mais variáveis sejam influentes na obtenção dos resultados, como: temperatura, volume de fluido, materiais em suspensão, processo em fluxo, impedância de materiais (CASTRO e PRIEGO-CAPOTE, 2007).

O ultrassom pode ser utilizado em duas fases, de pulso (intermitente) e contínuo. O pulso é mais largamente aplicado, por sua facilidade de operação. As medições são rápidas e não invasivas, podendo ainda ser automatizado sem grandes dificuldades. O contínuo é usado quando medidas altamente precisas são necessárias, e tende a ser encontrado em laboratórios de investigação (McCLEMENTS, 1997).

3.6.3.2 Sondas Ultrassônicas

As sondas ultrassônicas (ou processadores ou homogeneizadores) são equipamentos constituídos de dois módulos, sendo uma fonte geradora de corrente alternada, calibrada para a geração de ondas ultrassônicas de uma dada frequência, e uma sonda que contém o transdutor e amplificador, normalmente construída com materiais quimicamente e fisicamente resistentes e inertes. A sonda ultrassônica pode ser imersa em soluções, acoplada a reatores ou a um conjunto de peneiras para a separação de partículas e podem ainda ter características diversas, variando a frequência (normalmente 20 kHz), as formas de aplicação (contínua ou pulsada), os diâmetros da sonda de imersão, e a presença de temporizador (KORN e BORGES, 2003).

Segundo O’Sullivan *et al.* (2015), as bolhas de cavitação estão concentradas no volume na extremidade da ponteira da sonda ultrassônica. Esta localização resulta em

altos níveis de entrada de energia. Dado o elevado número de cavitação dentro da vizinhança da extremidade da ponteira, maiores níveis de atenuação (ou seja, perda gradual da intensidade) são observados e são dominados por dispersão acústica.

Como altas intensidades acústicas (pressões da ordem de alguns milhares atmosfera) são observadas muito perto da ponteira, à medida que se afasta da ponteira da sonda esta intensidade diminui exponencialmente e desaparece a uma distância abaixo de 2 a 5 cm, dependendo da potência máxima de entrada para o equipamento e também da frequência de operação (GOGATE *et al.*, 2015).

A homogeneização ultrassônica só é, atualmente, adequada para pequenas bateladas. O desempenho deste processo pode ser melhorado pelo aumento da homogeneidade do campo, bem como a densidade de potência média. Por sua vez, estas melhorias podem ser provenientes de alterações na geometria do equipamento ou na utilização de ponteiras de amplitude mais elevadas (LEONG *et al.*, 2009).

A sonda apresenta vantagens como a potência totalmente disponível (não há transferência de irradiação ultrassônica pelas paredes do vaso), e a possibilidade de ser sintonizada para fornecer um melhor desempenho a diferentes potências. Como desvantagens apresenta a frequência fixa, a dificuldade de controle de temperatura em sistemas sem refrigeração, o fato de que espécies radiculares podem ser geradas na ponteira da sonda; e a erosão da ponteira que pode contaminar o sistema reacional (LINDLEY e MASON, 1987)

O'Sullivan *et al.* (2015) relata que a escala de perspectivas de sistemas do tipo sonda é muito pobre, uma vez que não podem efetivamente transmitir a energia acústica em grande volume de processo. Além disso, sofrem erosão e derramamento de partícula na superfície da ponta de entrega, podem estar sujeitos a bloqueio da cavitação (desacoplamento acústico), e o grande deslocamento do transdutor aumenta a tensão no material de construção, resultando na possibilidade de falha.

Assim, os sistemas de ultrassom tipo sonda são geralmente recomendados para investigações à escala laboratorial. Em reações entre dois líquidos imiscíveis, o colapso da cavitação na interface ou perto da interface irá causar o rompimento e mistura entre eles, resultando na formação de emulsões muito finas. As emulsões

formadas usando cavitação, são geralmente menores em tamanho e mais estáveis, do que as obtidas usando técnicas convencionais e muitas vezes requerem pouco ou nenhum agente tensioativo para manter a estabilidade. Isto é muito vantajoso em algumas aplicações (GOGATE *et al.*, 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes experimentais deste trabalho foram realizados no Laboratório de Preparo de Amostras, no Centro Universitário Norte do Espírito Santo (São Mateus, ES), da Universidade Federal do Espírito Santo, seguindo as normas internacionais ASTM. As amostras dos petróleos crus, denominadas A e B, foram caracterizadas no LabPetro (Vitória, ES).

4.1 EQUIPAMENTOS

Para o preparo da emulsão foi utilizado uma sonda ultrassônica modelo UP400S (Hielscher, Alemanha), com a ponteira Tip H14, que possui 14 mm de diâmetro, 90 mm de profundidade com amplitude máxima de 125 μm e 105 W/cm^2 de potência acústica. O processador ultrassônico gera vibrações mecânicas longitudinais por meio de excitação elétrica (efeito piezoelétrico inverso) com uma frequência de 24 kHz. A saída de energia do processador pode ser ajustada entre 20% e 100% de amplitude, com atividade pulsada ou contínua. A Figura 10 mostra a sonda ultrassônica utilizada para os testes experimentais deste trabalho.



Figura 10. Sonda ultrassônica com *probe* H14.

A determinação da densidade da emulsão foi realizada em um densímetro digital DMA 4500 (Anton Paar, Áustria), Figura 11, de acordo com a norma ASTM D5002-13 e o teor de água foi determinado por titulação Karl Fisher, através do uso de um titulador automático modelo 870 KF Titrino Plus (Metrohm, Suíça), conforme Figura 12, equipado com um eletrodo de platina modelo 8.109.1306 (Metrohm, Suíça) e módulo de agitação magnética modelo 803 Ti Stand (Metrohm, Suíça) de acordo com a norma ASTM D4377-00.



Figura 11. Densímetro DMA 4500M da Anton Paar



Figura 12. Titulador automático 870 KF Titrino Plus.

Para a determinação da viscosidade dinâmica foi utilizado o reômetro, modelo Physica MCR 501 (Anton Paar, Áustria), Figura 13, e geometria do tipo cone placa com diâmetro de 60 mm (CP60). O controle de temperatura foi obtido através de placa Peltier, onde ocorre variação de apenas 0,1°C em torno da temperatura de *set point*, que foi de 25°C para este trabalho.



Figura 13. Reômetro Physica MCR 501 da Anton Paar.

Como mostra na Figura 14, na medição do diâmetro de gota da fase dispersa da emulsão foi utilizado o analisador de partícula Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Inglaterra), juntamente com o dispersor Hydro 2000 (Malvern Instruments, Inglaterra), que se baseia na técnica de espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS - *Low Angle Laser Light Scattering*), conhecido também como difração laser, cujo princípio de funcionamento consiste na medição dos ângulos de difração do raio laser, que são relacionados ao diâmetro da partícula.



Figura 14. Analisador de partícula Malvern Mastersizer 2000 e o acessório para a introdução da amostras Hydro 2000.

O Malvern gera medidas estatísticas dos tamanhos de diâmetros das gotas, tais como os percentis $D_{0,1}$, $D_{0,5}$ e $D_{0,9}$, além do diâmetros ponderados por volume, o $D_{4,3}$, e o ponderado por área, $D_{3,2}$. Uma das medidas utilizadas neste trabalho será o $D_{0,5}$ que é a mediana da distribuição de tamanho de gota de uma emulsão, ou seja, é o tamanho de gota que separa a população de estudo em duas partes iguais, tal que 50% das gotas são menores que o valor de $D_{0,5}$, ponderados por volume ou massa (PAIVA, 2004).

4.2 REAGENTES

Para a determinação do teor de água foram utilizados como solventes o tolueno P.A. (Vetec, Alemanha) e o metanol P.A. (Vetec, Alemanha). Já o reagente de Karl Fischer

livre de piridina (Sigma-Aldrich, Alemanha) foi utilizado como titulante na análise de teor de água na amostra.

Utilizou-se vaselina (óleo mineral) para dispersar a amostra no Malvern Mastersizer e obter o tamanho dos diâmetros de gotas da emulsão. Éter de petróleo P.A. também foi utilizado como solvente para a limpeza do equipamento.

Tendo em vista a necessidade de simulação da água do mar, preparou-se uma solução salina dissolvendo 60 g de NaCl PA (Dinâmica) em 1L de água destilada para obter uma concentração de 60 g.L^{-1} .

4.3 AMOSTRA

Para o desenvolvimento do procedimento de preparo de emulsão por ultrassom, foi utilizada uma amostra de petróleo °API 22,3 denominada A, disponibilizada pela Unidade Operacional do Espírito Santo – Petrobras (UO-ES). Após a otimização da metodologia, os resultados foram replicados em outra amostra de petróleo °API 35,2 denominada B.

4.4 METODOLOGIA PARA SÍNTESE DA EMULSÃO A/O COM ULTRASSOM

4.4.1 Preparo da Amostra

A amostra de petróleo foi utilizada como fase contínua e para a fase dispersa utilizou-se a solução salina, previamente preparada na concentração de 60 g.L^{-1} .

Para o preparo da emulsão sintética A/O primeiramente efetuou-se a tomada de massa da solução salina e posteriormente a tomada de massa da amostra de petróleo. A fase

dispersa foi previamente incorporada no petróleo para que formasse uma pré-emulsão, através da agitação mecânica. Após resfriamento, a pré-emulsão foi colocada em contato com a sonda ultrassônica, afim das ondas ultrassônicas realizarem o cisalhamento das gotas e conseqüentemente geração da emulsão. O controle da temperatura da emulsão foi efetuado através de um banho, com temperatura de aproximadamente 0°C. A Figura 15 esquematiza a sonda ultrassônica utilizada no procedimento de formação da emulsão.

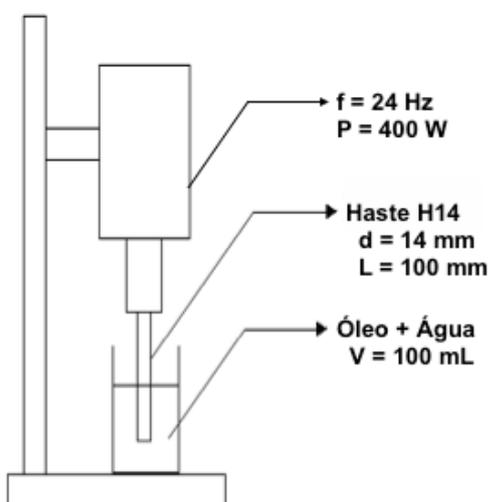


Figura 15. Desenho esquemático da sonda ultrassônica

Ao término da síntese da emulsão, a temperatura final foi aferida e a mesma permaneceu em repouso por 30 minutos. Após o período de descanso foram retiradas alíquotas para que fossem analisadas com base no teor de água, distribuição do tamanho da gota (DTG), densidade e viscosidade, com o objetivo de caracterizar a emulsão preparada. Uma amostra também foi mantida em repouso para verificar a estabilidade da emulsão através da separação das fases.

4.4.2 Caracterização da Emulsão

4.4.2.1 Determinação do Teor de Água

O teor de água nas emulsões de petróleo foi determinado por titulação Karl Fischer potenciométrica. A determinação foi efetuada com base na norma ASTM D4377-00, em que uma alíquota da emulsão é pesada e adicionada na bureta, contendo um solvente misto de Clorofórmio e Metanol, e titulada automaticamente com reagente de Karl Fischer até um ponto final eletrométrico.

A homogeneidade da amostra foi avaliada através do cálculo de intervalo de confiança para nível de confiança de 95%, segundo a Equação 18.

$$IC = \bar{X} \pm t_{\alpha/2} S / \sqrt{n} \quad (18)$$

Onde \bar{X} é a média amostral, t é o valor da distribuição t-Student, S é o desvio padrão e n o número de amostras.

4.4.2.2 Determinação da Densidade

As análises de densidade foram realizadas pelo método do densímetro automático, conforme a norma ASTM D5002-13. Um volume de amostra é inserido, com o auxílio de uma seringa, no tubo de amostra do analisador no formato U. A amostra é acomodada a uma temperatura dentro do equipamento, e esta é mantida constante na determinação da densidade.

4.4.2.3 Determinação da Viscosidade

A viscosidade das emulsões foi avaliada através do reômetro, na qual cerca de 1 ml de amostra é adicionada na base do equipamento e através variação da taxa de cisalhamento (s^{-1}) imposto sobre a sistema é determinada a viscosidade da emulsão. Após inserção da amostra, esta ficou em repouso para estabilização do sistema na temperatura de 25°C durante 5 minutos. Os testes foram realizados para todas as emulsões sintetizadas.

4.4.2.4 Determinação da Distribuição do Tamanho de Gota

O procedimento para a determinação do diâmetro das gotas de água na emulsão A/O foi desenvolvido com base no trabalho de Souza (2014). Adiciona-se de 5 a 10 gotas de emulsão em vaselina (dispersante) e a introdução das amostras é realizada com o acessório Hydro 2000, Malvern Instruments.

4.4.3 Variação de Testes Realizados com Ultrassom

Nos experimentos realizados para avaliar a aplicação do US a sonda foi posicionada no centro do recipiente, com uma profundidade de imersão de 3 mm de distância do fundo.

A fim de avaliar os parâmetros relevantes na síntese de emulsão do tipo A/O, foram selecionados diferentes tempos de exposição do US, a saber 1, 3 e 5 minutos, e diferentes amplitudes do equipamento de US, sendo 20, 30 e 40%. Investigou-se a influência da fração volumétrica da fase dispersa e o volume de emulsão produzida, aplicando os testes para concentrações de 10 e 20% (v/v) de água salinizada com concentração de 60 g/L e volumes de 100 e 200 mL.

Desta forma, primeiramente manteve-se constante o volume de 100 mL e a fração volumétrica da fase dispersa de 10% e variou-se os tempos de exposição de exposição em 1, 3 e 5 min e a amplitude em 20, 30 e 40%. Posteriormente, fixou-se a amplitude (20%) e o tempo de exposição (1 minuto) e foi testado o efeito do aumento do volume para 200 mL e, também, o efeito do aumento no conteúdo volumétrico da fase dispersa (20% v/v). Assim, foram geradas emulsões com diferentes parâmetros variáveis, conforme o fluxograma da Figura 16, mostrando um resumo dos testes feitos com a sonda ultrassônica.

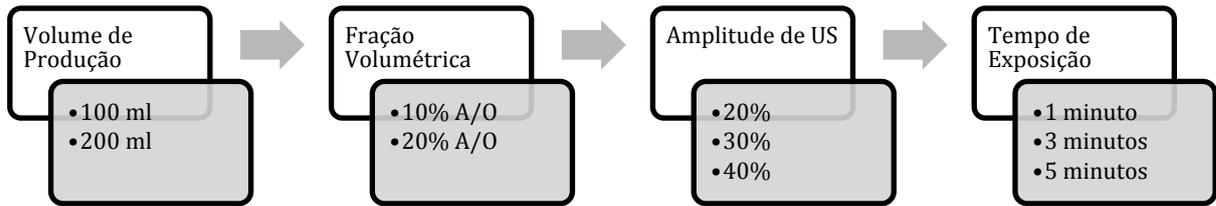


Figura 16. Fluxograma com as variáveis dos testes realizados com a sonda ultrassônica.

4.4.4 Cálculo da Intensidade do Ultrassom

Durante os processos sonoquímicos, a energia absorvida é normalmente transformada em calor, o que provoca uma alteração de temperatura no meio líquido (GOGATE *et al.*, 2011). A determinação da quantidade de energia dissipada no sistema, representada pela intensidade acústica (I_a), foi realizada pelo método calorimétrico que se baseia na primeira lei da termodinâmica, conforme a Equação 19 (MASON *et al.*, 1992).

$$I_a = \frac{P_a}{S_a}, \text{ onde } P_a = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (19)$$

Onde, P_a é a potência acústica (W), S_a é a área da superfície da ponta do sonda (cm^2), m é a massa do meio (g), c_p é o calor específico do meio ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e $\frac{dT}{dt}$ é a variação da temperatura com o tempo (K.s^{-1}).

A variação de temperatura foi obtida medindo-se a temperatura da pré-emulsão com um termômetro no instante inicial e no instante final, após a finalização do preparo da emulsão, de acordo com o tempo de exposição ao US.

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO

As amostras dos petróleos crus, denominadas A e B, foram caracterizadas no LabPetro (Vitória, ES) e as principais características estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais propriedades dos petróleos utilizados.

Parâmetros	A	B	Norma Utilizada
BSW, % v/v	1,6	0,5	ASTM D 4007
Teor de água (KF), % v/v	1,72	<0,05	ASTM D 4377
Densidade (°API)	22,3	35,2	ASTM D 5002
Densidade 20°C, g/cm ³	0,9161	0,8450	ASTM D 5002
Ponto de fluidez, °C	-9,0	0,0	ASTM D 97
Cloreto, mg/kg	273	224	ASTM D 6470
NAT, mg KOH/g	0,2366	0,1644	ASTM D 664
Viscosidade a 20°C, mm ² /s	387,8	11,52	ASTM D7042
Viscosidade a 30°C, mm ² /s	198,2	7,955	ASTM D7042
Enxofre total, % m/m	0,180	0,167	ASTM D 4294

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES SINTETIZADAS

Após a síntese das emulsões de petróleo do tipo A/O, realizadas com o petróleo A, de acordo com o item 4.4.1 dos Materiais e Métodos, esperou-se 30 minutos para o início da caracterização das mesmas. Os testes realizados foram o de teor de água da fase dispersa, densidade, estabilidade, diâmetro de gota e viscosidade. Os resultados encontram-se descritos nas próximas seções.

5.2.1 Concentração de Água da Fase Dispersa

Um dos fatores que mais influenciam a viscosidade da emulsão é a fração volumétrica da fase dispersa. Neste sentido, em toda emulsão A/O produzida foi determinada a concentração de água, de acordo com a metodologia de Karl Fischer. A massa de água previamente adicionada ao petróleo foi 10,40 g, aproximadamente, para obtenção de fração volumétrica de 10% A/O. Para garantir a homogeneidade da emulsão, foram retiradas alíquotas do topo, meio e fundo do recipiente, para confirmar a mesma fração de água em todo o volume produzido. Os testes foram realizados para todas as emulsões sintetizadas com fração volumétricas de água de 10%, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Determinação da concentração de água (% m/m) da fase dispersa obtidos pelo método potenciométrico de Karl Fischer para um volume de 100 ml de emulsão A/O sintetizada por US.

Amostras	20% de amplitude do US			30% de amplitude do US			40% de amplitude do US		
	60 s	180 s	300 s	60 s	180 s	300 s	60 s	180 s	300 s
Topo	11,34	11,42	12,79	12,23	11,77	12,04	11,52	11,99	11,61
Meio	10,62	11,4	12,98	12,17	11,65	11,81	11,54	12,10	11,74
Fundo	11,11	11,13	13,03	12,70	11,31	11,91	11,64	11,49	11,63
Média (X)	11,02	11,32	12,93	12,37	11,58	11,92	11,57	11,86	11,66
Desvio Padrão (S)	0,37	0,16	0,13	0,29	0,24	0,12	0,06	0,33	0,07
Intervalo de Confiança (IC)	10,11 - 11,94	10,91 - 11,72	12,62 - 13,25	11,64 - 13,09	10,98 - 12,17	11,63 - 12,21	11,40 - 11,73	11,05 - 12,67	11,48 - 11,83

As médias obtidas foram avaliadas conforme o intervalo de confiança (IC) para nível de confiança de 95%. Pode-se dizer que as emulsões sintetizadas com concentração de água da fase dispersa aproximadamente de 10% em todo o volume de 100 ml são homogêneas, comprovando a eficácia do processo de emulsificação acústica.

5.2.2 Densidade

Foram sintetizadas emulsões A/O com frações volumétricas de 5%, 10%, 15% e 20% de água para o teste da densidade, que foi realizado em triplicata. Em todas essas emulsões produzidas, observou-se que houve aumento da densidade em relação a densidade do petróleo cru de acordo com o aumento da fração volumétrica da fase dispersa, devido ao aumento da massa de água, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Comparação da densidade do óleo cru (A) e das suas emulsões A/O.

	Petróleo cru	Fração volumétrica de água			
		5%	10%	15%	20%
Densidade (g/cm ³)	0,9161	0,9272	0,9311	0,9361	0,9424

O tempo de exposição e a amplitude do US não influenciaram nas medidas de densidade das emulsões 10% A/O sintetizadas neste trabalho, que obtiveram densidade de 0,93 g/cm³.

5.2.3 Estabilidade das Emulsões

A estabilidade das emulsões foi avaliada de duas maneiras distintas. Inicialmente pelo método visual, adicionando-se as amostras das emulsões sintetizadas com fração volumétrica de 10% de água em um tubo de BSW (*bottom sediments and water*), observando o tempo necessário para que houvesse a separação das fases aquosa e oleosa. E também pela análise do comportamento da distribuição do diâmetro de gota obtidos pelo Malvern Mastersizer.

As emulsões sintetizadas permaneceram sem separação de fase visível durante o período de 7 dias, sendo esse o tempo máximo de repouso das amostras para os testes. A Figura 17 exemplifica esse teste com 100 ml de emulsão sintetizada com o petróleo A, na fração volumétrica de 10% A/O, a 20% de amplitude de US no tempo de 1 minuto, logo após o preparo (a) e depois de 7 dias (b).

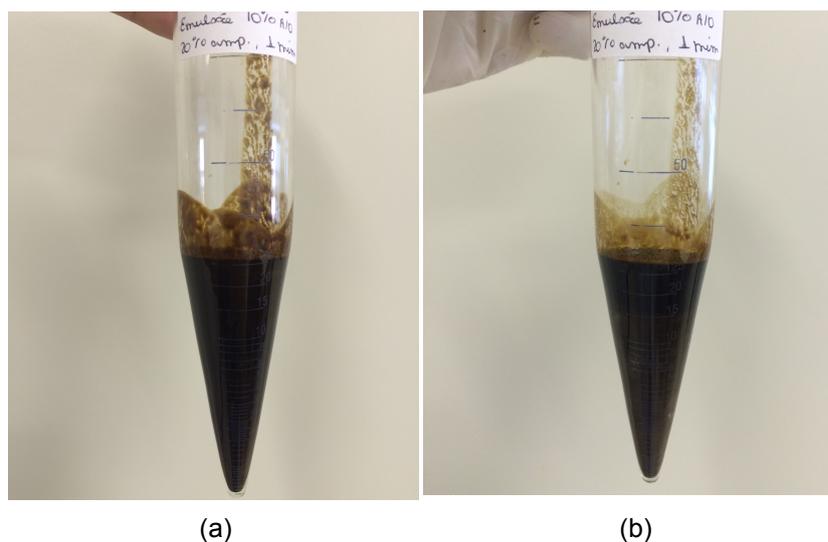


Figura 17. Avaliação da estabilidade da emulsão de 10% A/O, preparada com uma amplitude de 20% de US e tempo de exposição de 1 minuto: (a) logo após o preparo e (b) 7 dias após o preparo.

O mesmo comportamento estável foi observado para as outras emulsões sintetizadas em tempos e amplitudes diferentes do US. Assim, concluiu-se que as emulsões sintetizadas apresentavam uma alta estabilidade, podendo ser realizados estudos durante este intervalo de tempo após a sua produção, sem alterar suas propriedades.

A outra forma de verificar a estabilidade da emulsão foi realizar o teste de diâmetro de gota para analisar o comportamento das gotas, observando a capacidade de dispersão do US. Para isso realizou-se o teste no Malvern Mastersizer no dia do preparo da amostra e após 7 dias de repouso no tudo de BSW. As curvas de DTG obtidas estão na Figura 18.

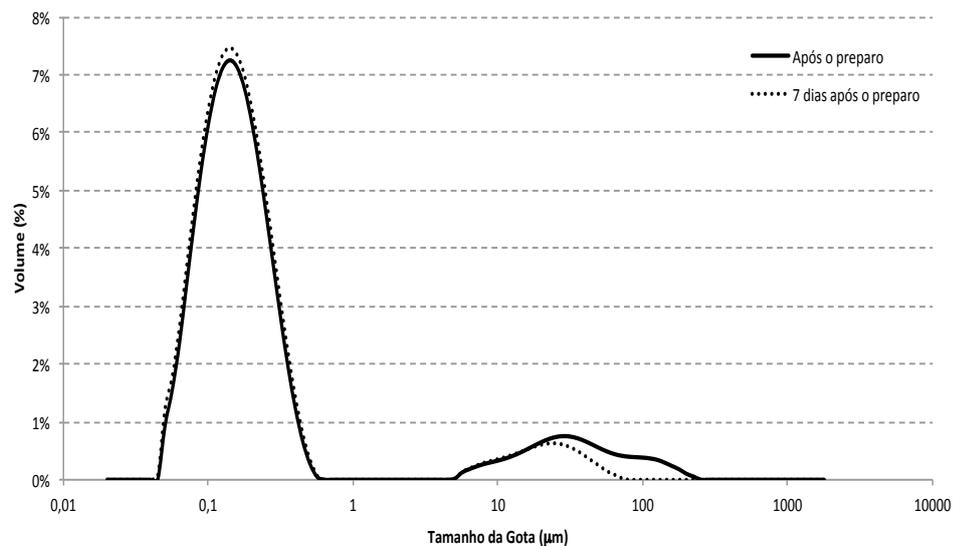


Figura 18. Avaliação da estabilidade das emulsões de 10% A/O, preparadas com uma amplitude de 20% de US com tempo de exposição de 1 minuto, logo após o preparo e 7 dias após o preparo.

Pode-se observar que a emulsão apresenta praticamente a mesma distribuição do tamanho das gotas tanto após o preparo, com $d_{(0,5)}$ de 0,171 μm , quanto 7 dias após o seu preparo, com $d_{(0,5)}$ de 0,164 μm , possibilitando a conclusão de que a emulsão formada pelo US permaneceu estável durante a realização de todos os testes deste trabalho.

5.2.4 Intensidade Acústica do US

Foi necessário controlar a temperatura de todos os testes para não alterar as propriedades do petróleo e para avaliar o efeito da variação de temperatura ocorrida em cada emulsão durante a sua síntese, para o cálculo posterior da potência acústica. Os valores iniciais de temperatura foram controlados para 6°C, e as temperaturas finais foram realizadas imediatamente ao término do preparo da emulsão. A temperatura final máxima obtida foi de 42°C. A Tabela 4 mostra as temperaturas medidas após a síntese das emulsões.

Tabela 4. Variação de temperatura ocorrida na síntese de cada emulsão.

Tempo (segundos)	Amplitude					
	20%		30%		40%	
	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)
60	6	15	6	15	6	16
180	6	28	6	30	6	38
300	6	42	6	42	6	42

Os valores da potência acústica (P_a) e intensidade acústica (I_a) foram calculados para cada amplitude e em cada tempo de sonificação para a síntese de um volume de 100 ml de emulsão do petróleo A com 10% (v/v) da fase dispersa, e estes se encontram dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Potência Acústica e Intensidade Acústica dissipada no meio para cada amplitude e tempo.

Tempo (segundos)	Amplitude					
	20%		30%		40%	
	P_a (W)	I_a (W.cm ⁻²)	P_a (W)	I_a (W.cm ⁻²)	P_a (W)	I_a (W.cm ⁻²)
60	35,67	23,16	35,67	23,16	39,63	25,73
180	61,43	39,89	67,37	43,75	83,23	54,04
300	85,21	55,33	89,17	57,90	91,15	59,19

Os resultados de potência foram tratados no *software* Statistica, e aplicou-se o teste ANOVA, com nível de confiança de 95%. Na Tabela 6 são apresentados os resultados da análise de variância.

Tabela 6. Tabela de ANOVA para os dados de potência.

Variáveis	Soma Quadrática (SS)	Graus de Liberdade (df)	Média Quadrática (MS)	F	P
Tempo (Linear)	3981,466	1	3981,466	112,2154	0,001797
Tempo (Quadrático)	125,664	1	125,664	3,5418	0,156392
Amplitude (Linear)	167,482	1	167,482	4,7204	0,118162
Amplitude (Quadrático)	7,867	1	7,867	0,2217	0,669846
Interação	0,98	1	0,98	0,0276	0,878567
Erro	106,442	3	35,481		
Total	4389,9	8			

Adotando-se para análise nível de significância de 5%, conclui-se que o único fator significativo na potência é o tempo de exposição ao ultrassom ($p \approx 0,001$). Conclui-se que o efeito de tempo é mais significativo que o efeito de amplitude para potência acústica e intensidade acústica dissipada no meio.

5.2.5 Viscosidade Dinâmica

Dan e Jing (2006) afirmam que a maioria das emulsões sintetizadas com óleos mais leves e água corrente apresentam um comportamento newtoniano e só irão apresentar um comportamento não-newtoniano se a fração volumétrica da fase dispersa for muito alta e perto do ponto de inversão das fases da emulsão.

Para as emulsões produzidas neste trabalho, observou-se um comportamento newtoniano, pois o aumento das tensões de cisalhamento foram proporcionais ao aumento da taxa de cisalhamento para as emulsões A/O sintetizadas, como mostrado na Figura 19.

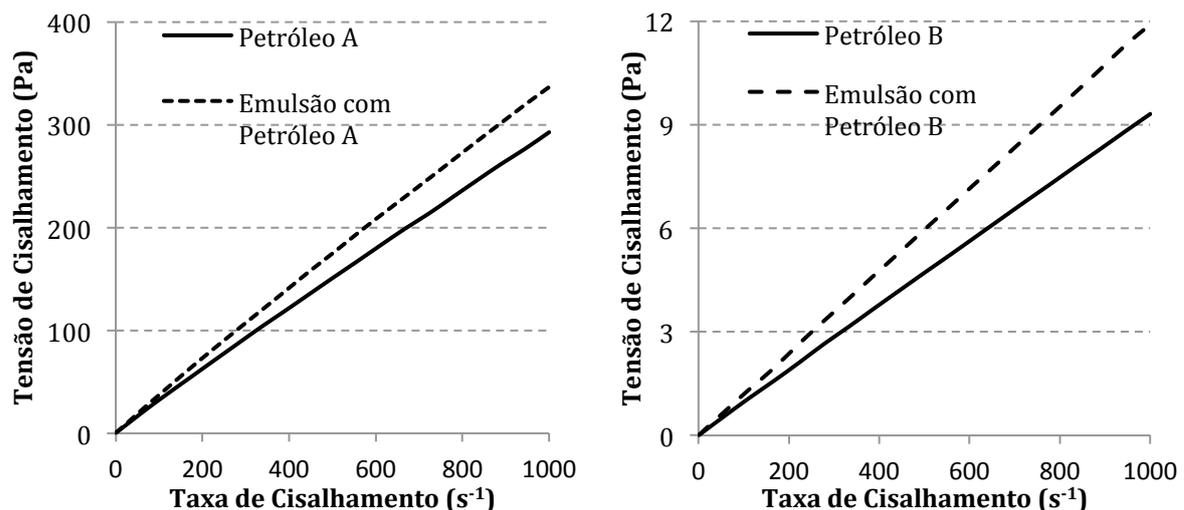


Figura 19. Curva de fluxo para observação do comportamento newtoniano do petróleo A e B e de suas respectivas emulsões A/O.

Pal *et al.* (1992) também verificaram que as emulsões em baixas a moderadas concentrações da fase dispersa, apresentam um comportamento newtoniano e para altas concentrações elas comportam-se como fluidos pseudoplásticos.

Sabe-se também que a viscosidade da emulsão A/O pode tornar-se muito mais alta que a viscosidade do óleo puro devido à formação de uma emulsão estável (JOHNSEN; RONNIGSEN, 2003). Na Figura 20, é possível também observar o incremento da viscosidade da emulsão em relação ao petróleo cru.

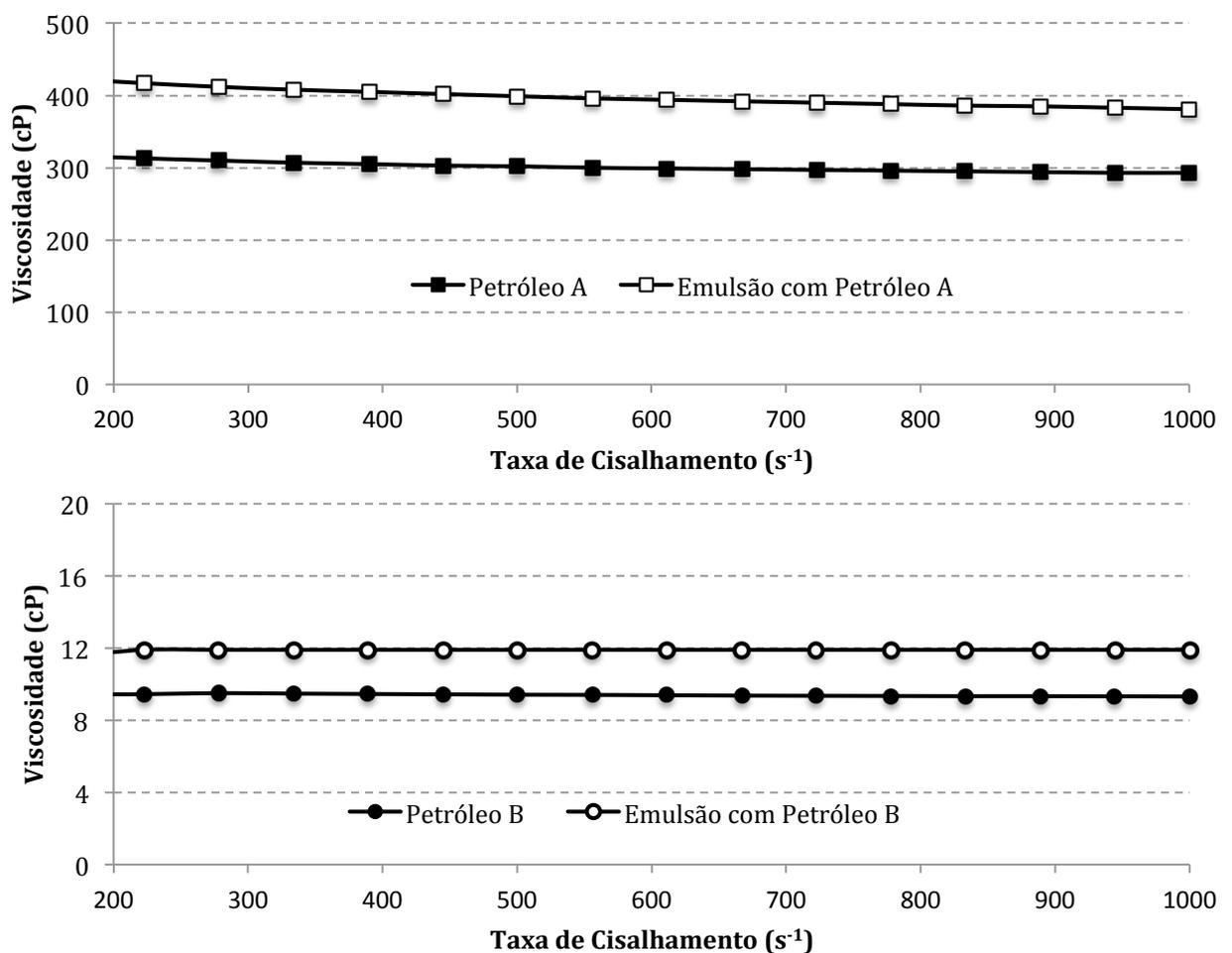


Figura 20. Comparação da viscosidade dinâmica entre as amostras dos dois diferentes óleos crus e as emulsões 10% A/O, com 20% de amplitude e 1 minuto de exposição ao US, realizadas a 25°C.

5.3. PARÂMETROS DE PROCESSO NA SÍNTESE DAS EMULSÕES

Segundo Castro e Priego-Capote (2007), o processo de emulsificação acústica sofre grande influência do tempo de exposição e da potência aplicada ao sistema. Para avaliar essas variáveis no processo de síntese de uma emulsão, esses efeitos foram observados através do diâmetro médio $d_{(0,5)}$, da DTG e da viscosidade da emulsão.

Com a finalidade de entender a interação entre o efeito do tempo de exposição ao US e da sua amplitude na síntese de uma emulsão A/O, foram produzidas 100 ml de emulsão 10% A/O, com petróleo A, e testou-se três tempos de exposição ao US, sendo eles de 1, 3 e 5 minutos, e em três níveis de intensidade, a saber 20, 30 e 40%. Portanto, foi realizado um planejamento experimental 2^3 , com duas variáveis de três níveis.

5.3.1 Influência do Tempo de Sonificação

Para avaliar o efeito do tempo de processamento do US, foram produzidas 100 ml de emulsão 10% A/O e testou-se três tempos de exposição ao US, sendo eles de 1, 3 e 5 minutos, e em três níveis de intensidade, a saber 20, 30 e 40%. Os resultados da DTG estão mostrados na Figura 21 e a viscosidade das emulsões sintetizadas estão apresentadas na Figura 22.

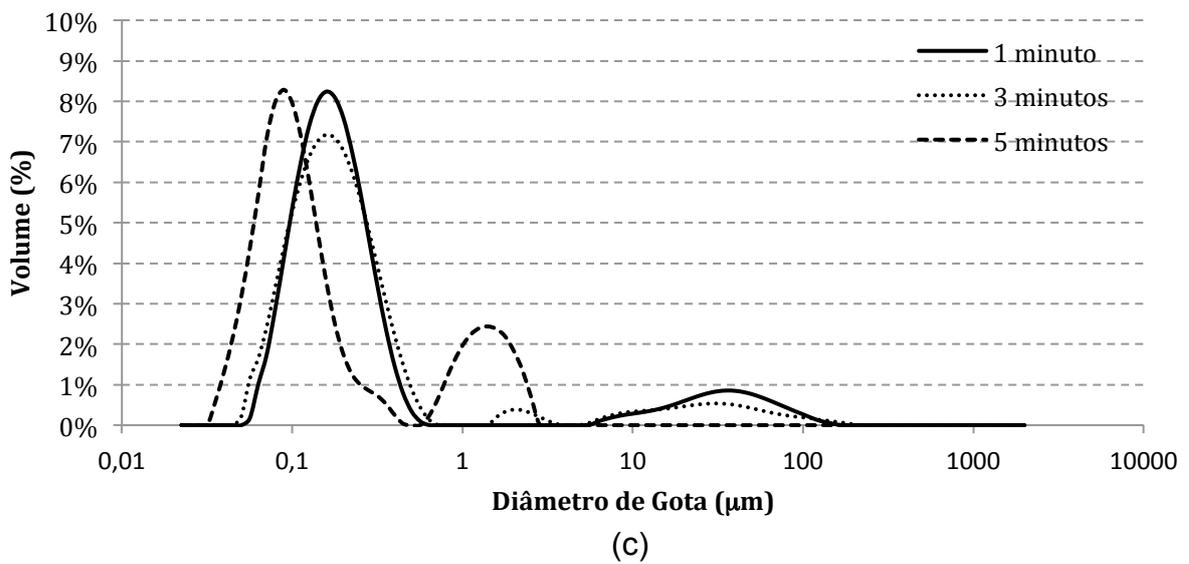
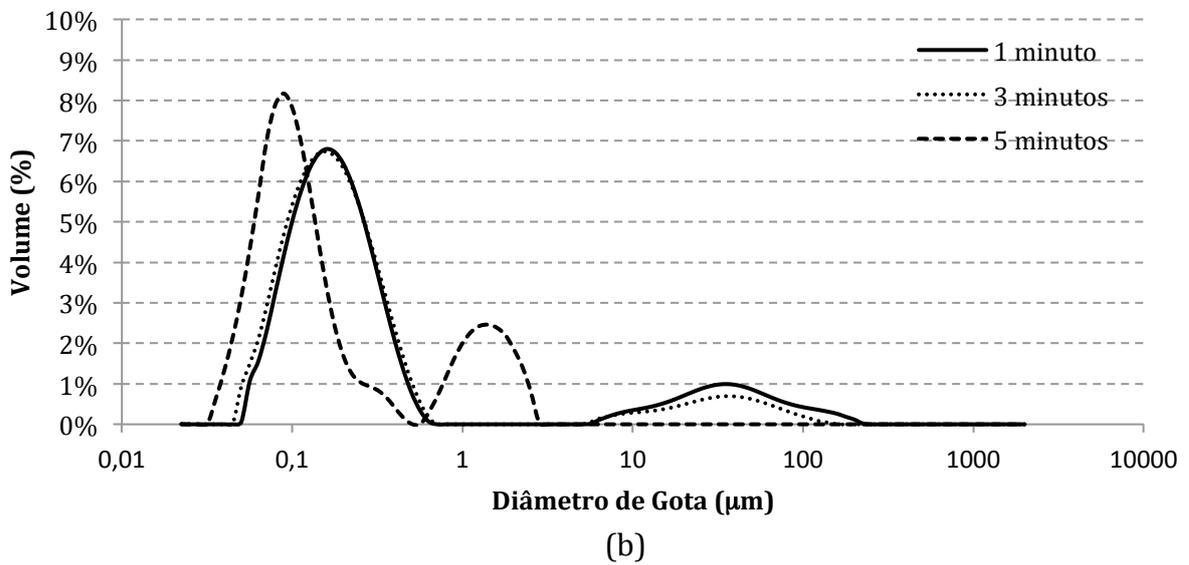
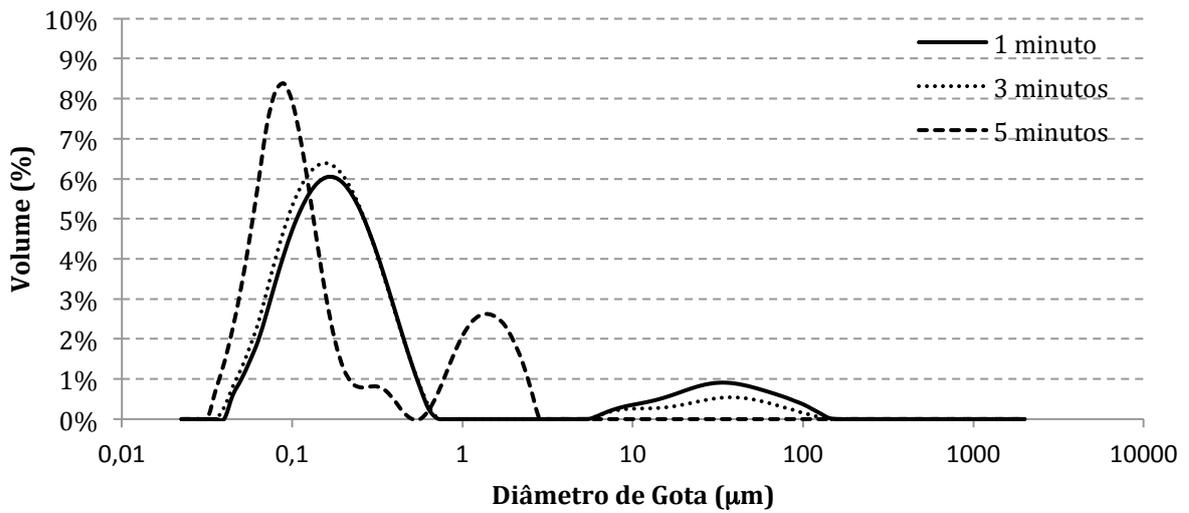
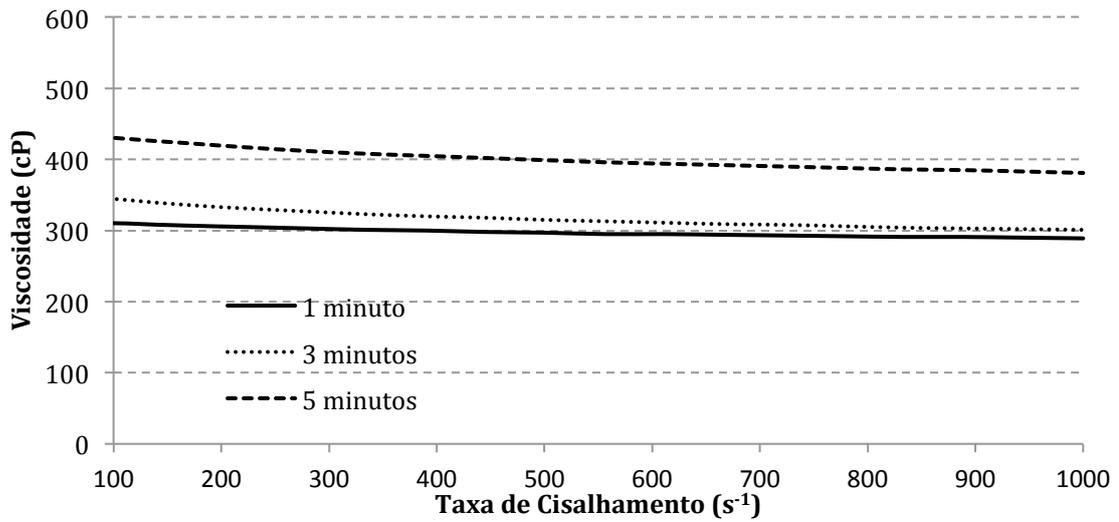
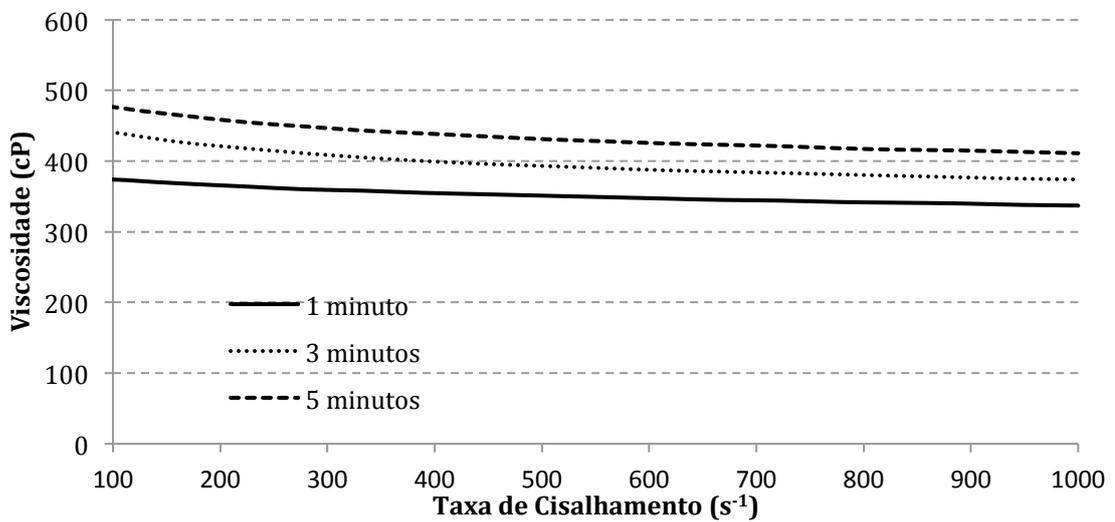


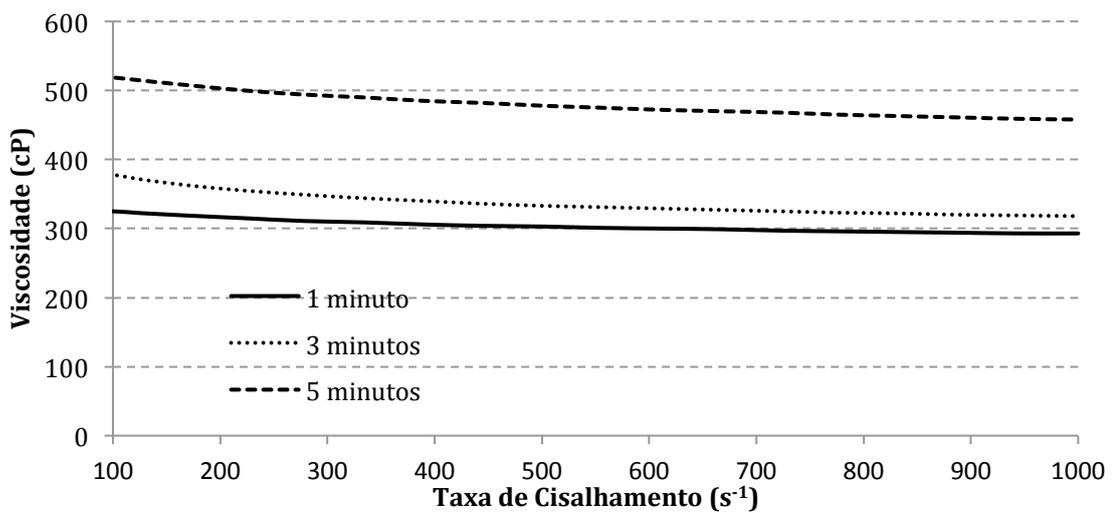
Figura 21. Distribuição do diâmetro de gota (DTG) das emulsões 10% A/O, nos tempos de 1, 3 e 5 minutos com amplitude de US de (a) 20%, (b) 30% e (c) 40%.



(a)



(b)



(c)

Figura 22. Variação da viscosidade dinâmica das emulsões 10% A/O, nos tempos de 1, 3 e 5 minutos com amplitude de US de (a) 20%, (b) 30% e (c) 40%, realizadas a 25°C.

Como pode ser verificado na Figura 21, o aumento no tempo de exposição ao US resulta em uma redução no diâmetro médio de gota e formação de uma DTG polidispersa, independentemente da intensidade aplicada. Observa-se que a variação da DTG não é significativa entre os tempos de 1 e 3 minutos para as três amplitudes testadas. Essa variação é mais acentuada entre 3 e 5 minutos.

Gaikwad e Pandit (2008) também observaram que o aumento no tempo provoca um incremento na temperatura do meio, em virtude da maior quantidade de energia que é inserida no sistema, e conseqüentemente proporciona o aumento de quebra de gotas.

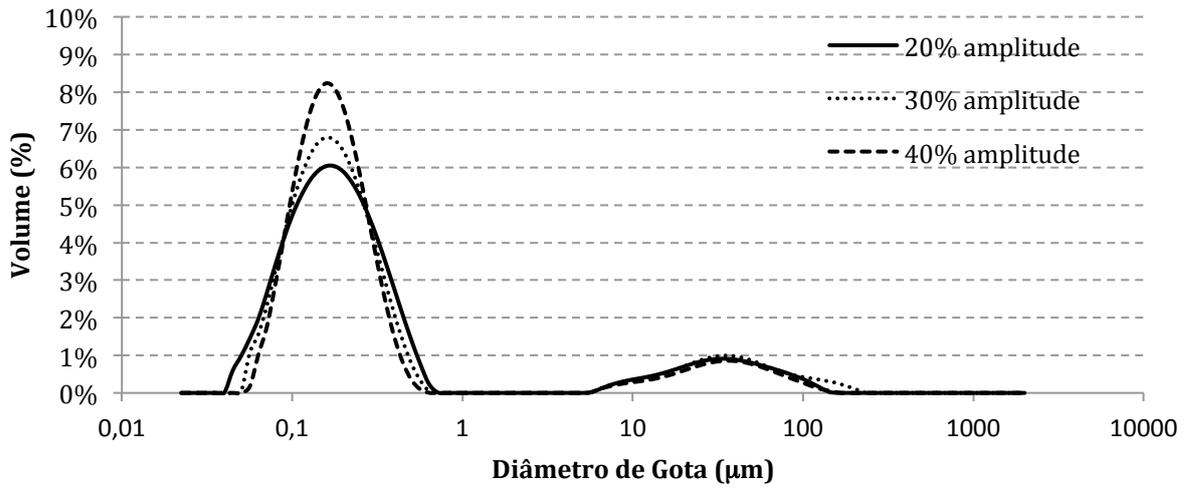
Segundo Kokal (2002), a distribuição do diâmetro de gotas exerce influência na viscosidade da emulsão, ou seja, apresentam-se mais viscosas quando as gotas são de menor tamanho e também quando o módulo de distribuição é estreito, ou seja, com tamanhos de gotas mais uniformes.

Observa-se na Figura 22, que devido a geração de gotículas menores em maiores tempos de exposição ao US, a viscosidade tende a aumentar. Esse aumento da viscosidade com a diminuição do tamanho das gotas pode ser devido a um aumento na interação hidrodinâmica entre as elas. Quando o tamanho da gota é reduzida, a distância média de separação entre as gotículas diminui (PAL, 2000).

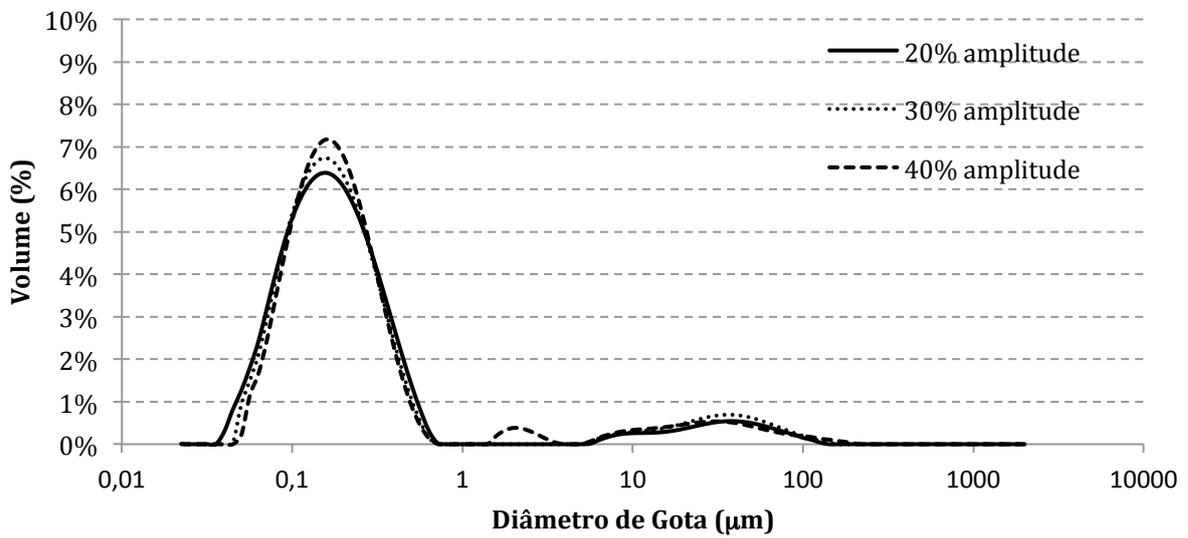
5.3.2 Influência da Amplitude do US

Para completar o estudo da influência do tempo de US, avaliou-se também a importância da variação da amplitude do ultrassom na síntese de emulsões. Os testes foram realizados mantendo-se um tempo fixo e aplicando diferentes amplitudes (intensidades) durante o processo de preparo das emulsões. Foram avaliadas as amplitudes de 20, 30 e 40%, nos tempos fixos de 1, 3 e 5 minutos para 100 ml de emulsão 10% A/O.

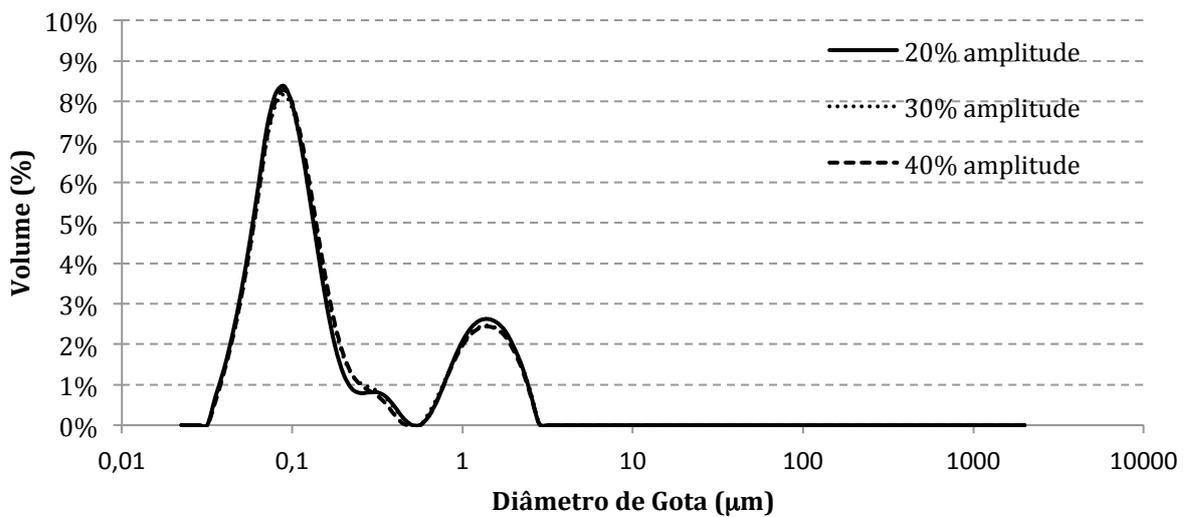
Os resultados da DTG estão mostrados na Figura 23 e a viscosidade das emulsões sintetizadas estão expostas na Figura 24.



(a)

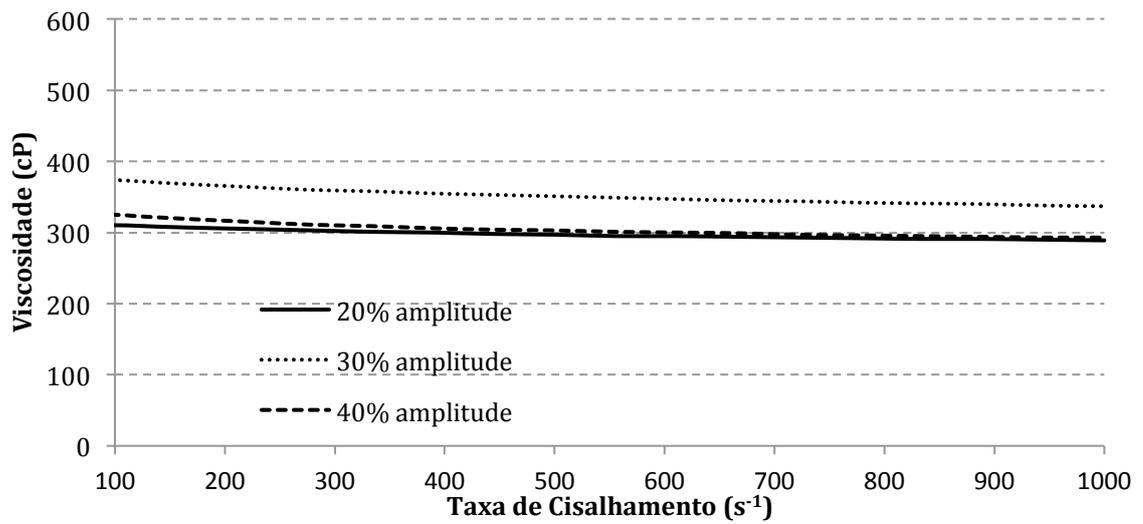


(b)

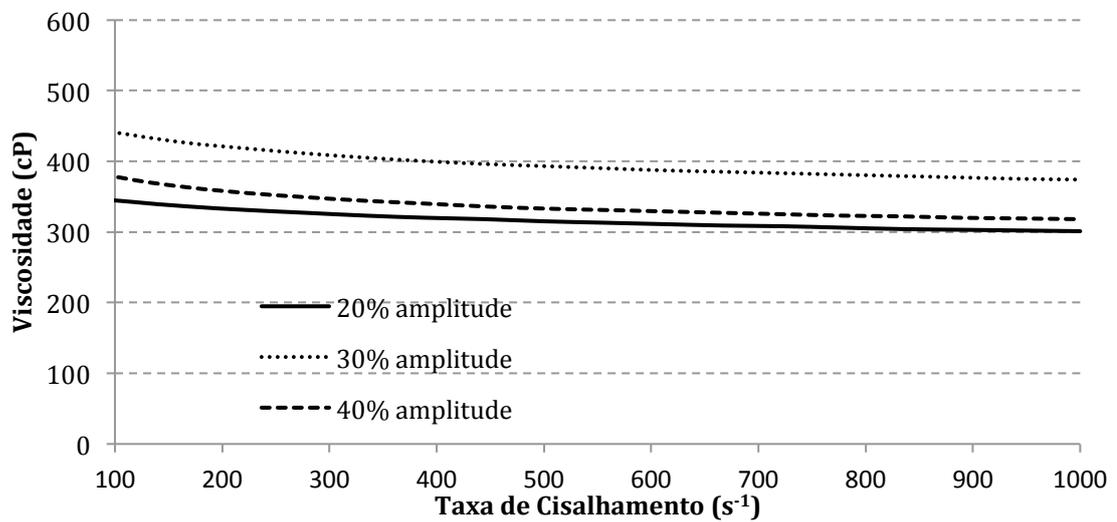


(c)

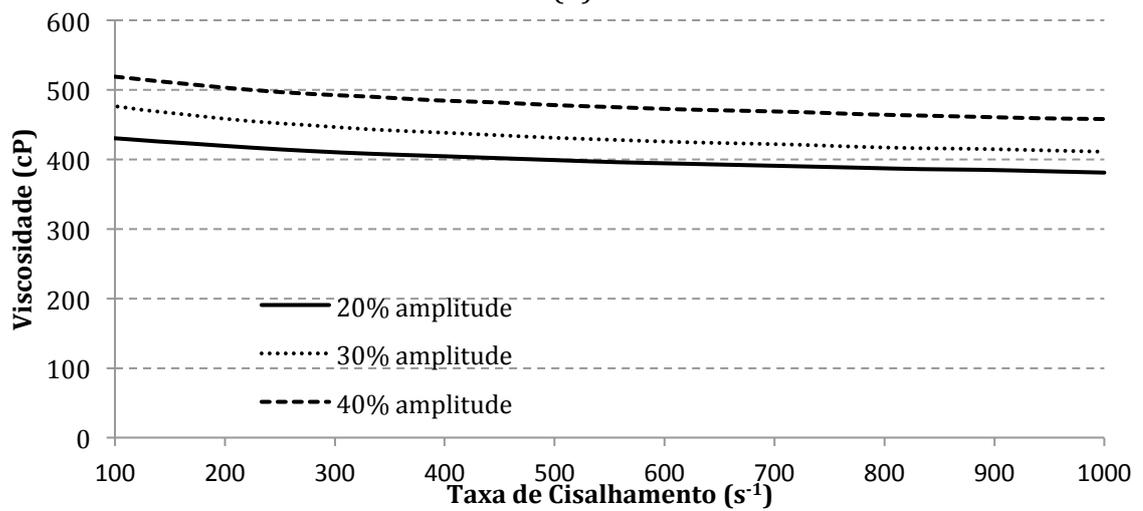
Figura 23. Distribuição do tamanho de gota (DTG) das emulsões 10% A/O, nas amplitudes de 20, 30 e 40% com tempos de exposição ao US de (a) 1 minuto (b) 3 minutos e (c) 5 minutos.



(a)



(b)



(c)

Figura 24. Variação da viscosidade dinâmica das emulsões 10% A/O, nas amplitudes de 20, 30 e 40% com tempos de exposição ao US de (a) 1 minuto (b) 3 minutos e (c) 5 minutos, realizadas a 25°C.

Os resultados da DTG na Figura 23, indicaram para o tempo de 1 minuto de exposição ao US que se a intensidade de irradiação é aumentada, os efeitos sonoquímicos também aumentam, resultando em uma redução do diâmetro médio das gotículas de água. Essa influência no aumento da intensidade da radiação é vista de forma menos acentuada em 3 minutos e no tempo de 5 minutos de exposição, e não se observa diferença entre as DTG com a variação da amplitude.

De forma geral, a redução do diâmetro das gotas da fase aquosa da emulsão com relação ao aumento da intensidade de US não foi tão acentuada, ocorreu uma diminuição marginal. Isso ocorre porque a tensão superficial da água é muito alta, e assim, a ruptura de gotas de água em suspensão no óleo viscoso torna-se difícil. Além disso, existe um limite de dissipação de energia além do qual o aumento da potência dissipada dentro do sistema produz um efeito negativo decorrente da redução na pressão de colapso das bolhas (GOGALT *et al*, 2003)..

De acordo com a Figura 24, verifica-se que nem sempre a viscosidade da emulsão aumenta quando se aplica amplitudes maiores, isso porque o tempo de exposição ao US exerce maior influência no incremento da viscosidade da emulsão do que a amplitude, o que foi demonstrado pelos cálculos de potência e intensidade acústica nas Tabelas 4 e 5.

Foi observado que a viscosidade da emulsão foi menor sempre a 20% de amplitude, e maiores a 30% de amplitude (1 e 3 minutos) e 40% de amplitude (5 minutos), como uma consequência da redução do diâmetro de gota provocada pelo aumento da intensidade de processamento do US, tendo em vista que a viscosidade da emulsão é extremamente influenciada pelo diâmetro de gota.

5.3.3 Interação entre Tempo de Exposição e Amplitude do US

Conforme resultados apresentados nas seções anteriores, o diâmetro médio das gotículas da emulsão sofreram maior redução em relação ao tempo de exposição do que com a amplitude do US, sendo que a maior redução foi observada entre 3 e 5

minutos. Esta observação pode ser verificada com a Figura 25, que mostra os valores de diâmetros médios obtidos das emulsões A/O sintetizadas.

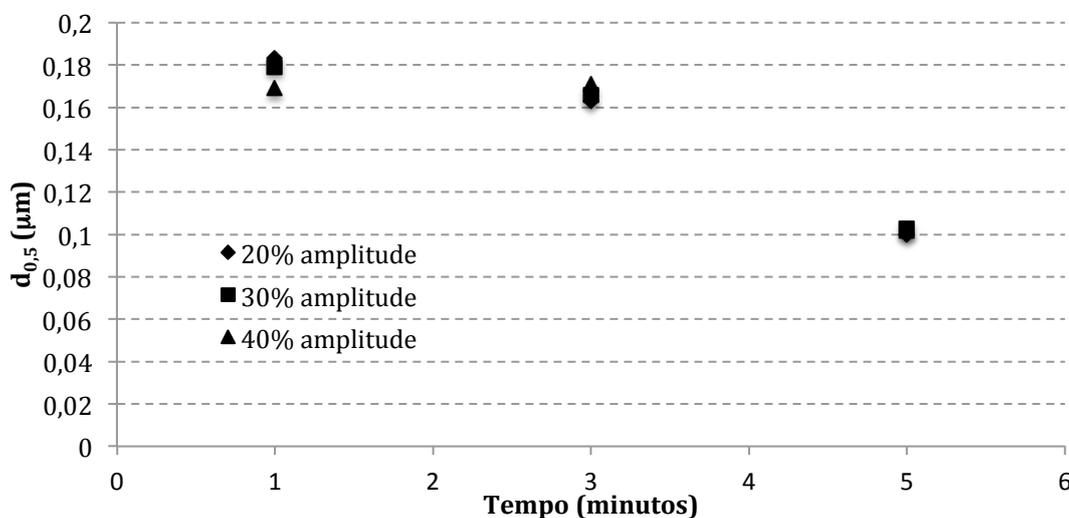


Figura 25. Diâmetro médio de gota ($D_{0,5}$) das emulsões 10% A/O, nas amplitudes de 20, 30 e 40% com tempos de exposição ao US de 1, 3 e 5 minutos.

Para o tratamento estatístico, trabalhou-se com os dados de diâmetro médio, que correspondiam as cinco análises realizadas pelo Malvern Mastersizer para a mesma emulsão, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7. Diâmetro médio ($D_{0,5}$) das emulsões preparadas com fração volumétrica de 10%.

	20% de amplitude			30% de amplitude			40% de amplitude		
	60 s	180 s	300 s	60 s	180 s	300 s	60 s	180 s	300 s
$d_{(0,5)}$ (μm)	0,187	0,163	0,100	0,180	0,166	0,102	0,171	0,172	0,103
	0,175	0,163	0,101	0,180	0,167	0,109	0,168	0,169	0,102
	0,176	0,164	0,100	0,179	0,167	0,101	0,169	0,171	0,102
	0,187	0,164	0,100	0,180	0,166	0,102	0,170	0,170	0,101
	0,188	0,162	0,100	0,179	0,166	0,102	0,168	0,171	0,105
Média	0,183	0,163	0,100	0,180	0,166	0,103	0,169	0,171	0,103

Posteriormente, os resultados de diâmetro médio foram tratados no *software* Statistica, para aplicação do teste ANOVA, com nível de confiança de 95%. A Tabela 8 apresenta

os resultados estatísticos obtidos utilizando o diâmetro médio como variável resposta e o tempo de exposição da amostra ao US e a amplitude do US como fatores.

Tabela 8. Tabela de ANOVA para os dados de diâmetro médio.

Efeito	Soma Quadrática (SS)	Graus de Liberdade (df)	Média Quadrática (MS)	F	P
Tempo (Linear)	0,042338	1	0,042338	3023,901	0,000000
Tempo (Quadrático)	0,00738	1	0,00738	526,125	0,000000
Amplitude (Linear)	0,000011	1	0,000011	0,771	0,385171
Amplitude (Quadrático)	0,000028	1	0,000028	1,984	0,166894
Interação	0,000312	1	0,000312	22,288	0,00003
Erro	0,000546	39	0,000014		
Total	0,050615	44			

Foi observado que o efeito principal do tempo, no modelo linear e no modelo quadrático, foi significativo ($p < 0,05$). A interação do tempo com a amplitude também foi estatisticamente significativo. O efeito da amplitude, no modelo linear e no modelo quadrático, não foi significativo, para $R^2 = 0,98$.

A superfície de resposta pode ser vista na Figura 26, indicando que o diâmetro reduz com o tempo e que realmente a amplitude não interfere de forma significativa na variável resposta.

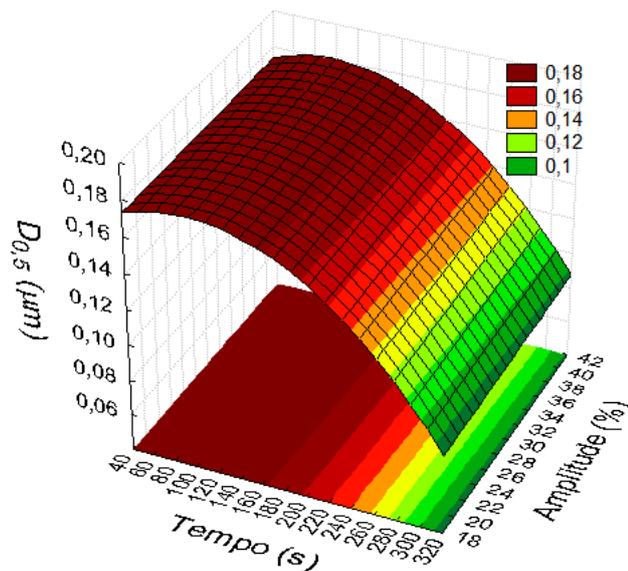


Figura 26. Superfície de resposta para os dados de diâmetro médio.

Sendo assim, adotando o modelo de regressão, com base nos efeitos das variáveis, tem-se o modelo ajustado conforme a Equação 20.

$$D_{0,5} = 0,1462 - 0,0375t + 0,0135t^2 + 0,0039At \quad (20)$$

Onde, t é a variável tempo, em segundos, e A é a variável amplitude, em %.

O maior tempo de exposição ao US, proporciona um aumento da temperatura e, conseqüentemente, o número de núcleos que dão origem a cavitação pode aumentar, em decorrência do incremento na pressão de vapor do meio cavitacional. Esse aumento no número e intensidade dos eventos cavitacionais proporciona uma maior quebra das gotas da fase dispersa, formando gotículas menores (GAIKWAD; PANDIT, 2008). Com base na Equação 20, pode-se afirmar que existe um limite mínimo de diâmetro médio, na qual o aumento do tempo não proporciona maiores reduções no diâmetro médio das emulsões A/O.

5.3.4 Influência da Fração Volumétrica da Fase Dispersa

A fração volumétrica da fase dispersa foi outro parâmetro avaliado neste trabalho. Para isso, foram preparadas emulsões de 100 ml com frações volumétricas da fase aquosa de 10% e 20% (v/v), fixando a amplitude em 20% e tempo de 1 minuto. A Tabela 9 apresenta os diâmetros médios obtidos.

Tabela 9. Diâmetro médio ($D_{0,5}$) das emulsões preparadas com fração volumétrica de 10% e 20% A/O.

	$\phi = 10\%$	$\phi = 20\%$
	0,187	0,196
	0,175	0,198
$d_{(0,5)}$	0,176	0,199
(μm)	0,187	0,199
	0,188	0,197
Média	0,183	0,198
Desvio Padrão	0,007	0,001
p-valor	0,00969	

Observa-se que com o aumento da fração volumétrica, maior foi o diâmetro médio de gota, isso porque há necessidade de uma maior quantidade de energia (maior potência ou tempo de aplicação) para alcançar os mesmos resultados obtidos para uma menor fração volumétrica da fase dispersa, no caso, de solução salina.

Com o gráfico da Figura 27, é possível observar uma DTG similar para ambas as frações volumétricas, apesar de apresentarem $D_{0,5}$ distintos.

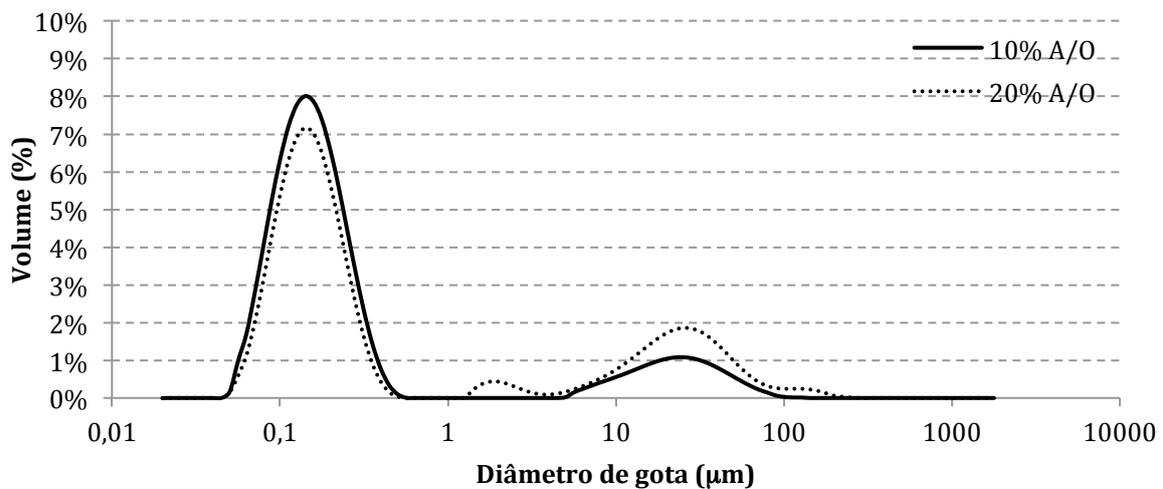


Figura 27. Distribuição do tamanho de gota (DTG) das emulsões com frações variáveis de fase dispersa, produzidas a 20% de amplitude e com tempo de exposição ao US de 1 minuto.

5.3.5 Influência do Volume Processado

O'SULLIVAN et. al (2015) trabalharam com emulsões do tipo O/A e propuseram que o processamento ultrassônico de volumes menores é mais eficiente a medida que a energia acústica a partir da ponta da sonda é absorvida mais intensamente, resultando em redução de tamanho mais rápida.

A fim de avaliar se o volume total de emulsão também exercia influência na síntese de emulsões A/O, comparou-se a variação do diâmetro médio na síntese de 100 ml e 200 ml de emulsão 10% A/O, mantendo-se 1 minuto de exposição ao US e amplitude de 20%. Os resultados obtidos estão na Tabela 10.

Tabela 10. Diâmetro médio ($D_{0,5}$) das emulsões preparadas em volumes de 100 ml e 200 ml.

	V = 100 ml	V = 200 ml
	0,187	0,190
	0,175	0,208
$d_{(0,5)}$ (μm)	0,176	0,189
	0,187	0,189
	0,188	0,189
Média	0,183	0,193
Desvio Padrão	0,007	0,008
p-valor	0,073	

Com os resultados obtidos, foi possível perceber que quanto menor o volume de emulsão preparada, menor é o diâmetro médio da emulsão. Pode-se afirmar também que quanto menor o volume processado, mais estável é a emulsão, devido a redução em seu diâmetro médio. Portanto, pode-se afirmar que o volume é uma variável que influencia nas condições de síntese da emulsão.

Com o gráfico da Figura 28, é possível observar uma DTG similar para ambos os volumes processados, apesar de apresentarem $D_{0,5}$ distintos.

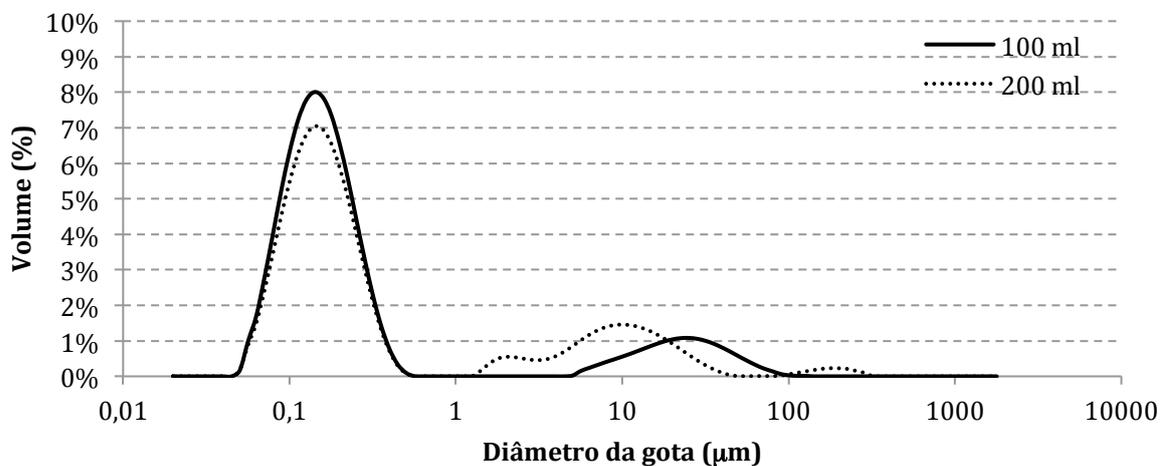


Figura 28. Distribuição do tamanho de gota (DTG) das emulsões 10% A/O, produzidas em volumes de 100 ml e 200 ml, a 20% de amplitude e com tempos de exposição ao US de 1 minuto.

Alguns outros testes foram realizados, dentre eles uma maior variação no volume processado, com volume de 300 ml e emulsão com concentração de 20% de água salina, e também outra variação de fração volumétrica de fase dispersa, com 30% de água salina num volume de 100 mL.

Em ambos os casos, as emulsões sintetizadas, independentemente do tempo e da potência aplicados, não apresentaram a fração de água uniformemente distribuída no volume do recipiente, medidos pelo método de Karl Fischer, podendo identificar duas fases distintas. Portanto, pode-se afirmar que o volume e a fração volumétrica de fase dispersa são variáveis que influenciam nas condições de síntese da emulsão A/O.

Desta forma, foi possível observar que para o petróleo A existia um limite de volume de processamento e fração volumétrica da fase dispersa que o ultrassom era capaz de promover a emulsificação, que foi um volume máximo de 200 ml e uma concentração máxima de 20% de água como fração volumétrica da fase dispersa.

Além disso, um dos fatores limitantes no processo de emulsificação foi as dimensões da ponteira de US utilizada. Neste trabalho, foi utilizado a ponteira Tip H14, que tem indicação para volumes de processamento de 50 a 1000 ml.

5.4 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE ULTRASSOM NA SÍNTESE DE EMULSÕES

Após a otimização da metodologia, avaliou-se sua aplicação para o petróleo B, dentro das mesmas condições iniciais utilizadas para o petróleo A.

5.4.1 Influência das Propriedades Físico-Químicas do Petróleo

Foi utilizada uma amostra de petróleo leve com °API 35,2, denominada B, para validação da metodologia da síntese de emulsão. Em relação ao petróleo A, que tem °API 22,3, o petróleo B apresenta ponto de fluidez mais elevado e viscosidade cinemática mais baixa.

A Tabela 11 apresenta os resultados dos diâmetros médios das emulsões 10% A/O produzidas com amostras dos petróleos A e B, para um volume de 100 ml processado, a 20% de amplitude e a 1 minuto de exposição ao US.

Tabela 11. Diâmetro médio ($D_{0,5}$) das emulsões preparadas com petróleo A e petróleo B.

	Petróleo A °API 22,3	Petróleo B °API 35,2
	0,187	0,192
	0,175	0,194
$d_{(0,5)}$ (μm)	0,176	0,193
	0,187	0,194
	0,188	0,193
Média	0,183	0,193
Desvio Padrão	0,007	0,001
p-valor	0,038	

Como a viscosidade dos petróleos são diferentes, o fenômeno de cavitação não ocorre de forma similar nesses fluidos (GOGATE *et al.*, 2003) e, portanto, os valores de diâmetro médio se diferenciam. Porém, com o gráfico da Figura 29, observa-se praticamente a mesma distribuição do tamanho das gotas, indicando que o processo de emulsificação por US se mostrou eficaz também para o petróleo leve.

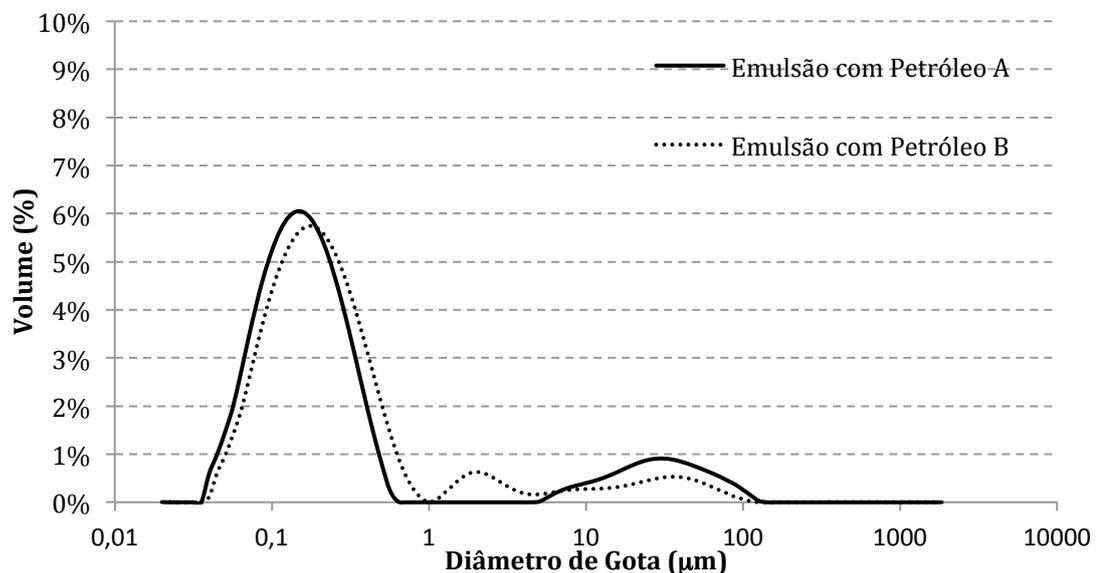


Figura 29. Comparação da distribuição do tamanho de gota (DTG) das emulsões 10% A/O, com 20% de amplitude e 1 minuto de exposição ao US, com amostras de petróleos diferentes.

6. CONCLUSÃO

O ultrassom se mostrou capaz de formar microemulsões de petróleo do tipo A/O estáveis (dentro de uma semana), com diâmetro médio de gota micrométrico, de aproximadamente 0,1 μm , uma DTG polidispersa, viscosidade com comportamento newtoniano e sempre maior em relação ao petróleo cru. Uma maior eficiência de formação de gotas menores, uma DTG mais uniforme e, conseqüentemente uma maior viscosidade, foi alcançada para tempos de residência mais prolongados.

Com aumento do tempo obteve-se uma maior redução no diâmetro de gota, entre os tempos 3 e 5 minutos, para as três amplitudes testadas. O incremento no tempo de exposição entre 1 e 3 minutos apresentou uma pequena redução em todas as amplitudes. O incremento na amplitude (potência) do US, também, propiciou uma diminuição no diâmetro das gotas. Contudo, essa redução foi apenas marginal, para todos os tempos testados. Assim, evidenciou-se que o tempo de exposição de 5 minutos foi o ideal para a síntese da emulsão e a amplitude mínima (20%) fornecia a quantidade de energia necessária para o sistema de estudo.

A análise do efeito do volume de processamento indicou que volumes menores possuem uma maior dissipação e absorção da energia acústica, conduzindo a formação de emulsões mais finas e homogêneas, com diâmetros de gota menores.

Foi constatado que a viscosidade da emulsão é fortemente influenciada pelo diâmetro de gota da emulsão e pela fração volumétrica da fase dispersa, levando a afirmação que quanto menor o diâmetro de gota da emulsão, mais viscosa ela será e que quando se aumenta a fração volumétrica da fase dispersa, aumenta-se também a viscosidade da emulsão.

O método de emulsificação por US se mostrou eficaz nos dois petróleos trabalhados, mesmo apresentando características físico-químicas diferentes.

Os resultados obtidos são encorajadores e indicam que a técnica de ondas ultrassônicas pode constituir uma nova e importante alternativa de processo de síntese de emulsões de petróleo do tipo A/O, podendo auxiliar estudos futuros de garantia de

escoamento de emulsões na produção de petróleo, visto que os benefícios do consumo de ultrassom inclui energia mais baixa, a utilização de menos (ou nenhum) surfactante e produção de uma emulsão mais homogênea e mais estável em comparação com os métodos mecânicos.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, seria interessante estudar a avaliação da aplicação desta metodologia para petróleos pesados e extrapesados.

Faz-se necessário qualificar a influência das dimensões geométricas das diferentes ponteiros disponíveis para a sonda ultrassônica no mercado na síntese de emulsões, com variações de volumes processados e frações volumétricas de fase dispersa.

Além disso, é importante comparar os efeitos de processamento da síntese de emulsões preparadas com ondas ultrassônicas e por agitação mecânica, para que a eficiência do processo e tempo de estabilidade das emulsões possam ser avaliadas.

Outro estudo de grande valia para a indústria é testar as emulsões sintéticas produzidas por US em linhas de pesquisa de escoamento de petróleo, para que sejam criados mecanismos de desestabilização de emulsões, já que são evitadas no processo de produção de petróleo.

REFERÊNCIAS

ABISMAIL, B.; CANSELIER, J. P.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H; GOURDON, C. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. *Ultrasonics Sonochemistry*, 6, 75–83, 1999.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: ANP, 2015.

Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-00, Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants, West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2000.

_____. ASTM D 4377-06 Standard Test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration, West Conshohochen Pennsylvania, PA, USA, 2006.

_____. ASTM D 5002-13, Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer. West Conshohocken, PA, USA, 2013.

AOMARI, N.; GAUDU R.; CABIOC'H, F.; OMARI, A. Rheology of water in crude oil emulsions. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 139, 13–20, 1998.

BAI, R.; CHEN, K.; JOSEPH, D. D. Lubricated Pipelining: Stability of Core Annular-Flow. Part 5. Experiments Comparison of Theory, *Journal of Fluid Mechanics*, 240, 97-142, 1991.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2015: Ano base 2014 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro : EPE, 2015.

BARBOZA, J.C.S.; SERRA, A.A. - Ultra-som (I): Influência do ultra-som na Química. *São Paulo, Química Nova*, v.15, no4, p.302 – 316, 1992.

BARNES, H. A. Rheology of emulsions - a review. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91, 89-95, 1994.

BECHER, P. Encyclopedia of Emulsion Technology. M. Dekker, New York, 1983.

_____. Emulsion Theory and Practice. 3. ed. New York: Oxford University Press, 2001.

BEHREND, O.; SCHUBERT, H. Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 77–85, 2000.

BONDY, C.; SÖLLNER, K. On the mechanism of emulsification by ultrasonic waves. *Trans. Faraday Soc.*, 31, 835–842, 1935.

BRADLEY, H. B. Petroleum Engineering Handbook, Third Printing, Society of Petroleum Engineers Richardson, TX, U.S.A, 2001.

CAMPBELL, H.; LONG, C. A. Emulsification by ultrasonics, *Pharm. J.*, 163 (8), 127–128, 1949.

CARVALHO, C. H. M. Influência do tipo de emulsão sobre o escoamento e o processo de deposição orgânica de petróleo. *Boletim Técnico, PETROBRAS*, Rio de Janeiro, v. 41, n. 3/4, p. 153-159, 1998.

CARVALHO, C. H. M.; OLIVEIRA, R. C. G. Emulsão, problema ou solução para o escoamento de óleos pesados. *ENCIT*, 2000.

CASTRO, M. D. L. De; PRIEGO-CAPOTE, F. Analytical Applications of Ultrasound. *Techniques And Instrumentation In Analytical Chemistry*. Elsevier, 2007.

CHEN, D.; SHARMA, S. K.; MUDHOO, A. Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability. Taylor & Francis, 2012.

CHHABRA, R. P. Bubbles, Drops, and Particles in Non-Newtonian Fluids, 2 Ed. Ed. CRC Press: Boca Raton, 2007.

CUCHEVAL, A.; CHOW, R. C. Y. A study on the emulsification of oil by power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 916–920, 2008.

CUNHA, R. E. P. Modelagem Matemática da Separação Gravitacional de Emulsões de Petróleo. Dissertação de Mestrado. Universidade de Tiradentes, Sergipe, 2007.

DAN, D.; JING, G. Apparent viscosity prediction of non-Newtonian water-in-crude oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 53, 113–122, 2006.

DELGADO-POVEDANO, M.M., CASTRO, M. D. L. Ultrasound-assisted analytical emulsification-extraction. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 45, 2013.

DRAZIN, P. G. *Introduction to Hydrodynamic Stability*. Cambridge: Cambridge University, 2002.

EINSTEIN, A. Theory of Brownian movement. *Ann. Phys.*, German, 19, 289, 1906.

FARAH, M. A. *Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade*. 1 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FENG, H., CANÓVAS, G. V. B., WEISS, J. *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*. Springer, New York, 2011.

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Studies of the formation process of water-in-oil emulsions. *Marine Pollution Bulletin* 47, 369–396, 2003.

FOX, R.W.; MCDONALD, A. T.; *Introdução à Mecânica dos Fluidos*, 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

GAIKWAD, S. G.; PANDIT, A. B. Ultrasound emulsification: Effect of ultrasonic and physicochemical properties on dispersed phase volume and droplet size. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 554–563, 2008.

GOGATE, P. R. Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering and Processing* 47, 515–527, 2008.

GOGATE, P. R.; KABADI, A. M. A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. *Biochemical Engineering Journal*, v. 44, p. 60-72, 2009.

GOGATE, P. R.; SUTKAR, V. S.; PANDIT, A. B. Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems. *Chemical Engineering Journal*, 166, 1066–1082, 2011.

GOGATE, P. R.; WILHELM, A. M.; PANDIT, A. B. Some aspects of the design of sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 325–330, 2003.

HAMIDI, H; MOHAMMADIAN , E.; ASADULLAH, M.; AZDARPOUR , A.; RAFATI, R. Effect of ultrasound radiation duration on emulsification and demulsification of paraffin oil and surfactant solution/brine using Hele-shaw models. *Ultrasonics Sonochemistry*, 26, 428–436, 2015.

ITO, E. D. Estudos Microrreológicos Da Blenda PBT/SAN. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2006.

JOHNSEN, E. E.; RONNIGSEN, H. P. Viscosity of 'live' water-in-crude-oil emulsions: experimental work and validation of correlations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 38, 23–36, 2003.

JULIANO, P.; TRUJILLO, F.J.; BARBOSA-CANOVAS, G.V.; KNOERZER, K. The need for thermophysical properties in simulating emerging food processing technologies. In: Knoerzer, K., Roupas, P., Versteeg, C. (Eds.), *Innovative Food Processing Technologies: Advances in Multiphysics Simulation*, first ed. Wiley and Sons, Indianapolis, USA, 2011.

JUNIOR, Clenilson da Silva Sousa. *Tecnologia de Óleos Pesados e Ultrapesados*. Rio de Janeiro: UFRJ, 2013.

KOKAL, S. *Crude Oil Emulsion: A State-Of-The-Art Review*. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 77497. Santo Antonio. Texas, USA, 2002.

KORN, M.; BORGES, S. S. Procedimentos Analíticos Assistidos por Ultrassom. *Revista Analytica*, 3, 34-39, 2003.

LAMMINEN, M. O.; WALKER, H. W.; WEAVERS, L. Mechanisms and Factors Influencing the Ultrasonic Cleaning of Particle-Fouled Ceramic Membranes, *Journal of Membrane Science*, 237, 213-223, 2004.

LEÃO, R. X. A. Modelos Computacionais Ultrassônicos com Ênfase na Emulsão O/A. Dissertação de Mestrado. Departamento de Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2015.

LEIGHTON, T. G. What is Ultrasound? Prog. Biophys. Mol. Bio. 3-83, 2007.

LEONG, T.S.H.; WOOSTER, T.J.; KENTISH, S.E.; ASHOKKUMAR, M. Minimising oil droplet size using ultrasonic emulsification Ultrasonics Sonochemistry, 16, 721–727, 2009.

LINDLEY, J.; MASON, T. J. Sonochemistry. Part 2 – Synthetic Applications. Chemical Society Reviews, 16, 275-311, 1987.

LIMA, M. J.; BARBOSA, G. A.; BEAL, C. R. Otimização da transferência e estocagem utilizando ferramentas de modelagem e simulação. Boletim Técnico, PETROBRAS, Rio de Janeiro, v. 46, n. 3/4, p. 301-307, 2003.

MACHADO, José Carlos Vieira. Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MAIA FILHO, D. C.; RAMALHO, J. B.V.S.; SPINELLI, L. S.; LUCAS, E. F. Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 396, 208–212, 2012.

MALKIN A. Y.; MASALOVA, I.; SLATTER, P.; WILSON, K. Effect of droplet size on the rheological properties of highly-concentrated w/o emulsions. Rheol Acta, 43, 584–591, 2004.

MALKIN, A. Y.; ISAYEV, A. Rheology: Concepts, Methods & Applications. 2 Ed. Chemtec Publishing: Toronto, 2012.

MANNING, F. S.; THOMPSON, R. E. Oilfield Processing. Penn Well Publishing Company. University of Tulsa. Tulsa, Oklahoma. 1995.

MANSOORI, A. G. A Unified Perspective on the Phase Behaviour of Petroleum Fluids. International Journal Oil, Gas and Coal Technology, Chicago, Vol. 2, No. 2, 2009.

MASON, T. J.; CORDEMANS, E. D. Ultrasonic Intensification of chemical Processing and Related Operations: A Review. IChemE, vol. 74, Parte A, Julio 1996.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. An Introduction to Sonochemistry. *Endeavour*, vol. 13, n° 3, 1989.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. *Applied Sonochemistry: Uses of Ultrasound in Chemistry and Processing*. Wiley, 2002.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P.; BATERS, D. M. Quantifying sonochemistry: casting some light on a 'black art'. *Ultrasonics*, vol. 30, 40-42, 1992.

McCLEMENTS, D. Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing. *Trends Food Sci. Technol.* 6 (9), 293–299, 1995.

_____. Ultrasonic characterization of food and drinks : principles, methods, and applications. *Critical Review in Food Science and Nutrition*. Boca Raton, v.37, no 1, p.1 – 46, 1997.

_____. *Food Emulsions: Principles, Practice, and Techniques*. Boca Raton: CRC Press, 1999.

McCLEMENTS, D. J.; POVEY, M. J. W. Scattering of ultrasound by emulsions. *J. Phys. D Appl. Phys.* 22 (1), 38–47, 1989.

O'SULLIVAN, J.; MURRAY, B.; FLYNN, C.; NORTON, I. Comparison of batch and continuous ultrasonic emulsification processes. *Journal of Food Engineering*, 2015

OLIVEIRA, A. G. Caracterização da Distribuição do Tamanho de Gotas em Emulsões Água e Óleo Utilizando Diferentes Técnicas de Medição. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, Minas Gerais, 2010.

OLIVEIRA, R. C. G.; CARVALHO, C. H. M.; OLIVEIRA, M. C. K. Como aumentar a capacidade de transferência de petróleos em oleodutos. *Boletim Técnico, PETROBRAS*, Rio de Janeiro, v. 43, n. 2, p. 92-99, 2000.

PAL, R. Techniques for measuring the composition (oil and water content) of emulsions - a state of the art review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 84, 141-193, 1994.

_____. Effect of Droplet Size on the Rheology of Emulsions. *AIChE J.*, 42, 3181-3190, 1996.

_____. A novel method to correlate emulsion viscosity data. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137, 275-286, 1998.

_____. Rheology of simple and multiple emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16, 41-60, 2011.

_____. Viscosity Behavior of Emulsions of Two Immiscible Liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225, 359-366, 2000.

PAL, R.; RHODES, E. Viscosity/Concentration Relationships for Emulsions. *Journal of Rheology*, 33, 1021-1045, 1989.

RAICHEL, D. R. The Science and Applications of Acoustics. Cuny Graduate Center and School of Architecture, Urban design and Landscape Design. The City College of the City University of New York. 2006.

RALLINSON, J. M. The Deformation Of Small Viscous Drops And Bubbles In Shear Flows, *Ann. Rev. Fluid Mech*, 16, 45-66, 1984.

RAMALHO, J. B. V. S. Efeito do envelhecimento sobre viscosidade e estabilidade de emulsões de petróleo do tipo água-óleo. *Boletim Técnico, PETROBRAS*, Rio de Janeiro, v. 43, n. 2, p. 100-103, 2000.

RAMALHO, J. B. V. S; OLIVEIRA, M. C. K. Metodologia para Determinação da Distribuição do Diâmetro de Gotas em Emulsões de Petróleo do Tipo Água-Óleo por Difração a Laser. *Bol. téc. Petrobrás*, Rio de Janeiro, 42 (1/4): 72-76, jan./dez., 1999.

RICHARDS, W. T.; LOOMIS, A. L. The chemical effects of high frequency sound waves: I. A preliminary report, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 3086-3100, 1927.

RONCHI, R. P. Avaliação Da Eficiência o Ultrassom no Processo de Separação de Fases em Água Produzida e em Emulsões Sintéticas do Tipo O/A. Dissertação de Mestrado. Departamento de Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2014.

RONNINGSEN, H. P. Correlations for Predicting Viscosity of W/O Emulsions Based on North Sea Crude Oils, SPE 28968, 1995.

SALAGER, J. L. The Fundamental Basis for the Action of a Chemical Dehydrant. Influence of the Physical and Chemical Formulation on the Stability of an Emulsion. International Chemical Engineering, vol. 30, N° 1, p. 103-115, 1990.

_____. Emulsiones: Propiedades y Formulacion. In: Cuaderno FIRP 231, Mérida, Venezuela, 1999.

SALAGER, J. L.; BRICEÑO, M. I.; BRACHO, C. L. "Heavy Hydrocarbon Emulsions Making Use of the State of the Art in Formulation Engineering", in Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, Ed. J. Sjoblom, Marcel Dekker, Inc., New York, chapter 20, 2001.

SANTOS, A. F.; FORTUNY, M.; MELO, R. Relatório Bibliográfico Estabilidade de Emulsões. Instituto de Tecnologia e Pesquisa – Universidade Tiradentes, Aracaju, Sergipe, Brasil, 2006.

SANTOS, M. F. P. Desenvolvimento de um Processo de Separação de Emulsão com o Uso de Radiação Microondas para a Caracterização de Petróleo Extrapesado. Tese de Doutorado. Departamento de Química Analítica da Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2009.

SCHRAMM, G. Reologia e Reometria – Fundamentos Teóricos e Práticos. São Paulo: Editora Artliber Ltda., 2006.

SCHRAMM, L. L., Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, Adv. Chem. Ser. Monograph Series 231, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1992.

_____. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. 1 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

_____. Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications. WILEY-VCH, Canadá, 2005.

SILVA, R. P. Geração e Caracterização Reológica de Emulsões de Água em Óleo Pesado para Aplicações em Projeto de Separadores Gravitacionais. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciências e Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2004.

SOUZA, A. A. Implementação da Metodologia de Diâmetro de Gota em Emulsão de Petróleo Aplicando a Técnica de Difração a Laser. Monografia. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2015.

SPEIGHT, J. G. The Desulfurization of Heavy Oils and Residua. 2nd edition. Marcel Dekker: New York, 2000.

_____. Handbook of Petroleum Product Analysis. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.

_____. The Chemistry and Technology of Petroleum. 5nd edition. Taylor & Francis: Florida, 2014.

STEWART, M; ARNOLD, K. Emulsions and Oil Treating Equipment, Selection, Sizing and Troubleshooting. Elsevier Inc. Massachusetts. 2009.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008.

TADROS, T. F. Fundamental principles of emulsion Applications. Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects, 91, 39-55, 1994.

TAYLOR, G. I. The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, Vol. 146, No. 858, 501-523, 1934.

VARA, R. M. O. Hidrodinâmica do Escoamento Bifásico Óleo Pesado – Água em Tubo Horizontal. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciências e Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2001.

WASTRA, P. Emulsion. In: Fundamentals of Interface and Colloid Science, Volume V, Elsevier, 2005.

WOOD, W. LOOMIS, A.L. The physical and biological effects of highfrequency sound waves of great intensity, *Philos. Mag. J. Sci.*, 44 (22), 417-436, 1927.

WU, J.; NYBORG, W. L. Ultrasound, Cavitation Bubbles and their Interaction with Cells. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 1103-1116, 2008.