

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO EM
TEMPO REAL DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTA E TEOR
DE ÁGUA DE EMULSÕES DE PETRÓLEO SOB PRESSÃO**

Autor: Gustavo Rodrigues Borges

Orientadores: Prof. Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.

Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

Prof. Elton Franceschi, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2011

B732d Borges, Gustavo Rodrigues

Desenvolvimento de metodologia para avaliação em tempo real de distribuição de tamanho de gota e teor de água de emulsões de petróleo sob pressão / Gustavo Rodrigues Borges; Orientadores: Alexandre Ferreira Santos, Cláudio Dariva, Elton Franceschi. – Aracaju: 2011.

111 f.: il.

Inclui bibliografias

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). – Universidade Tiradentes

1. DTG. 2. Microscopia ótica. 3. Monitoramento *on-line* de sistemas pressurizados. I. Santos, Alexandre Ferreira (Orient.). II. Dariva, Cláudio (Orient.). III. Franceschi, Elton (Orient.). IV. Título.

CDU: 622.2

*O temor do Senhor é o princípio da sabedoria,
e o conhecimento do Santo é entendimento.*

(Provérbios 9, 10)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter permitido a conclusão de mais esta etapa em minha vida.

À minha amada esposa Juliana, pelo apoio incondicional, por todo carinho, amor, companheirismo e paciência durante este tempo e também pela sua determinação e coragem que foram fundamentais para podermos alcançar nossos objetivos. Sem você isso seria impossível. Te amo!

Aos meus pais Ivo e Ivone e ao meu irmão Paulo Henrique pelo incentivo e por estarem sempre dispostos a ajudar nos momentos difíceis.

Aos meus orientadores: Cláudio Dariva, grande amigo e professor desde a época da minha graduação em Erechim-RS, o qual possibilitou a minha vinda para Aracaju e muito colaborou para a execução deste trabalho com sua enorme competência. Elton Franceschi, outro amigo e professor do tempo da graduação, padrinho do meu casamento e responsável pelos primeiros anos da minha iniciação científica e que hoje tenho a sorte de tê-lo como orientador no mestrado. Alexandre Ferreira Santos, com seu imensurável conhecimento técnico e suas sábias e bem humoradas palavras muito enriqueceram este trabalho. A todos o meu muito obrigado.

Aos demais professores, e com certeza amigos, do programa de mestrado pelo conhecimento repassado, em especial à Silvia Egues, Lisiane Freitas, Giancarlo Banda, Katlin Eguiluz e Montserrat Heredia a qual muito colaborou com este trabalho durante os seminários de dissertação.

Agradeço às minhas estagiárias Gabriela Farias e Talita Matos pela amizade construída e pela enorme dedicação ao trabalho. Tenho certeza que o futuro de vocês será brilhante.

Aos meus colegas e amigos do NUESC, em especial a Leila Medeiros por sua enorme colaboração com a parte experimental, à Juliana Carneiro, Marcela Meneses, Milena Cabral, Fabiano Machado, Wilson Linhares, Anderson Alles e César Oliveira pelos bons momentos passados no laboratório.

Aos amigos do LSIMCROM, Juciara, Ana Luiza, Aiala e Kelvis.

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) e ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) pela disposição da infra-estrutura e à Universidade Tiradentes, pelo suporte financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO EM TEMPO
REAL DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTA E TEOR DE ÁGUA
DE EMULSÕES DE PETRÓLEO SOB PRESSÃO

Gustavo Rodrigues Borges

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de metodologia para realizar o monitoramento *on-line* da distribuição de tamanho de gota (DTG) e do teor de água (TA) de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados acoplando microscopia ótica (MO) e espectroscopia na região de infravermelho próximo (NIR). Primeiramente desenvolveu-se modelos de calibração através do método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) para calibração das propriedades em sistemas sob pressão ambiente. Nesta condição os valores da DTG eram fornecidos por duas diferentes técnicas: difração a laser e MO. Os modelos ajustados utilizando a MO como técnica de referência para a DTG apresentaram melhores correlações do que os modelos ajustados com a difração a laser como referência. Já para o teor de água do sistema, o qual utiliza a técnica de Karl Fischer como referência, a correlação mínima encontrada para todos os sistemas foi de 0,9774. Os modelos de calibração obtidos para as propriedades do sistema pressurizado apresentaram ótimas correlações com os dados experimentais, sendo que a correlação mínima encontrada para os momentos da DTG, obtida por MO, foi de 0,8813 com 7 fatores para o D(4,3) e a máxima de 0,9406 para o D(3,2) também com 7 fatores. Contudo, a técnica proposta mostrou-se uma excelente alternativa para aplicação em sistemas reais de processo, devido à sua robustez, rapidez de análise e acima de tudo precisão nos resultados.

Palavras-chave: DTG, microscopia ótica, NIR, monitoramento *on-line* de sistemas pressurizados.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEVELOPMENT OF METHODOLOGY FOR REAL TIME EVALUATION OF DROPLET
SIZE DISTRIBUTION AND WATER CONTENT OF PRESSURIZED
CRUDE OIL EMULSION

Gustavo Rodrigues Borges

The main objective of this work is to develop a methodology for conducting the on-line monitoring of droplet size distribution (DSD) and water content (WC) of water-in-crude oil emulsions at pressurized systems by coupling optical microscopy (OM) and near-infrared spectroscopy (NIR). First, calibration models based on partial least squares regression (PLS) were built in order to correlate NIR spectra with emulsion properties at pressurized conditions. DSD data set was obtained from two different techniques: laser diffraction and OM. Calibration models using the OM technique as reference yielded better prediction performance than models based on laser diffraction. Measurements concerning WC results, the minimum correlation found between NIR spectra and Karl Fischer data for all systems was 0.9774. PLS models were able to adequately fit the sample data set at pressurized conditions. Correlation coefficients found for the moments of DSD - such as D(4.3) and D(3.2) measured by OM - ranged from 0.8813 to 0.9406 when using PLS modeling with 7 factors. However, the proposed technique proved to be an excellent alternative for implementation in real systems due to its robustness, speed of analysis and above all accurate results.

Keywords: DSD, optical microscopy, NIR, *on-line* monitoring of pressurized systems.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	10
1.1 Objetivo geral.....	11
1.2 Objetivos específicos.....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Emulsões.....	13
2.2 Modelo de Gibbs.....	14
2.3. Formação de Emulsões na Indústria do Petróleo.....	15
2.4 Estabilidade de Emulsões.....	16
2.4.1 Componentes polares de alta massa molar.....	17
2.4.2 Partículas sólidas.....	19
2.4.3 Temperatura.....	19
2.4.4 pH.....	19
2.4.5 Distribuição de tamanho de gota (DTG).....	20
2.5 Separação de emulsões.....	21
2.5.1 Flocculação.....	22
2.5.2 Coalescência.....	22
2.5.3 Flotação e sedimentação.....	23
2.5.4 “Envelhecimento” de Ostwald.....	23
2.5.5 Inversão de fase.....	24
2.6 Problemas relacionados à amostragem de emulsões.....	25
2.7 Espectroscopia de infravermelho.....	27
2.7.1 Considerações sobre espectroscopia de infravermelho.....	27
2.7.2 Espectrômetros com Transformada de Fourier (FTIR).....	29
2.7.3 Espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).....	30
2.7.4 Utilização de NIR para monitoramento de processos e análise de tamanho de partículas.....	31
2.7.5 Análise por componente principal (PCA).....	35
2.7.6 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).....	36
2.8 Microscopia ótica.....	38
2.9 Estado da Arte.....	41

3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 Materiais.....	42
3.2 Síntese das emulsões de petróleo.....	44
3.3 Estudo de estabilidade das emulsões sintetizadas	45
3.4 Análise da DTG por microscopia ótica	47
3.4.1 Determinação das condições operacionais da técnica de MO	51
3.5 Espectroscopia de infravermelho próximo - NIR	52
3.6 Monitoramento da Distribuição do Tamanho de Gota (DTG) e Teor de Água (TA) das Emulsões ...	55
3.6.1 Sistema estático	55
3.6.2 Sistema sob fluxo à pressão ambiente	57
3.6.3 Sistema em fluxo pressurizado.....	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 Estudos de Síntese e Estabilidade das Emulsões	64
4.2 Estudos da DTG por Microscopia Ótica	67
4.3 Estudos de DTG e Teor de Água por NIR	71
4.4 Calibração e Validação NIR para Sistema Estático – DTG caracterizada por Difração a Laser.....	76
4.5 Calibração e Validação NIR para Sistema Estático – DTG caracterizada por Microscopia Ótica	80
4.6 Validação NIR para Sistema em Fluxo sem Pressão – DTG caracterizada por Difração a Laser	86
4.7 Calibração e Validação NIR para Sistema em Fluxo Pressurizado – DTG caracterizada por Microscopia Ótica	90
5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES.....	102
6 REFERÊNCIAS	105

1 INTRODUÇÃO

Apesar da crescente preocupação em relação aos problemas ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis, o petróleo ainda é a mais importante *commodity* da economia global. O petróleo não é apenas uma fonte de energia direta, também é matéria-prima para produtos como plásticos, asfaltos, lubrificantes, entre outros. Contudo, alguns dos principais reservatórios de petróleo do mundo estão se esgotando, o que obriga as empresas produtoras a buscar alternativas para aumentar a capacidade de produção, levando, invariavelmente, à geração de grandes quantidades de emulsão, principalmente do tipo água em óleo (HAEGEL *et al.*, 2009).

No cenário nacional, com as recentes descobertas de grandes reservas de petróleo na camada do pré-sal, o Brasil passará, nos próximos anos, para um novo patamar de reservas e produção de petróleo, colocando-se em posição de destaque no ranking das grandes potências produtoras. Os primeiros poços perfurados apresentaram uma capacidade de produção muito expressiva, algo estimado entre 5 e 10 bilhões de barris, sendo que as características deste produto são bastante atrativas pois possui baixa acidez, baixo teor de enxofre e grau API (escala do *American Petroleum Institute*) em torno de 28,5, considerado de alta qualidade e com elevado valor de mercado (PETROBRAS, 2010).

Juntamente com o aumento da capacidade produtiva, surge a necessidade de melhorias no processo de tratamento primário das emulsões geradas tornando-o mais eficiente. Assim, um profundo conhecimento das características físicas e químicas das emulsões de petróleo e dos mecanismos que regem a estabilidade destes sistemas, se faz necessário a fim de otimizar os processos de tratamento primário do petróleo e, por consequência, aumentar a produtividade e diminuir os custos de produção do petróleo. Para tanto, existe a necessidade de melhorar a instrumentação utilizada para a caracterização destes sistemas, além de buscar novas tecnologias, principalmente para monitoramento *on-line*, que possam atender essa demanda.

O monitoramento *on-line* oferece uma série de vantagens frente aos demais métodos de caracterização de emulsões que necessitam amostragem, pois a avaliação é feita sem que haja nenhum tipo de perturbação na amostra, garantido sua integridade e suas reais características. Uma vez que as emulsões de petróleo encontram-se em tubulações sob efeito de pressão durante

a exploração, sua amostragem, muitas vezes, acaba afetando suas propriedades, principalmente a distribuição de tamanho de gota da fase dispersa, como relatado nos trabalhos de RAMALHO (2002) e AUFLEM *et al.* (2001).

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver uma nova estratégia de monitoramento *on-line* da distribuição de tamanho de gota (DTG) e do teor de água (TA) de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados, acoplando microscopia ótica e espectroscopia na região do infravermelho próximo.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral da presente dissertação de mestrado é o desenvolvimento de metodologia para realizar o monitoramento *on-line* da distribuição de tamanho de gota (DTG) e do teor de água (TA) de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados acoplando microscopia ótica (MO) e espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR).

1.2 Objetivos específicos

O alcance do objetivo principal se dará por meio da realização das seguintes etapas que podem ser entendidas como objetivos específicos:

- Desenvolver metodologia para síntese de emulsões A/O com tamanho médio de gotas e teor de água controlados.

- Avaliar a estabilidade ao longo do tempo das emulsões sintetizadas para determinar o tempo de vida útil das amostras em cada condição.

- Definir metodologia para estudos da DTG através da técnica de microscopia ótica e comparar os resultados obtidos com esta técnica com os obtidos pela técnica de difração a laser.

- Avaliar a sensibilidade do NIR com relação a mudanças nos teores de água e nas DTGs de emulsões de petróleo.

- Desenvolver um aparato experimental, que possibilite o monitoramento em sistemas pressurizados da DTG e teor de água de emulsões, acoplado microscopia ótica e espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR).

- Compilar bancos de dados em pressão ambiente e em sistemas pressurizados (até 30 bar) para a calibração do NIR.

- Utilizar os bancos de dados para predição das propriedades de emulsões de petróleo como distribuição do tamanho de gota ($D(0,1)$, $D(0,5)$, $D(0,9)$, $D(4,3)$ e $D(3,2)$) e teor de água.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve discussão sobre emulsões, como as mesmas são formadas e quais os principais fatores que regem sua estabilidade. Em seguida, os mecanismos envolvidos no processo de separação entre as fases e os problemas relacionados à amostragem de emulsões serão debatidos. Por final, serão apresentadas algumas considerações sobre as técnicas de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) e microscopia ótica (MO), as quais serão utilizadas para estudo da distribuição de tamanho de gota (DTG) e teor de água de emulsões de petróleo no presente trabalho.

2.1 Emulsões

Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, constituídos de dois líquidos ou duas fases imiscíveis, sendo que uma das fases se apresenta dividida em pequenas gotas (fase dispersa) dentro da outra (fase contínua). Em emulsões de petróleo, uma das fases é aquosa e a outra é composta pelo óleo cru. A quantidade de água emulsificada em óleo pode variar amplamente de instalação para instalação, podendo ter índices menores que 1% ou até acima de 80% em alguns casos (KILPATRICK e SPIECKER, 2001; KOKAL, 2006).

As emulsões podem ser divididas em três grandes grupos, as mais comuns são emulsões de água em óleo (A/O) e de óleo em água (O/A), mas também podem ocorrer emulsões múltiplas ou complexas de A/O/A ou O/A/O. Normalmente estas emulsões são formadas em processos industriais e podem ser ou não desejáveis. Emulsões A/O são constituídas de pequenas gotas de água em uma fase contínua de óleo, enquanto que emulsões de O/A são formadas por pequenas gotas de óleo em uma fase contínua aquosa e normalmente são referidas como emulsões reversas por serem menos comuns. As emulsões múltiplas são formadas por pequenas gotas suspensas em uma gota maior que por sua vez está contida em uma fase contínua (KOKAL, 2006). São várias as áreas que utilizam tecnologias de emulsificação tais como a indústria alimentícia,

farmacêutica, cosméticos, pesticidas, tintas, indústria petrolífera, etc. (KILPATRICK e SPIECKER, 2001).

Emulsões também podem ser classificadas de acordo com o tamanho das gotas da fase dispersa. Quando estas gotas são maiores que 0,1 μm a emulsão é chamada de macro-emulsão e normalmente são termodinamicamente instáveis, pois as fases tendem a se separar de modo a reduzir sua energia interfacial através da coalescência (KOKAL, 2006). A outra classe de emulsão é conhecida como micro-emulsão e possui gotas muito pequenas, que variam de 5 a 50 nm, e são consideradas termodinamicamente estáveis devido à baixa energia interfacial das fases (TADROS, 2009).

2.2 Modelo de Gibbs

Uma interface entre duas fases imiscíveis sejam elas líquido-vapor, ou líquido-líquido, pode ser definida como sendo a linha divisória entre as fases, a qual muitas vezes é perceptível a olho nu. Essa interface não é composta por apenas um tipo de molécula, mas sim por uma combinação entre as moléculas das duas fases, com propriedades específicas que a diferem das outras duas fases globais (TADROS, 2009).

Por meio da aplicação do modelo de Gibbs é possível obter uma definição sobre tensão superficial e interfacial (γ). A energia livre superficial dG^α é composta por três termos: um termo entrópico $S^\alpha dT$, um termo de energia interfacial $Ad\gamma$ e um termo de composição $\sum n_i d\mu_i$, onde n_i é o número de moles do componente i com potencial químico μ_i e o expoente α representa a fase dispersa (TADROS, 2009). Sendo assim, pode-se escrever a equação de Gibbs-Duhem como sendo:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + Ad\gamma + \sum n_i d\mu_i \quad (1)$$

À temperatura e composição constante, tem-se:

$$dG^\alpha = Ad\gamma \quad (2)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial A} \right)_{T, n_i} \quad (3)$$

A Equação 3 mostra que a tensão interfacial é o resultado da variação da energia livre de Gibbs da fase dispersa (∂G^α) em função da área interfacial (∂A). Então, sendo γ uma grandeza positiva, ∂G também é positiva e, por consequência, a emulsificação é um processo não-espontâneo. Conseqüentemente, para tornar ∂G negativa, o valor de γ necessita ser reduzido para um valor muito baixo. Para que isso ocorra, faz-se necessário que um agente surfactante seja adicionado ao sistema, induzindo a diminuição da tensão interfacial. O trabalho associado a este processo é dado pela seguinte relação energética:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \gamma\Delta A \quad (4)$$

Sendo ΔG , ΔH , ΔS , T e ΔA a variação da energia livre de Gibbs, variação de entalpia, variação de entropia, temperatura (K) e variação da área interfacial, respectivamente. A variação na entalpia pode ser desconsiderada quando água e óleo, que são líquidos imiscíveis, são misturados. Com a diminuição do tamanho das gotas e em função da adição de agente surfactante, há uma mudança positiva na entropia ($T\Delta S \gg \gamma\Delta A$) tornando ΔG do sistema negativo e, por consequência, a dispersão O/A ou A/O torna-se espontânea e estável. A ação de um surfactante resulta em uma constante, mas moderada, tensão interfacial correspondente a formação da monocamada na interface óleo/água.

2.3. Formação de Emulsões na Indústria do Petróleo

Quando o petróleo bruto e a água (ou salmoura) entram em contato durante a etapa de produção ou de tratamento do petróleo acabam formando emulsões devido aos agentes surfactantes que estão presentes naturalmente no óleo. A intensidade da agitação e a presença dos emulsificantes são parâmetros críticos para a formação de uma emulsão. Durante a produção do petróleo existem várias fontes de agitação, incluindo o fluxo através das rochas nos reservatórios subterrâneos, passagem pelo sistema de bombeamento, fluxo por tubulações, linhas, válvulas, acessórios, superfícies de equipamentos e ainda perturbações sofridas devido à liberação das

bolhas de gás durante as mudanças de fase do sistema pela mudança da pressão. Como se pode perceber a taxa de cisalhamento depende de uma série de fatores e por isso torna-se difícil controlá-la e avaliá-la. De uma maneira geral, pode-se dizer que quanto maior for a taxa de cisalhamento sofrida pela emulsão, menor será o tamanho das gotas de água formadas dispersas na fase óleo. Estudos comprovam que o tamanho das gotas de água formadas em uma emulsão podem variar desde tamanhos menores que 1 μm até maiores de 1000 μm (KOKAL, 2006).

No caso das indústrias petrolíferas, dependendo do processo, a formação de emulsões se faz necessária a fim de aumentar o rendimento de poços de produção através da injeção de água, facilitar o escoamento em tubulações, além de constituir uma etapa de fundamental importância no processo de dessalgação de petróleos (KILPATRICK e SPIECKER, 2001; COUTINHO, 2005). Por outro lado, a quebra destas emulsões é uma etapa complexa e geralmente requer a utilização de tratamentos físicos (gravitacionais, térmicos e/ou eletrostáticos) e químicos. A compreensão dos mecanismos de desemulsificação do petróleo apresenta um grau de dificuldade elevado devido a diversos fatores, dentre os quais se destacam a complexa composição dos emulsificantes naturais, a atuação de mecanismos de estabilização pouco conhecidos e a forte influência das condições experimentais (teor em água, composição da fase aquosa, distribuição do tamanho de gotas, temperatura, pressão do sistema, idade da emulsão, etc.) na estabilidade das emulsões (SJÖBLOM *et al.* 2003; COUTINHO, 2005).

2.4 Estabilidade de Emulsões

De maneira geral, pode-se afirmar que água e óleo não são capazes de formar uma dispersão estável a partir de simples agitação. Para que isso ocorra é necessário que haja a adição de um composto chamado de surfactante, o qual reduz a tensão interfacial dos líquidos, facilita a emulsificação e promove um mecanismo de estabilização (SALAGER, 2006; TADROS, 2009). Com relação ao comportamento de fases do sistema, a adição do surfactante reduz a faixa de imiscibilidade óleo/água, sem um aumento de temperatura, através de um processo de solubilização associado a presença de micelas e estruturas auto-associadas (SALAGER, 2006).

Uma emulsão estável não apresenta mudanças no número, distribuição de tamanho e arranjo espacial das gotas dentro de um determinado intervalo de tempo. (BINKS, 1998). Neste contexto, muitas emulsões são cineticamente estáveis e não mudam por um período prolongado de tempo (por vezes décadas). Estes sistemas são chamados metaestáveis, ou seja, existe uma barreira potencial impedindo a agregação das partículas ou gotas (DUKHIN *et al.*, 2006).

ANDRESEN *et al.* (2000), fizeram o uso de um sistema modelo consistindo de um óleo alifático, surfactante comercial e água para verificar o efeito da fração mássica de água, pressão da gota e fluxo volumétrico na estabilidade das emulsões, sendo que esta estabilidade era monitorada por meio da avaliação da distribuição de tamanho de gota ao longo do tempo. Para o sistema O/A, não foi possível determinar a estabilidade, pois o comportamento do sistema era instável com concentração de surfactante < 330 ppm. Com relação aos sistemas A/O, o sistema mostrou-se estável e foi possível verificar a influência das variáveis estudadas, sendo que todas apresentaram efeito significativo na DTG e, por consequência, na estabilidade da emulsão.

O filme interfacial em torno das gotas dispersas é o principal responsável pela estabilidade das emulsões de petróleo. As propriedades deste filme dependem de uma série de fatores, os quais podem exercer influência positiva ou negativa sobre a sua estabilidade. Os principais fatores são: presença de componentes polares de alta massa molar, além de partículas sólidas como argilas e produtos de corrosão; pH; temperatura e distribuição de tamanho de gota (DTG) (KOKAL, 2006). Uma breve discussão sobre cada um destes fatores será apresentada a seguir.

2.4.1 Componentes polares de alta massa molar

Quando a água é misturada com petróleo, as características físicas e energéticas do sistema mudam drasticamente: o sistema passa para um nível energético maior, no qual a diferença de energia é proporcional à área interfacial criada durante o processo de agitação. Essa nova área interfacial irá atrair componentes do sistema que possuam afinidade pela interface de modo a minimizar os níveis de energia do sistema; esse mecanismo é responsável pela estabilidade da gota formada (SJÖBLOM *et al.*, 2001). Dentre os constituintes do petróleo que

possuem atividade interfacial, ou seja, possuem afinidade tanto pela fase aquosa quanto pela fase óleo, destacam-se os asfaltenos e as resinas (KOKAL, 2006).

A estabilização de emulsões de água em óleo pela ação conjunta de agentes de alta massa molar como resinas e asfaltenos ocorre, principalmente, durante a produção do petróleo e na operação de dessalgação. Essa estabilização depende fortemente da atividade interfacial dos asfaltenos, estado de agregação na solução e estabilidade da interface A/O que, por sua vez, dependem fortemente da solubilidade e da proximidade do ponto de precipitação dos asfaltenos. Neste sentido, alguns trabalhos da literatura tem atribuído à fração de asfaltenos contida no óleo bruto como a principal responsável pela estabilidade do filme interfacial (KILPATRICK e SPIECKER, 2001; SJÖBLOM *et al.*, 2003). LI *et al.* (2002), também mostram em seu trabalho que as frações que possuem alta massa molar, alta aromaticidade, alta condensação aromática e alta concentração de grupos carbonilas são as principais responsáveis pela alta estabilidade em emulsões.

As moléculas de asfaltenos apresentam a partir de 30 átomos de carbono em sua estrutura química e sua massa molar pode variar de 500 até maior que $10.000 \text{ g.gmol}^{-1}$ e são caracterizadas por uma constante e justa relação carbono-hidrogênio próxima de 1:15 com peso específico próxima a unidade. São moléculas complexas, poli-aromáticas com ponto de fusão indefinido, solúveis em benzeno, tolueno e acetato de etila e insolúveis em n-alcenos de baixa massa molar. Acredita-se que essas moléculas estão presentes no óleo na forma coloidal, estabilizadas por resinas que estão adsorvidas em suas superfícies agindo como agentes peptizantes, e, desta forma, formam grandes aglomerados chamados de micelas. Essas micelas contêm a maior parte dos agentes polares que estão presentes no óleo bruto, como compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metais os quais formam grupos polares como aldeídos, carbonilas, carboxilas, aminas e amidas e devido a isso desenvolvem propriedades superficiais e acabam se acumulando na interface A/O, formando um filme rígido e estabilizando a emulsão (KOKAL, 2006; SJÖBLOM *et al.*, 2007).

2.4.2 *Partículas sólidas*

Pequenas partículas sólidas presentes no óleo bruto são capazes de participar na estabilização de emulsões de petróleo. A eficiência destes sólidos em estabilizar uma emulsão depende de fatores como o tamanho da partícula de sólido, que deve ser muito menor que o tamanho da gota; das interações entre as partículas e da molhabilidade destes sólidos, ou seja, da capacidade que o sólido tem de ser molhado pela água ou pelo óleo quando as duas fases estão presentes. Essas partículas depositam-se na interface A/O formando um filme rígido que pode inibir estericamente a coalescência entre as gotas da emulsão, além disso, esses sólidos também podem estar eletricamente carregados, o que favorecerá a estabilidade da emulsão (SJÖBLOM *et al.*, 2003; KOKAL, 2006).

2.4.3 *Temperatura*

A temperatura pode afetar significativamente a estabilidade de uma emulsão, pois afeta as propriedades físicas do óleo, da água e do filme interfacial, além de alterar a solubilidade do surfactante na fase óleo e água. Sendo assim, o efeito mais importante da temperatura é sobre a viscosidade da emulsão, pois ela diminui consideravelmente com o aumento da temperatura. Esse decréscimo deve-se principalmente ao decréscimo da viscosidade da fase oleosa, já que a viscosidade da fase aquosa não é muito afetada pelo aumento da temperatura. Com aumento da temperatura a energia térmica da gota também aumenta e, por consequência, incrementa a difusão das gotas e a frequência de colisão entre as gotas, além de reduzir a viscosidade interfacial resultando em uma rápida taxa de drenagem do filme entre as gotas, o que favorece o fenômeno da coalescência (KOKAL, 2006).

2.4.4 *pH*

O pH da fase aquosa influencia fortemente a estabilidade da emulsão. O filme rígido que circula a gota de água contém ácidos e bases orgânicas, asfaltenos com grupos ionizáveis e sólidos. A adição de ácidos e bases inorgânicos influencia fortemente o poder de ionização dos compostos citados acima, mudando as propriedades físicas do filme. Os filmes interfaciais

estabilizados, preferencialmente, por asfaltenos são mais rígidos em baixos valores de pH e tornam-se menos rígidos a medida que o pH aumenta. Já os filmes estabilizados preferencialmente por resinas são mais fortes em pH alcalino e perdem força em meios ácidos. O pH também altera a tensão interfacial do sistema, podendo influenciar no tipo de emulsão formada, sendo que em baixos valores de pH normalmente formam-se emulsões A/O e para pH alto ou alcalino a preferência é para formação de emulsão O/A (KOKAL, 2006).

2.4.5 Distribuição de tamanho de gota (DTG)

A distribuição de tamanho de gota em uma emulsão é o resultado da competição entre dois processos opostos: quebra de gotas e coalescência entre gotas. Ambos os processos são promovidos pela intensa agitação da mistura de água e óleo dentro de tubulações e tanques de armazenamento. O resultado da emulsificação depende principalmente de quatro fatores: (1) condições de hidrodinâmica do processo, (2) diferença de viscosidade entre as fases, (3) fração volumétrica de cada fase e (4) tipo e concentração do emulsificante (TCHOLAKOVA *et al.*, 2004).

Do ponto de vista de estabilidade das emulsões, a DTG é um importante parâmetro nas equações que são utilizadas para descrever processos de separação como a equação de Stokes e a equação de Einstein, as quais são utilizadas, principalmente, pelas indústrias petrolíferas, nos cálculos de projetos de equipamentos para separação. Uma emulsão com ampla DTG, favorecerá a sedimentação de pequenas gotas, pois o movimento de decantação ou flotação das gotas grandes favorece o choque com as gotas pequenas e, conseqüentemente a coalescência destas gotas. A DTG poderá também ser utilizada como indicador da estabilidade de emulsões, quando medida como função do tempo (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

A DTG exerce influência também na viscosidade da emulsão, ou seja, apresentam-se mais viscosas quando as gotas são de menor tamanho e também quando a distribuição é estreita com tamanho de gotas mais uniforme. O aumento da estabilidade pode ser atribuído por um lado as elevadas viscosidades encontradas em emulsões com tamanhos de gotas pequenas (BECKER, 1997).

2.5 Separação de emulsões

Existem três cenários para o comportamento de duas gotas colidindo em uma emulsão e todos dependem das propriedades do filme interfacial. (i) quando o filme formado na colisão das gotas permanece estável, haverá formação de aglomerados de gotas que podem sedimentar. (ii) quando as interações atrativas entre os filmes interfaciais são predominantes, o filme é instável e levará a coalescência das gotas. (iii) se as forças repulsivas forem predominantes, as gotas irão se repelir e a emulsão permanecerá estável (IVANOV e KRALCHEVSKY, 1997).

Os processos de quebra de emulsão que podem acarretar na separação das fases são ilustrados esquematicamente na Figura 1. Na sequência, apresenta-se uma breve definição para cada fenômeno.

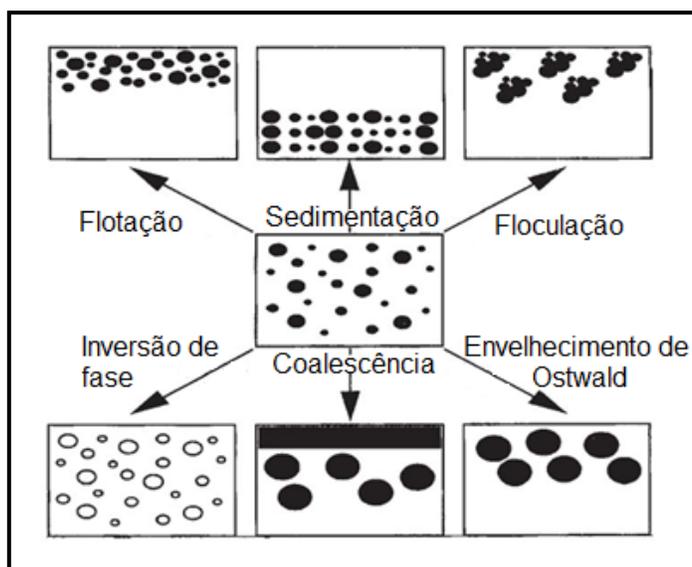


Figura 1 – Diagrama esquemático dos diferentes mecanismos de quebra de emulsões (adaptado de TADROS, 2009).

2.5.1 Floculação

Este processo refere-se à agregação das gotas, sem que ocorram mudanças na distribuição de tamanho, formando grandes aglomerados como resultado das forças de atração de van der Waals, as quais existem em todos os sistemas dispersos. A floculação ocorre quando não há repulsão suficiente para manter as gotas afastadas a uma distância de modos que as forças de van der Waals sejam fracas. Essa agregação poderá ser forte (processo irreversível) ou fraca (processo reversível) dependendo da magnitude da energia atrativa envolvida. (TADROS, 2009; BINKS, 1998). A floculação, normalmente, favorece o processo de flotação e sedimentação, pois os aglomerados movimentam-se mais rapidamente que uma gota individual devido ao seu maior raio efetivo (BINKS, 1998).

Segundo TADROS (2009), quando não há barreira de energia, pode-se representar o fenômeno da floculação como uma cinética de segunda ordem, onde o número de partículas n em qualquer tempo t pode ser relacionado com o número final n_0 , pela seguinte equação:

$$n = \frac{n_0}{1 + Kn_0t} \quad (5)$$

Onde K é a taxa constante para floculação rápida que é relacionada com o coeficiente de difusão das partículas D , dado por:

$$K = 8\pi DR \quad (6)$$

Sendo que D é obtido através da Equação 7 de Stokes-Einsten:

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta R} \quad (7)$$

Onde η é a viscosidade do meio e R é o raio da gota.

2.5.2 Coalescência

Coalescência é definida como a combinação de duas ou mais gotas para formar uma gota maior (TADROS, 2009; BINKS, 1998). Este mecanismo ocorre em duas etapas: aproximação das

gotas com estreitamento do filme de fase contínua e ruptura do filme das gotas. Quando as gotas se aproximam geram um fluxo de fluido em seu filme com um gradiente de pressão, que depende das propriedades do sistema coloidal como viscosidade e densidade das duas fases presentes, tensão interfacial, taxa de cisalhamento, tamanho de gota, concentração e tipo de surfactante presente na interface e forças que agem entre as interfaces (SJÖBLOM *et al.*, 2001). A taxa de estreitamento do filme e sua estabilidade contra a ruptura estão entre os principais fatores determinantes da estabilidade global da emulsão (BINKS, 1998).

2.5.3 Flotação e sedimentação

Estes processos resultam de forças externas, normalmente gravitacionais ou centrífugas. Quando tais forças excedem o movimento térmico das gotas (movimento Browniano), forma-se um gradiente de concentração que pode dirigir as gotas ao topo do sistema quando a densidade da fase dispersa é menor que a da fase contínua (flotação), ou ao fundo do sistema quando a densidade da fase dispersa é maior que a da fase contínua (sedimentação) (TADROS, 2009). Na ausência de coalescência, em nenhum dos dois casos citados ocorre mudança na distribuição de tamanho de gota, sendo que se aplicada uma cuidadosa agitação é possível obter-se a distribuição uniforme original das gotas (BINKS, 1998).

Para uma dispersão diluída, a velocidade de uma gota ou bolha de raio R e densidade ρ_1 em um fluido de densidade ρ_2 e viscosidade η é dada pela Lei de Stokes:

$$V = \frac{2R^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\eta}g \quad (8)$$

Onde g é a aceleração da gravidade. De acordo com o sinal da diferença de densidade a gota irá sedimentar ou flotar (GUNDERSEN *et al.*, 2001).

2.5.4 “Envelhecimento” de Ostwald

Esse efeito se baseia na finita solubilidade das gotículas dispersas na fase contínua. As emulsões normalmente apresentam-se como polidispersas, onde as pequenas gotas possuem

maior solubilidade quando comparadas com gotas grandes, devido ao efeito de curvatura. Com o tempo, as gotas pequenas tendem a desaparecer e suas moléculas se difundem para a superfície das gotas maiores, devido às diferenças em seus potenciais químicos. Assim, a distribuição de tamanho de gota na emulsão irá mudar no sentido de aumento do tamanho das gotas (TADROS, 2009; LANGEVIN *et al.* 2004).

A diferença no potencial químico, ou solubilidade da fase dispersa entre diferentes tamanhos de gota foi primeiramente descrito por Lord Kelvin em 1871, como sendo:

$$c(r) = c(\infty) \exp \frac{2\gamma^i V_m}{rRT} \approx c(\infty) \left(1 + \frac{2\gamma^i V_m}{rRT} \right) = C(\infty) \left(1 + \frac{\alpha}{r} \right) \quad (9)$$

Onde $c(r)$ é a solubilidade circundante de uma partícula de raio r , $C(\infty)$ é a solubilidade da fase *bulk*, γ^i é a tensão interfacial entre a fase contínua e dispersa, V_m é o volume molar da fase dispersa, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. O termo $\alpha = 2\gamma^i V_m / RT$ é denominado comprimento de escala característico e é da ordem de aproximadamente 1 nm ou menos, indicando que a diferença na solubilidade para uma gota de 1 μm com relação à fase contínua é da ordem de somente 0,1% (BINKS, 1998).

2.5.5 Inversão de fase

Esse mecanismo refere-se ao processo de inversão entre a fase contínua e a dispersa. Por exemplo, uma emulsão O/A pode ao longo do tempo ou com uma mudança nas condições de armazenamento inverter para uma emulsão A/O. Em muitos casos o processo de inversão passa por um estado de transição no qual emulsões múltiplas são formadas. (TADROS, 2009).

A inversão de fase em uma emulsão pode ocorrer de duas maneiras: Inversão transitória induzida por mudanças em fatores os quais afetam o balanço hidrofílico-lipofílico do sistema tais como a temperatura e a concentração de eletrólitos e a inversão catastrófica a qual é induzida pelo aumento da fração molar da fase dispersa (BINKS, 1998).

2.6 Problemas relacionados à amostragem de emulsões

Amostras de emulsões podem ser requeridas por várias razões, como: verificação das especificações de óleos brutos, avaliação da performance de sistemas de tratamento de emulsões ou para testes de laboratório como escolha do tipo e da concentração ótima do desmulsificante a ser utilizado. As emulsões frequentemente se encontram em sistemas pressurizados e alguns procedimentos especiais devem ser usados para obter amostras representativas. Para testes de especificações de óleos brutos não se faz necessário preservar a integridade das gotas dispersas, apenas deve-se tomar cuidado com o local de amostragem, pois no fundo dos reservatórios normalmente se encontra apenas água livre e no topo a fase óleo, portanto o melhor ponto de amostragem é na meia altura do tanque. No caso de fluxo em tubulações, deve-se realizar a amostragem em um local onde haja turbulência e alta velocidade de escoamento para evitar problemas de segregação e garantir a homogeneidade da amostra. Além disso, quando a amostra é coletada de linhas pressurizadas, deve-se assegurar que a emulsificação não ocorra no momento da amostragem. Por exemplo, amostras retiradas da cabeça de poços de produção podem apresentar alto percentual de emulsificação, mas na realidade a amostra dentro da linha pode não estar emulsionada, ou seja, a emulsificação é consequência da despressurização sofrida no momento da coleta. Além disso, outro problema inerente a amostragem de emulsões é a dificuldade de avaliar rapidamente a sua estabilidade, pois uma emulsão coletada em campo pode separar parcial ou totalmente até a sua chegada no laboratório (WILLIAMS e KOKAL, 2006).

Outro problema relacionado à amostragem de emulsões surge quando existe a necessidade de caracterizar a DTG de emulsões que se encontram em sistemas ou linhas pressurizadas. No trabalho realizado por RAMALHO (2002), buscou-se verificar a influência causada pela despressurização brusca na DTG, para isso analisaram-se dois métodos de amostragem: coleta com o frasco na pressão atmosférica com delta de pressão maior que $15 \text{ Kgf.}(\text{cm}^2)^{-1}$ e outro com auxílio de um equipamento específico que controla a diferença de pressão entre a linha e o recipiente de amostragem, sendo que neste caso o delta de pressão não foi maior do que $1,5 \text{ Kgf.}(\text{cm}^2)^{-1}$. A DTG foi determinada através da técnica de difração a laser e concluiu-se que a DTG sofre variações significativas quando o sistema é despressurizado bruscamente, devido ao

intenso cisalhamento sofrido pela amostra, sendo que quanto maior o delta de pressão menor é o tamanho das gotas formadas.

AUFLEM *et al.* (2001), avaliaram o efeito da pressão na estabilidade de emulsões em uma célula resistente a pressão e temperatura. A emulsão foi pressurizada juntamente com gás de separação, com ponto de bolha de 11 bar. Os resultados mostraram um grande aumento na eficiência de separação quando a pressão baixava do ponto de bolha, devido à degaseificação do sistema, a qual criava um efeito de flotação, pois as bolhas de gás saindo da emulsão provocavam um arraste de espécies com atividade interfacial, desestabilizando o filme interfacial e resultando em emulsões menos estáveis. Ressalta-se, porém, que as conclusões de AUFLEM *et al.* (2001) foram obtidas por intermédio de um esquema de separação de laboratório cujo acompanhamento da separação era baseado em visualização direta pela parede e no uso de uma vídeo-câmera. Apesar da utilidade das informações obtidas, estes artifícios de visualização direta são inapropriados para o monitoramento em tempo real do processo de separação, não permitem discriminar efeitos existentes no seio de sistemas escuros (ex., emulsões de petróleo), nem ao nível do tamanho das gotas. Assim, o desenvolvimento de uma estratégia para monitoramento de emulsões em sistemas pressurizados permanece como uma lacuna a ser preenchida.

Frente a esses problemas, torna-se evidente a necessidade de desenvolver uma técnica robusta e confiável para o monitoramento *on-line* de sistemas emulsionados pressurizados, visando diminuir ou eliminar os danos causados pelos processos de amostragem e desta forma obter as características reais do sistema em estudo. Dentro desta vertente algumas técnicas como a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) e a microscopia ótica (MO), surgem como alternativas para o monitoramento *on-line* de processos, devido as suas características de reprodutibilidade, sensibilidade, não serem destrutivas e permitirem o monitoramento *on-line* de sistemas pressurizados. Sendo assim, as principais características e algumas aplicações do NIR e da microscopia ótica na análise de tamanho de partículas serão apresentadas a seguir.

2.7 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é certamente uma das técnicas analíticas mais importantes à disposição dos cientistas de hoje. Uma das grandes vantagens da espectroscopia de infravermelho é que praticamente todas as amostras, independentemente do seu estado, podem ser estudadas. Líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, polímeros, gases e superfícies podem ser examinados química e fisicamente.

2.7.1 Considerações sobre espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula. Um espectro infravermelho é comumente obtido pela passagem da radiação através de uma amostra e determinação de qual fração da radiação incidente é absorvida em um determinado comprimento de onda (STUART, 2004).

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12.800 a 10 cm^{-1} , ou comprimentos de onda de $0,78$ a $1.000\text{ }\mu\text{m}$, conforme apresenta a Figura 2. A radiação infravermelha (IV) não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas ela faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem (SKOOG *et al.* 2002).

Para absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. Devido a isso, nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação de uma molécula homo-nuclear, como O_2 , N_2 ou Cl_2 , conseqüentemente, essas substâncias não podem absorver radiação infravermelha. Os tipos de vibração são classificados em duas categorias descritas como estiramentos (deformações axiais) e deformações angulares. As vibrações de estiramento envolvem uma mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre os dois átomos,

aumentando e diminuindo alternadamente, podendo ser de dois tipos: estiramento simétrico que provoca um movimento harmônico da distância interatômica e o estiramento assimétrico que provoca movimento desarmônico da distância interatômica. As vibrações de deformação angular são caracterizadas pela mudança do ângulo entre duas ligações e podem acontecer no plano ou fora do plano da molécula. São comuns quatro tipos de vibrações fundamentais descritas como tesoura (scissoring), balanço (rocking), sacudida (wagging) e torção (twisting) (SKOOG *et al.*, 2002; STUART, 2004).

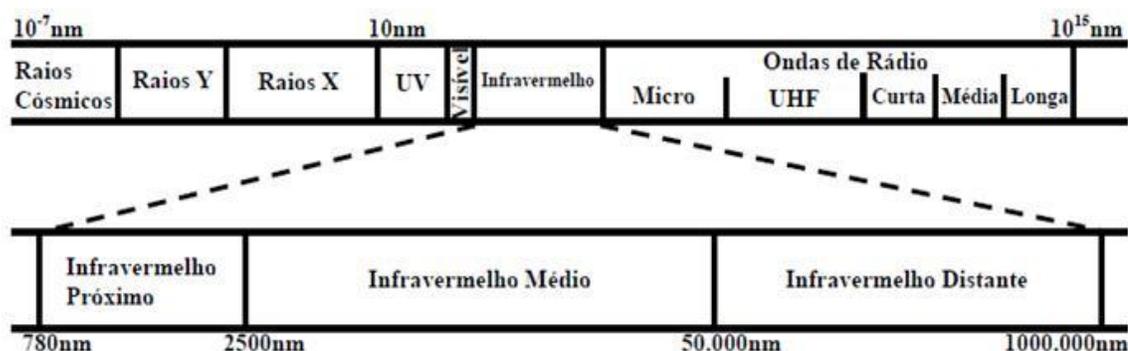


Figura 2 – Espectro eletromagnético.

Por ser uma faixa muito extensa, essa região é convenientemente dividida em três partes, que recebem nomes de acordo com a sua proximidade do espectro visível (SKOOG *et al.*, 2002). São elas:

- Infravermelho próximo (em inglês, *Near Infrared* - NIR), é a radiação eletromagnética caracterizada pelo intervalo de número de onda de 12.800 a 4.000 cm^{-1} , ou comprimento de onda de $0,78$ a $2,5$ μm . A região do NIR consiste de bandas harmônicas e combinações das bandas de vibração de moléculas fundamentais. Estas vibrações são causadas primeiramente por estiramento dos átomos de hidrogênio nas ligações C-H, N-H, S-H e O-N. Isso torna o NIR uma excelente escolha para análise de hidrocarbonetos, onde grupos funcionais como metilénicos,

olefínicos e aromáticos dão origem a várias vibrações de estiramento da ligação C-H (SJÖBLOM *et al.*, 2006).

- Infravermelho médio (em inglês, *Mid Infrared* - MIR), radiação eletromagnética entre o intervalo de número de onda de 4000 e 200 cm^{-1} , ou comprimento de onda de 2,5 a 50 μm . Essa região está relacionada principalmente com as transições vibracionais fundamentais de ligações covalentes, que envolvem o estado fundamental e o primeiro estado vibracional excitado. Possui a tradição de ser uma análise de impressão digital de algumas substâncias orgânicas e os espectros apresentam bandas específicas de determinados grupos funcionais.

- Infravermelho distante (em inglês, *Far Infrared* - FIR), abrange a região de número de onda de 200 a 10 cm^{-1} ou comprimento de onda de 50 a 1000 μm . Essa região é útil para estudos de substâncias inorgânicas porque são observados os movimentos vibracionais de baixa energia, como as ligações de átomos metálicos e ligantes tanto inorgânicos como orgânicos.

2.7.2 Espectrômetros com Transformada de Fourier (FTIR)

Inicialmente, instrumentos dispersivos, disponíveis desde a década de 1940 foram usados para obter espectros de infravermelho. Recentemente, um método diferente de obtenção de espectros de infravermelho tem superado os instrumentos dispersivos, são os espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier. Estes instrumentos melhoraram a aquisição de um espectro de maneira notável.

Os espectrômetros com Transformada de Fourier (FTIR) são constituídos por três componentes básicos: A fonte, o detector e o interferômetro de Michelson, o qual é constituído de um divisor de feixes, espelho fixo e espelho móvel. Este interferômetro preserva a informação de frequência e intensidade substituindo o monocromador tradicional. O método da Transformada de Fourier é baseado no fato de que a relação entre a distribuição da radiação incidente no interferômetro e o sinal (interferograma) produzido pelo detector ao receber a radiação proveniente do interferômetro são transformadas (de Fourier) em função co-seno. A transformada de Fourier é o processo matemático pelo qual o interferograma é analisado em seus componentes de frequência com suas amplitudes correspondentes. (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

Em toda região espectral do infravermelho médio, os instrumentos com transformada de Fourier apresentam relações sinal-ruído melhores que as de instrumentos dispersivos de boa qualidade. Os instrumentos interferométricos são também caracterizados por resoluções maiores e determinação de frequência altamente exata e reprodutiva (SKOOG *et al.*, 2002). Existem outras vantagens do FTIR com relação aos instrumentos dispersivos, destacando-se: simplicidade mecânica, pois somente um espelho se movimenta durante o experimento; aumento da velocidade e sensibilidade, devido a todas as frequências serem medidas simultaneamente fazendo com um espectro completo seja obtido rapidamente; sua ótica fornece um transporte rápido de energia, pois não há fendas no interferômetro para definir a resolução ou limitar a quantidade de energia que chega no detector; provoca menor aquecimento da amostra e a resolução é a mesma para todos os comprimentos de onda (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

2.7.3 Espectroscopia de infravermelho próximo (NIR)

A espectroscopia de infravermelho próximo tem sido utilizada amplamente nos últimos 30 anos como uma ferramenta analítica, principalmente nas indústrias alimentícias, agrícolas, têxteis, polímeros e petrolíferas. O aumento na popularidade da técnica deve-se a quatro principais vantagens: eficiência, simplicidade, multiplicidade de análises em um único espectro e ser uma técnica não destrutiva. A isso, se junta o rápido desenvolvimento de softwares para análise de uma grande quantidade de variáveis que auxiliam na interpretação dos espectros e facilitam a utilização do NIR (SJÖBLOM, 2006). Fibras óticas podem ser usadas para levar a luz da fonte até o local da medida e trazê-la de volta ao detector tornando possível o uso deste equipamento para monitoramento *on-line* de processos. É reconhecido na literatura que a principal vantagem da região NIR frente a MIR e a FIR é que a radiação pode ser transmitida através de fibras óticas do tipo sílica, a qual é relativamente mais barata e está disponível em uma grande variedade de tipos e formas (MIJOVIC e ANDJELIC, 1995).

Além da absorção molecular, o espectro NIR depende de vários parâmetros físicos, sendo um dos mais importantes a dispersão das partículas, pois as variações no tamanho das partículas podem causar mudança na quantidade de radiação espalhada pela amostra, e isso reflete em um

aumento na linha base do espectro NIR. Devido a este fato a técnica também pode ser aplicada para determinação de propriedades físicas da amostra (SJÖBLOM, 2006).

2.7.4 Utilização de NIR para monitoramento de processos e análise de tamanho de partículas

A aplicação de espectroscopia na região de infravermelho próximo para estudo de tamanho de partículas em sistemas coloidais tem sido relacionada com medidas de espalhamento de luz detectado como um aumento na intensidade do espectro NIR (SJÖBLOM *et al.* 2003). Existem teorias clássicas de espalhamento de luz que podem ser empregadas para descrever o comportamento de um feixe luminoso (a exemplo da radiação NIR) passando através de uma solução coloidal. Segundo estas teorias o feixe de luz irradiado na amostra é exponencialmente atenuado de I_0 a I em uma distância transversal L através de um meio particulado. Se o espalhamento múltiplo for desprezível o efeito de atenuação pode ser descrito pela Equação 10, onde α_{ext} é variavelmente chamado de coeficiente de extinção, turbidez ou coeficiente de atenuação. O coeficiente de extinção leva em conta a absorção e o espalhamento de luz de acordo com a Equação 11, onde N é o número de partículas por unidade de volume e C_{ext} , C_{abs} e C_{sca} são a extinção, absorção e espalhamento através da seção transversal, respectivamente.

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha_{ext} L) \quad (10)$$

$$\alpha_{ext} = N(C_{abs} + C_{sca}) = NC_{ext} \quad (11)$$

Expressões para absorção e espalhamento por seções transversais estão disponíveis há muito tempo (JILLAVENKATESA, *et al.*, 2001; WASHINGTON, C. 1992). Estas equações buscam descrever a extinção como sendo dependente da composição química das partículas, seu tamanho, forma, orientação, meio circundante, número de partículas, estado de polarização e frequência de incidência do feixe. Para partículas muito menores que o comprimento de onda da luz utilizada o espalhamento de Rayleigh pode ser empregado. Neste caso, a intensidade do espalhamento é uma função fortemente dependente do diâmetro (sexta potência) e do comprimento de onda da luz (quarta potência) de acordo com a Equação 12, onde r é o raio da partícula.

$$\frac{I}{I_0} \propto \left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^4 \frac{r^6}{L^2} \quad (12)$$

Os argumentos apresentados acima foram usados para explicar a atenuação da luz transmitida na região NIR relacionada com fenômenos de espalhamento de luz produzidos por agregados de asfaltenos em soluções de petróleo (SJÖBLOM, *et al.* 2003; ASKE, 2002). Entretanto, conforme observado por ARAUJO *et al.* (2008), esta relação não se aplica para estudos de DTG de emulsões por NIR, pois esta radiação envolve comprimentos de onda variando de 0,7 a 2,5 μm , tamanho este normalmente encontrado nas gotículas de água de uma emulsão A/O. Assim, para este tipo de sistema, a aplicação da teoria de Rayleigh torna-se inviável.

Partículas ou gotas de tamanhos iguais ou maiores que o comprimento de onda da luz podem ser classificadas na faixa de espalhamento de Mie onde a dependência em relação ao diâmetro das partículas reduz-se a uma menor potência e o índice de refração se torna sucessivamente mais importante com o aumento do tamanho das partículas. Além disso, a água é um composto altamente absorvedor de radiação NIR, e isso é mais um motivo para não utilizar a teoria de Rayleigh, pois esta assume que as partículas esféricas não absorvem radiação.

BOHREN e HUFFMAN (2004) realizaram ensaios de efeitos de extinção seguindo a teoria de Mie para fornecer um guia que possibilite uma melhor compreensão dos fenômenos de extinção de luz em diferentes comprimentos de onda para diferentes tamanhos de gota de água. Perfis de extinção normalizados pelo volume das gotas de água, expressos na Equação 13, foram calculados para uma série de comprimentos de onda e graficados em função do raio das gotas (Figura 3). Analisando-se as curvas apresentadas nesta figura observa-se uma tendência de queda dos perfis de extinção na região NIR para gotas com raios entre 1 e 100 μm . Estes resultados podem servir como evidência da sensibilidade do NIR para os tamanhos das gotas de água presentes em uma emulsão A/O.

$$\alpha_v = \frac{C_{ext}}{v} \quad (13)$$

Onde α_v é o coeficiente de atenuação por unidade de volume (v).

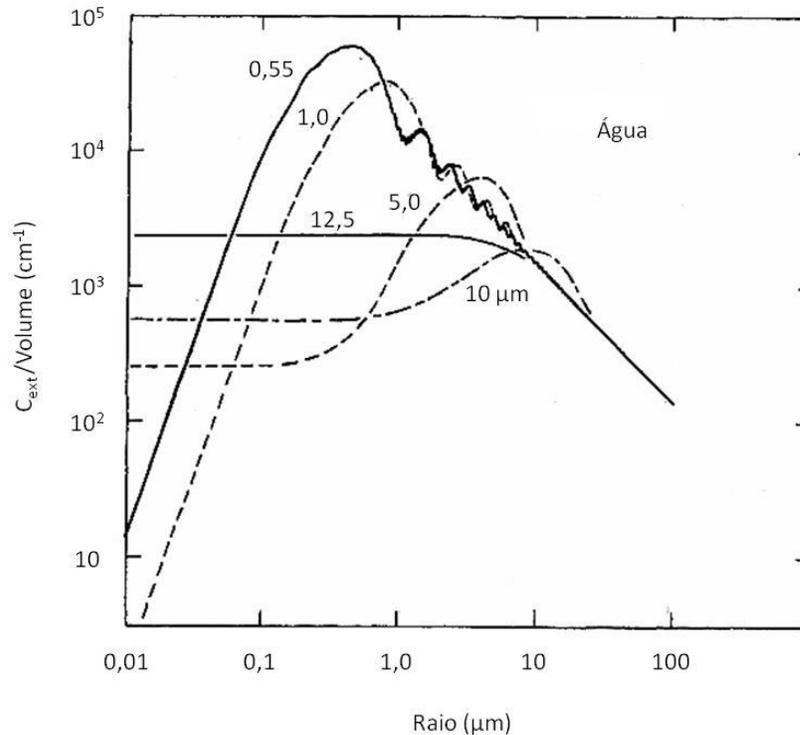


Figura 3 - Perfis de extinção normalizados pelo volume para diferentes comprimentos de onda (μm) e em função do raio das gotas de água (adaptado de BOHREN e HUFFMAN, 2004).

ARAÚJO *et al.* (2008), também utilizaram esta abordagem da teoria de Mie para justificar a aplicação do NIR nos estudos da DTG de emulsões de petróleo diluídas em óleo claro. Os autores verificaram experimentalmente que o aumento do tamanho de gota produz queda do sinal espectral na região NIR, em razão da diminuição do coeficiente de extinção da amostra, tal qual previsto pela teoria de Mie para gotas entre 1 e 100 μm .

KALLEVIK *et al.* (2000), utilizaram NIR na faixa de 1100-2250 nm juntamente com a técnica de regressão PLS (análise por mínimos quadrados parciais) para analisar o conteúdo de asfaltenos e resinas em uma solução. Os resultados mostraram que essa metodologia é capaz de determinar as quantidades destes compostos individualmente e fornecer tanto informações químicas como estruturais dos compostos podendo ser utilizada para predições da habilidade do fluido em formar emulsões estáveis.

AUFLEM (2002), utilizou NIR para estudar os mecanismos de agregação de asfaltenos e a influência de compostos anfífilos no tamanho dos agregados de asfaltenos. HAVRE (2002),

também utilizou NIR para estudo da precipitação de naftenato de cálcio em sistemas modelos, sendo que foi possível determinar informações sobre o período de indução e sobre a taxa de reação (crescimento das partículas). No mesmo trabalho o NIR foi utilizado para analisar a habilidade dos ácidos naftênicos e outros compostos anfífilos na desintegração de aglomerados de partículas de asfaltenos. BALABIN e SYUNYAEV (2008) avaliaram a eficiência da espectroscopia NIR para investigação dos processos de adsorção de resinas de petróleo em areias de quartzo.

ASKE *et al.* (2002), estudaram a agregação dos asfaltenos em óleos brutos e sistemas modelo causada pela despressurização do sistema. Uma célula de espectroscopia NIR resistente a pressões de até 325 bar foi utilizada para monitoramento *on-line* da agregação dos asfaltenos. Os espectros obtidos foram tratados com auxílio da técnica de análise multivariável PCA, de modo a identificar a agregação dos asfaltenos no sistema pressurizado. Os resultados mostraram que a combinação destas duas ferramentas é eficaz na detecção *on-line* dos pontos de bolha e de agregação dos asfaltenos no sistema pressurizado. A combinação do NIR com PCA oferece alta sensibilidade para determinação *on-line* da agregação de asfaltenos ou outros constituintes que absorvam esta radiação, além de ser muito efetiva para identificar os componentes químicos presentes no meio. A robustez da célula NIR para alta pressão possibilita o seu uso em uma ampla gama de processos industriais que envolvem altas pressões e temperaturas. Além disso, a técnica NIR não é invasiva o que protege a amostra de qualquer alteração. Essas características tornam esta técnica muito indicada para estudos de sistemas emulsionados na área de petróleo.

Contudo, estudos sobre a aplicação da técnica NIR para fins de monitoramento e controle de propriedades de emulsões de petróleo ainda são raros. A dissertação de mestrado de ARAUJO (2007), constitui um dos poucos relatos sobre o uso da espectrofotometria NIR no monitoramento em tempo real de propriedades de emulsões de petróleo. O trabalho apresenta estratégias bem sucedidas para calibração e monitoramento do teor de água e diâmetro médio de gota de emulsões de diferentes petróleos nacionais. Alguns dados desta dissertação foram apresentados na forma de artigo no ano seguinte (ARAUJO *et al.* 2008). Outra dissertação de mestrado desenvolvida com foco nestas propriedades foi a de ANDRADE (2009) a qual analisou os diferentes momentos da DTG de emulsões de petróleo através do infravermelho médio e

próximo. Porém, os estudos citados acima foram conduzidos sob condições de temperatura e pressão ambientes.

Apesar da relevância do processamento sob pressão sobre a estabilidade das emulsões, o conhecimento do efeito desta variável sobre as propriedades das emulsões, tais como distribuição de tamanho de gotas, teor de água e teor de asfaltenos é ainda muito incipiente. Tal desconhecimento impede o adequado entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de estabilização de emulsões, bem como retarda muitos aprimoramentos que poderiam ser obtidos na etapa de produção caso fossem implementadas estratégias de inferência em tempo real de propriedades de emulsões de petróleo durante o processo de desestabilização em sistemas pressurizados.

Entretanto, quando se analisam as informações obtidas por um espectro NIR, não é possível determinar a DTG ou qualquer outra informação diretamente. Para que estas informações possam ser inferidas do espectro, faz-se necessário uma cuidadosa calibração. A criação de uma curva de calibração exige um trabalho intenso e este processo é crucial para obtenção de dados precisos. Nesta etapa é comum que se introduzam uma grande quantidade de variáveis, devido a amplitude das bandas de absorção, o que torna difícil a separação dos picos da amostra. Então, as medidas de DTG por NIR são frequentemente acopladas com técnicas de análise multivariável como PCA (análise por componente principal) e PLS (análise por mínimos quadrados parciais) (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

2.7.5 *Análise por componente principal (PCA)*

PCA é um método de projeção que auxilia na visualização das informações mais importantes contidas em uma série de dados. A técnica PCA encontra combinações de variáveis que descrevem as principais tendências em um conjunto de dados. Matematicamente, a PCA é baseada na decomposição em vetores de uma matriz de covariância. Dada uma matriz de dados X , com m linhas de amostras e n colunas de variáveis, a matriz de covariância de X é definida como:

$$cov(X) = \frac{X^T X}{m - 1} \quad (14)$$

O resultado do PCA produz uma decomposição dos dados da matriz X em componentes principais chamados vetor *score* e vetor *loading*. Sendo:

$$X_{n \times m} = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + t_i p_i^T + \dots + t_k p_k^T + E_{m \times n} \quad (15)$$

Onde t_i é o vetor *score*, p_i é o vetor peso (*loading*), E é a matriz residual. Os vetores *score* e peso contêm informações de como as amostras e variáveis, respectivamente, se relacionam entre si. A direção da primeira componente principal (t_1, p_1) é a linha na variável espaço que melhor descreve a variação nos dados da matriz X. A direção do segundo componente principal é dada pela linha reta que melhor descreve a variação não descrita pelo primeiro componente principal, e assim por diante. Deste modo, o conjunto de dados originais pode ser descrito adequadamente utilizando alguns componentes principais ortogonais ao invés das variáveis originais, sem perdas significativas de informação. Ao graficar os componentes principais uns contra os outros, as relações entre as amostras são facilmente detectadas (ASKE *et al.* 2002b; SJÖBLOM *et al.* 2003).

2.7.6 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

A regressão por mínimos quadrados parciais faz parte de um conjunto de métodos denominados de calibração multivariada. O PLS é um método de estimação de uma informação quantitativa Y, a partir de valores de medida (como absorvância) X, via alguma função de transferência. A calibração multivariada relaciona a matriz de dados das variáveis medidas (X_1, X_2, \dots, X_n) com uma matriz de dados de concentração ou propriedade Y.

De maneira semelhante ao PCA, o PLS decompõe a matriz de dados X em componentes principais, relacionando-os com a matriz de dados Y, simultaneamente trocando informações entre matrizes até a decomposição do melhor modelo para a classe analisada. Ambos os modelos das matrizes X e Y procuram simultaneamente as variáveis latentes em X que predizem as variáveis em Y da melhor maneira. Este método apresenta as vantagens de utilizar um número maior de variáveis, diminuindo o erro, e pode ser usado em determinações simultâneas e em análise sem resolução ou na presença de interferentes (SCAFI, 2000). O processo de decomposição dos dados pode ser representado através das equações a seguir:

$$X = t_1 p_1 + E_1 \quad (16)$$

$$Y = u_1 q_1 + F_1 \quad (17)$$

Onde X é a matriz das variáveis espectrais, Y é a matriz da variável de interesse, t_1 e u_1 são os vetores que apresentam os escores, p_1 e q_1 são os vetores de pesos ("loadings") e E_1 e F_1 são as matrizes de resíduos. Estas equações constituem o chamado "modelo externo". Para estabelecer uma relação entre os vetores escores, utiliza-se uma regressão linear, conhecida como "modelo linear interno", dada por:

$$u = b_1 t_1 + r_1 \quad (18)$$

Onde b_1 é um coeficiente determinado pela minimização do resíduo r_1 . Todos os vetores de escore e pesos são determinados simultaneamente, de forma que as matrizes de resíduos E_1 e F_1 sejam minimizadas. Assim, as matrizes residuais podem ser calculadas através das seguintes equações:

$$E_1 = X - t_1 p_1^t \quad (19)$$

$$F_1 = Y - b_1 t_1 q_1^t \quad (20)$$

Na sequência, calcula-se o segundo fator baseado nos resíduos E_1 e F_1 , do mesmo modo adotado para o primeiro fator. Repete-se o processo até que o último fator seja calculado, o qual deixa quase nenhuma informação nas matrizes residuais (GELADI E KOWALSKI, 1986 *apud* ARAUJO, 2007).

Devido ao problema de sobreajuste do modelo de regressão, o número ótimo de variáveis latentes deve ser determinado. Uma das maneiras de se fazer é através da técnica de validação cruzada, a qual checa o modelo repetidamente, retirando uma ou mais amostras do modelo de estimação e então treinar o modelo com os dados remanescentes. Se os parâmetros estimados do modelo são estáveis após esta perturbação repetida, é indicativo que o modelo é confiável (ASKE *et al.*, 2001). Durante o treinamento calculam-se o erro padrão de validação cruzada (SECV) e o coeficiente de correlação (R^2) de acordo com as Equações 21 e 22.

$$SECV = \sum_{j=1}^n \sqrt{\frac{(y_{j,NIRS} - y_{j,EXP})^2}{n-1}} \quad (21)$$

$$R^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_{j,NIRS} - \bar{y}_{j,EXP})}{\sum_{j=1}^n (y_{j,EXP} - \bar{y}_{j,EXP})} \quad (22)$$

Onde n representa o número de amostras usadas na calibração; y_j representa os valores preditos pelo espectrofotômetro (NIRS) e medidos experimentalmente (EXP) e $\bar{y}_{j,EXP}$ é a média de todos os valores medidos experimentalmente. O erro SECV pode ser usado como critério de diagnóstico da modelagem. Seu valor não deve exceder em muito o desvio padrão da técnica experimental utilizada nas medidas de referência.

2.8 Microscopia ótica

Os microscópios óticos utilizados com o propósito de verificar a DTG de uma emulsão possuem, normalmente, um sistema de aquisição de imagens acoplado. Esse sistema é chamado de vídeo microscopia ou foto micrografia que combinam o poder de magnificação de um microscópio ótico com um sistema de aquisição de imagem através de uma câmera de vídeo. Esse sistema muitas vezes se encontra ligado a um microcomputador o que permite realizar uma série de ajustes na imagem para facilitar a contagem ou visualização de determinadas partículas com o auxílio de softwares específicos. Através de uma grande quantidade de imagens ou de um vídeo contínuo, é possível obter informações tais como o estado da amostra, geometria e dispersão das partículas, além das possíveis interações entre as gotas e a cinética de importantes processos que ocorrem em uma emulsão, como a floculação e a coalescência, pois o conhecimento destes fatores é de fundamental importância para o entendimento do comportamento e da estabilidade das emulsões. Sabe-se também que o tamanho de gota médio e a concentração são propriedades importantes, pois definem as características de cada emulsão (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

Do ponto de vista prático, existem algumas limitações que impossibilitam o uso da microscopia na caracterização da DTG. Primeiramente a amostra deve possuir certas propriedades óticas, pois a técnica baseia-se na reflexão, refração, espalhamento e absorção da radiação incidida sob a amostra. Para emulsões, o meio contínuo deve ter alguma diferença em relação ao meio disperso, seja diferente índice de refração ou diferentes cores, o que os tornam distinguíveis óticamente. O segundo parâmetro importante é o limite de resolução, que é governado pelo comprimento de onda da iluminação e determina o tamanho mínimo de partículas que podem ser detectadas, Essa característica é conhecida como limite de Rayleigh, dado pela Equação 23 (SJÖBLOM *et al.*, 2003; MERKUS, 2009).

$$R = \frac{0,61\lambda}{N.A.} \quad (23)$$

Onde λ é o comprimento de onda da iluminação e $N.A.$ é a abertura numérica.

Através da microscopia é possível analisar partículas ou emulsões com diferentes tamanhos de gota. Para uma boa precisão do método, em uma dada ampliação, a razão entre o tamanho das partículas maiores e menores deve ser de aproximadamente 30 vezes. O erro de medida de uma simples partícula é em torno de 0,5 – 2%, sendo que para se obter essa precisão é necessária ampliação adequada e experiência do operador e para distribuição de tamanho a reprodutibilidade também depende do número de partículas contadas (MERKUS, 2009).

Quando se manipulam partículas deformáveis, como é o caso das gotas de uma emulsão, existem alguns cuidados experimentais que devem ser considerados para evitar que haja distorção ou mudança do tamanho das gotas, como evitar a compressão, raspagem ou perturbação da amostra sob análise. Com esse cuidados, a microscopia constitui uma ótima ferramenta para uso na caracterização física da fase dispersa em sistemas emulsionados (SJÖBLOM *et al.*, 1997). Além disso, é reconhecido na literatura que a distribuição obtida por outras técnicas são em geral comparáveis aos valores determinados por microscopia (DOWDING *et al.*, 2001; DUKHIN E GOETZ, 2005).

BOXALL *et al.* (2010), analisaram a distribuição de tamanho de gota em emulsões de água em óleo, com 15% em volume de fase aquosa. Os experimentos foram conduzidos em uma célula dotada com sistema de agitação mecânico, controlador de temperatura e dois sistemas de

monitoramento de tamanho de gota, sendo disposto um em cada lado da célula e posicionados na mesma altura com relação ao fundo da mesma. Um dos sistemas de monitoramento consistia de um microscópio dotado de um sistema para aquisição de imagens (PVM) com seis lasers de infravermelho próximo os quais serviam como fonte de luz, capaz de identificar partículas com tamanho de no mínimo 20 μm . O outro dispositivo, um analisador de partícula (FBRM) baseado no índice de refração da amostra, é dotado de um laser com comprimento de onda de 791,8 nm transmitido através de fibras óticas até a ponta de uma sonda, a qual era inserida na célula. A DTG da emulsão foi determinada através de medidas das imagens das gotas obtidas pelo PVM, sendo que para isso foram analisadas aproximadamente 400 gotas. De posse da DTG, os autores apresentaram uma relação empírica para relacionar tal distribuição com o índice de refração da amostra obtido pelo FBRM, obtendo um erro médio inferior a 20%.

MASON *et al.* (1995), utilizaram a fotomicroscopia para determinar o crescimento das gotas de uma emulsão de água salina em petróleo bruto após a adição de um agente desemulsificante. Verificou-se as que emulsões mais antigas apresentaram menor crescimento das gotas durante a agitação e, conseqüentemente, levaram maior tempo para separar as fases. O aumento da concentração do agente desemulsificante e da agitação levou a formação de gotas grandes e rápida separação das fases. Com isso, concluíram que a otimização das condições de desemulsificação (agitação e concentração de desemulsificante) pode reduzir o tempo de separação entre as fases.

A maioria das aplicações da técnica de microscopia é feitas *off-line*, mas é possível a utilização *on-line* com o uso de equipamentos especiais. SJÖBLOM *et al.* (2003), utilizaram um equipamento de vídeo microscopia acoplado a uma célula de fluxo capaz de resistir a pressões de até 200 bar, possibilitando a captura de imagens da emulsão em fluxo. O sistema de vídeo microscopia a alta pressão (HP/VM) tem sido usado para estudos do efeito da pressão do sistema sobre as mudanças na DTG relacionados com as alterações na formação dos agregados de asfaltenos. Os estudos foram realizados de forma a analisar o comportamento da separação dos asfaltenos como uma função da agitação de óleos de diferentes campos produtores, de modo a prever possíveis problemas relacionados a separação ou precipitação dos asfaltenos no processo. As medidas da DTG podem ser utilizadas para determinar mudanças no tamanho das gotas devido ao cisalhamento ocasionado por válvulas e pelas variações de pressão. O sistema

HP/VM descrito acima é o primeiro utilizado para medidas de tamanho de gota sob condições de pressão reais do processo, e os resultados mostraram evidências claras de que a amostragem e a despressurização do sistema emulsionado influenciam na distribuição do tamanho de gota.

2.9 Estado da Arte

A revisão da literatura efetuada no tema proposto na dissertação evidenciou uma escassez de trabalhos que apresentam alternativas de monitoramento *on-line* da distribuição de tamanho de gota e teor de água para sistemas emulsionados, principalmente na área de petróleo. Os poucos trabalhos encontrados utilizam, em sua maioria, a técnica de difração a laser para o estudo da DTG de emulsões. Esta técnica apresenta características pouco interessantes do ponto de vista industrial, pois são pouco flexíveis em relação à coloração, à concentração e, principalmente, no tocante a sistemas pressurizados.

Visando contornar as limitações impostas pela técnica de difração a laser para estudos da DTG de emulsões, a microscopia ótica é uma alternativa interessante para este tipo de aplicação. As principais vantagens da técnica de MO frente à difração a laser é a possibilidade de análise de amostras altamente concentradas e opacas além de poder realizar leituras em sistemas pressurizados e em fluxo. Outra grande vantagem desta técnica é a confiabilidade nos resultados, pois é uma técnica de medida direta e fornece o resultado sem a necessidade da utilização de modelos matemáticos, como é o caso da difração a laser. Contudo, existe uma desvantagem que pode tornar sua aplicação limitada, que é a demora na obtenção das análises.

Diante destes fatos, propõe-se uma estratégia para o monitoramento de sistemas emulsionados e pressurizados utilizando a microscopia ótica para gerar informações para a calibração de um espectrofotômetro de infravermelho próximo. Busca-se com isso obter uma ferramenta versátil e robusta para utilização em condições reais de processo, o que ajudaria no adequado entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de estabilização de emulsões de petróleo e aprimoraria os processos de tratamento, uma vez que a técnica NIR possibilita o acesso em tempo real às propriedades das emulsões de petróleo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão detalhadamente apresentados os materiais utilizados neste trabalho bem como as metodologias adotadas para levantamento dos dados experimentais. Serão descritos os métodos empregados para a síntese das emulsões de petróleo e como foi realizado o estudo da estabilidade destas emulsões. Também serão apresentados os aparatos experimentais empregados no monitoramento das emulsões e as características técnicas do equipamento de microscopia ótica e do espectrofotômetro de infravermelho próximo. Todos os ensaios demonstrados neste capítulo foram conduzidos nas instalações do Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), localizado no campus Farolândia da Universidade Tiradentes em Aracaju.

3.1 Materiais

Como o objetivo principal deste trabalho é desenvolver uma ferramenta que possibilite o monitoramento do teor de água e a distribuição de tamanho de gotas de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados acoplando a microscopia ótica e a espectroscopia de infravermelho próximo, buscou-se trabalhar com um petróleo com características intermediárias de viscosidade no intuito de tornar a ferramenta mais robusta, ou seja, poder utilizar a mesma metodologia e o mesmo banco de dados do NIR para avaliar diferentes matrizes de petróleo.

Dentro deste contexto, o petróleo nacional eleito para este trabalho foi o O2, cujas principais características estão sumarizadas na Tabela 1. Posteriormente, para validação da técnica, aplicou-se a metodologia desenvolvida para analisar uma emulsão formada com um petróleo mais pesado (OJ), sendo que as características deste óleo estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1 – Características do petróleo O2.

Característica	
^o API	19,5
Saturados (% m/m)	18,0
Aromáticos (% m/m)	46,0
Resinas (% m/m)	21,0
Asfaltenos (% m/m)	16,0
Índice de Acidez Total (IAT) (mg KOH/g óleo)	1,31
Teor de água (% m/m)	0,2149
Densidade 25°C (g/cm ³)	0,9371
Viscosidade 25°C (mPa.s)	284

Tabela 2 – Características do petróleo OJ.

Característica	
^o API	16,8
Saturados (% m/m)	44,8
Aromáticos (% m/m)	31,3
Resinas (% m/m)	21,6
Asfaltenos (% m/m)	2,3
Índice de Acidez Total (IAT) (mg KOH/g óleo)	3,35
Teor de água (% m/m)	1,4161
Densidade 25°C (g/cm ³)	0,9467
Viscosidade 25°C (mPa.s)	2070

O diluente, necessário para as análises de difração a laser, foi o EMCA[®] que é um óleo mineral transparente composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos saturados parafínicos e naftênicos, obtido a partir da hidrogenação catalítica a alta pressão de destilados de

petróleo. Este óleo é fornecido pela Empresa Carioca de Produtos Químicos S.A. A Tabela 3 apresenta as principais características deste composto.

Tabela 3 – Características do diluente EMCA[®].

Característica	
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	0,8320 – 0,8650
Viscosidade 20°C (mPa.s)	20 – 40
Teor de Água (ppm)	Máx. 50
pH	7,0

3.2 Síntese das emulsões de petróleo

Todas as emulsões utilizadas neste estudo foram sintetizadas com um teor de água inicial de 50% (m/m). Sob este teor de água, torna-se mais fácil manipular a DTG durante o preparo da emulsão, pois para o mesmo teor de água basta alterar o tempo e a velocidade (RPM) de homogeneização/cisalhamento para que se altere a DTG. Assim quanto maior o tempo e a velocidade de cisalhamento menor é o tamanho da gota formada. A partir desta “emulsão mãe” era possível realizar diluições em diferentes proporções no próprio óleo e com isso diminuir o teor de água de determinada emulsão. Este processo tem a finalidade de garantir que a DTG não mude para diferentes teores de água e também ajuda na obtenção de emulsões com gotas de diâmetro elevado ($D(0,5) > 20 \mu\text{m}$) para baixos teores de água (10% m/m, por exemplo), pois a formação de gotas grandes em emulsões com pequenas quantidades de água é dificultada devido à elevada energia fornecida pelo dispositivo de agitação.

Assume-se para este trabalho que os percentuais de teor de água e as proporções de diluição são todas calculadas em base mássica.

A síntese iniciava-se com a pesagem de 150 g do petróleo de interesse, no caso petróleo O2, em um frasco plástico com capacidade para 1 L. Em seguida adicionavam-se 150 g de água destilada, obtendo-se 300 g de emulsão do tipo A/O. Após a pesagem tampava-se o frasco e realizava-se uma agitação manual com a finalidade de incorporar a água no óleo; esta agitação era cessada quando da mudança do som produzido pela movimentação da mistura no interior do frasco, que deixa de produzir um som agudo para um som mais grave, indicativo de que a água está totalmente incorporada no óleo.

Após a etapa de incorporação da fase dispersa, a emulsão era transferida para um bécker de vidro de 1 L no qual realizava-se o cisalhamento ou a homogeneização da emulsão. Nesta etapa dois sistemas de agitação eram utilizados, sendo um agitador mecânico marca CAT, modelo R50 com velocidade regulável entre 0 e 1600 RPM, o qual fornecia emulsões com diâmetro médio mínimo de 10 μm . Para obter emulsões com menor diâmetro médio utilizava-se o agitador de alta rotação Ultra Turrax T25 Basic da IKA com 6 velocidades que variavam de 6.500 a 24.000 RPM.

3.3 Estudo de estabilidade das emulsões sintetizadas

A estabilidade de um sistema coloidal pode ser avaliada de várias formas e com base em diversas propriedades do sistema. Do ponto de vista dos objetivos deste trabalho, era importante sintetizar um grande conjunto de emulsões com diâmetro de gota e teor de água estáveis no intervalo de tempo dos ensaios.

Com o intuito de avaliar estes dois parâmetros e verificar qual o tempo de “vida útil” das emulsões sintetizadas, foram produzidas 5 emulsões com diferentes teores de água (10, 20, 30, 40 e 50% m/m) e diferentes granulometrias ($D(0,5) = 5,9; 15,2; 21,6; 25,2$ e $18,3 \mu\text{m}$). O ensaio iniciava-se logo após o cisalhamento da emulsão. Esta era deixada em repouso no próprio bécker de 1 L em que foi cisalhada, sob temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Amostras desta emulsão eram coletadas do topo e do fundo do bécker com o auxílio de pipetas plásticas logo após a síntese da emulsão e nos tempos de 60, 120 e 180 min. Estas amostras eram submetidas à análise de teor de

água e de distribuição de tamanho de gotas. Este procedimento tem por objetivo identificar a presença de fenômenos de coalescência e sedimentação que podem acarretar na separação das fases e, conseqüentemente, sedimentação da fase aquosa no fundo do frasco devido à maior densidade da água em relação ao óleo e também verificar se as gotas maiores não sedimentam o que alteraria a distribuição uniforme das gotas dispersas no meio.

Para a análise do teor de água, utilizou-se um titulador potenciométrico da marca Metrohm, modelo Titrand 836, o qual trabalha com método de titulação com reagente de Karl Fischer e está de acordo com a norma ASTM D1744. Para análise do tamanho de gotas das emulsões utilizou-se um analisador de tamanho de partícula da marca Malvern, modelo Mastersizer 2000, o qual utiliza a técnica de difração a laser baseada no princípio de espalhamento de luz da teoria de Mie e possibilita a medida de partículas com tamanho que varia entre 0,02 a 2000 μm .

A técnica de difração a laser tem sido amplamente empregada para estudos da DTG de emulsões de petróleo (ARAÚJO, 2007; CUNHA, 2007; ANDRADE, 2009; LEMOS, 2009; SILVA, 2010; OLIVEIRA, 2010) devido a sua simplicidade e rapidez de análise. Contudo, ela apresenta sérias limitações com relação à sistemas opacos e elevada concentração de fase dispersa, como no caso das emulsões de petróleo. Para análise destas emulsões a amostra deve ser altamente diluída em um dispersante transparente (a exemplo do EMCA[®]) para que o equipamento possa realizar a leitura da amostra. A diluição adotada neste estudo foi de aproximadamente 1 g de emulsão para 250 g de EMCA[®].

Apesar das limitações da técnica de difração a laser, esta foi bastante empregada neste trabalho, principalmente nas etapas de avaliação de estabilidade das emulsões e nos testes para ajuste das condições ótimas de operação do NIR, onde há necessidade de se obter rapidamente os resultados da DTG. Para efetuar uma leitura dos momentos da DTG no equipamento de difração a laser (Malvern), primeiramente faz-se necessário fornecer uma medida de referência (amostra em branco, ou seja, sem gotas) também conhecida como *background*, para que o equipamento desconsidere a coloração escura da amostra e não a considere como sendo gotas ou partículas. Para isso, diluíam-se 4 a 5 gotas de petróleo (o mesmo utilizado na emulsão que será analisada) em 500 mL de EMCA[®] e posteriormente realizava-se a circulação desta amostra pelo analisador e efetuava-se uma leitura a qual era mantida como referência para as análises posteriores. Em

seguida, circulava-se EMCA[®] puro com a finalidade de limpar o circuito. Após esta etapa o equipamento está apto a realizar as medidas de DTG da emulsão de interesse.

De acordo com RAMALHO e OLIVEIRA (1999) uma análise de emulsão via difração a laser pode fornecer os seguintes momentos da distribuição:

- D(0,1): Diâmetro que corta a distribuição em 10% do volume total;
- D(0,5): É o diâmetro da mediana. Valor que divide a distribuição obtida exatamente na metade, ou seja, 50% do volume total das partículas encontram-se abaixo deste valor e 50% acima.
- D(0,9): Diâmetro que corta a distribuição em 90% do volume total;
- D(4,3): Diâmetro médio volumétrico. Corresponde ao diâmetro da esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema.
- D(3,2): Diâmetro médio superficial ou diâmetro de Sauter. Corresponde ao diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial média das partículas.

3.4 Análise da DTG por microscopia ótica

Para determinação da DTG das emulsões de petróleo e posterior calibração do NIR, empregou-se um microscópio ótico invertido da Carl Zeiss, modelo Axiovert 40 MAT (Figura 4), dotado com quatro lentes objetivas que possibilitam ampliações de 50, 100, 200 e 500x. O equipamento possui uma câmera de vídeo CCD (do inglês, *Charge Coupled Device*) acoplada a qual está conectada a um micro-computador dotado com o software Axio Vision, versão 4.7.2 específico para aquisição e tratamento das imagens. Através deste software realizava-se também a medição das gotas. A Figura 5 apresenta uma foto-micrografia de uma emulsão do tipo A/O obtida com este equipamento, bem como os traços que representam a medida do diâmetro de cada gota.

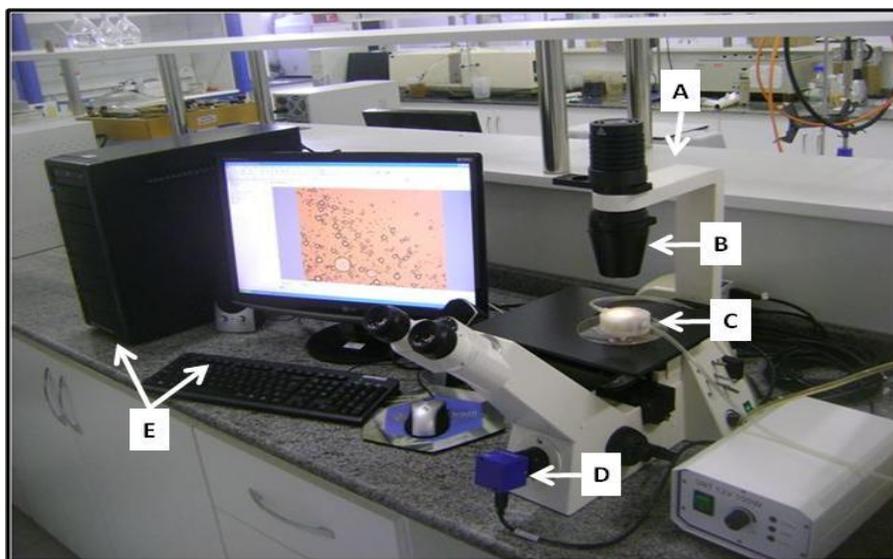


Figura 4 – Vista geral do microscópio óptico invertido utilizado no presente trabalho. A) microscópio óptico invertido, B) fonte de luz, C) câmara de fluxo laminar de baixa pressão, D) câmera CCD e E) microcomputador.

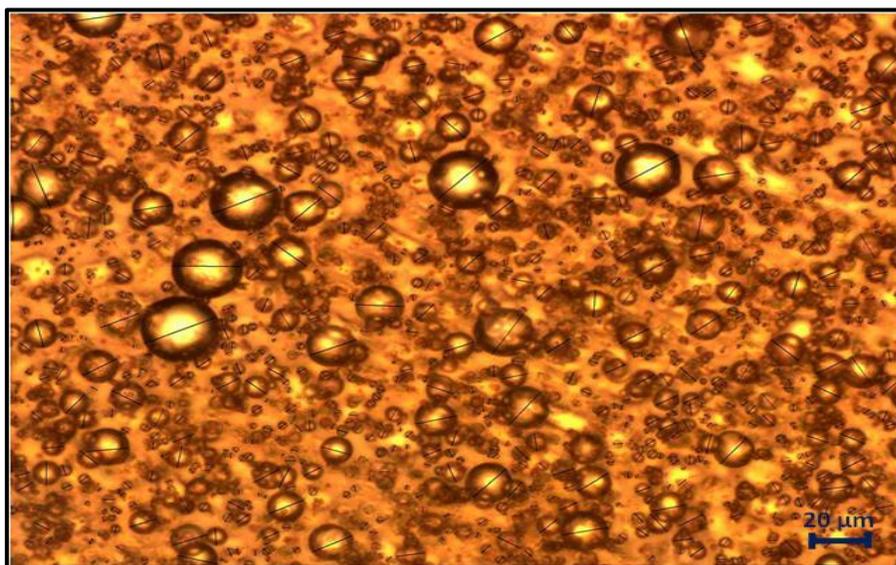


Figura 5 – Micrografia de uma emulsão do tipo A/O obtida com microscópio óptico invertido, e os traços que representam a medida do diâmetro de cada gota.

Para calcular os diferentes momentos da DTG utilizando a informação do diâmetro das gotas de cada imagem, que é a medida obtida através do software do equipamento, primeiramente exporta-se a planilha gerada com o valor de cada medida para o software Microsoft Excel[®] e

calcula-se o volume que cada gota representa. Cada planilha exportada apresenta os valores medidos de uma imagem. Logo após, classificam-se as medidas em intervalos de acordo com seu tamanho. Por questões comparativas, os mesmos tamanhos de intervalos utilizados pela técnica de difração a laser foram empregados na classificação das gotas medidas por MO. A Tabela 4 apresenta os intervalos de diâmetro utilizados na classificação das gotas, bem como um exemplo de DTG de determinada emulsão. Para compor esta tabela basta contar o número de gotas que se enquadram dentro do intervalo (2ª coluna), fazer o somatório do volume que estas gotas representam (3ª coluna), calcular o percentual do número de gotas e do volume dentro de cada intervalo (4ª e 5ª colunas) e calcular o volume acumulado e o percentual de volume acumulado no intervalo (6ª e 7ª colunas).

Com a Tabela 4 composta torna-se possível calcular o D(0,1), D(0,5) e D(0,9). Para isso, basta realizar a interpolação da 7ª coluna (percentual de volume acumulado), nos momentos de 10, 50 e 90%, em relação à 1ª coluna (Intervalo de diâmetro). Neste exemplo, têm-se os seguintes valores para D(0,1), D(0,5) e D(0,9), respectivamente, 14, 28 e 44 µm. Além disso, graficando a 1ª com a 5ª coluna (percentual do volume de gotas no intervalo), obtêm-se o gráfico que indica qual o tipo da distribuição, ou seja, unimodal, bimodal ou multimodal. Para cálculo do D(4,3) e D(3,2) utilizam-se as Equações 24 e 25, respectivamente.

$$D(4,3) = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (24)$$

$$D(3,2) = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (25)$$

Onde n_i é o número de gotas e d_i é o intervalo de diâmetro.

Neste trabalho, aplicou-se a técnica de microscopia ótica em três condições distintas de processo para a determinação da DTG de diferentes emulsões. Estas condições são: sistema estático a pressão ambiente, sistema em fluxo a pressão ambiente e sistema em fluxo pressurizado. Todos os testes realizados para determinar as condições ótimas de trabalho foram realizados no modo estático.

Tabela 4 – Exemplo de DTG para uma emulsão do tipo A/O.

Intervalo de diâmetro (µm)	Número de gotas no intervalo	Volume que as gotas no intervalo representam	Percentual do número de gotas no intervalo	Percentual do volume de gotas no intervalo	Volume acumulado	Percentual de volume acumulado
0,55	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,68	2	0,41	0,09	0,00	0,41	0,00
0,78	3	1,00	0,14	0,00	1,41	0,00
0,96	6	3,40	0,28	0,00	4,81	0,00
1,10	17	16,29	0,78	0,00	21,09	0,00
1,26	24	32,94	1,11	0,00	54,04	0,00
1,45	54	107,35	2,49	0,00	161,39	0,01
1,66	100	305,34	4,61	0,01	466,73	0,02
1,91	167	755,34	7,69	0,03	1222,07	0,04
2,19	222	1519,28	10,23	0,05	2741,35	0,09
2,51	207	2131,36	9,53	0,07	4872,71	0,17
2,86	192	2961,30	8,84	0,10	7834,01	0,27
3,31	169	3995,65	7,78	0,14	11829,66	0,41
3,80	142	5011,97	6,54	0,17	16841,62	0,58
4,37	99	5193,96	4,56	0,18	22035,58	0,76
5,01	106	8680,73	4,88	0,30	30716,31	1,06
5,75	69	8470,54	3,18	0,29	39186,85	1,35
6,61	75	14012,16	3,45	0,48	53199,01	1,83
7,59	60	16929,17	2,76	0,58	70128,18	2,41
8,71	62	26833,83	2,86	0,92	96962,01	3,33
10,00	60	39634,98	2,76	1,36	136596,99	4,70
11,48	58	57548,98	2,67	1,98	194145,97	6,68
13,18	47	72470,94	2,16	2,49	266616,91	9,17
15,24	53	123048,64	2,44	4,23	389665,55	13,40
17,38	31	106180,89	1,43	3,65	495846,45	17,05
19,95	32	171475,88	1,47	5,90	667322,33	22,94
22,91	31	239937,70	1,43	8,25	907260,03	31,19
26,30	33	382404,57	1,52	13,15	1289664,60	44,34
30,20	20	360919,80	0,92	12,41	1650584,40	56,75
34,67	14	395528,41	0,64	13,60	2046112,81	70,35
39,81	10	430494,08	0,46	14,80	2476606,89	85,15
45,71	4	226692,23	0,18	7,79	2703299,12	92,95
52,48	2	205087,17	0,09	7,05	2908386,28	100,00
60,26	0	0,00	0,00	0,00	2908386,28	100,00
Total	2171	2908386	100	100		

3.4.1 Determinação das condições operacionais da técnica de MO

Sabe-se que a confiabilidade em um resultado de DTG obtida via microscopia ótica está diretamente relacionada com o número de gotas medidas. Diante deste fato, buscou-se determinar um número ideal de gotas a serem contadas para que a distribuição obtida seja representativa. Para isso, sintetizou-se, de acordo com a metodologia descrita no item 3.2, uma emulsão com 50% de teor de água. Desta emulsão foram capturadas aproximadamente 100 imagens, das quais foram selecionadas, aleatoriamente, em torno de 20 com a finalidade de realizar a medição das gotas e obter a DTG. Salienta-se que este estudo foi realizado em modo estático, descrito anteriormente. Na sequência, iniciou-se a medida das gotas dividindo-as em 3 grupos de aproximadamente 2000 gotas cada, totalizando 6000 gotas, calcularam-se dois momentos da distribuição, $D(0,5)$ e $D(4,3)$, para cada grupo individual e, ao final, somaram-se todas as gotas em um único conjunto e foram calculados novamente o $D(0,5)$ e $D(4,3)$. Com isso, pode-se comparar se existem diferenças na distribuição obtida para os grupos individuais com a distribuição do conjunto inteiro.

Outro ponto interessante de ser analisado é a questão da diluição das emulsões em EMCA[®]. Como a técnica de microscopia oferece flexibilidade em relação à opacidade e concentração da amostra, torna-se conveniente a realização de um estudo envolvendo diferentes razões de diluição emulsão:EMCA[®] com a finalidade de verificar se existe alguma alteração na DTG da emulsão em função desta diluição. Com este propósito, diluiu-se uma emulsão contendo 50% de água nas proporções de 1:50, 1:2 e 1:1 em EMCA[®] e analisaram-se as três amostras por MO em sistema estático de acordo com a metodologia descrita acima.

Um terceiro ponto que merece atenção diz respeito a similaridade nas medidas da DTG de emulsões por diferentes técnicas. Com o intuito de elucidar esta questão, quatro emulsões foram preparadas empregando diferentes tempos e velocidades de cisalhamento. As emulsões obtidas tiveram as suas DTGs medidas tanto por difração a laser quanto por microscopia ótica. As curvas de DTG obtidas por difração a laser e por microscopia ótica foram então comparadas. Nesta comparação, as curvas de DTG obtidas por microscopia ótica foram obtidas em modo estático a pressão ambiente.

3.5 Espectroscopia de infravermelho próximo - NIR

A técnica de espectroscopia de infravermelho próximo, empregada neste trabalho, tem apresentado bons resultados quando aplicada para determinação da DTG e teor de emulsões de petróleo do tipo A/O (ARAUJO, 2007 e ANDRADE, 2009).

O espectrofotômetro de infravermelho próximo com transformada de Fourier (FTNIR) utilizado neste estudo é fabricado pela ABB, modelo FTLA 2000 – 160 (Figura 6). Este equipamento é específico para análises na região do infravermelho próximo, com precisão e estabilidade superior na faixa espectral que vai de 14.000 cm^{-1} a 3.800 cm^{-1} com resolução menor que 1 cm^{-1} . Opera pelo princípio de varredura contínua do interferômetro tipo Michelson, sendo que esta varredura é processada em menos de 1 segundo. Para a coleta de 1 espectro são realizadas 16 varreduras. Sua fonte é composta de uma lâmpada halogênica de quartzo e o detector é do tipo DTGS (do inglês, *Deuterated Triglycine Sulfate*).

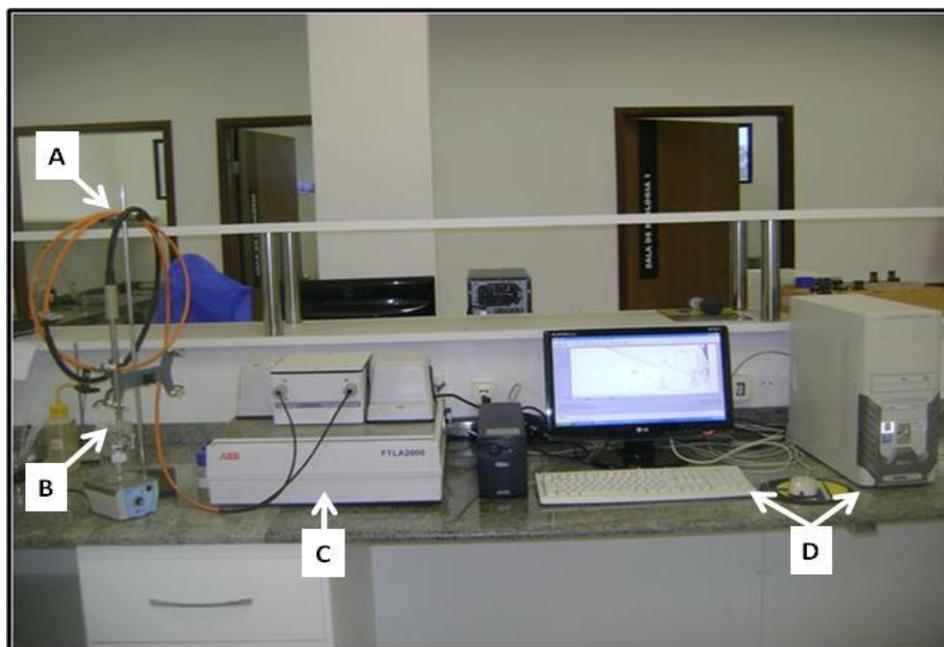


Figura 6 – Vista geral do espectrofotômetro de infravermelho próximo utilizado no presente trabalho. A) feixe de fibras óticas, B) sonda de transfectância, C) espectrofotômetro de infravermelho próximo e D) microcomputador.

As duas sondas de transfectância utilizadas neste trabalho consistem em um conjunto formado por um feixe de fibras óticas e um cilindro de aço que protege as fibras para fins de imersão nas amostras ou correntes do processo. Uma das sondas, chamada por conveniência de “sonda 1” (fornecida pela Equitech), possui um feixe de fibras óticas com aproximadamente 3 m de comprimento, sendo composta por duas fibras multimodo de diâmetro igual a 600 μm e com faixa espectral de 500 a 2500 nm. Esta sonda possui caminho ótico fixo em forma de fenda de 1 mm (Figura 7A) e resiste a pressões de até 100 bar e temperaturas de até 200 $^{\circ}\text{C}$. A segunda sonda, chamada “sonda 2” (fornecida pela Solvias), possui um feixe de fibras óticas com aproximadamente 5 m de comprimento, com as mesmas características da sonda anterior. Seu caminho ótico em forma de castelo (Figura 7B) pode ser ajustado de 0,2 a 10 mm, suporta até 40 bar de pressão e temperaturas de até 280 $^{\circ}\text{C}$. Nestes modelos de sonda, o sinal detectado é resultado da reflexão de luz pela amostra e da transmissão com dupla passagem pela amostra, já que o espelho situado na base do caminho ótico é capaz de reenviar o sinal luminoso para a fibra ótica de coleta.

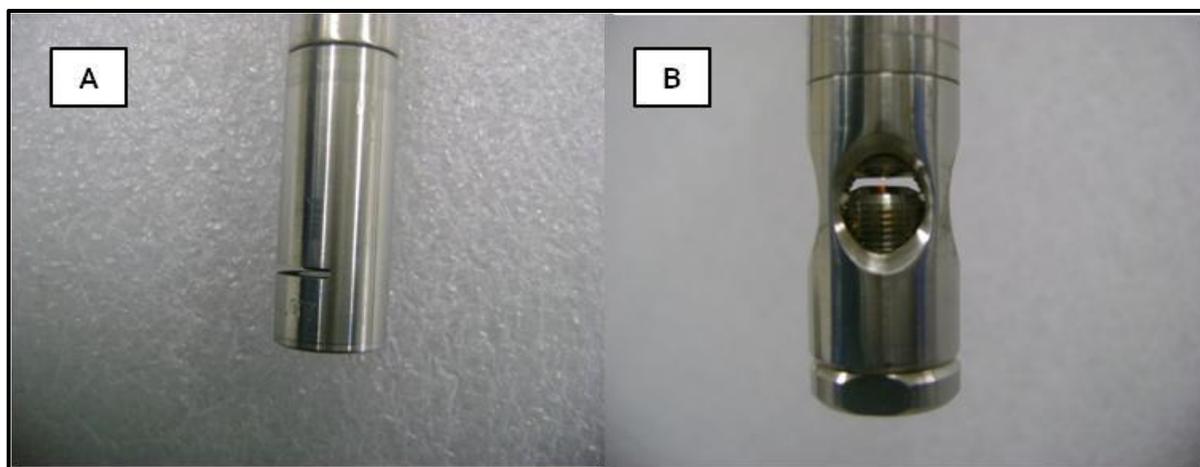


Figura 7 – Sondas de transfectância utilizadas neste trabalho: A) Caminho ótico fixo de 1 mm em forma de fenda, B) Caminho ótico ajustável de 0 a 12 mm em forma de castelo.

A aquisição dos espectros, calibração através do método de regressão PLS, bem como a predição ou validação dos modelos obtidos foram realizadas por meio do *software* da *Thermo Scientific* denominado *GRAMS Chemometrics*.

A avaliação da qualidade da calibração foi efetuada através da validação cruzada, onde as amostras disponíveis eram separadas em conjuntos sendo 60% dos dados para o conjunto de calibração e 40% dos dados para validação e identificação do melhor modelo. Utiliza-se o coeficiente de correlação R^2 , SECV, número de fatores e análise do gráfico com os valores preditos vs valores observados como critérios para escolha do melhor modelo.

O número de fatores irá determinar o grau de dificuldade do sistema em efetuar a modelagem; com muitos fatores o modelo poderá ajustar bem as amostras de treinamento, contudo o esforço matemático é muito elevado. Com poucos fatores alguma informação do sistema pode ser desconsiderada. O ideal é ter um número de fatores intermediário (normalmente entre 4 e 7). O número ótimo de fatores é escolhido de acordo com o menor valor de SECV obtido para cada teste.

Já para a avaliação da qualidade da predição, utiliza-se o gráfico dos valores preditos vs valores observados e o SECV da predição, calculado com a mesma equação do SECV da calibração, alterando apenas o valor obtido via calibração pelo valor obtido via predição e o resultado não deve exceder em muito o valor do SECV da calibração.

Neste trabalho, a faixa espectral utilizada que permitiu melhor correlação foi entre 4.500 e 7.500 cm^{-1} , tendo a resolução em 8 cm^{-1} .

Da mesma forma que a microscopia ótica a técnica NIR também foi empregada em modo estático, sistema em fluxo sem pressão e sistema em fluxo pressurizado, e os ajustes das condições ótimas de operação, por questões de praticidade, também foram realizados com o sistema estático.

3.6 Monitoramento da Distribuição do Tamanho de Gota (DTG) e Teor de Água (TA) das Emulsões

3.6.1 Sistema estático

Este modo consistia basicamente na colocação de uma pequena quantidade de amostra da emulsão de interesse sobre uma lâmina de microscópio ótico descrito anteriormente e em seguida, com o auxílio das guias do próprio equipamento, buscavam-se regiões onde o filme de amostra formado sobre a lâmina fosse pouco espesso, normalmente nas bordas, para que a luz incidente pudesse atravessá-lo. Desta forma, após o ajuste do foco em cada região, capturava-se uma certa quantidade de imagens da emulsão em estudo. As imagens capturadas eram então tratadas conforme descrito na seção 3.4 e os momentos $D(0,1)$, $D(0,5)$ e $D(0,9)$, $D(4,3)$ e $D(3,2)$ eram então obtidos.

Para a coleta dos espectros de NIR no sistema estático, o procedimento padrão consistia na transferência da emulsão de interesse do recipiente em que havia sido sintetizada para um bécker de 80 mL. Em seguida, mergulhava-se a sonda do NIR na amostra, cuidando para que bolhas de ar não permanecessem no caminho ótico, o que comprometeria a qualidade do espectro obtido. Com a sonda devidamente mergulhada na amostra coletavam-se os espectros.

Adotando-se essa metodologia realizaram-se os seguintes ensaios:

- Definição da sonda: Como o objetivo principal deste trabalho é o monitoramento da DTG e teor de água de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados, buscou-se primeiramente aplicar a sonda que oferece maior flexibilidade com relação à pressão do sistema. Neste contexto, a sonda 1 foi testada em emulsões de petróleo com teores de água de 30, 40 e 50% e com $D(0,5) = 24 \mu\text{m}$, e também para uma emulsão com 50% de água e $D(0,5) = 20 \mu\text{m}$ altamente diluída em EMCA[®] (1:40 e 2:40).

- Determinação do tamanho do caminho ótico: Após analisar os resultados obtidos com a sonda 1, a sonda 2 foi testada em condições semelhantes, lembrando que esta sonda possui a alternativa de regulação do caminho ótico. Primeiramente, com o caminho ótico ajustado em 1,5 mm, a sonda foi empregada na avaliação de emulsões com teores de água de 10 a 50% e $D(0,5) =$

24 μm . Em seguida, testou-se o fator da diluição em EMCA[®]; para isso, foram sintetizadas 3 emulsões com mesmo teor de água (50%) e diferentes DTGs ($D(0,5)= 7, 10$ e $20 \mu\text{m}$), e após diluiu-se em EMCA[®] na proporção de 1:15. Realizados estes testes, alterou-se o caminho ótico da sonda para 0,5 mm, com o intuito de diminuir a absorbância da amostra e também para possibilitar o trabalho com emulsões menos diluídas. As DTGs das emulsões empregadas nos testes para a definição da sonda e escolha do caminho ótico foram obtidas por difração a laser.

- Ensaio de sensibilidade: Após definidas as condições ótimas de operação do NIR, ou seja, condições nas quais se obtêm espectros com picos de absorção bem definidos e com valores máximos de absorbância próximos à 1,5, realizaram-se testes de sensibilidade para verificar como se comportam os espectros NIR quando os valores das propriedades de interesse são variados. Para melhor demonstrar o efeito das propriedades de interesse (DTG e TA), foram sintetizadas 8 emulsões, sendo 4 com TA fixo e diferentes DTGs e 4 com DTG fixa e diferentes TAs. Os valores destas propriedades estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores obtidos para DTG com teor de água em $\sim 3,5\%$ (m/m) e valores obtidos para teor de água com DTG em $\sim 30 \mu\text{m}$.

Teor de Água (% m/m) = $\sim 3,5$		D(4,3) (μm) = ~ 30	
D(4,3) (μm)	7,8	Teor de Água (% m/m)	13,4
	16,8		11,1
	20		6
	31,7		3,5

No que diz respeito à calibração e capacidade de predição da ferramenta NIR, o sucesso destas está diretamente associada à amplitude de variação das propriedades de interesse e à qualidade dos resultados da técnica de referência. Para isso, foram realizados 20 experimentos variando o TA de 3,5 a 14% e o D(4,3) de 7 a 30 μm . Para cada caso coletavam-se os espectros NIR em modo estático. Destes 20 experimentos utilizaram-se 16 condições na calibração do NIR e 4 condições para validação do modelo obtido, de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6 – Matriz experimental utilizada nos experimentos em modo estático.

		D(4,3) (μm)			
		~7	~15	~20	~30
TA (% m/m)	~14				
	~11				
	~8				
	~5				
	~3,5				

	Condição utilizada na calibração
	Condição utilizada na validação

Para esta série de experimentos, a calibração e a predição em relação a DTG foram realizadas de duas maneiras: a primeira situação baseou-se nos resultados obtidos via difração a laser e no segundo instante baseou-se nos resultados da DTG obtidos por microscopia ótica.

3.6.2 Sistema sob fluxo à pressão ambiente

Para as análises da DTG via microscopia ótica e coleta dos espectros via NIR, em sistemas em fluxo sem pressão, foi projetada e construída uma unidade experimental de bancada bastante simples. Esta unidade consiste, além do microscópio ótico e do equipamento NIR, de uma bomba de deslocamento positivo da Malvern, (Hydro 2000MU), específica para a aplicação em sistemas dispersos, pois de acordo com o fabricante, oferece baixa taxa de cisalhamento, utilizada para o bombeamento e controle do fluxo da emulsão, uma célula de fluxo para a inserção da sonda NIR, e uma câmara de fluxo laminar, além de mangueiras e conexões próprias.

A câmara de fluxo laminar, projetada neste trabalho, é constituída por duas janelas de quartzo alinhadas ao centro de duas placas esféricas de politetrafluoretileno (PTFE) (teflon[®]), de acordo com a ilustração da Figura 8.



Figura 8 – Detalhes da câmara de fluxo laminar utilizada para as análises de DTG via microscopia ótica a baixa pressão.

As placas de PTFE, quando encaixadas uma sobre a outra com o auxílio dos três parafusos formam uma fina lâmina de fluxo entre as duas janelas de quartzo, possibilitando a passagem da luz incidente pela amostra que está entre as janelas e dessa forma tornando possível a captura de imagens da emulsão em fluxo.

Para coleta dos espectros NIR com o sistema em fluxo sem pressão projetou-se uma célula de fluxo construída em vidro (Figura 9). Esta célula, através da sua entrada inferior, força a passagem da corrente de fluxo pelo caminho ótico da sonda fazendo com que haja renovação constante da amostra no caminho ótico, evitando incrustações ou caminhos preferenciais.

O procedimento para a obtenção das imagens da emulsão que passava pela câmara de fluxo laminar, através do microscópio ótico e da coleta dos espectros através da sonda NIR inserida na célula de fluxo consistia na colocação da emulsão de interesse dentro de um bécker com capacidade para 1000 mL, em seguida mergulhava-se o sistema de bombeamento da bomba dentro deste recipiente e ajustava-se o fluxo através de um dispositivo digital localizado na própria bomba. Este fluxo era limitado pela capacidade da câmera CCD em obter imagens com boa qualidade, ou seja, se o fluxo era muito elevado as imagens obtidas apresentavam-se distorcidas e com sombras. Mangueiras de silicone conduziam o fluxo da bomba até a célula da sonda NIR e também à câmara de fluxo laminar, após a passagem por estes sistemas descartava-se a emulsão.



Figura 9 – Célula de fluxo da sonda NIR para baixa pressão.

Para verificar se os espectros NIR são influenciados pelo fluxo do sistema, foram sintetizadas 4 emulsões cujas características estão apresentadas na Tabela 7. A vazão de emulsão através do sistema foi variada de 1 a 10 mL.min⁻¹. Nestes ensaios não foram obtidas imagens das emulsões pelo microscópio ótico. A coleta dos espectros foi realizada conforme descrição anterior. As DTGs foram analisadas apenas pela técnica de difração a laser e para predição das características utilizou-se a calibração obtida com o sistema estático.

Tabela 7 – Características das emulsões utilizadas no sistema em fluxo à pressão ambiente.

Teor de Água (% m/m)	D(0,5) (µm)	D(4,3) (µm)
13,9	7,9	8,5
14,7	16,9	18,1
8,1	8,7	9,9
4,8	17,3	18,8

3.6.3 Sistema em fluxo pressurizado

Para o sistema em fluxo pressurizado, a unidade experimental projetada anteriormente foi adaptada para poder operar com sistemas pressurizados. Da mesma forma que para o sistema sem pressão, no sistema pressurizado projetou-se uma nova câmara de fluxo laminar resistente à pressão (Figura 10). Para isso, todo o corpo da célula construída em PTFE foi substituído por aço inoxidável 316 e aumentou-se a espessura das janelas de quartzo. Nesta configuração torna-se possível operar com pressões de até 50 bar. Para gerar a pressão foi projetada uma bomba de seringa manual (Figura 16) com capacidade para 400 mL de emulsão. A tubulação utilizada para conectar a bomba à câmara de fluxo laminar do microscópio ótico era constituída por tubos de aço inox 316 sem costura com diâmetro externo de 1/8” da marca Swagelock. As conexões e válvulas utilizadas também são da marca Swagelock. A pressão do sistema era monitorada através de um transmissor de pressão de volume zero (NOVUS, modelo TP HUBA, 691) ligado a um indicador universal de processo (NOVUS, modelo N1500) e conectado na tubulação entre a bomba e a válvula de controle de pressão.

Para a coleta dos espectros, projetou-se uma célula de fluxo em aço inox 316, com dimensões semelhantes à célula de vidro, mantendo o mesmo sistema de circulação de amostra. Esta célula conta com um sistema de vedação por anilha de PTFE o qual foi desenvolvido para evitar que a sonda do NIR fosse ejetada da célula quando esta era submetida à pressão. Esta anilha de PTFE tem a capacidade de fixar fortemente a sonda na célula sem “mascar” a parede do tubo de inox que protege a fibra ótica, evitando assim que algum dano seja causado nas fibras óticas. A Figura 12 apresenta a célula de fluxo desenvolvida bem como o detalhe do sistema de vedação.

A unidade experimental empregada neste ensaio está apresentada na Figura 13. Ela conta com todos os acessórios de alta pressão descritos anteriormente (bomba de seringa manual, célula de fluxo para sonda NIR e a câmara de fluxo laminar para microscopia ótica), além de um transdutor de pressão de volume zero da Huba Control, modelo 691, localizado após a câmara de fluxo laminar o qual é conectado a um indicador universal da marca Novus, modelo N1500, além de uma válvula de esfera na saída do sistema, utilizada para aliviar a pressão.



Figura 10 – Câmara de fluxo para as análises de DTG via MO no sistema pressurizado.

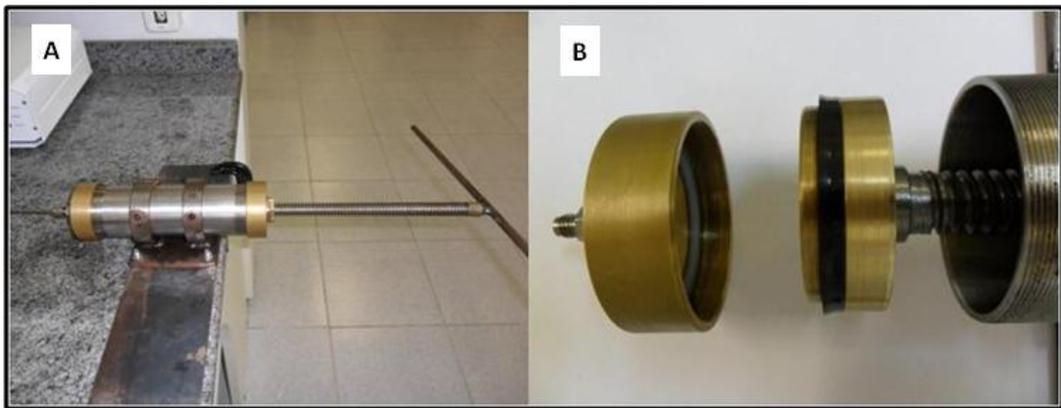


Figura 11 – Bomba de seringa manual. A) vista geral e B) detalhe do sistema de conexão.



Figura 12 – Célula de fluxo da sonda NIR para alta pressão.

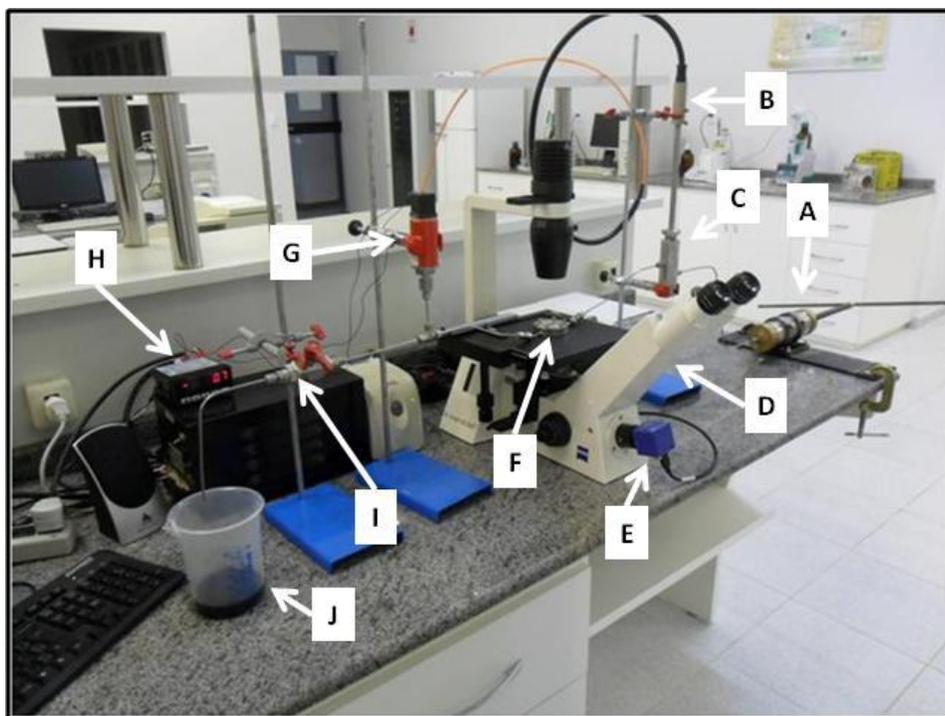


Figura 13 – Unidade experimental empregada no monitoramento da DTG e TA de emulsões a alta pressão. A) bomba de seringa manual, B) sonda de transfectância, C) célula de fluxo de alta pressão, D) microscópio ótico invertido, E) câmera CCD, F) câmara de fluxo laminar de alta pressão, G) transdutor de pressão de volume zero, H) indicador de pressão, I) válvula de esfera e J) descarte.

Neste sistema realizou-se o monitoramento de maneira semi-contínua, ou seja, durante a captura das imagens e dos espectros NIR a válvula que controla a pressão do sistema era mantida fechada e com isso o sistema permanecia pressurizado e estático por um determinado tempo, pois a configuração do aparato experimental, com o sistema de bombeamento manual, não permitia o controle preciso do fluxo. Para este teste foram sintetizadas 4 emulsões cujas características estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Características das emulsões utilizadas no sistema em fluxo pressurizado.

Teor de Água (% m/m)	D(0,5) (µm)*	D(4,3) (µm)*
8,2	20,8	23,3
8,3	4,3	6,9
14,3	15,0	18,9
17,1	33,9	40,0

* Valores obtidos por microscopia ótica à pressão ambiente.

O procedimento experimental iniciava-se com a colocação da emulsão de interesse dentro da câmara da bomba de seringa. Na sequência, conectava-se a bomba à célula de fluxo com a sonda NIR devidamente fixada, e conectava-se a câmara de fluxo laminar juntamente com o transdutor e a válvula de esfera. Deste modo formava-se um sistema de análise em linha, onde o espectrofotômetro e o microscópio monitoravam o sistema sob as mesmas condições. Todas as tubulações utilizadas para interligar as partes eram constituídas por tubos de aço inox 316 sem costura com diâmetro externo de 1/8". Na sequência, preenchia-se a linha com a emulsão através do bombeamento manual, coletavam-se os espectros NIR e ao mesmo tempo capturavam-se as imagens. Deste modo obtêm-se as informações da emulsão em pressão ambiente. Em seguida, fechava-se a válvula de esfera e aumentava-se a pressão de 5 em 5 bar até alcançar 30 bar e para cada condição coletavam-se os espectros e as imagens. No momento da coleta dos espectros e das fotos o sistema era mantido estático para melhorar a qualidade das micrografias obtidas. Monitorava-se o teor de água da emulsão antes e após submetê-la à pressão e a DTG para cada condição de pressão era obtida de acordo com a metodologia descrita na seção 3.4.

Neste caso, realizou-se a calibração NIR em relação ao teor de água, DTG e pressão do sistema. Já para validação do modelo obtido, sintetizou-se uma nova emulsão utilizando o petróleo OJ. Adotou-se o mesmo procedimento experimental descrito acima para analisar esta emulsão. Busca-se com isso verificar a capacidade de predição do modelo quando se altera o tipo de óleo da emulsão, já que a calibração foi realizada exclusivamente com o petróleo O2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudos de Síntese e Estabilidade das Emulsões

A Figura 14 apresenta 4 exemplos típicos de DTG obtidos neste trabalho com a técnica de difração a laser. A manipulação da DTG é feita somente pela mudança no tempo e na taxa de cisalhamento, pois todas as emulsões utilizadas foram sintetizadas com teor de água inicial de 50% (os teores de água menores foram obtidos através da diluição da emulsão no próprio óleo). Portanto, pode-se controlar perfeitamente a DTG para diferentes teores de água e quanto maior for tempo e a taxa de cisalhamento, menor é o tamanho da gota formada. Observa-se nesta figura distribuições obtidas a partir do agitador mecânico com $D(4,3)$ de 14, 20 e 30 μm e teor de água de 50, 40 e 30%, respectivamente. Para obtenção de emulsões com DTG menores torna-se necessário o uso de um equipamento que forneça maior taxa de cisalhamento, no caso o Turrax. A distribuição apresentada na Figura 19 com $D(4,3) = 7 \mu\text{m}$ e teor de água de 20% é um exemplo de distribuição obtida pelo uso deste agitador.

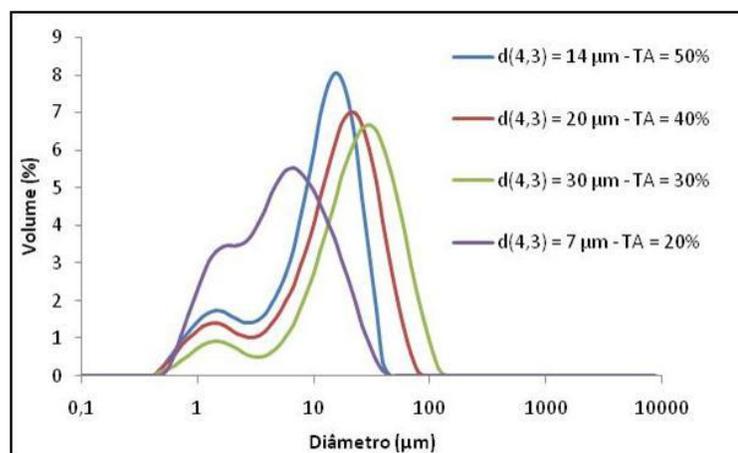


Figura 14 – Exemplos de DTG obtidos neste trabalho, sendo $D(4,3)$ de 14, 20 e 30 μm obtido através do agitador mecânico e o $D(4,3)$ de 7 μm obtido através do turrax.

Com a metodologia definida para manipulação da DTG em diferentes teores de água, avaliou-se a estabilidade de cinco novas emulsões, cujas características estão apresentadas na Tabela 9. Os valores apresentados nesta tabela podem não representar o valor real (ou desejado) da propriedade, em função dos erros experimentais. A Figura 15 apresenta o comportamento do teor de água ao longo do tempo no topo e no fundo do bécker no qual a emulsão fora sintetizada.

Tabela 9 – Características das emulsões utilizadas no estudo de estabilidade.

	Teor de água (%)	D(4,3) (μm)
Emulsão 1	~ 50	~ 18
Emulsão 2	~ 40	~ 30
Emulsão 3	~ 30	~ 26
Emulsão 4	~ 20	~ 23
Emulsão 5	~ 10	~ 12

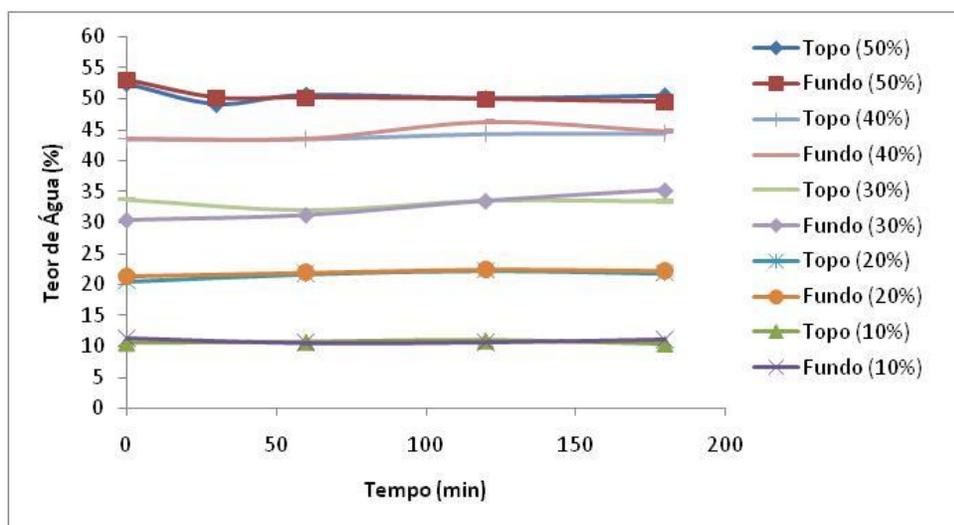


Figura 15 – Monitoramento do teor de água das emulsões em função do tempo.

Observa-se na Figura 15 pequenas oscilações para os casos de 30, 40 e 50% de água, porém estes desvios não apresentaram uma tendência de comportamento, portanto não indicam instabilidade da emulsão. Nos casos de 10 e 20% de água as emulsões apresentaram-se extremamente estáveis ao longo do período analisado.

Na Figura 16 são apresentadas as DTGs obtidas pela técnica de difração a laser das emulsões monitoradas. Estas figuras apresentam, respectivamente, as emulsões com teores de água de 50, 40, 30, 20 e 10%. Constata-se em todos os casos alta estabilidade da DTG ao longo do tempo, o que comprova que a metodologia empregada na síntese de emulsões gera sistemas dispersos capazes de manter suas características estáveis por pelo menos 180 min. Cabe salientar que os pequenos desvios encontrados durante o monitoramento do teor de água nas emulsões de 30, 40 e 50% não se repetiram no monitoramento da DTG destas emulsões.

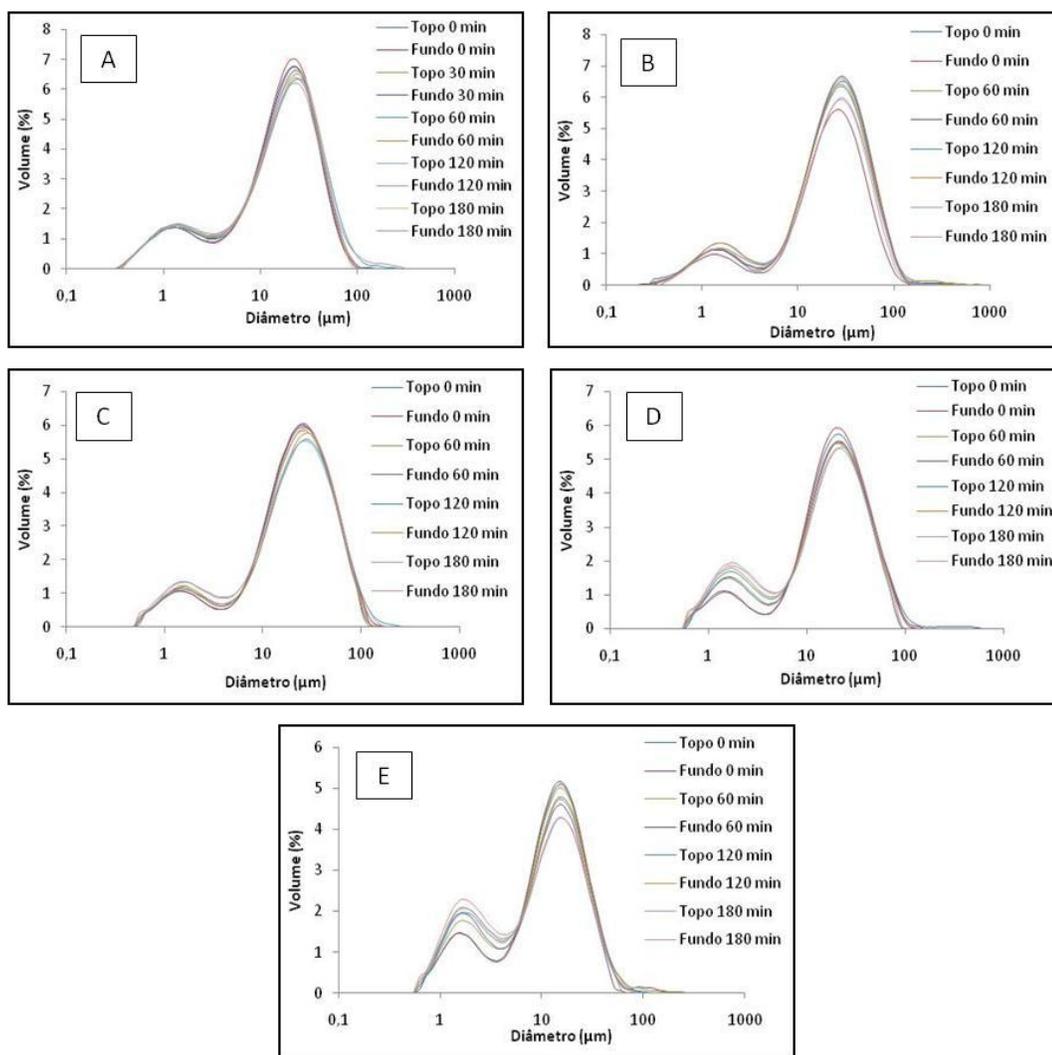


Figura 16 – Monitoramento da DTG ao longo do tempo para emulsão: A) teor de água de 50% e D(4,3) 18µm, B) teor de água de 40% e D(4,3) 30 µm, C) teor de água de 30% e D(4,3) 26 µm, D) teor de água de 20% e D(4,3) 23 µm e E) teor de água de 10% e D(4,3) 12 µm.

4.2 Estudos da DTG por Microscopia Ótica

Para utilizar a microscopia ótica no estudo da DTG de emulsões de petróleo, realizou-se primeiramente um estudo para determinar o número de gotas necessárias a serem contadas para se obter uma DTG representativa. Para este estudo, sintetizou-se uma emulsão com teor de água de 50%, e realizou-se a análise da DTG em modo estático. Desta emulsão foram capturadas aproximadamente 100 imagens, das quais 20 foram selecionadas aleatoriamente para medição do diâmetro das gotas. As gotas foram classificadas em 3 grupos com aproximadamente 2000 gotas cada. Ao final, as gotas foram todas agrupadas em um único conjunto e calculou-se, para todos os casos a curva de distribuição acumulada (Figura 17) e os momentos $D(0,5)$ e $D(4,3)$ (Tabela 10).

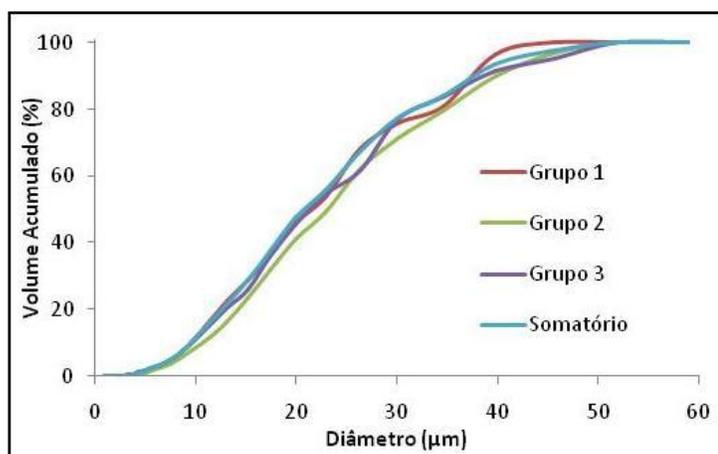


Figura 17 – Curva de distribuição acumulada de cada grupo individual e do somatório de todos os grupos.

Tabela 10 – Valores de $D(0,5)$ e $D(4,3)$ obtidos para cada grupo individual e para o somatório de todos os grupos de gotas.

	$D(0,5)$ (μm)	$D(4,3)$ (μm)
Grupo 1	21,3	25,5
Grupo 2	22,8	27,6
Grupo 3	21,3	26,1
Somatório	21,8	26,4

Analisando a Figura 17 e a Tabela 10 constatam-se diferenças desprezíveis entre a distribuição dos grupos de gotas individuais e, conseqüentemente, no somatório destes grupos. Com isso, adotou-se neste estudo que com a medição de aproximadamente 2000 gotas poderia obter a DTG de uma emulsão através da técnica de microscopia ótica.

Um ensaio para verificar a influência da diluição das emulsões em EMCA[®] foi realizado a partir da diluição de uma emulsão com 50% de água nas proporções emulsão:EMCA[®] de 1:50, 1:2 e 1:1. A Figura 18 apresenta a curva de distribuição acumulada para estas três condições.

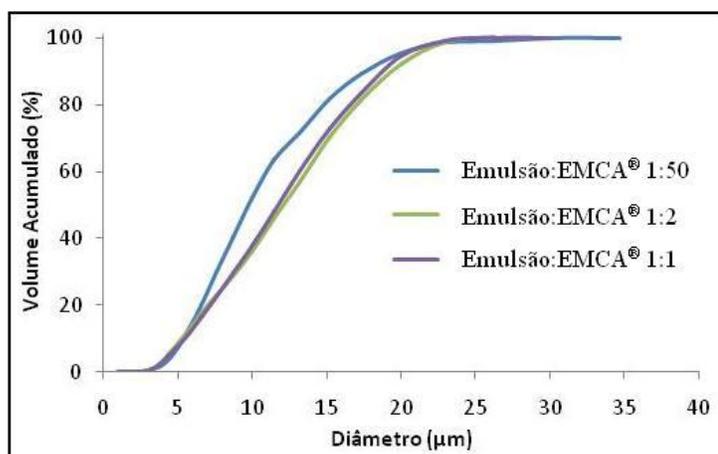


Figura 18 – Curva de distribuição acumulada para as emulsões diluídas em EMCA[®] nas proporções de 1:50, 1:2 e 1:1.

As curvas de distribuição acumulada apresentadas na Figura 18 comprovam a versatilidade e robustez da técnica de MO, pois pode ser aplicada na análise de sistemas altamente diluídos (1:50), condição próxima a utilizada pela técnica de difração a laser, até sistemas concentrados, sendo que os resultados para DTG são sensivelmente afetados em função da diluição da amostra.

Após definidas as metodologias para obtenção da DTG de emulsões pelo uso da MO e delimitadas as condições operacionais, os resultados de DTG obtidos com esta técnica foram comparados com os resultados fornecidos pela difração a laser. Para tanto, foram sintetizadas quatro emulsões com teores de água de 50, 40, 30 e 20%, as quais foram diluídas em EMCA[®] na

proporção de 1:3 gerando um teor de água final de 14,1; 11,0; 8,7 e 5,4%, respectivamente. Estas amostras foram analisadas pelas duas técnicas e os resultados das DTGs para cada caso estão apresentados na Figura 19.

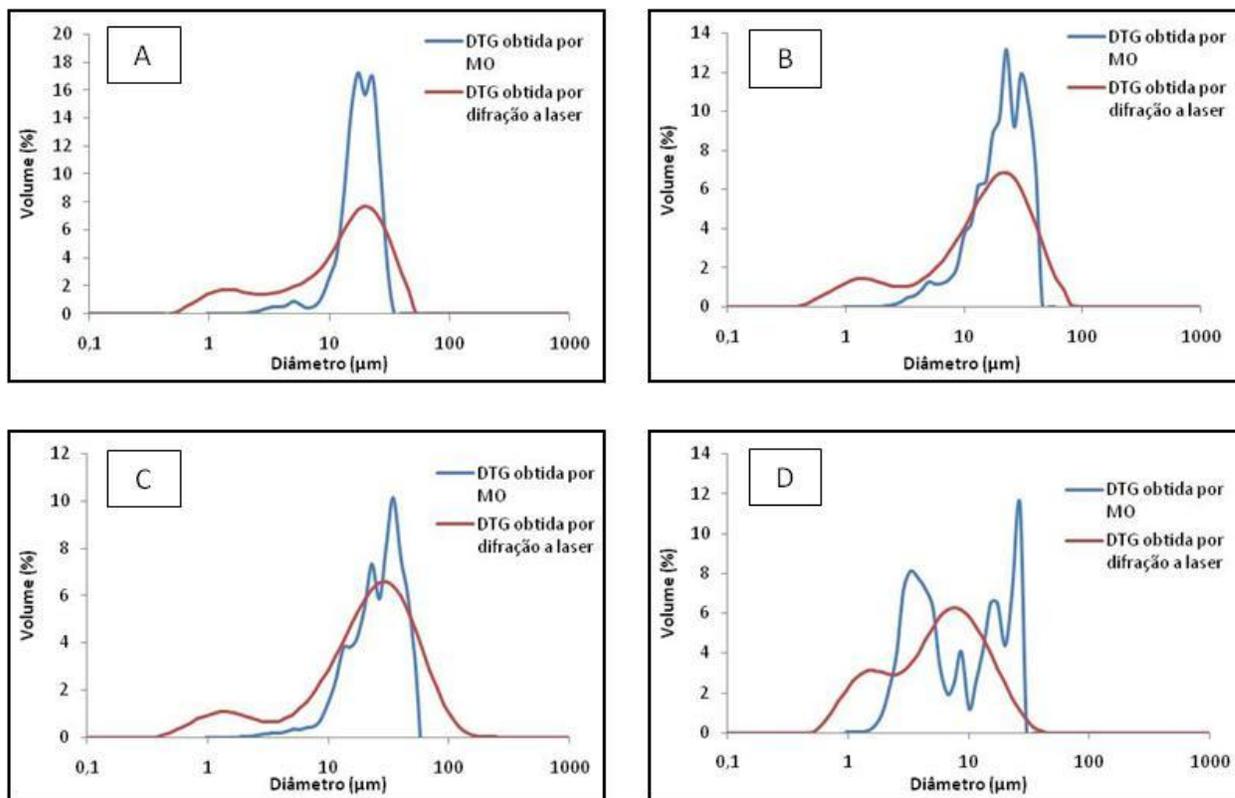


Figura 19 – Comparação dos perfis de DTG obtido pela técnica de MO e pela difração a laser para emulsão com teor de água de: A) 14,1%, B) 11%, C) 8,7% e D) 5,4%.

Nota-se nas curvas de DTGs obtidas pela técnica de MO que há uma deficiência em relação à quantificação de gotas com tamanho entre 0,1 a 2,0 μm quando comparadas com as curvas obtidas pela técnica de difração a laser. A Tabela 11 apresenta um comparativo dos valores de todos os momentos da DTG obtidos pelas diferentes técnicas.

Tabela 11 – Comparação dos momentos da DTG obtidos pela técnica de MO e difração a laser.

Teor de Água (%)	Momento da DTG	Microscopia Ótica (μm)	Difração a Laser (μm)
14,1	D(0,1)	10,5	1,7
	D(0,5)	17,0	14,2
	D(0,9)	24,3	30,5
	D(4,3)	19,6	15,3
	D(3,2)	16,5	5,1
11,0	D(0,1)	9,0	1,9
	D(0,5)	20,5	16,8
	D(0,9)	33,7	40,8
	D(4,3)	24,0	19,6
	D(3,2)	17,8	5,6
8,7	D(0,1)	12,8	2,2
	D(0,5)	32,1	24,8
	D(0,9)	56,5	62,5
	D(4,3)	29,8	29,7
	D(3,2)	22,5	7,1
5,4	D(0,1)	3,0	1,4
	D(0,5)	7,3	5,6
	D(0,9)	23,8	17,7
	D(4,3)	12,8	7,8
	D(3,2)	6,7	3,4

Analisando a Tabela 11 verifica-se que os valores dos momentos obtidos via MO são, em sua maioria, maiores que os valores obtidos pela difração a laser, principalmente os momentos D(0,1) e D(3,2). Esses desvios podem ser atribuídos a dois fatores: quantidade de gotas analisadas pelas técnicas, sendo que na MO analisa-se aproximadamente 2000 gotas da emulsão enquanto que a difração a laser analisa 1.10^6 gotas (ARAUJO, 2008), e à dificuldade de quantificação das gotas com diâmetro menor que $2 \mu\text{m}$. Por outro lado, observam-se boas correlações entre as técnicas para os valores de D(0,5), D(0,9) e D(4,3).

A aplicação da técnica de microscopia ótica para o estudo de sistemas em fluxo à pressão ambiente mostrou-se válida desde que o fluxo não seja maior que $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, caso contrário, as imagens obtidas apresentam distorções e sombras causadas pela rápida movimentação das gotas, o que impossibilita a caracterização da DTG. Esta limitação poderia ser contornada ou melhorada através do uso de uma câmera CCD de alta resolução, pois a câmara utilizada possuía apenas 3

megapixel de resolução. Devido a este fato, realizou-se o monitoramento do sistema pressurizado de maneira semi-contínua, ou seja, durante a captura das imagens e dos espectros NIR a válvula que controla a pressão do sistema era mantida fechada e com isso o sistema permanecia pressurizado e estático por um determinado tempo, pois a configuração do aparato experimental, com o sistema de bombeamento manual, não permitia o controle preciso do fluxo.

4.3 Estudos de DTG e Teor de Água por NIR

O primeiro passo para realizar o monitoramento da DTG e teor de água de emulsões é determinar as condições limites de utilização do espectrofotômetro de infravermelho próximo, ou seja, verificar o limite máximo e mínimo de detecção para cada propriedade. Esses limites são definidos em função do tipo de sonda utilizada, tamanho do caminho ótico e tipo de detector.

Primeiramente empregou-se a sonda 1 a qual possui caminho ótico fixo em forma de fenda com 1mm de largura e resiste até 100 bar de pressão no estudo de emulsões com teores de água de 30, 40 e 50% e $D(0,5) = 24 \mu\text{m}$. Para todos esses casos houve absorção total da luz incidida na amostra resultando em espectros sem nenhuma definição de bandas. Diante deste fato, buscou-se diminuir a absorbância do meio através da diluição da amostra de emulsão em EMCA[®]. Para tanto, foram efetuadas duas diluições em diferentes razões de EMCA[®] de uma emulsão contendo 50% de água e $D(0,5) = 20 \mu\text{m}$. As razões de diluição emulsão:EMCA[®] utilizadas foram de 1:40 e 2:40. Em ambos os casos foram obtidos espectros com bandas de absorção definidas, porém após a coleta de alguns espectros verificava-se que a linha base dos mesmos começava a aumentar (Figura 20). Este aumento da linha base dos espectros pode ser causado pelo aumento do teor de água da emulsão ou pela diminuição do tamanho das gotas que constituem o sistema. Como se sabe as emulsões sintetizadas de acordo com a metodologia descrita no item 3.2 apresentam alta estabilidade e conseqüentemente não estariam sofrendo mudanças em suas características neste curto espaço de tempo entre a coleta de um e outro espectro, por isso atribui-se esta mudança na linha base do espectro ao formato do caminho ótico

em forma de fenda o que dificulta a renovação da amostra e facilita a incrustação do óleo na mesma. Devido a este fato optou-se por não utilizar esta sonda.

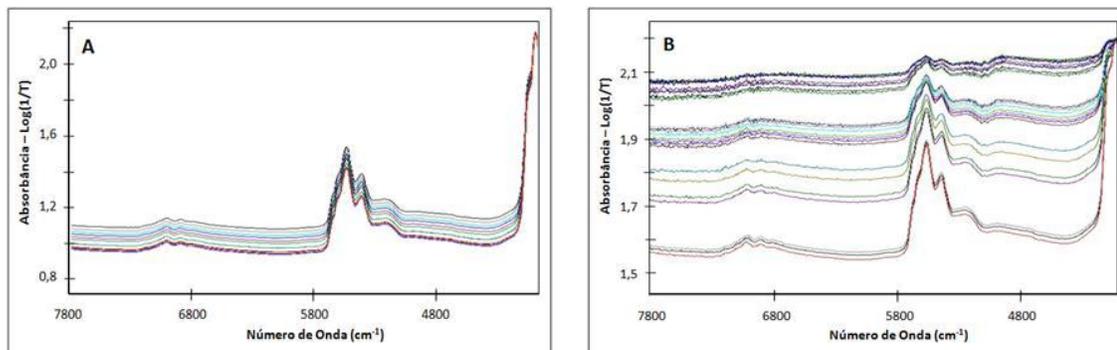


Figura 20 - Espectros NIR obtidos de emulsão A/O com 50% de teor de água e $D(0,5) = 20 \mu\text{m}$ com diferentes diluições emulsão:EMCA[®]: A) 1:40, B) 2:40.

A sonda 2 possui caminho óptico regulável de 0 a 12 mm em forma de castelo e resiste até 40 bar de pressão. Primeiramente, com o caminho óptico ajustado em 1,5 mm, analisaram-se cinco emulsões com teor de água de 10, 20, 30, 40 e 50% e $D(0,5) = 24 \mu\text{m}$. Constatou-se novamente absorção total da luz pela amostra para todas as condições, o que gera espectros sem definição de bandas (Figura 21).

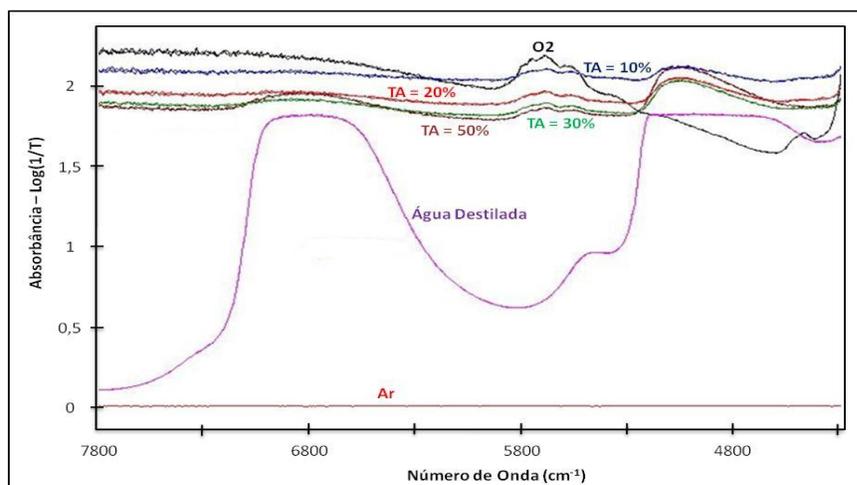


Figura 21 - Espectros NIR obtidos de emulsões A/O com diferentes teores de água mesma DTG ($D(0,5) = 24 \mu\text{m}$).

Da mesma forma como realizado anteriormente, diluiu-se a amostra em EMCA[®] com o intuito de diminuir a absorbância do meio. Três emulsões com D(0,5) de 7, 10 e 20 μm e TA de 50% foram diluídas em EMCA[®] na proporção de 1:15. Os espectros obtidos destas amostras mostraram-se estáveis com relação ao comportamento da linha base e também de acordo com a literatura (SJÖBLOM *et al.*, 2003) a qual reporta que emulsões com o mesmo teor de água e diferentes DTG irão apresentar diferenças na linha base do espectro, sendo que quanto menor a DTG maior será a absorbância (Figura 22).

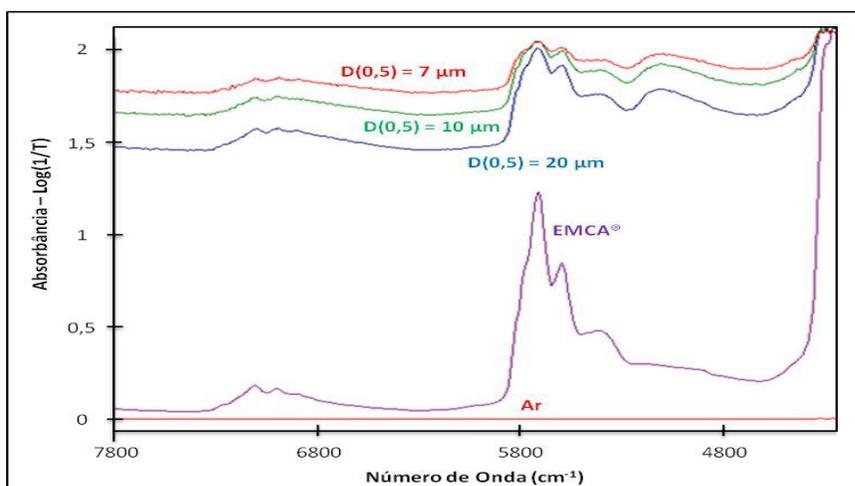


Figura 22 - Espectros NIR obtidos de emulsões A/O com TA de 50% e diferentes DTGs, diluídas em EMCA[®] 1:15.

Contudo, utilizando o fator de diluição emulsão:EMCA[®] de 1:15, tem-se uma faixa de variação da propriedade teor de água muito estreita. Por exemplo, diluindo-se uma emulsão com teor de água de 50% nesta proporção gera-se um teor de água final em torno de 3,3%, consequentemente, este seria o limite máximo de água que poderíamos estudar, pois não se definiu metodologia para síntese de emulsões com mais de 50% de água.

Visando contornar esta limitação optou-se em diminuir o caminho ótico da sonda para 0,5 mm, possibilitando assim o trabalho com emulsões menos diluídas e por consequência maior intervalo de variação da propriedade TA. Com esta configuração de sonda, foi possível trabalhar com diluições emulsão:EMCA[®] de até 1:3. Nesta condição uma emulsão com TA de 50% gera,

após diluída, um sistema com aproximadamente 14% de água e com isso pôde-se obter espectros com boa qualidade para qualquer DTG.

A Figura 23 apresenta o comportamento dos espectros NIR para emulsões com diferentes teores de água e mesma DTG ($D(4,3) = 30 \mu\text{m}$). Verifica-se na faixa espectral selecionada que os espectros não apresentaram ruídos e seu comportamento está de acordo com o descrito na literatura, ou seja, para emulsões com mesma DTG a linha base dos espectros sobe com o aumento do TA. A Figura 24 apresenta o efeito de diferentes DTG para um mesmo teor de água (3,5%). Observa-se que quanto menor a DTG maior é a absorbância e este comportamento também é encontrado na literatura (SJÖBLÖM, *et al.* 2003).

A Figura 25 apresenta os espectros do petróleo O2, água destilada, EMCA[®] e ar obtidos com a sonda 2 na configuração descrita acima. O espectro do ar é obtido com o caminho ótico da sonda livre de qualquer amostra (o espectro resultante é a diferença em relação ao *background*). Este espectro serve como referência ou *background* do sistema. Quando o espectro do ar apresenta-se em uma linha reta como no caso da figura abaixo é indicativo de que o caminho ótico está totalmente livre de qualquer interferente ou amostra impregnada. Só após esta constatação pode-se coletar os espectros das emulsões de interesse.

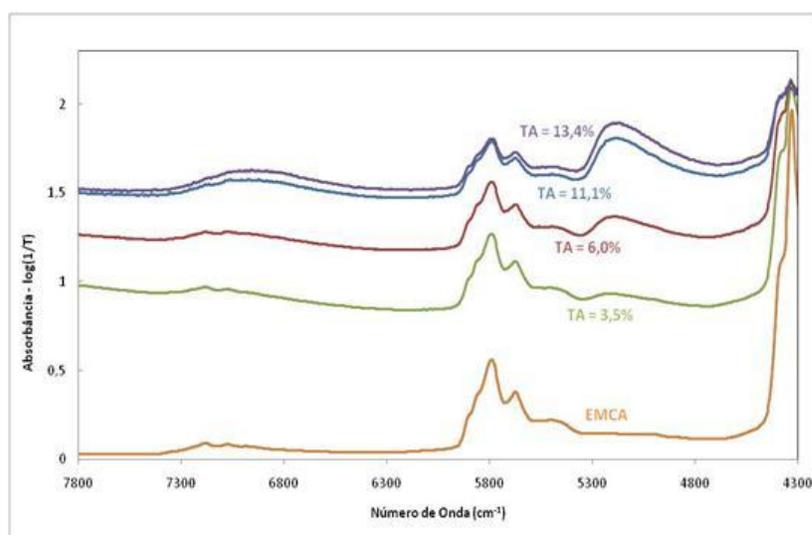


Figura 23 – Espectros NIR obtidos de emulsões A/O com diferentes teores de água e diluídas na proporção de 1:3 em EMCA com DTG fixa ($D(4,3) = 30 \mu\text{m}$).

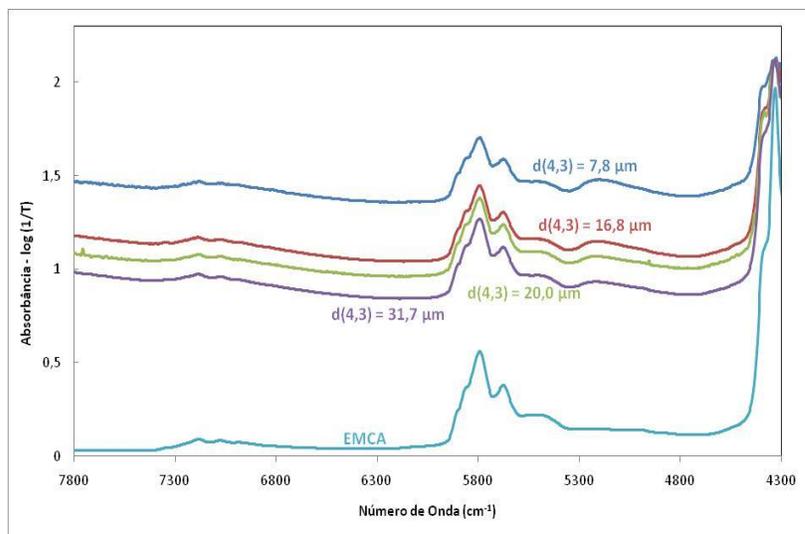


Figura 24 – Espectros NIR obtidos de emulsões A/O com diferentes DTG e diluídas na proporção de 1:3 em EMCA com teor de água fixo (3,5%).

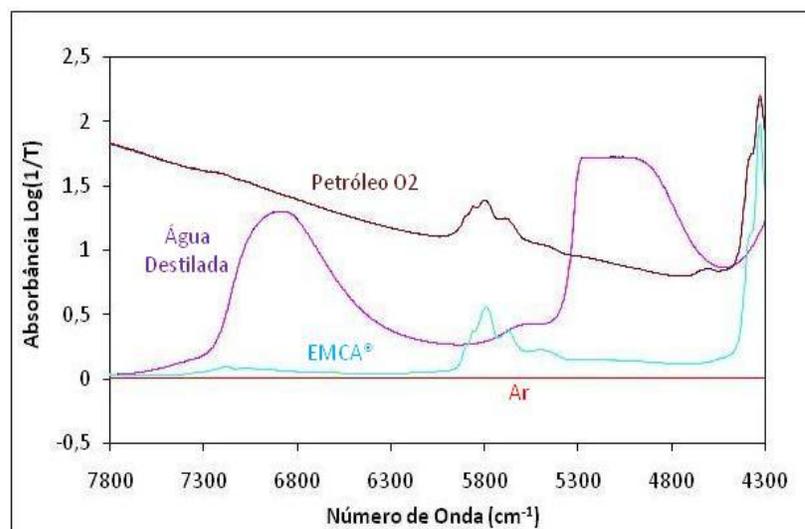


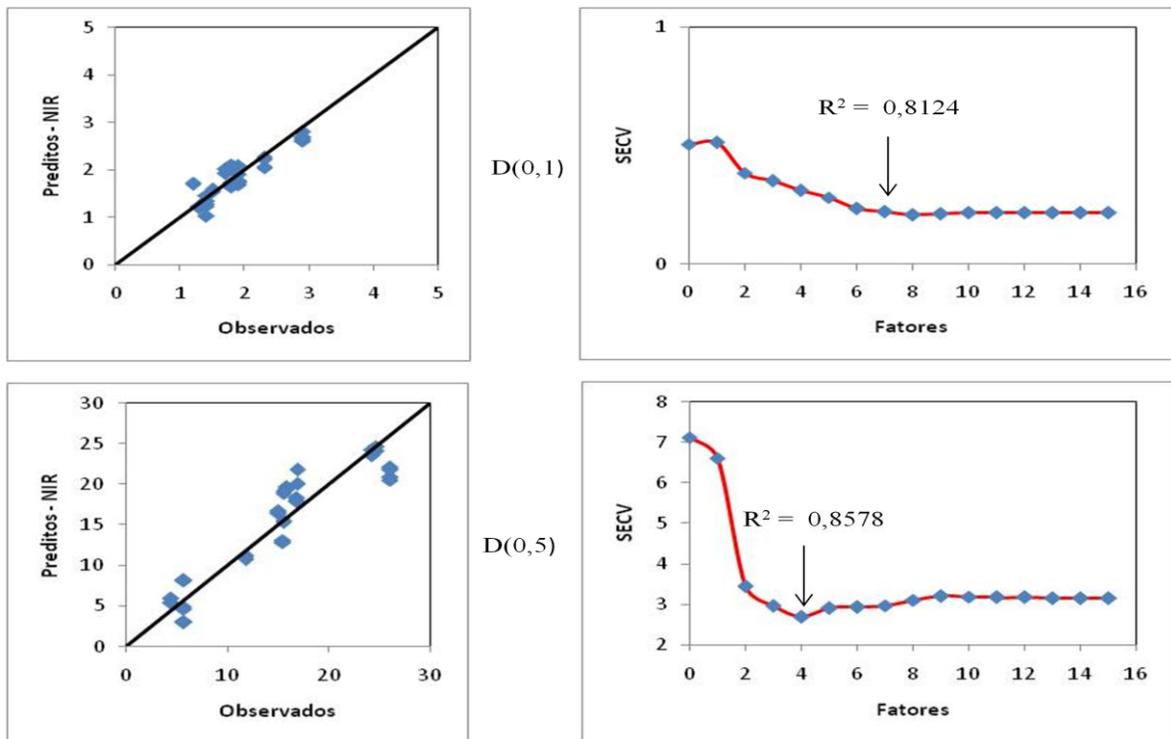
Figura 25 – Espectros NIR obtidos das substâncias puras.

Após determinadas as condições operacionais da técnica NIR, iniciaram-se as etapas de calibração e de validação dos modelos obtidos. Todas as validações dos modelos foram realizadas através de conjuntos de dados independentes, ou seja, dados que não foram fornecidos ao modelo durante a etapa de calibração. Com isso, pode-se verificar a capacidade de predição dos modelos obtidos bem como a robustez destes modelos.

4.4 Calibração e Validação NIR para Sistema Estático – DTG caracterizada por Difração a Laser

Para este sistema realizou-se um total de 20 experimentos, com teor de água variando de 3,5 a 14% e o D(4,3) de 7 a 31 μm . Destes 20 experimentos, foram utilizados 16 para obtenção dos modelos de calibração e os demais para validação do modelo obtido. A Figura 26 apresenta os resultados da calibração para D(0,1), D(0,5), D(0,9), D(4,3), D(3,2) e TA. São apresentados os gráficos dos valores preditos vs valores observados e o gráfico do comportamento do erro padrão da validação cruzada (SECV) em função do número de fatores utilizados pelo modelo além do valor do coeficiente de correlação (R^2) obtido no ajuste.

A Tabela 12 apresenta resumidamente os valores de R^2 , SECV e número de fatores do modelo de calibração para cada propriedade além de uma comparação com os resultados encontrados em outras duas dissertações de mestrado (ANDRADE, 2009; ARAUJO, 2007).



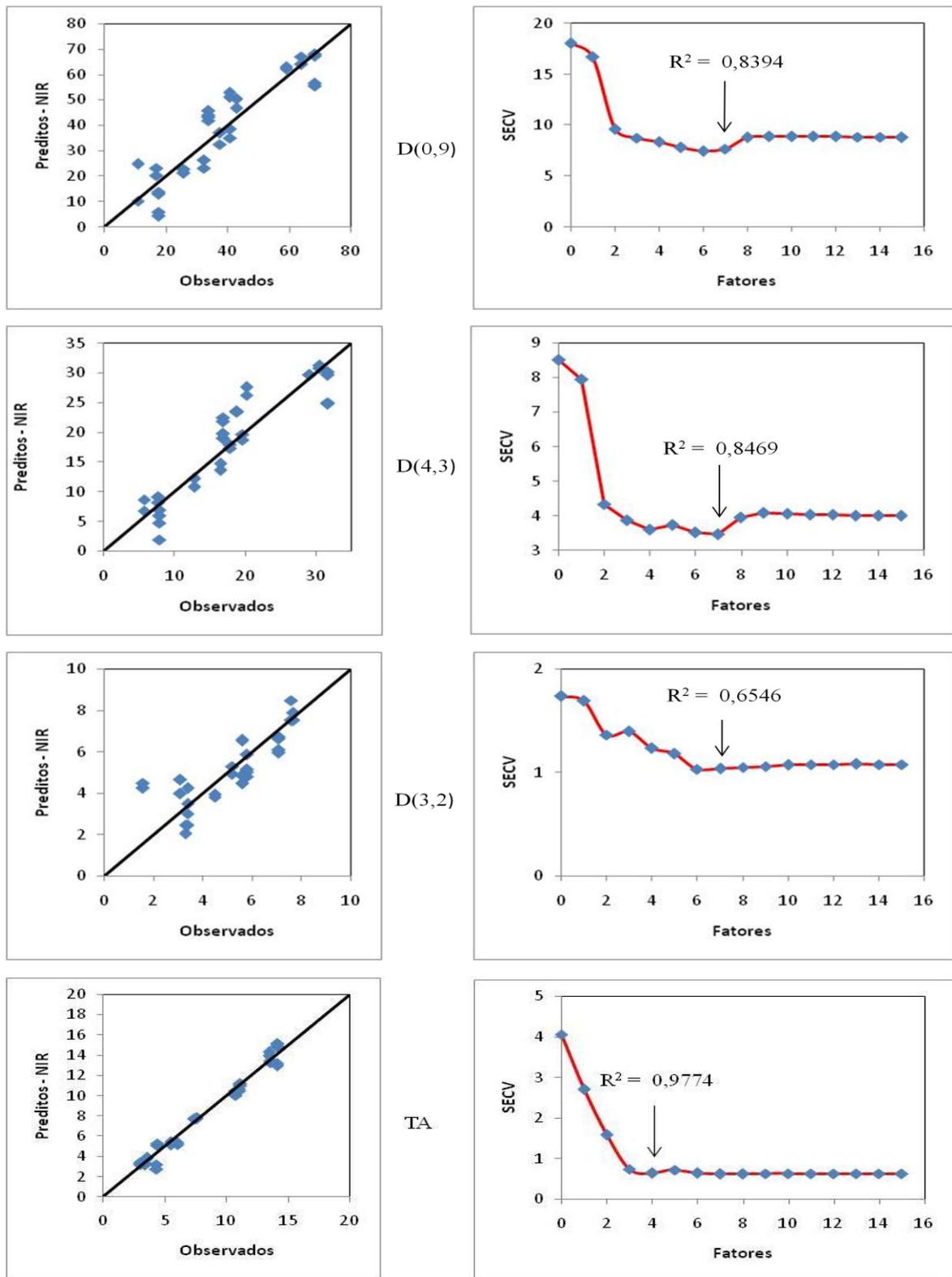


Figura 26 - Gráficos dos valores preditos vs valores observados, SECv e R^2 do modelo de calibração para D(0,1), D(0,5), D(0,9), D(4,3), D(3,2) (obtidos por difração a laser) e TA.

Tabela 12 – Valores de R^2 , SECV e número de fatores para os modelos de calibração obtidos neste trabalho e resultados da literatura.

Propriedade	Este Trabalho*			ANDRADE (2009)**			ARAUJO (2007)*		
	R^2	SECV	Fatores	R^2	SECV	Fatores	R^2	SECV	Fatores
Teor de Água	0,99	0,63	4	0,95	4,60	7	0,96	-	8
D(0,1)	0,81	0,22	7	0,61	0,93	4	0,60	-	12
D(0,5)	0,86	2,73	4	0,83	4,99	5	0,75	-	9
D(0,9)	0,84	7,79	7	0,86	10,36	7	0,78	-	9
D(4,3)	0,85	3,52	7	0,95	3,55	6	0,77	-	9
D(3,2)	0,65	1,06	7	0,95	1,11	6	-	-	-

* Sonda de transfectância

** Sonda de reflectância difusa

Analisando a Figura 26 em paralelo com a Tabela 12, percebe-se que os modelos de calibração obtidos apresentam ótimas correlações e baixos valores de SECV para a maioria das propriedades, a única exceção é o modelo ajustado para o D(3,2) onde a correlação foi de apenas 0,65 com SECV de 1,06. Para todos os casos o número máximo de fatores utilizados pelos modelos foi de 7 e a correlação máxima encontrada foi para o teor de água (0,98) com SECV de 0,63.

Comparando os resultados deste trabalho com os apresentados por ARAUJO (2007) nota-se, em todos os casos, que os modelos obtidos neste trabalho apresentaram melhor correlação e menor número de fatores para ajustar tais modelos, mesmo utilizando o mesmo tipo de sonda (transfectância). Com relação aos modelos obtidos por ANDRADE (2009), que utilizou, entre outras, uma sonda de reflectância difusa, verifica-se ganhos na correlação das propriedades D(4,3) e D(3,2) quando comparadas com as obtidas neste trabalho; contudo os valores de SECV dos modelos obtidos neste trabalho apresentaram-se menores em todos os casos.

Após realizada a etapa de calibração partiu-se para validação dos modelos obtidos. Para isso utilizou-se um conjunto com 4 experimentos independentes, os quais foram preditos, em duplicata, através dos modelos ajustados anteriormente. A Figura 27 apresenta os gráficos dos valores preditos vs valores observados para cada propriedade. A Tabela 13 apresenta uma

comparação dos valores de SECV da calibração e da validação deste trabalho além dos valores obtidos para esses parâmetros por ANDRADE (2009).

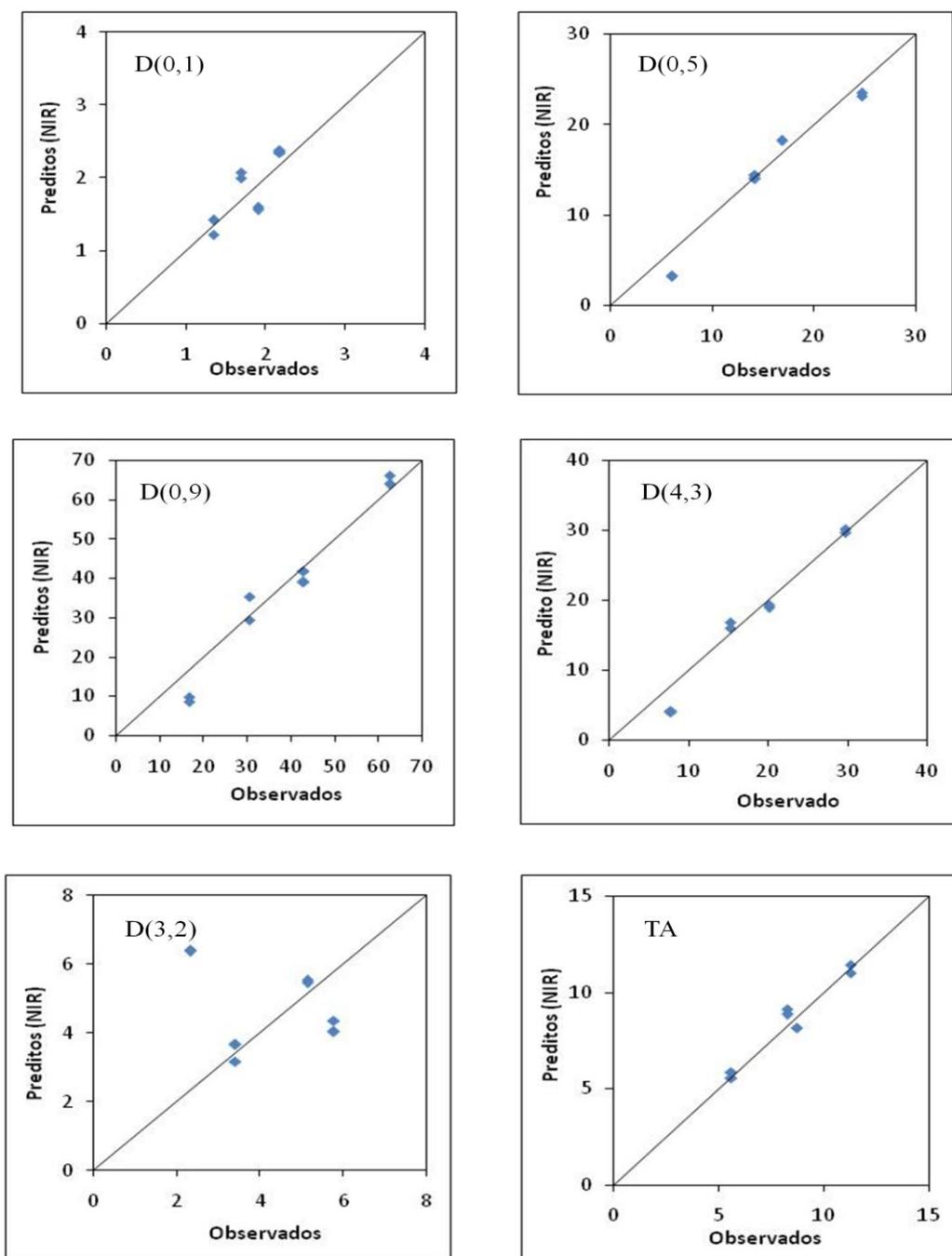


Figura 27 – Gráficos dos valores preditos vs valores observados na validação do modelo de calibração para D(0,1), D(0,5), D(0,9), D(4,3), D(3,2) e TA.

Tabela 13 – Comparação dos valores de SECV obtidos na calibração e na validação dos modelos deste trabalho e na literatura.

Propriedade	Este Trabalho		ANDRADE (2009)	
	SECV Calibração	SECV Validação	SECV Calibração	SECV Validação
Teor de Água	0,63	0,54	4,60	4,96
D(0,1)	0,22	0,28	0,93	0,97
D(0,5)	2,73	1,83	4,99	5,25
D(0,9)	7,79	4,95	10,36	11,72
D(4,3)	3,52	2,15	3,55	4,27
D(3,2)	1,06	2,35	1,11	1,38

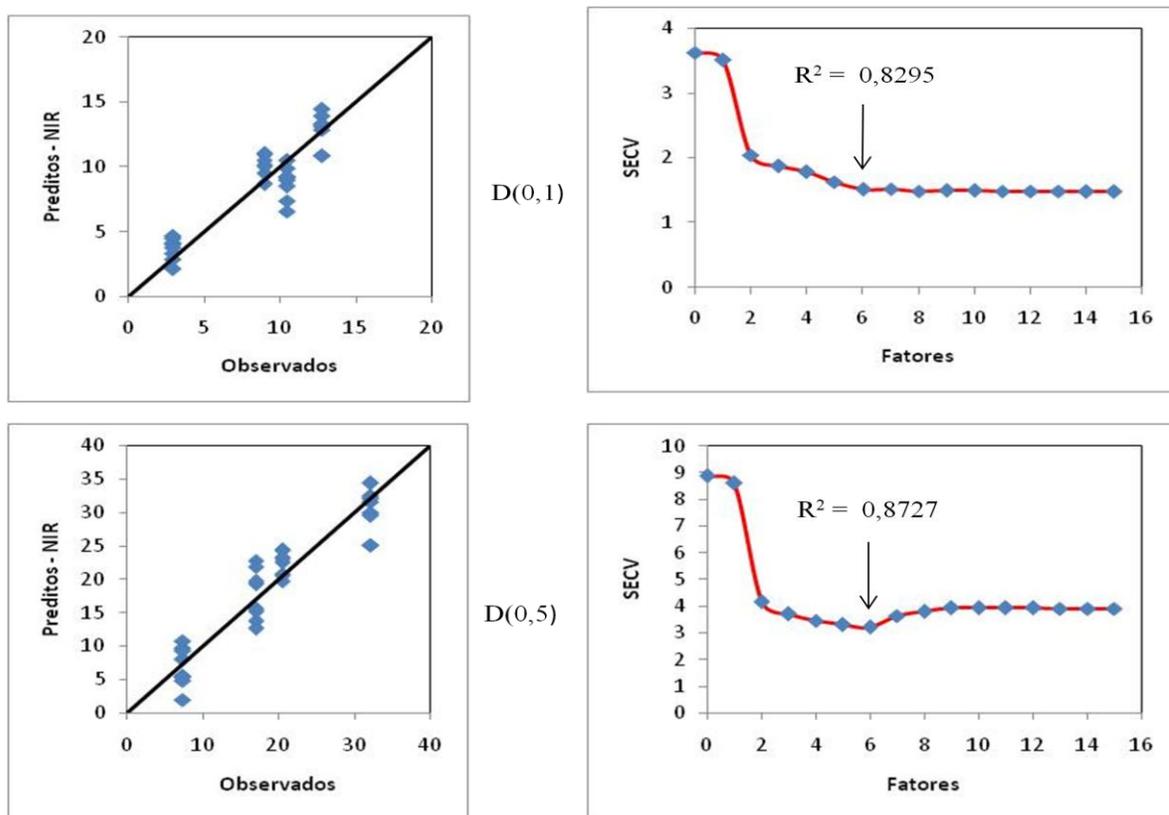
Pela análise da Figura 27 pode-se verificar a ótima capacidade de predição dos modelos obtidos, à exceção de D(3,2). Este fato fica mais evidente quando se comparam os valores de SECV da validação com os da calibração (Tabela 13). Neste caso os valores do SECV da validação foram muito próximos (D(0,1) e D(3,2)) ou menores (teor de água, D(0,5), D(0,9) e D(4,3)) que o SECV da calibração. Este fato é pouco comum, pois, normalmente estes valores comportam-se como os apresentados por ANDRADE (2009), onde o SECV da validação é maior que o da calibração.

4.5 Calibração e Validação NIR para Sistema Estático – DTG caracterizada por Microscopia Ótica

O mesmo conjunto de 20 experimentos utilizado anteriormente no item 4.4 foi empregado neste estudo, apenas alterou-se a forma de análise da DTG da difração a laser para microscopia ótica. As 20 condições citadas acima foram obtidas a partir da diluição de quatro emulsões “mãe” com 50% de água e diferentes DTGs. Tais emulsões foram diluídas no próprio óleo com a finalidade de diminuir o TA para 40, 30, 20 e 10% e em seguida diluiu-se todas em EMCA na proporção de 1:3, de acordo com a metodologia estabelecida no item 4.3. Desta forma, assume-se

que todas as emulsões geradas a partir das diluições da emulsão “mãe” possuem a mesma DTG. Com isso, para a calibração e validação dos modelos utilizando a microscopia ótica como técnica de referência, analisou-se uma única condição de diluição e atribuiu-se os mesmos valores de DTG para as demais diluições, pois seria inviável analisar todas as diluições por microscopia ótica devido ao tempo requerido na análise.

Da mesma forma que no item anterior, foram selecionadas 4 condições para validação independente dos modelos obtidos. A Figura 28 apresenta os resultados da calibração para D(0,1), D(0,5), D(0,9), D(4,3) e D(3,2). Também são apresentados os gráficos dos valores preditos vs valores observados e o gráfico do SECV em função do número de fatores utilizados pelo modelo além do valor do R^2 obtido no ajuste.



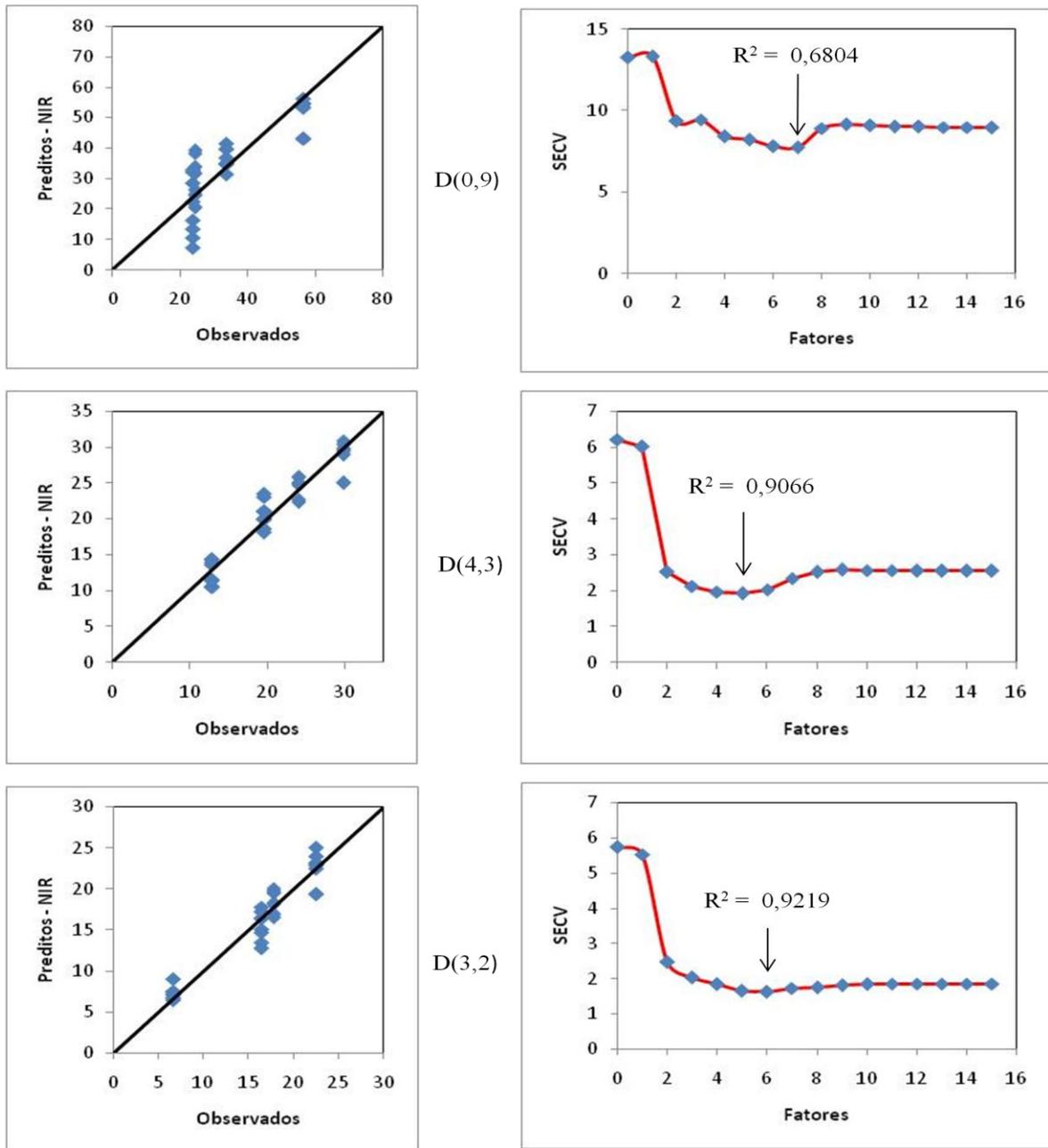


Figura 28 - Gráficos dos valores preditos vs valores observados, SECV e R^2 do modelo de calibração para D(0,1), D(0,5), D(0,9), D(4,3) e D(3,2) (obtidos por microscopia ótica).

A Tabela 14 apresenta os valores de R^2 , SECV e número de fatores do modelo de calibração para cada propriedade além de uma comparação com os resultados obtidos utilizando a difração a laser como técnica de referência.

Tabela 14 – Valores de R^2 , SECV e número de fatores para os modelos de calibração obtidos com a técnica de MO como referência e comparação com os valores obtidos com a técnica de difração a laser como referência.

Propriedade	Microscopia Ótica			Difração à Laser		
	R^2	SECV	Fatores	R^2	SECV	Fatores
D(0,1)	0,83	1,53	6	0,81	0,22	7
D(0,5)	0,87	3,27	6	0,86	2,73	4
D(0,9)	0,68	7,89	7	0,84	7,79	7
D(4,3)	0,91	1,95	5	0,85	3,52	7
D(3,2)	0,92	1,65	6	0,65	1,06	7

Observando a Tabela 14 verifica-se que quando se utilizam os valores da DTG obtidos através da técnica de MO a correlação dos modelos aumenta para quase todas as propriedades, à exceção de D(0,9), sendo que o maior ganho de correlação é em relação ao D(3,2) que passou de 0,65 com a técnica de difração a laser como referência para 0,92 com a microscopia ótica como técnica de referência. Um dos fatores que pode ter contribuído para este aumento na correlação é a questão da faixa de variação deste parâmetro em cada técnica. Na técnica de difração a laser o D(3,2) dos sistemas utilizados para calibração dos modelos oscilou entre 1 e 8 μm enquanto que os valores obtidos via MO oscilaram entre 6 e 23 μm . Essa maior amplitude dos dados pode ter contribuído para que o ajuste do modelo desta propriedade tenha sido melhorado.

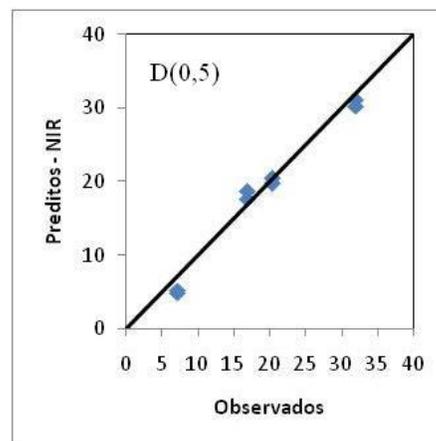
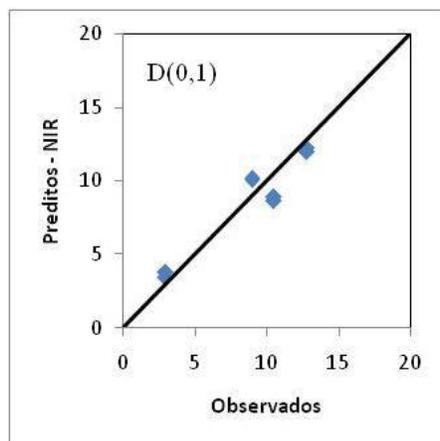
Outro fato relacionado à faixa de variação das propriedades diz respeito ao D(0,9). Com a técnica de difração a laser como referência obteve-se um modelo com correlação de 0,84 enquanto que com a utilização da MO como referência para DTG a correlação diminuiu para 0,68. Se observarmos a faixa de variação desta propriedade em cada caso verifica-se que quando se utiliza a difração a laser (Figura 26) esta propriedade cobre uma faixa entre 15 e 75 μm com os pontos distribuídos uniformemente neste intervalo, já para a MO este parâmetro varia entre 22 e 60 μm , porém com os dados concentrados em três grupos sendo um próximo a 22 μm , outro em 35 μm e o último em torno de 60 μm . Estes dois fatos comprovam na prática a teoria descrita na literatura, a qual reporta que o sucesso da calibração e da predição utilizando a técnica NIR está diretamente associado à amplitude de variação das propriedades de interesse e à qualidade e representatividade das amostras medidas pela técnica de referência (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

Contudo, nota-se que há uma discrepância entre alguns momentos da DTG obtidos pelas diferentes técnicas para uma mesma emulsão, principalmente o D(0,1) e D(3,2). Os valores destes parâmetros obtidos através da técnica de microscopia ótica são sempre maiores que os obtidos pela técnica de difração a laser. Atribui-se esse fato à dificuldade de caracterização, pela MO, de gotas na faixa de 0,1 a 2,0 μm e com isso os momentos D(0,1) e D(3,2) são os mais afetados.

A validação dos modelos ajustados com a técnica de MO como referência para a DTG é apresentada na Figura 29 através dos gráficos dos valores preditos vs valores observados para cada propriedade. A Tabela 15 apresenta um comparativo entre os valores de SECV da calibração e da validação.

Tabela 15 – Comparação dos valores de SECV da calibração e da validação dos modelos.

Propriedade	SECV Calibração	SECV Validação
D(0,1)	1,53	1,21
D(0,5)	3,27	1,63
D(0,9)	7,89	6,41
D(4,3)	1,95	1,20
D(3,2)	1,65	0,65



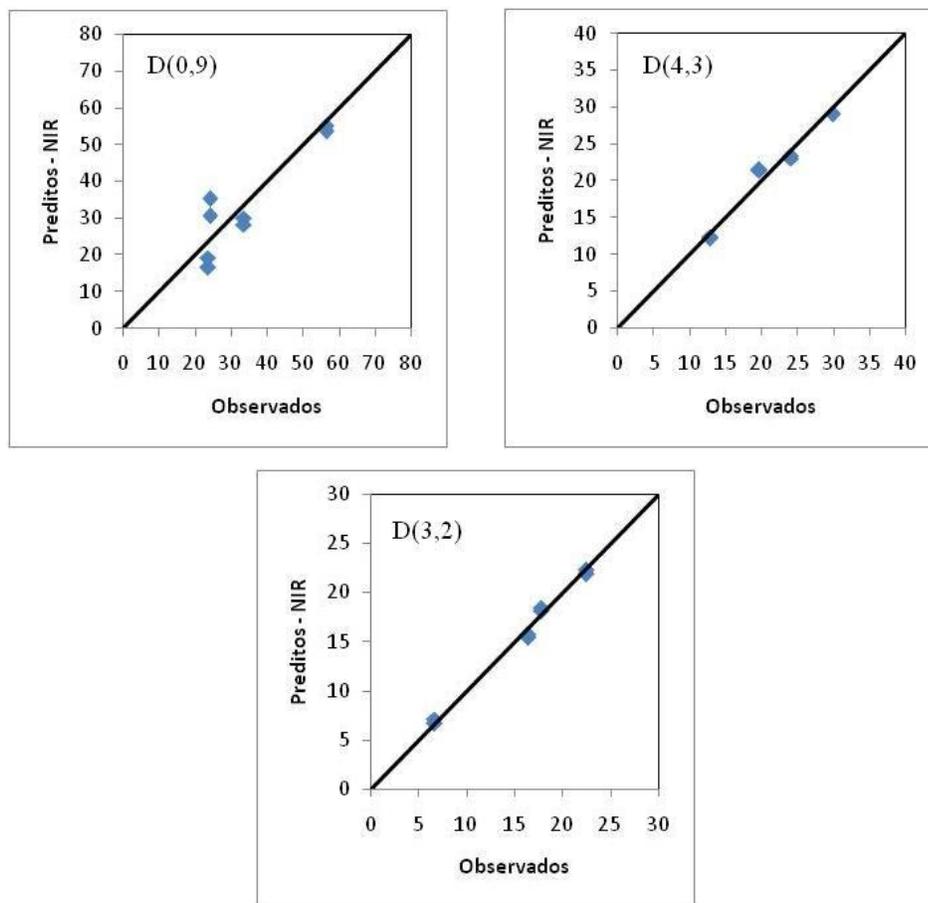


Figura 29 – Gráficos dos valores preditos vs valores observados na validação dos modelos de calibração para D(0,1), D(0,5), D(0,9), D(4,3) e D(3,2).

Analisando a Figura 29 nota-se novamente a boa capacidade de predição para todos os momentos da DTG pelos modelos ajustados. Os valores preditos e observados graficados uns contra os outros se apresentam uniformemente distribuídos em torno de uma linha diagonal reta. A Tabela 15 comprova com números a eficiência dos modelos onde todos os valores de SECV da validação foram menores que os da calibração.

4.6 Validação NIR para Sistema em Fluxo sem Pressão – DTG caracterizada por Difração a Laser

Comprovada a eficiência de predição dos modelos para sistemas estáticos, aplicaram-se os mesmos modelos para previsão das propriedades de um sistema em fluxo sem pressão. Por questões práticas, utilizou-se apenas o modelo obtido com a difração a laser como técnica de referência para a DTG para prever as propriedades do sistema em fluxo.

Para isso utilizou-se um conjunto com 16 experimentos (em duplicata) com teor de água variando de 5 a 15%, D(0,5) de 8 a 18 μm e D(4,3) de 9 a 20 μm . Os fluxos estudados foram de 0 a 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A Figura 30 apresenta os gráficos dos valores preditos vs valores observados para os momentos da DTG D(0,5) e D(4,3) e para o teor de água.

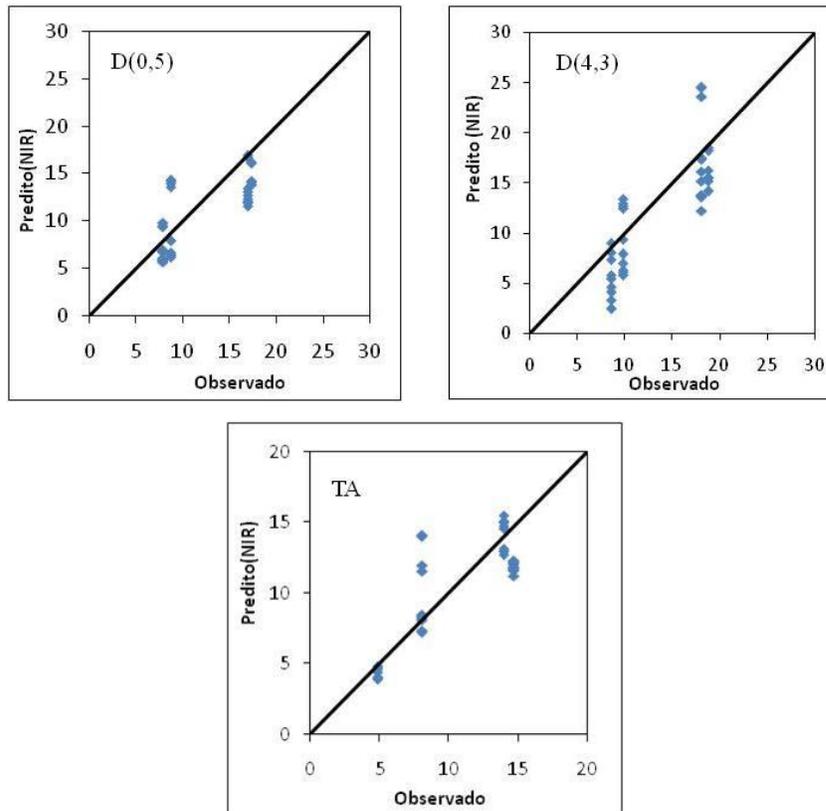


Figura 30 – Gráficos dos valores preditos vs valores observados na validação do modelo de calibração estático para sistema em fluxo para D(0,5), D(4,3) e TA.

Os gráficos apresentados na Figura 30 indicam uma pequena dificuldade de predição das propriedades do sistema em fluxo pelo modelo obtido estaticamente, onde alguns pontos apresentaram-se um pouco distantes da linha diagonal, indicando baixa correlação. No entanto, se analisarmos os valores de SECV da validação apresentados na Tabela 16 e compararmos com os valores de SECV da calibração percebe-se que a diferença está em níveis aceitáveis, levando em consideração que se utilizou um modelo obtido em modo estático para predizer o comportamento de um sistema em fluxo.

Tabela 16 – Valores de SECV da validação do sistema em fluxo e da calibração em modo estático.

Propriedade	SECV	SECV
	Validação em Fluxo	Calibração Estático
Teor de Água	2,30	0,63
D(0,5)	3,27	2,73
D(4,3)	3,68	3,52

Visando elucidar se o fluxo do sistema exerce alguma influência nos espectros NIR, e conseqüentemente, na predição das propriedades, construiu-se um gráfico contendo os valores preditos juntamente com os valores experimentais de cada propriedade em função do fluxo. As Figuras 31 a 33 apresentam o comportamento dos dados preditos em função do fluxo para D(0,5), D(4,3) e teor de água, respectivamente. As figuras foram divididas em duas partes para facilitar a análise, pois os valores de algumas propriedades eram bastante próximos.

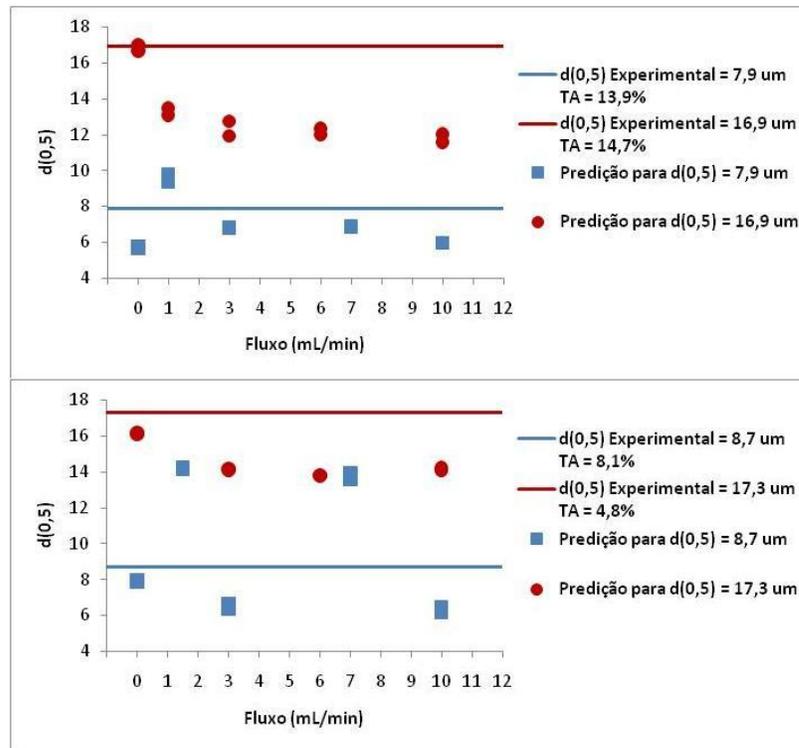


Figura 31 – Comportamento dos valores preditos para D(0,5) em função do fluxo.

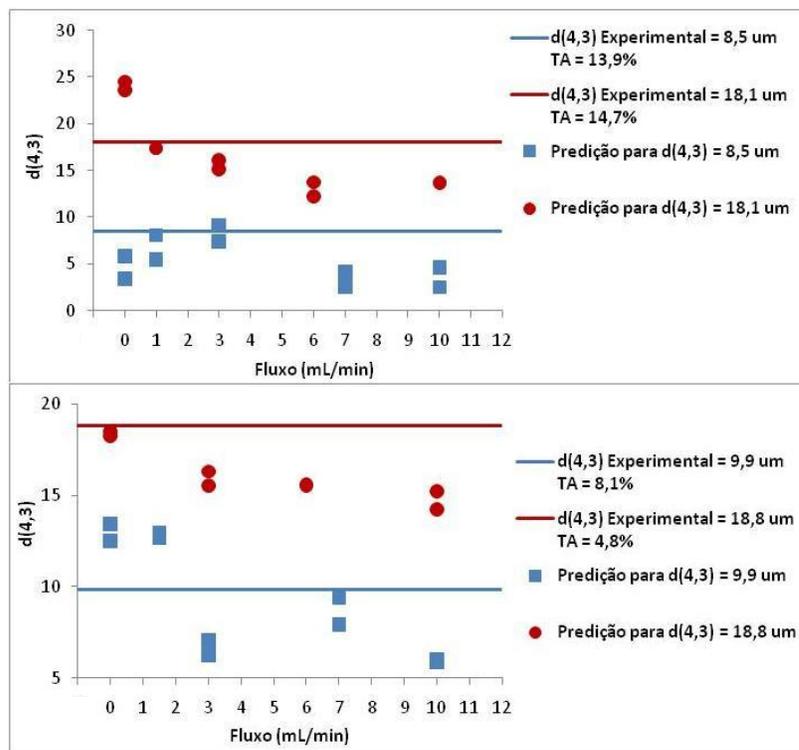


Figura 32 – Comportamento dos valores preditos para D(4,3) em função do fluxo.

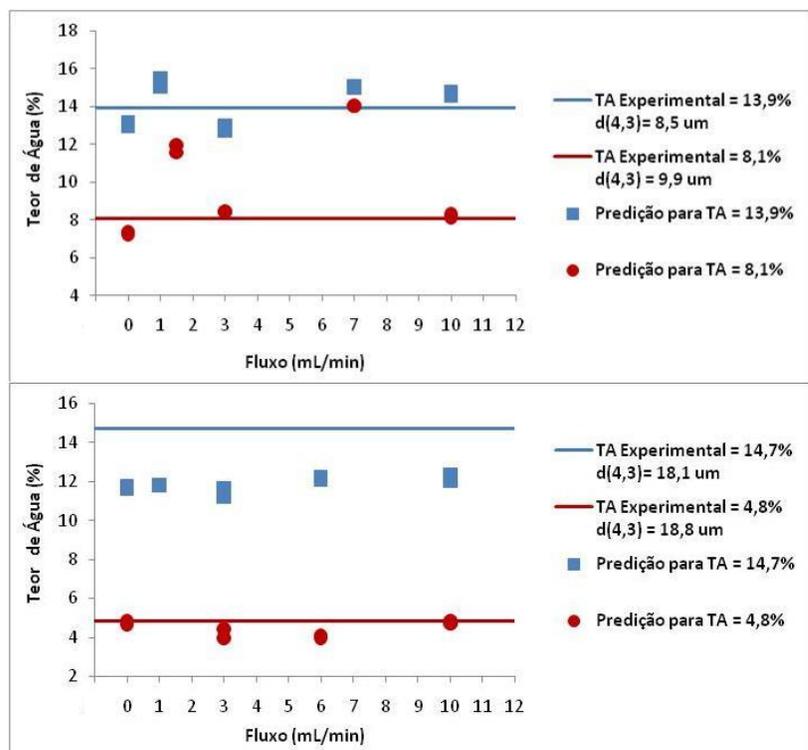


Figura 33 – Comportamento dos valores preditos para TA em função do fluxo.

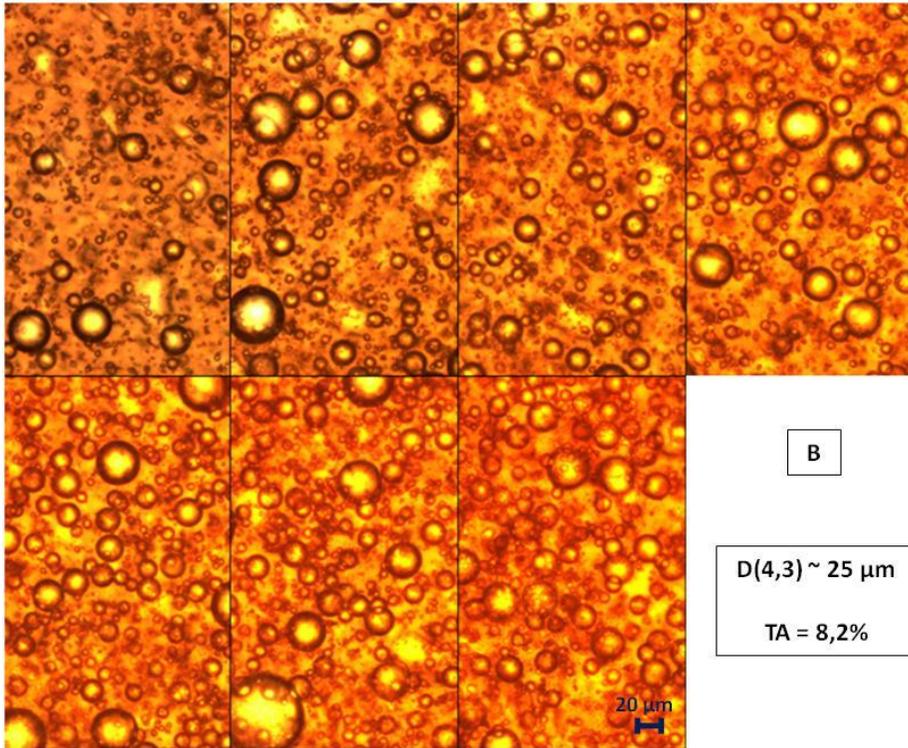
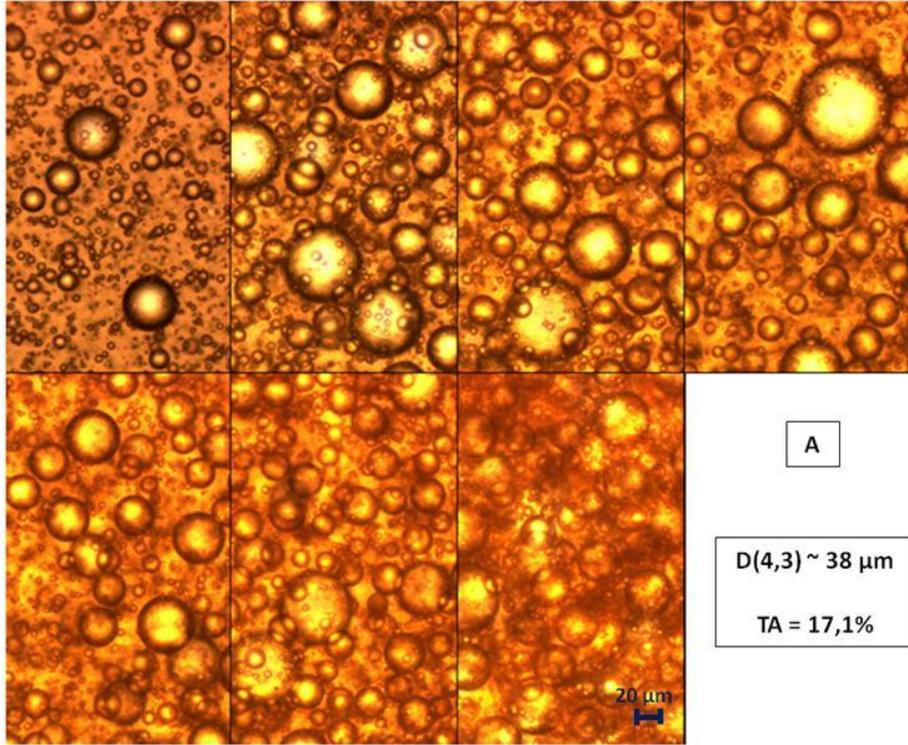
Analisando a Figura 31 nota-se que os valores preditos para $D(0,5)$ quando o fluxo é igual a zero (sistema estático) mostraram-se muito próximos do valor real, no entanto quando se aumenta o fluxo do sistema os valores preditos para $D(0,5) = 7,9$ e $8,7 \mu\text{m}$ passam a oscilar em torno do valor real (comportamento desejado do ponto de vista da modelagem), enquanto que os valores preditos para o sistema com DTG maior ($D(0,5) = 16,9$ e $17,3 \mu\text{m}$) apresentam uma tendência em diminuir o valor predito até o fluxo de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e após mantêm-se constante e abaixo do valor real. Um dos fatores que pode colaborar com esse cenário é que as gotas maiores podem enfrentar maior dificuldade para passar pelo caminho ótico da sonda em relação às gotas menores e com isso a DTG obtida será sempre menor que o valor real. Este mesmo comportamento pode ser observado para o $D(4,3)$ na Figura 32.

A predição do teor de água para o sistema em fluxo através do modelo estático apresentada na Figura 33 indica boa capacidade de previsão do modelo, embora a condição com TA de 14,7% e $D(4,3)$ de $18,1 \mu\text{m}$ tenha sido predita abaixo do valor experimental para todos os

fluxos. Contudo, se analisarmos o histórico da capacidade de calibração e predição através da técnica NIR para esta propriedade, seja dos sistemas estáticos ou as outras três condições em fluxo, supõe-se que os valores experimentais obtidos para esta condição através da técnica de referência (Karl Fischer) estejam comprometidos.

4.7 Calibração e Validação NIR para Sistema em Fluxo Pressurizado – DTG caracterizada por Microscopia Ótica

Após realizada uma série de ensaios com NIR e microscopia ótica para sistemas emulsionados estáticos e em fluxo à pressão ambiente, aplicou-se essas técnicas no monitoramento de sistemas pressurizados. Para isso, foram sintetizadas quatro emulsões do tipo A/O com TA variando na faixa de 8,2 a 17,1% e D(4,3) entre 10 e 38 μm . A Figura 34 apresenta as fotos-micrografia das emulsões empregadas na calibração NIR e também na validação, sendo que cada imagem desta figura ilustra o comportamento das emulsões quando submetidas a pressão. Para os quatro casos a primeira foto da montagem do lado esquerdo superior é a emulsão sob pressão ambiente; na sequência, da esquerda para a direita estão as fotos com o sistema pressurizado em 5, 10, 15, 20, 25 e 30 bar, respectivamente. Pode-se verificar que com o aumento da pressão do sistema o meio contínuo da emulsão altera gradativamente sua coloração para o alaranjado.



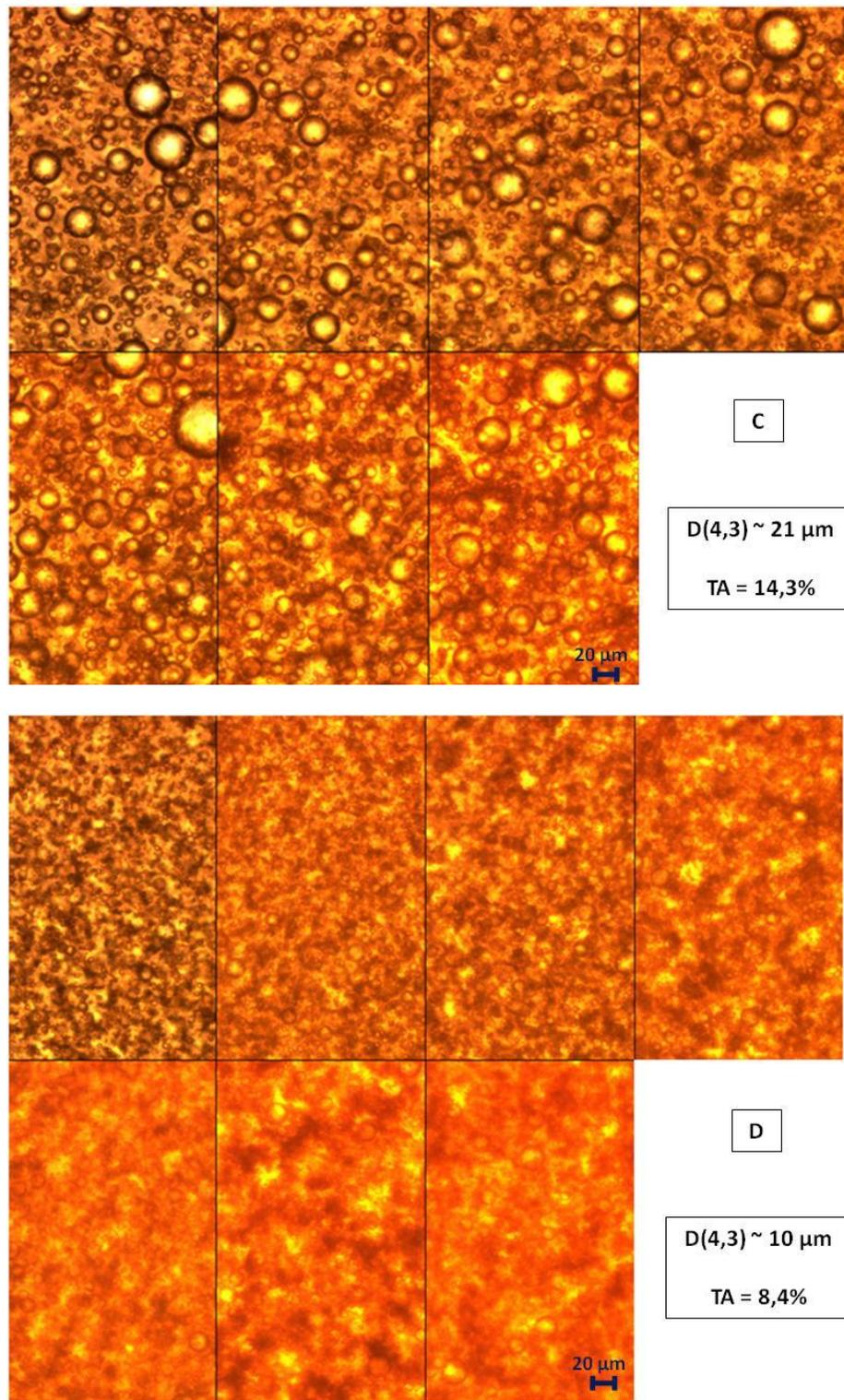


Figura 34 – Micrografias das emulsões do tipo A/O empregadas na calibração e na predição do sistema pressurizado.

Contudo, a pressurização do sistema não provoca grandes mudanças na DTG da emulsão. Um indicativo deste fato são os espectros obtidos para cada sistema nas diferentes pressões estudadas apresentados na Figura 35. Verifica-se em todos os casos uma pequena variação na linha base dos espectros para as diferentes pressões, contudo não se observa uma tendência de comportamento desta variação, sendo que em alguns casos a linha base do espectro diminuiu sensivelmente com o aumento da pressão (Figura 35A e 35C) em outro sistema a linha base aumentou levemente com o aumento da pressão (Figura 35B) e no último caso (Figura 35D) observa-se apenas que o espectro de 1 bar apresenta alguma diferença em relação aos demais. Estas pequenas oscilações encontradas na linha base dos espectros comprovam que a pressão do sistema pouco afeta a DTG da emulsão, pois analisando novamente a Figura 24 na seção 4.3 percebe-se que pequenas mudanças na DTG causam uma alteração notória na linha base dos espectros.

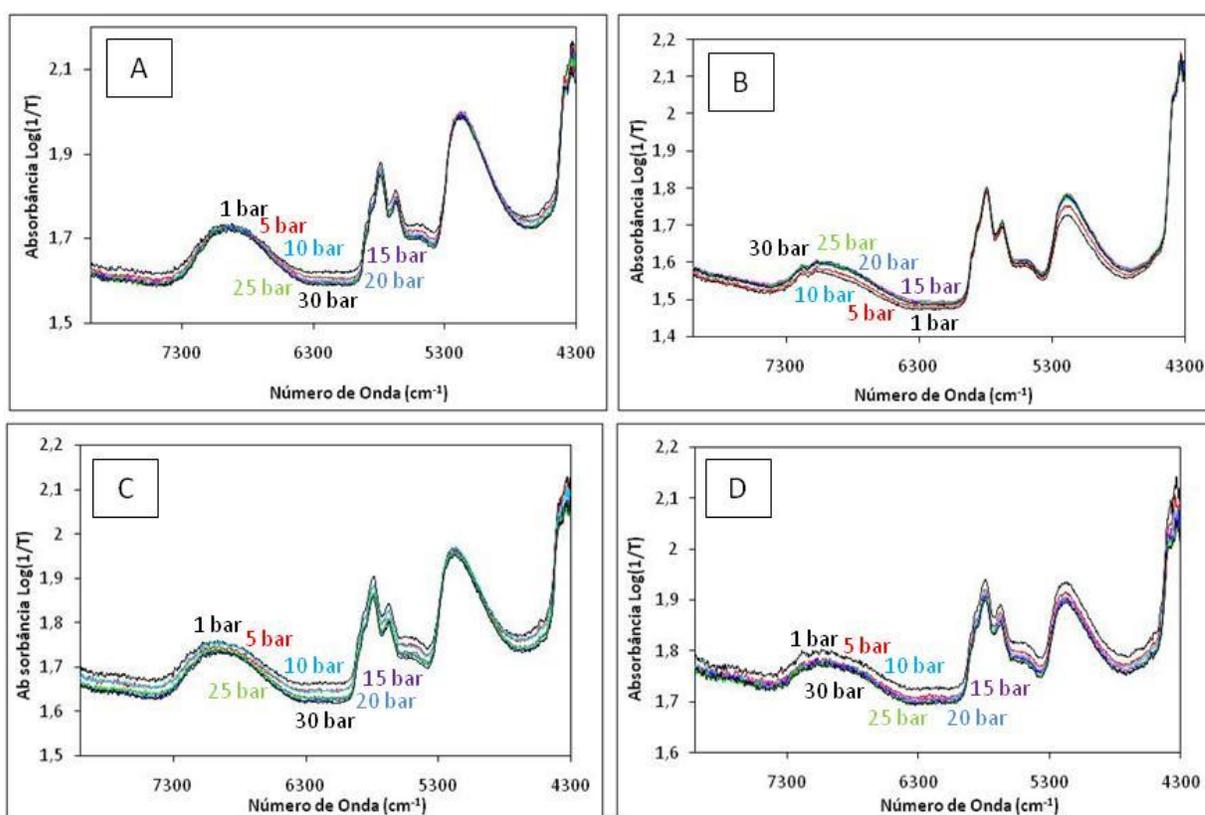
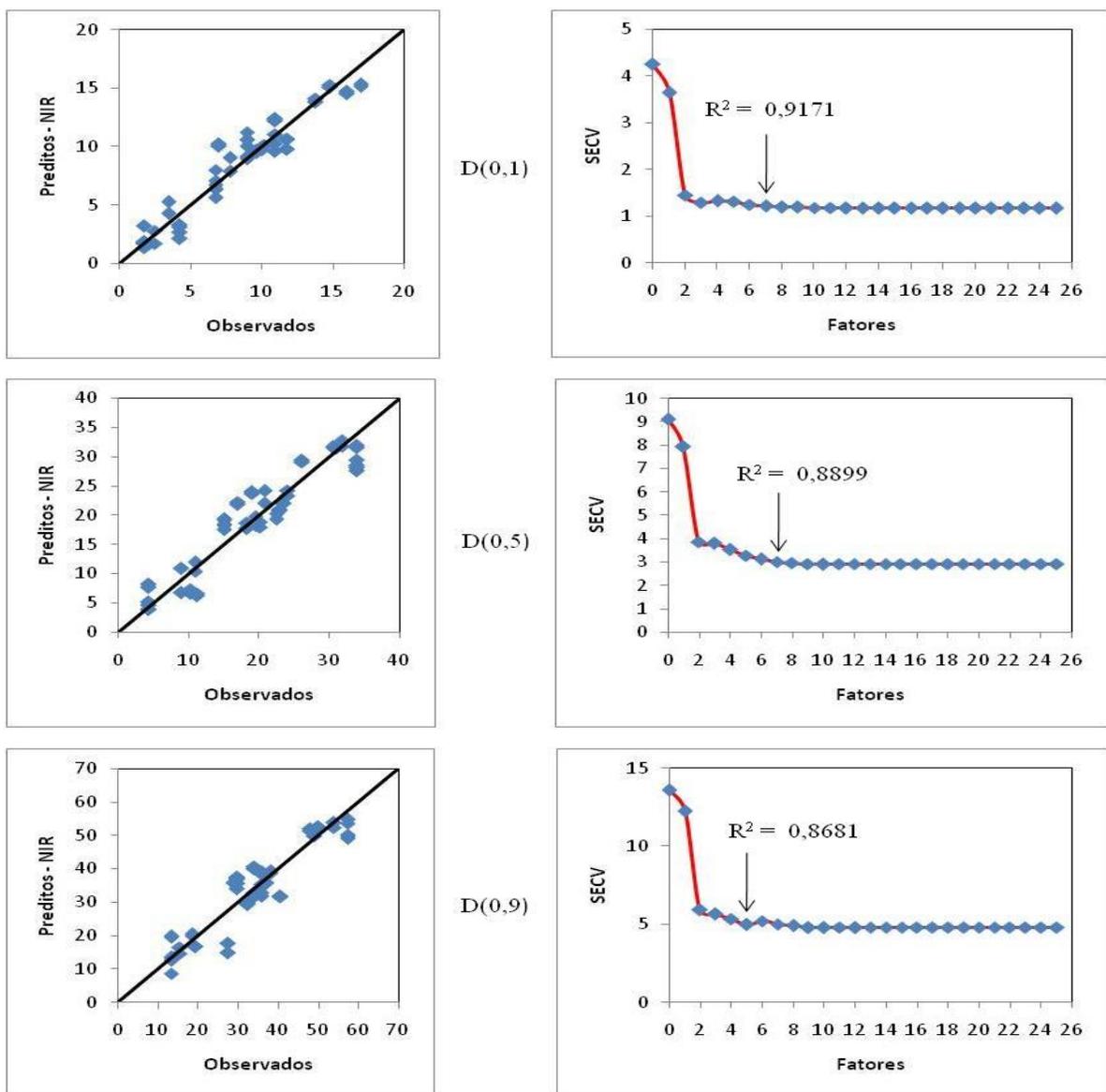


Figura 35 – Comportamento dos espectros NIR em função da pressão do sistema, sendo: A) D(4,3) ~ 38 μ m e TA = 17,1%, B) D(4,3) ~ 25 μ m e TA = 8,2%, C) D(4,3) ~ 21 μ m e TA = 14,3% e D) D(4,3) ~ 10 μ m e TA = 8,4%.

Para este sistema foram selecionadas 35 condições das quais 27 foram utilizadas na calibração e oito para validação dos modelos obtidos, todas as condições foram analisadas em duplicata. A Figura 36 apresenta os resultados da calibração para D(0,1), D(0,5), D(0,9), D(4,3), D(3,2), TA e pressão. Também são apresentados os gráficos dos valores preditos vs valores observados e o gráfico do SECV em função do número de fatores utilizados pelo modelo além do valor do R^2 obtido no ajuste.



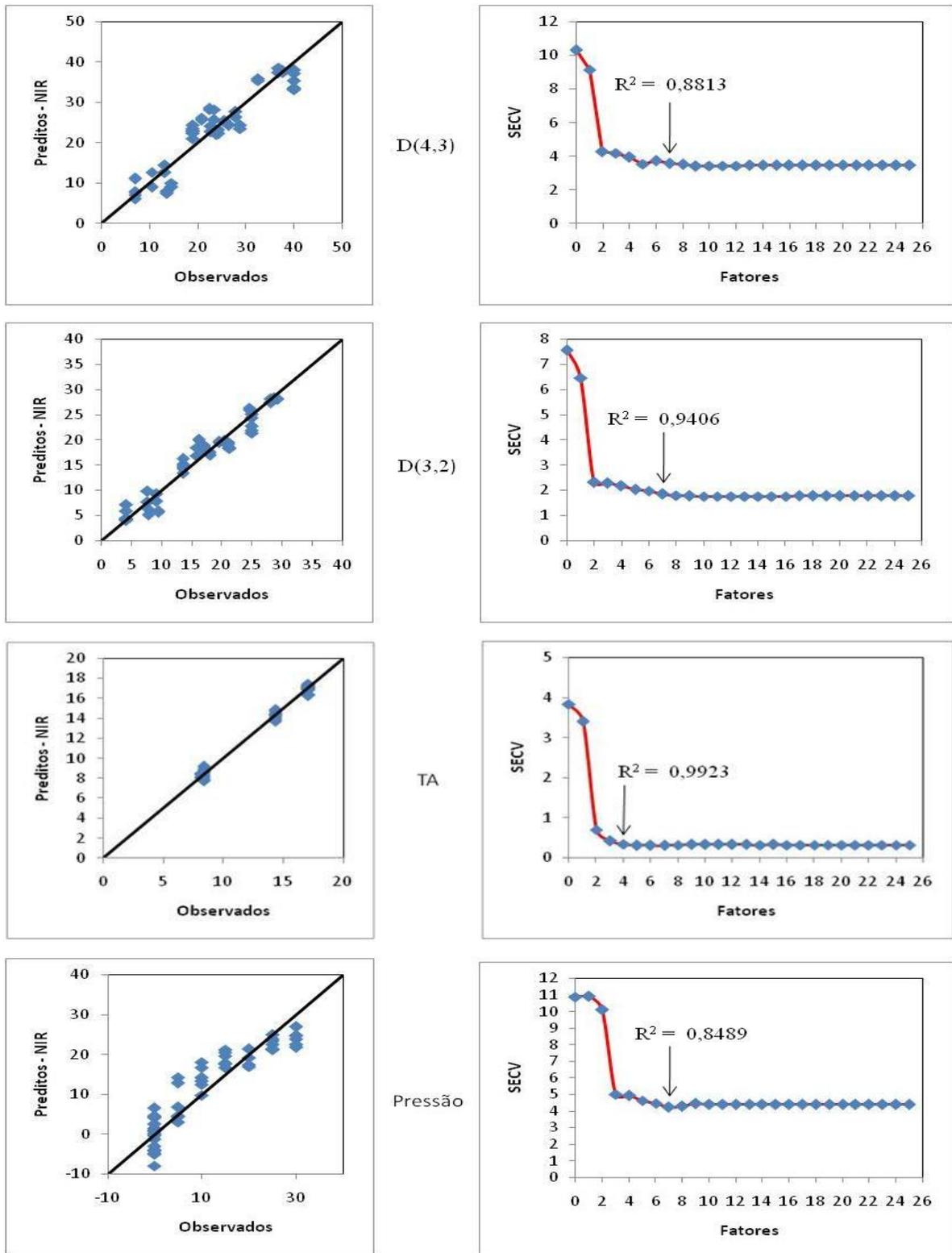


Figura 36 - Gráficos dos valores preditos vs valores observados, SECv e R^2 do modelo de calibração para o sistema pressurizado das propriedades D(0,1), D(0,5), D(0,9), D(4,3), D(3,2), TA e pressão.

A Tabela 17 apresenta os valores de R^2 , SECV e número de fatores utilizados pelos modelos de calibração para cada propriedade estudada. Observa-se em todos os casos a ótima correlação dos modelos em relação aos dados experimentais, especialmente para o teor de água, onde com quatro fatores apenas obteve-se correlação de 0,99 e para as outras propriedades o número de fatores não ultrapassou a sete com correlação mínima de 0,85.

Tabela 17 – Valores de R^2 , SECV e número de fatores utilizados pelos modelos de calibração para as propriedades do sistema pressurizado.

Propriedade	R^2	SECV	Fatores
Teor de Água	0,99	0,34	4
D(0,1)	0,92	1,24	7
D(0,5)	0,89	3,05	7
D(0,9)	0,87	5,01	5
D(4,3)	0,88	3,59	7
D(3,2)	0,94	1,86	7
Pressão	0,85	4,28	7

Contudo, um fato que chama a atenção é a correlação obtida pelo modelo de calibração para a propriedade pressão. A espectroscopia na região do infravermelho próximo é baseada nas vibrações dos átomos das moléculas quando em contato com tal radiação. Portanto, não se esperava que esta técnica tivesse sensibilidade para uma propriedade mecânica do sistema como é o caso da pressão. A título de curiosidade, dividiram-se os resultados obtidos pelos modelos de calibração da pressão para cada sistema individual. A Figura 37 apresenta os gráficos dos valores preditos vs valores observados da pressão para cada sistema. Com isso, nota-se que as melhores correlações foram obtidas para os sistemas com D(4,3) até 25 μm independentemente do teor de água do sistema.

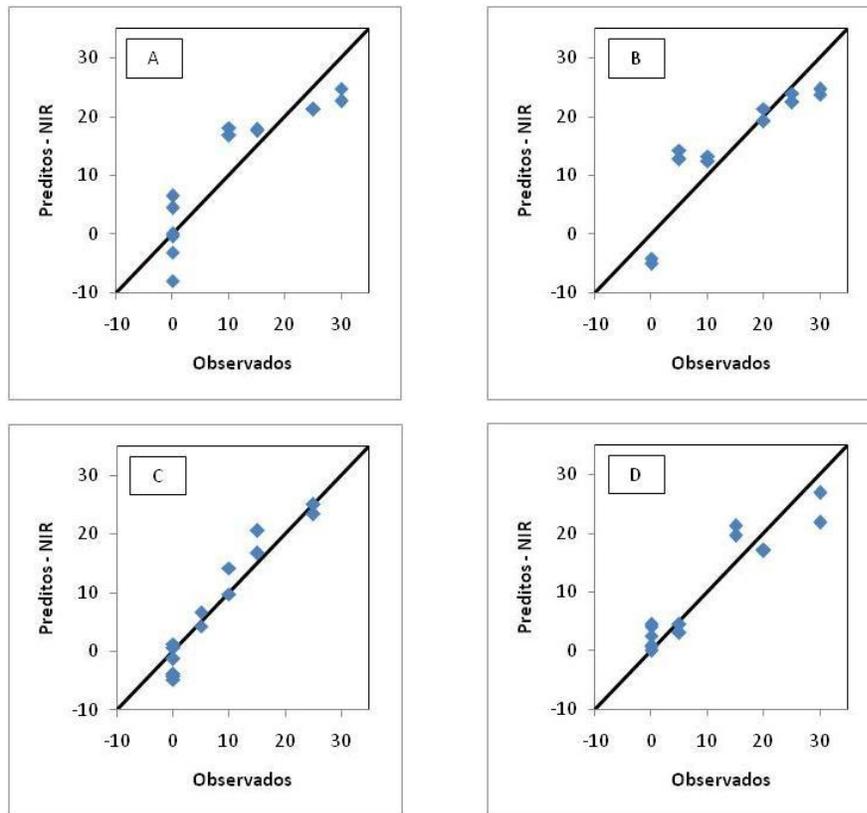


Figura 37 – Valores preditos vs valores observados para pressão do sistema, sendo: A) $D(4,3) \sim 38\mu\text{m}$ e $TA = 17,1\%$, B) $D(4,3) \sim 25 \mu\text{m}$ e $TA = 8,2\%$, C) $D(4,3) \sim 21 \mu\text{m}$ e $TA = 14,3\%$ e D) $D(4,3) \sim 10 \mu\text{m}$ e $TA = 8,4\%$.

Os resultados da validação dos modelos de calibração obtidos para cada propriedade são apresentados na Figura 38 através dos gráficos dos valores preditos vs valores observados. Analisando esta figura pode-se comprovar a qualidade dos modelos ajustados, principalmente para as propriedades $D(0,1)$, $D(0,5)$, $D(4,3)$, $D(3,2)$ e TA onde os valores preditos vs observados apresentaram-se distribuídos próximos à linha diagonal indicando boa correlação do modelo aos dados experimentais.

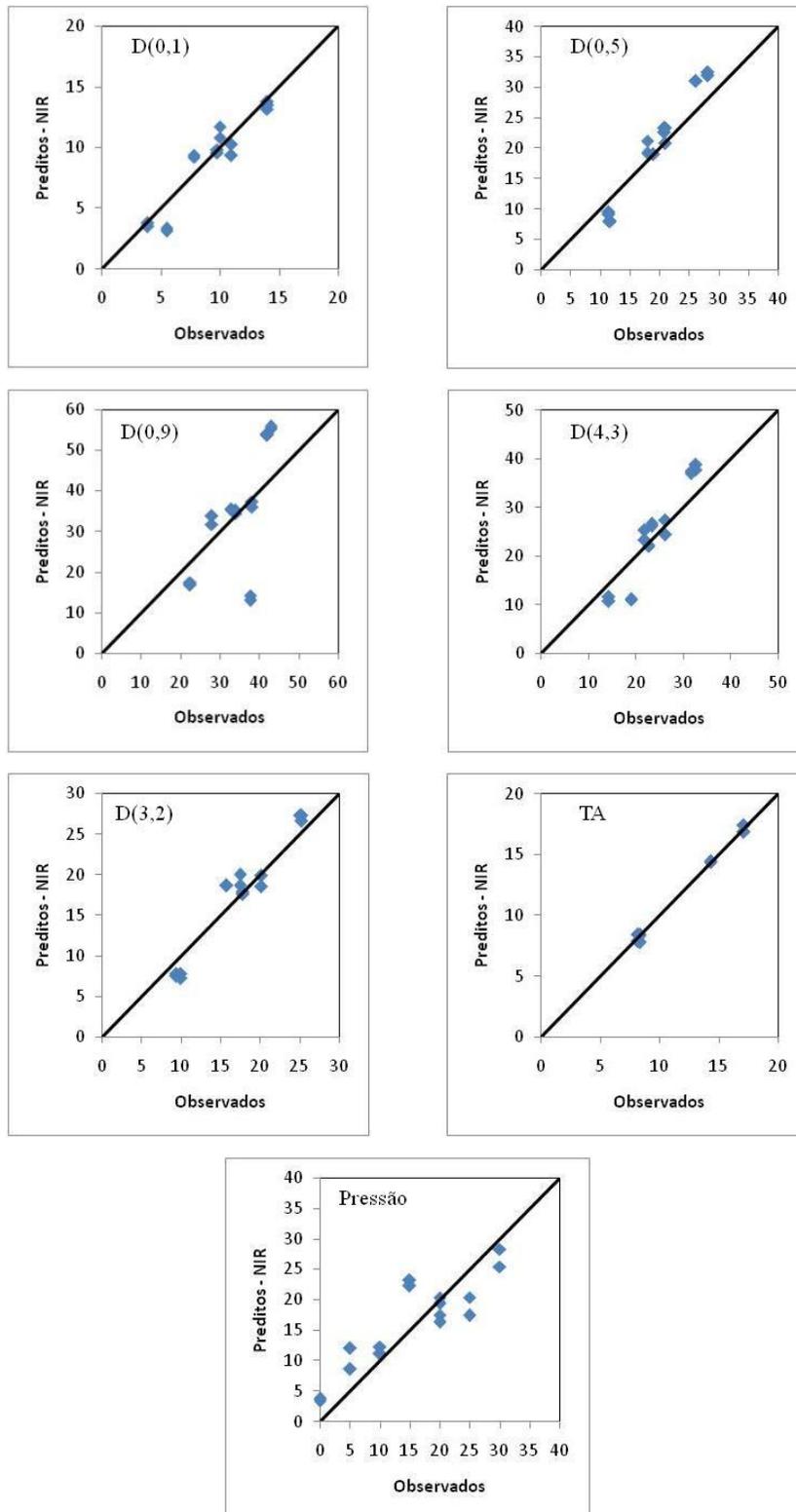


Figura 38 – Gráficos dos valores preditos vs valores observados na validação dos modelos de calibração para o sistema pressurizado para as propriedades D(0,1), D(0,5), D(0,9), D(4,3), D(3,2), TA e pressão.

A Tabela 18 apresenta um comparativo entre os valores do SECV da calibração e da validação. Analisando os valores apresentados nesta tabela comprova-se novamente a qualidade dos modelos de calibração obtidos, onde o valor de SECV da validação para o teor de água do sistema mostrou-se menor que o valor de SECV da calibração e para o D(0,1), D(0,5), D(4,3), D(3,2) e pressão os valores de SECV da validação foram sensivelmente maiores que os da calibração.

Tabela 18 – Comparação dos valores de SECV da calibração e da validação para o sistema pressurizado.

Propriedade	SECV Calibração	SECV Validação
Teor de Água	0,34	0,29
D(0,1)	1,24	1,25
D(0,5)	3,05	3,08
D(0,9)	5,01	11,20
D(4,3)	3,59	4,58
D(3,2)	1,86	2,03
Pressão	4,28	4,74

Com o intuito de verificar a capacidade de predição dos modelos obtidos para as propriedades de sistemas pressurizados compostos por diferentes óleos, alterou-se o tipo de petróleo da emulsão do petróleo O2 para o OJ e foram aplicados os mesmos modelos para predição das propriedades deste novo sistema. Este ensaio tem por finalidade verificar se os modelos ajustados para cada propriedade a partir de emulsões produzidas com base em um dado petróleo (O2) poderiam ser empregados para previsão das propriedades de emulsões compostas por outro óleo. Contudo, buscou-se sintetizar uma emulsão cujas propriedades não extrapolassem os limites fornecidos aos modelos de calibração.

A Figura 39 apresenta os gráficos dos valores preditos vs valores observados para as propriedades da emulsão do petróleo OJ preditas através dos modelos ajustados com petróleo O2.

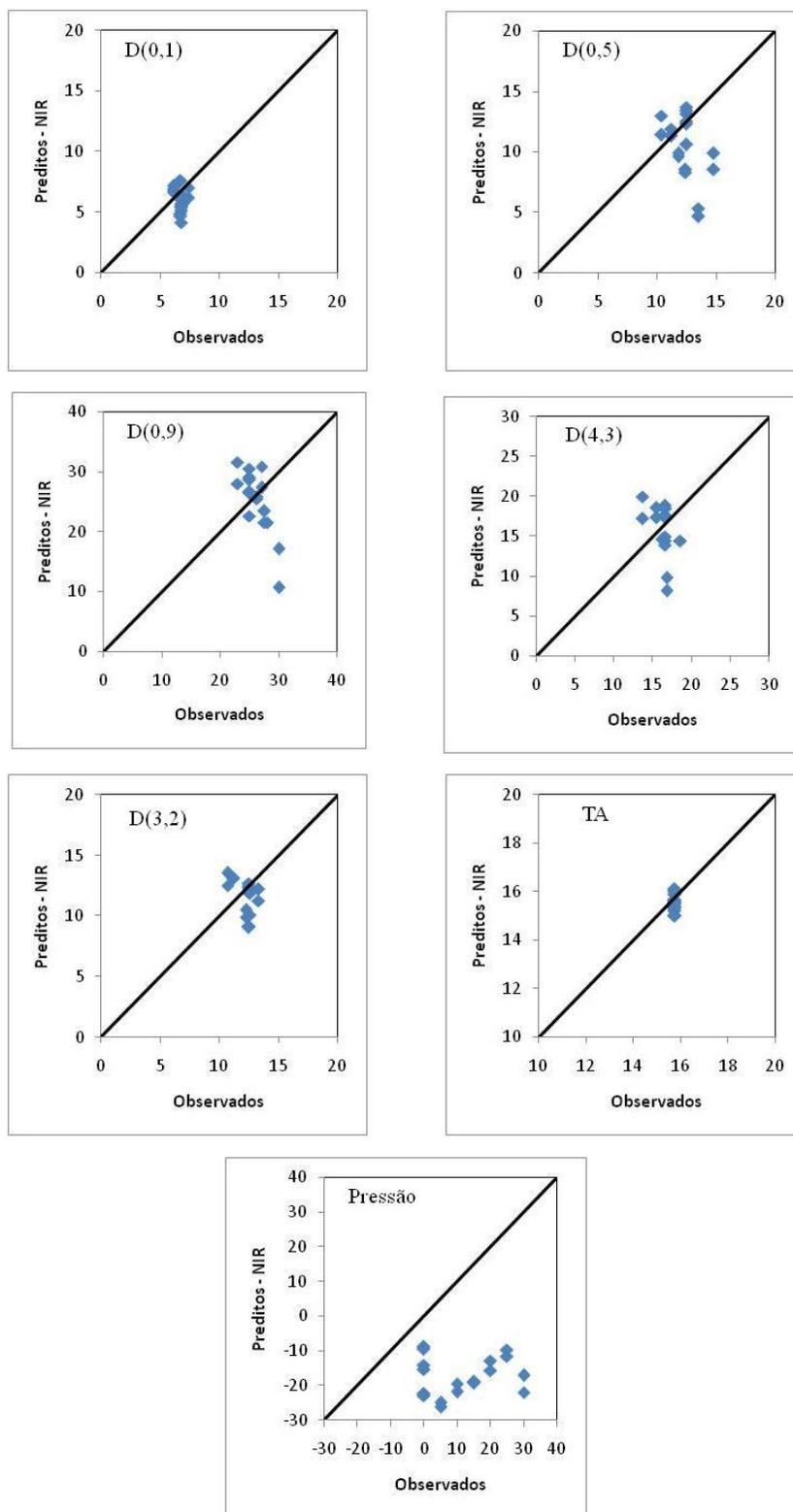


Figura 39 – Gráficos dos valores preditos vs valores observados para as propriedades da emulsão de petróleo OJ através dos modelos ajustados com petróleo O2.

Observa-se na Figura 39 que os modelos de calibração ajustados com o petróleo O2 mostraram boa capacidade de predição para as propriedades do sistema composto por petróleo OJ, principalmente para TA, D(0,1) e D(3,2). Em relação ao D(0,5), D(0,9) e D(4,3) as correlações se mostraram reduzidas com alguns pontos distantes da linha diagonal. A única propriedade que o modelo não apresentou capacidade de previsão foi a pressão do sistema, onde todos os valores preditos pelo modelo foram negativos.

A Tabela 19 apresenta uma comparação entre os valores de SECV da calibração realizada com petróleo O2 e da validação para o sistema com petróleo OJ. Analisando os valores apresentados nesta tabela comprova-se a boa capacidade de previsão dos modelos para as propriedades TA, D(0,1) e D(3,2) do sistema composto com petróleo OJ, pois os valores de SECV da calibração apresentaram as menores diferenças em relação aos valores de SECV da predição. Ressalta-se, porém, que as correlações encontradas para as demais propriedades não devem ser desconsideradas, pois deve-se levar em conta que foram utilizados modelos compostos exclusivamente por emulsões de petróleo O2 para predizer as características de emulsões compostas por petróleo OJ, cuja composição química é bastante diferente.

Tabela 19 – Comparação dos valores de SECV da calibração obtida a partir de sistemas compostos por petróleo O2 e da validação para sistemas compostos por petróleo OJ.

Propriedade	SECV Calibração (O2)	SECV Validação (OJ)
Teor de Água	0,34	0,42
D(0,1)	1,24	1,42
D(0,5)	3,05	4,18
D(0,9)	5,01	7,59
D(4,3)	3,59	4,11
D(3,2)	1,86	2,05
Pressão	4,28	34,11

Entretanto para se obter conclusões mais precisas a respeito da capacidade de predição dos modelos de calibração obtidos neste trabalho para as propriedades de outros sistemas, torna-se imprescindível a realização de novos ensaios variando as características destes sistemas e até alterando novamente o tipo de petróleo utilizado na emulsão.

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Ao final deste trabalho pode-se concluir que a metodologia estabelecida para síntese de emulsões de petróleo do tipo A/O produz emulsões estáveis por no mínimo 180 min. Além disso, a metodologia definida para estudos da DTG de emulsões de petróleo através da técnica de microscopia ótica (MO) é eficaz para análise de sistemas estáticos; sistemas em fluxo à pressão ambiente, desde que o fluxo não esteja acima de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e sistemas pressurizados.

Verificou-se que o número de gotas a serem contadas para se obter uma DTG representativa através da técnica de MO é de no mínimo 2000 gotas. A técnica de MO mostrou-se aplicável tanto para o estudo de emulsões concentradas e com alta opacidade até altamente diluídas em óleo mineral claro (EMCA[®]).

Na comparação das distribuições de tamanho obtidas com a microscopia ótica com a obtida pela técnica de difração a laser (Malvern) percebe-se uma deficiência da MO em quantificar gotas com diâmetro na faixa de 0,1 a 2,0 μm e, conseqüentemente, os valores obtidos para os diferentes momentos da DTG (D(0,1), D(0,5), D(0,9), D(4,3) e D(3,2)) através da MO apresentaram-se ligeiramente maiores, principalmente o D(0,1) e D(3,2).

Com relação aos modelos de calibração obtidos através da espectroscopia de infravermelho próximo associada ao método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) verificou-se boas correlações com os dados experimentais para todos os sistemas estudados sendo que o número máximo de fatores empregados para cada modelo foi sete. Em todos os sistemas a correlação mínima obtida pelos modelos para a propriedade teor de água foi de 0,98.

No sistema estático, utilizando a difração a laser como técnica de referência para DTG obteve-se correlação mínima de 0,65 para a propriedade D(3,2) com 7 fatores e máxima de 0,86 para o D(0,5) com 4 fatores. Quando se utiliza a técnica de MO como referência para DTG deste sistema a correlação mínima observada foi de 0,68 para o D(0,9) com 7 fatores e máxima de 0,92 com 6 fatores para o D(3,2). Os valores de SECV da validação foram menores que os valores de SECV da calibração para todos os momentos da DTG, quando se utiliza a MO de referência.

Quando se utiliza a difração a laser como referência para DTG os valores de SECV da calibração foram menores que os da validação apenas para os momentos D(0,1) e D(3,2).

Para predição das propriedades do sistema em fluxo à pressão ambiente, utilizando os modelos obtidos com o sistema estático e com a técnica de difração a laser como referência para a DTG, verificou-se dificuldades para predição dos momentos da DTG para emulsões com D(0,5) em torno de 17 μm e D(4,3) em torno de 19 μm quando o fluxo do sistema era superior à 3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para o sistema pressurizado verificou-se que com o aumento da pressão a coloração do meio alterava gradativamente para o alaranjado, contudo, não observou-se alterações na DTG em função da pressão e nem diferenças nos espectros NIR. Os modelos de calibração obtidos para as propriedades deste sistema apresentaram ótimas correlações com os dados experimentais, sendo que a correlação mínima encontrada para os momentos da DTG foi de 0,88 com 7 fatores para o D(4,3) e a máxima de 0,94 para o D(3,2) também com 7 fatores. O modelo obtido para a propriedade pressão apresentou correlação de 0,85 com 7 fatores.

Na validação dos modelos para o sistema pressurizado observou-se que os valores de SECV da validação foram próximos aos valores de SECV da calibração, indicando boa qualidade dos modelos ajustados. Quando aplicou-se esses modelos para predição das propriedades de um sistema emulsionado composto por um petróleo diferente a correlação também mostrou-se elevada para o teor de água e para os momentos da DTG, já para a pressão o modelo não apresentou correlação alguma.

Contudo, a técnica proposta para o monitoramento de sistemas pressurizados acoplado a microscopia ótica e a espectroscopia de infravermelho próximo, mostrou-se uma excelente alternativa para aplicação em sistemas reais de processo, devido à sua robustez, rapidez de análise e acima de tudo precisão nos resultados fornecidos.

Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se:

- Construir modelos de calibração com maior variação das propriedades de interesse e também utilizar diferentes petróleos para compor este banco de dados.
- Incluir nos modelos de calibração algumas propriedades químicas de alto interesse industrial como $^{\circ}$ API e frações do SARA.
- Aplicar os modelos de calibração para previsão de propriedades de sistemas compostos por petróleos distintos do utilizado na calibração.
- Estudar a solubilidade de gás natural nas emulsões e verificar as influências causadas no sistema.
- Avaliar o efeito da temperatura.
- Projetar um sistema automatizado para controle do fluxo e da pressão do sistema.

6 REFERÊNCIAS

ANDRADE, G.H. **Estudo da espectroscopia na região do infravermelho médio e próximo para previsão das propriedades do petróleo e emulsão de petróleo do tipo água em óleo.** Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

ANDRESEN, P.A.K.; ARNTZEN, R.; SJÖBLOM, J. Stability of model emulsions and determination of droplet size distributions in a gravity separator with different inlet characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 170, p. 33–44, 2000.

ARAUJO, A.M. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria no infravermelho próximo.** Dissertação de Mestrado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2007.

ARAUJO, A.M.; SANTOS, L.M.; FORTUNY, M.; MELO, R.L.F.V.; COUTINHO, R.C.C.; SANTOS, A.F. Evaluation of water content and average droplet size in water-in-crude oil emulsions by means of near-infrared spectroscopy. *Energy & Fuels*, 22, p.3450-3458, 2008

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (sara) components in crude oils by means of infrared and near- infrared spectroscopy. *Energy & Fuels*, 15, p.1304-1312, 2001.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; JOHNSEN, E. E.; SJÖBLOM, J. Asphaltene aggregation from crude oils and model systems studied by high-pressure nir spectroscopy, *Energy & Fuels*, 16, p.1287-1295, 2002.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 36, p. 1 – 17, 2002b.

AUFLEM, I. H. **Influence Of Asphaltene Aggregation And Pressure On Crude Oil Emulsion Stability**, Tese de Doutorado, NTNU, Trondheim, Noruega, 2002.

AUFLEM, I.H.; KALLEVIK, H.; WESTVIK, A.; SJÖBLOM, J. Influence of pressure and solvency on the separation of water-in-crude-oil emulsions from the North Sea. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 31, p. 1–12, 2001.

BALABIN, R.M.; SYUNYAEV, R.Z. Petroleum resins adsorption onto quartz sand: Near infrared (NIR) spectroscopy study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 318, p. 167–174, 2008.

BECKER, J.R. **Crude oil waxes, emulsions and asphaltenes**. USA, PennWell Books, 1997.

BINKS, B.P. Emulsions – Recent Advances in Understanding. In: BINKS, B.P. (ed) **Modern Aspect of Emulsion Science**, chap. 1, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1998.

BOHREN, C.F.; HUFFMAN, D.R. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, Chap. 11, 2004

BOXALL, J.A.; KOH, C.A.; SLOAN, E.D.; SUM, A.K. e WU, D.T. Measurement and calibration of droplet size distributions in water-in-oil emulsions by particle video microscope and a focused beam reflectance method. *Ind. Eng. Chem*, 49, p. 1412–1418, 2010.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro, Interciência Ltda, 2000.

COUTINHO, R.C.C. **Estudo da estabilidade de emulsões de água em petróleo**. Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

CUNHA, R.E.P. **Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo**. Dissertação de Mestrado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2007.

DOWDING, P.J.; GOODWIN, J.W.; VINCENT, B. Factors governing emulsion droplet and solid particle size measurements performed using the focused beam reflectance technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 192, p. 5–13, 2001.

DUKHIN, A.; GOETZ, P. Evolution of water-in-oil emulsion controlled by droplet-bulk ion exchange: acoustic, electroacoustic, conductivity and image analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 253, p. 51–64, 2005.

DUKHIN, S.S.; SJÖBLOM, J.; SAETHER, Ø. An Experimental and theoretical approach to the dynamic behavior of emulsions. In: SJÖBLOM, J. (ed) **Emulsions and Emulsion Stability**, 2 ed, chap. 1, Boca Raton, CRC Press, 2006.

FRANCO, Z.A.; TAVARES, A.F.C.; GONZÁLES, G.; DIBAI, A.J.V.; PORTO, J.H.S. Emulsões e borras (parte 1): Teoria da formação e quebra das emulsões. *Boletim Técnico PETROBRAS*, 31(2), p. 95-103, 1988.

GUNDERSEN, S.A.; SAETHER, Ø.; SJÖBLOM, J. Salt effects on lignosulfonate and Kraft lignin stabilized O/W-emulsions studied by means of electrical conductivity and video-enhanced microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 186, p. 141–153, 2001.

HAEGEL, F.H.; LOPEZ, J.C.; SALAGER, J.L.; ENGELSKIRCHEN, S. Microemulsions in large-scale applications. In: STUBENRAUCH, C. (ed) **Microemulsions background, new concepts, applications, perspectives**. chapter 10, United Kingdom, Wiley, 2009.

HAVRE, T. E. **Formation of calcium naphthenate in water/oil systems, naphthenic acid chemistry and emulsion stability**, Tese de Doutorado, NTNU, Trondheim, Noruega, 2002.

IVANOV, I.B.; KRALCHEVSKY, P.A. Stability of emulsions under equilibrium and dynamic conditions. *Colloids & Surfaces A*, 128, p. 155–175, 1997.

JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS, S.J.; LUM, L.S.H. **Particle size characterization**. Washington, National Institute of Standards and Technology, 2001.

KALLEVIK, H.; KVALHEIM, O.M.; SJÖBLOM, J. Quantitative determination of asphaltenes and resins in solution by means of near-infrared spectroscopy. correlations to emulsion stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225, p. 494–504, 2000.

KILPATRICK, P.K.; SPIECKER, P.M. Asphaltene emulsions. In: SJÖBLOM, J. (ed) **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**, chapter 30, New York, Marcel Dekker, Inc., 2001.

KOKAL, S.L. Crude oil emulsions. In: LAKE, L.W. (ed) **Petroleum Engineering Handbook**, v. 1, chapter 12, Texas, Society of Petroleum Engineers, 2006.

LANGEVIN, D.; POTEAU, S.; HÉNAUT, I.; ARGILLIER, J.F. Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. *Oil & Gas Science and Technology*, 59 (5), p. 511-521, 2004.

LEMOS, R.C.B. **Estudo da desestabilização das emulsões de petróleo pelo uso de líquidos iônicos acoplado a tecnologia de micro-ondas**. Dissertação de Mestrado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2009.

LI, M.; XU, M.; MA, Y.; WU, Z.; CHRISTY, A.A. The effect of molecular parameters on the stability of water-in-crude oil emulsions studied by IR and UV spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 197, p. 193–201, 2002.

MASON, S.L.; MAY, K.; HARTLAND, S. Drop size and concentration profile determination in petroleum emulsion separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 96, p. 85-92, 1995.

MERKUS, H.G. **Particle size measurements fundamentals, practice, quality**. Springer Science + Business Media B.V., 2009.

MIJOVIC, J.; ANDJELIC, S. In situ real-time monitoring of reactive systems by remote fibre-optic near-infra-red spectroscopy. *Polymer*, 36(19), p. 3783-3786, 1995.

OLIVEIRA, C.B.Z. **Reologia de petróleo e suas emulsões do tipo A/O**. Dissertação de Mestrado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2010.

PETROBRAS, disponível em <http://www.petrobras.com.br>, acessado em 19/03/2010.

RAMALHO, J.B.V.S. Cisalhamento de emulsões de petróleo do tipo A/O durante amostragem em linha. *Boletim técnico PETROBRAS*, 45(1), p. 1-5, 2002.

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. *Boletim Técnico PETROBRAS*, 42 (1/4), p. 72-76, 1999.

SALAGER, J.L. Emulsion phase inversion phenomena. In: SJÖBLOM, J. (ed) **Emulsions and Emulsion Stability**, 2 ed, chapter 4, Boca Raton, CRC Press, 2006.

SCAFI, S.H.F. **Espectroscopia no infravermelho próximo pra identificação de medicamentos falsificados**. Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2000.

SHAW, D.J. **Introduction to colloid and surface chemistry**, 4 ed, London, Butterworth Heinemann, 1992.

SILVA, E.B. **Quebra de emulsões de petróleo via micro-ondas: estudo da partição de espécies ácidas**. Dissertação de Mestrado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2010.

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I.H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T.E.; SAEHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E.E.; KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100 (102), p. 399–473, 2003.

SJÖBLOM, J.; HEMMINGSEN, P.V.; KALLEVIK, H. The role of asphaltenes in stabilizing water-in-crude oil emulsions. In: MULLINS, O.C.; SHEU, E.Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A.G. (eds) **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**, chapter 21, New York, Springer, 2007.

SJÖBLOM, J.; JOHNSEN, E.E.; WESTVIK, A.; ESE, M.H.; DJUVE, J.; AUFLEM, I.H.; KALLEVIK, H. Demulsifiers in the oil Industry. In: SJÖBLOM, J. (ed) **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**, chapter 25, New York, Marcel Dekker, Inc., 2001.

SJÖBLOM, J.; ØYE, J.; GLOMM, W.R.; HANNISDAL, A.; KNAG, M.; BRANDAL, Ø.; ESE, M.H.; HEMMINGSEN, P.V.; HAVRE, T.E.; OSCHMANN, H.J.; KALLEVIK, H. Modern characterization techniques for crude oils, their emulsions, and functionalized surfaces. In: SJÖBLOM, J. (ed) **Emulsions and Emulsion Stability**, 2 ed, chapter 12, Boca Raton, CRC Press, 2006.

SJÖBLOM, J.; SKODVIN, T.; HOLT, Ø.; NILSEN, F.P. Colloid chemistry and modern instrumentation in offshore petroleum production and transport. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 123, p. 593-607, 1997.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed, Porto Alegre, Bookman, 2002.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications**. Inglaterra, John Wiley & Sons Ltd, 2004.

TADROS, T.F. Emulsion science and technology: a general introduction. In: TADROS, T.F. (ed) **Emulsion Science and Technology**, chap. 1, Weinheim, WILEY-VCH, 2009.

TCHOLAKOVA, S.; DENKOV, N.D.; DANNER, T. Role of surfactant type and concentration for the mean drop size during emulsification in turbulent flow. *Langmuir*, 20, p. 7444 – 7458, 2004.

WASHINGTON, C. **Particle size analysis in pharmaceuticals and other industries - theory and practice**. Chichester, Ellis Horwood Ltd, 1992.

WILLIAMS, J.M.; KOKAL, S.L. Fluid sampling. In: LAKE, L.W. (ed) **Petroleum Engineering Handbook**, v. 1, chapter 4, Texas, Society of Petroleum Engineers, 2006.