

Monografia de Graduação

Efeito da Amônia sobre as Propriedades Físico-Químicas do Sistema Aguarrás/Água de Produção de Petróleo

Gustavo de Souza Medeiros

Natal, novembro de 2006

MEDEIROS, Gustavo de Souza – Efeito da Amônia sobre as Propriedades Físico-Químicas do Sistema Aguarrás/Água de Produção de Petróleo. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia de Petróleo e Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. João Bosco de Araújo Paulo.

RESUMO: Diversos problemas de operação e de baixos rendimentos em processos industriais podem ser explicados através do conhecimento das propriedades físico-químicas das fases envolvidas, que neste estudo são a tensão superficial e interfacial. Neste trabalho, realizou-se estudo comparativo do solvente (aguarrás) utilizado numa planta de processamento de gás natural, proveniente de dois pontos distintos. Verificou-se a influência da amônia sobre tensão superficial e interfacial do sistema água de formação/aguarrás. O método adotado para a medição das tensões superficiais e interfaciais é o método do anel de du noüy. O estudo mostrou que a aguarrás do processo contém nitrogênio amoniacal e este interfere nas propriedades físico-químicas da água de formação saturada nesta substância. Esta interferência pode ocasionar um aumento na miscibilidade mútua entre a água e a aguarrás, implicando em problemas operacionais e no rendimento da unidade de processamento.

Palavras Chaves:

Tensão interfacial e superficial; Amônia; Aguarrás.

ABSTRACT

Many operation problems and low efficiency in industrial processes can be explained by knowing the physic-chemical properties of the involved phases. The properties used in this study were the superficial and interfacial tensions. In this work, a comparative study was made between two extractants (turpentine) from two distinct points in a natural gas processing unit. It was verified the ammonia influence, lowering the superficial and/or interfacial tension of the environment. The method adopted for measuring superficial and interfacial tension was the method of du noüy ring. The study concluded that the turpentine of the process contains ammoniacal nitrogen that affects the physic-chemical properties of the formation water saturated of this substance. This interference may cause an alteration in the efficiency of the natural gas processing unit, increasing the miscibility of the water into the turpentine.

Esta monografia é dedicada:

Aos meus pais José Bezerra e Alda e aos meus irmãos Laerte e Tatiana, que estão sempre do meu lado me dando apoio, carinho, amizade e amor.

E a minha querida namorada Dina pelo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, saúde e por ter nele toda a minha fonte de inspiração.

A minha família, meus Pais Laerte e Alda, pelo amor, carinho, atenção, educação, ensinamentos, paciência e confiança depositada em mim. Aos meus irmãos Laerte e Tatiana pelo convívio harmonioso, pela amizade e respeito mútuo.

Ao meu tio Luizinho que durante muito tempo ajudou-me na minha vida acadêmica.

A minha querida e amada namorada Dina, que sempre está do meu lado me passando confiança e carinho.

Ao Professor João Bosco, pela oportunidade de trabalhar na base de pesquisa e pelos conhecimentos e orientações transmitidas durante a realização do trabalho.

Agradeço aos companheiros de laboratório Norberto, Wilace e Dulce que muito me ajudaram durante o trabalho.

Agradeço aos colegas da turma 2000.1, Rômulo, Ronny, Leonardo “Magão”, Renato, Jussara, Lícia, Thaisa, Daniel Wagner, Daniel Melo, Yuri, Andrea, Luciana, Robson e Érica. Agradeço também a todos os outros colegas de outras turmas.

Agradeço à ANP, que através do PRH14 contribuiu financeiramente para a realização deste trabalho.

Por fim agradeço a todos que de alguma forma contribuiu para a realização deste trabalho.

Sumário

Capítulo I	8
Capítulo II	10
2.1 – Petróleo	11
2.2 – Água de Formação	11
2.3 – Aguarrás	12
2.4 – Tensão Superficial e Tensão Interfacial (γ)	12
Capítulo III	14
3.1 – Preparação das amostras	15
3.1.1 – Água de produção	15
3.1.2 – Orgânicos	15
3.1.3 – Preparação das amostras de água e orgânico para determinação das propriedades físico-químicas	15
3.1.4 – Preparação das amostras de água destilada e orgânicos para análise do nitrogênio amoniacal	15
3.2 – Medida das Tensões superficiais e interfaciais	16
3.2.1 – População e amostra	17
3.3 – Análise de Nitrogênio Amoniacal	17
Capítulo IV	18
4.1 – Resultados para as análises de tensão interfacial e superficial	19
4.2 – Resultados para as análises de nitrogênio amoniacal	19
Capítulo V	25
5 - Conclusões	26
Capítulo VI	27
6 - Bibliografia	28
Anexo I	30

Lista de Figuras

Figura 1 – Método do anel de Du Noüy.	16
Figura 2 – Comparação entre as Tensões Superficiais da Água de Formação Tratada.	21
Figura 3 – Comparação entre as Tensões Superficiais da Aguarrás.	22
Figura 4 – Comparação entre as Tensões interfaciais da Aguarrás e Água de Formação.	23

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Resultados das análises de tensão superficial e interfacial.	19
Tabela 2 – Resultados das análises da quantidade de nitrogênio amoniacal.	20
Tabela 3 – Tensão Superficial da Água de Formação Tratada não saturada em Aguarrás.	20
Tabela 4 – Tensão Superficial da Água de Formação Tratada saturada em Aguarrás da Estocagem.	20
Tabela 5 – Tensão Superficial da Água de Formação Tratada saturada em Aguarrás do Processo.	21
Tabela 6 – Tensão Superficial da Aguarrás da Estocagem.	21
Tabela 7 – Tensão Superficial da Aguarrás do Processo.	22
Tabela 8 – Tensão Interfacial entre a Aguarrás da Estocagem e Água de Formação.	22
Tabela 9 – Tensão Interfacial entre a Aguarrás do Processo e Água de Formação.	23

Capítulo I

INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo em sua fase de exploração e produção, produz significativas quantidades de água contendo óleo na forma dispersa. Esse importante efluente descartado sem um tratamento prévio pode causar sérios danos a fauna e a flora marinha caso seja descartado no mar. Atualmente os equipamentos utilizados para tratamento desse efluente são os misturadores-decantadores estes equipamentos compõem-se normalmente de uma câmara de mistura (mixer) e de outra de decantação (settler). No mixer produz-se a transferência de massa quando se promove a dispersão de uma das fases na outra. Esta dispersão passa à câmara de decantação onde ocorre a separação de fases por gravidade. O ponto crítico de tais equipamentos é o grande espaço ocupado pela câmara de decantação necessário para se obter uma boa eficiência de separação entre fases.

Hadjiev e Kuychoukov (1989) propõem uma alternativa para resolver o problema através do “Método de Separação à Inversão de Fases” que constitui a base do funcionamento de um novo design de misturador-decantador. O aparelho que possui ao mesmo tempo características comuns aos misturadores-decantadores convencionais e às colunas de separação tem sido proposto para o tratamento de águas produzidas na indústria do petróleo. Chiavenato (1999) e Fernandes Jr. (2002) salientam que o aparelho vem sendo denominado MDIF (misturador-decantador à inversão de fases) e tem se mostrado eficaz no tratamento de águas contendo até 2600 mg/L de óleo na forma emulsionada. Na operação com o MDIF vem sendo utilizado como solvente uma mistura de hidrocarbonetos denominada aguarrás produzido pela própria Petrobras. O efluente obtido na saída do MDIF tem se aproximado de 20 mg/L que é o teor máximo permitido pelos órgãos ambientais federais (Resolução CONAMA N.º 20 – Art. 21).

Neste trabalho estudam-se as propriedades físico-químicas: tensão superficial e interfacial de duas amostras do solvente aguarrás oriundas de pontos distintos de uma unidade de processamento de gás natural. A primeira provém do processo onde verifica-se a presença de amônia e a segunda da estocagem. As amostras foram fornecidas pela Petrobras UN-RNCE.. Após análise optou-se por utilizar no novo equipamento a aguarrás proveniente da estocagem da unidade industrial.

Capítulo II

ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Petróleo

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo é o nome dado as misturas naturais de hidrocarbonetos que podem ser encontrados nos estados sólido, líquido e gasoso, a depender das condições de pressão e temperatura a que estejam submetidos. Tanto pode aparecer em uma única fase como pode apresentar mais de uma em equilíbrio.

Petróleo é uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados. (American Society for Testing and Materials – ASTM)

O petróleo é um mineralóide cuja viscosidade depende de composição primária de hidrocarbonetos. Quanto mais profundo, mais fluido é o petróleo, devido a quebra das moléculas pelo calor natural da crosta terrestre. Os mais viscosos e densos apresentam cor preta. Os mais leves possuem cores avermelhadas ou amareladas sob a luz transmitida. Sob a luz refletida é geralmente verde devido ao fenômeno de fluorescência pela presença de hidrocarbonetos aromáticos, (LEINZ & AMARAL, 1975).

2.2 – Água de Formação

A água associada ao petróleo está presente em duas formas:

- livre – em fase diferente da fase do óleo, ou quando o diâmetro da gota favorece a coalescência, separada por decantação. Sendo uma mistura instável, não está intimamente associada ao óleo;
- emulsionada – mistura íntima natural entre óleo e água ou criada por cisalhamento no interior de bombas, válvulas, equipamentos, etc. formando gotículas muito pequenas.

A água produzida, de formação ou associada ao petróleo é salina (salmoura) com sólidos dispersos (areia, lodo, argila, outros silicatos, gipsita), com teor de sais, expresso em concentrações de NaCl, entre 15.000 mg/L e 300.000 mg/L. A água do mar tem teores de 30.000 mg/L a 40.000 mg/L. A água de formação possui uma grande quantidade de sais solúveis: carbonatos, sulfatos, e cloretos de sódio, potássio, cálcio e magnésio. A corrosão de dutos, equipamentos, bombas, etc., está

associada aos cloretos. A incrustação está associada aos sulfatos e carbonatos. A solubilidade dos hidrocarbonetos na água aumenta com a temperatura e diminui com o aumento da salinidade, (ARAÚJO apud LIMA, 1996).

A presença de grandes volumes de água de formação por ocasião da atividade produtora de óleo é indesejada. Esta ocasiona um maior custo de transporte; superdimensionamento de tubulações, bombas tanques; maiores gastos de energia com transporte e armazenamento; problemas de refino; corrosão e incrustação nos equipamentos de produção. (HUMBERTO & AZEVEDO FILHO, s.d. e CHAPMAN, 1976).

2.3 – Aguarrás

Barros (1998) considerou que a aguarrás é composta apenas de hidrocarbonetos. Admitiu também que os hidrocarbonetos presentes estariam entre o octano e o dodecano. Para simplificar a caracterização da aguarrás, assumiu que a aguarrás seria a mistura de dois destes componentes.

Em seu trabalho o peso molecular da aguarrás foi calculado sendo (121Kg/Kmol), estando entre o octano (114 Kg/Kmol) e o nonano (128 Kg/Kmol).

2.4 – Tensão Superficial e Tensão Interfacial (γ)

A tensão superficial (entre o líquido e seu vapor em equilíbrio) ou interfacial (entre dois líquidos imiscíveis postos em contato) é o trabalho necessário para aumentar a área da superfície ou interface de uma unidade num processo isotérmico e reversível (RABOCKAI,1979). Sua unidade no SI é o **N.m⁻¹**. Ele observou que o aumento da temperatura e a diminuição da pressão reduzem a tensão superficial.

A tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis apresenta geralmente um valor intermediário entre os valores das tensões superficiais dos líquidos participantes. O valor da tensão interfacial pode ser previsto pela regra de Antonoff que leva em conta a tensão superficial de cada um dos líquidos. A aplicação desta regra para sistemas formados por líquidos orgânicos e água, sem saturação mútua das fases pode resultar em erros grosseiros da medida. Por outro lado, quando se

tem o cuidado de saturar mutuamente as fases envolvidas, o erro é minimizado (LILLEY & GAMBILL, 1980).

Capítulo III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 – Preparação das amostras

3.1.1 – Água de produção

As amostras recebidas foram preservadas usando-se 5 mL de solução H₂SO₄ em água destilada (1:1), até garantir um pH igual ou menor que dois e mantidas sob refrigeração a 4 °C, conforme MT-Petrobras n° 37-0084-0 (1999).

As amostras foram filtradas. Em seguida, realizou-se a extração do óleo dissolvido com hexano em funil de separação. Após descanso de 12 horas, a água tratada isenta de óleo, foi transferida para diversos balões volumétricos de 100 mL

3.1.2 – Orgânicos

A aguarrás proveniente do processo tem coloração laranja. A aguarrás proveniente da estocagem possui cor amarelo claro. Ambas foram postas em balão volumétrico de 2000 mL e acondicionadas longe do calor e da luminosidade.

3.1.3 – Preparação das amostras de água e orgânico para determinação das propriedades físico-químicas

Em um béquer de 250 mL promove-se a saturação das fases aquosa e orgânica (1:1) através de forte agitação em agitador magnético, por 1 hora. A seguir, transfere-se todo o conteúdo para um funil de separação de 250 mL, deixando decantar naturalmente por 24h. As fases são posteriormente transferidas para dois balões de 100 mL.

3.1.4 – Preparação das amostras de água destilada e orgânicos para análise do nitrogênio amoniacal

Para a detecção de nitrogênio amoniacal nos agentes extratantes fornecidos, utiliza-se na extração da amônia a água destilada. Desta forma garante-se que a amônia detectada será totalmente proveniente do extratante.

Em béquer de 250 mL promove-se a saturação das fases aquosa (água destilada) e orgânica (1:1) sob forte agitação em agitador magnético, por 1 hora. Após, transfere-se todo o conteúdo para um funil de separação de 250 mL, deixando decantar por 24h. A fase aquosa é transferida para um balão de 100 mL para análise.

3.2 – Medida das Tensões superficiais e interfaciais

O método adotado para a medição das tensões superficiais e interfaciais é o Método do Anel de Du Noüy, conforme mostra a Figura 1.

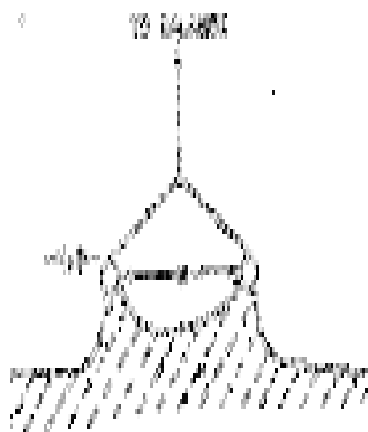


Figura 1 – Método do anel de Du Noüy.
(Fonte: Shaw, 1975).

Segundo Adamson (1990) este método é extremamente usado e envolve a determinação da força de separação de um anel ou círculo de arame da superfície de um líquido. Este método pertence à família dos métodos de separação e é de grande precisão. Os erros atribuídos ao tensiômetro usual em que o anel é construído de platina são da ordem de 0,5%. O anel é geralmente flambado em chama oxidante antes de cada medida, visando evitar que graxas o contaminem.

O tensiômetro utilizado para a realização das medidas de tensão superficial e interfacial é o do tipo Du Noüy fabricado pela Central Scientific Company (CSC), modelo 013384.

Em um béquer de 50 mL são colocados 40 mL da amostra. A temperatura foi mantida constante em 25 °C. Introduce-se o anel a cerca de 1 cm abaixo da superfície da amostra (tensão superficial) ou 1 cm no interior da fase mais densa (tensão interfacial). Eleva-se cuidadosamente o anel até a ruptura do filme interfacial ou superficial. Existe uma relação direta entre a força de separação e a tensão superficial ou interfacial.

Na análise da tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis, se promove previamente a saturação mútua entre as fases, conforme orientação de Liley e Gambill (1980) e descrita no item 3.1.

3.2.1 – População e amostra

A população é constituída por 15 resultados de análise de tensão superficial e 15 de tensão interfacial. A partir desta população seleciona-se 10 resultados para constituir a amostra, o que representa 66% da população.

3.3 – Análise de Nitrogênio Amoniacal

As análises da amônia na água destilada saturada em aguarrás foram realizadas através dos seguintes métodos: 4500-NH₃ B (Destilação Preliminar) seguido do 4500-NH₃ C (Método Titrimétrico). Todas as análises obedeceram a especificações contidas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995).

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Resultados para as análises de tensão interfacial e superficial

A Tabela 1 apresenta os resultados referentes à tensão superficial e tensão interfacial.

Tabela 1 – Resultados das análises de tensão superficial e interfacial.

Produto	Tensão superficial (γ) 10^{-3} N/m [s]*	Tensão interfacial (γ) 10^{-3} N/m [s]
Água tratada saturada com aguarrás da estocagem.	70,48 [0.44]	26,50 [0.18]
Água tratada saturada com aguarrás do processo.	61,0 a 51,9 (6 medidas, mas não estabilizou em 35 minutos).	9,6 a 3,1 (9 medidas, mas não estabilizou em 70 minutos).
Aguarrás do processo.	27,44 [0.10]	-
Aguarrás da estocagem.	25,61 [0.17]	-
Aguarrás do processo saturada com água tratada.	26,54 [0.29]	9,6 a 3,1 (9 medidas, mas não estabilizou em 70 minutos).
Aguarrás da estocagem saturada com água tratada.	25,30 [0.15]	26,50 [0.18]

4.2 – Resultados para as análises de nitrogênio amoniacal

Na Tabela 2 apresentam-se os resultados do teor de nitrogênio amoniacal presente na água destilada saturada em aguarrás.

Tabela 2 – Resultados das análises da quantidade de nitrogênio amoniacal.

Produto	Concentração (mg/L)
Água destilada saturada com aguarrás da estocagem	0,0000
Água destilada saturada com aguarrás do processo	0,3544

A Figura 2 apresenta a comparação entre as tensões superficiais da água de formação tratada: não saturada, saturada com aguarrás da estocagem e saturada com aguarrás do processo, conforme dados reportados nas Tabelas 3, 4 e 5, respectivamente.

Tabela 3 – Tensão Superficial da Água de Formação Tratada não saturada em Aguarrás.

Ponto	Tempo(min)	Tensão
1	0	63.9
2	5	63.9
3	15	64.1
4	25	64.0
5	35	63.8

Tabela 4 – Tensão Superficial da Água de Formação Tratada saturada em Aguarrás da Estocagem.

Ponto	Tempo(min)	Tensão
1	0	70.3
2	5	70.7
3	15	71.0
4	25	70.9
5	35	70.5

Tabela 5 – Tensão Superficial da Água de Formação Tratada saturada em Aguarrás do Processo.

Ponto	Tempo(min)	Tensão
1	0	61.0
2	5	58.5
3	10	55.3
4	15	53.1
5	25	52.5
6	35	51.9

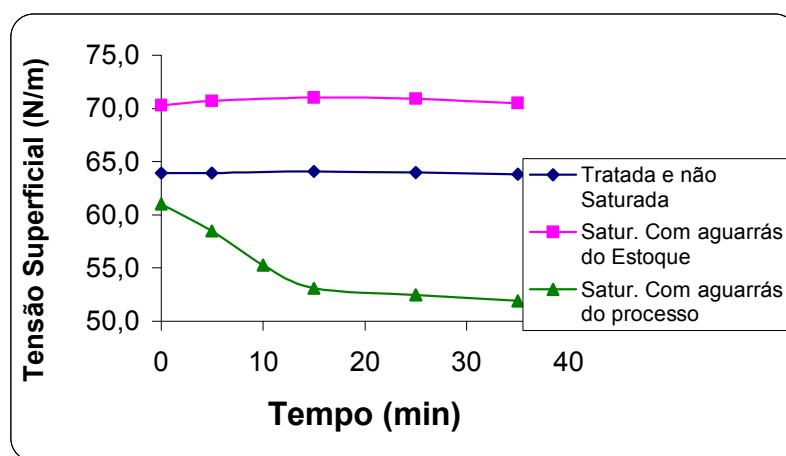


Figura 2 – Comparação entre as Tensões Superficiais da Água de Formação Tratada.

A Figura 3 apresenta a comparação entre as tensões superficiais da aguarrás da estocagem e da aguarrás do processo, saturadas em águas de formação. Os dados referentes às tensões superficiais estão dispostos nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 – Tensão Superficial da Aguarrás da Estocagem.

Ponto	Tempo(min)	Tensão
1	0	25.0
2	5	25.1
3	15	25.1
4	25	25.0
5	35	25.2

Tabela 7 – Tensão Superficial da Aguarrás do Processo.

Ponto	Tempo(min)	Tensão
1	0	26.4
2	5	26.8
3	15	26.5
4	25	26.0
5	35	26.0

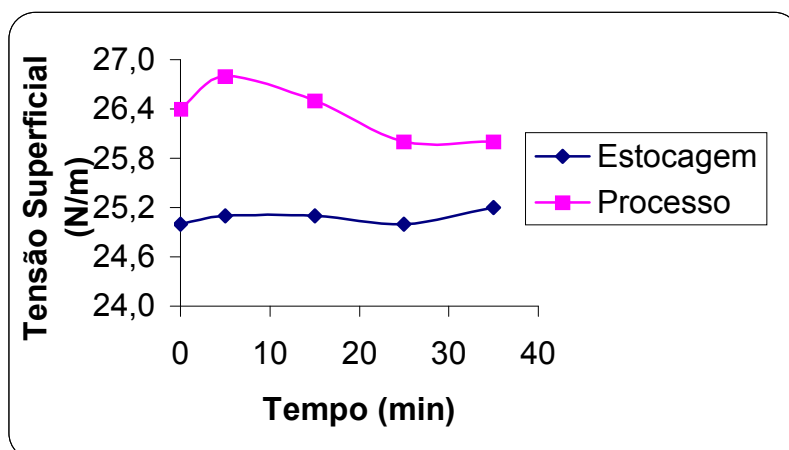


Figura 3 – Comparação entre as Tensões Superficiais da Aguarrás.

A Figura 4 apresenta a comparação entre as tensões interfaciais da aguarrás da estocagem e da aguarrás do processo, saturadas em águas de formação. Os dados referentes as tensões superficiais estão dispostos nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Tensão Interfacial entre a Aguarrás da Estocagem e Água de Formação.

Ponto	Tempo(min)	Tensão
1	0	26.4
2	5	26.3
3	15	26.4
4	25	26.8
5	35	26.3

Tabela 9 – Tensão Interfacial entre a Aguarrás do Processo e Água de Formação.

Ponto	Tempo(min)	Tensão
1	0	9.6
2	5	8.4
3	15	8.1
4	25	7.8
5	35	5.1
6	45	4
7	55	3.7
8	60	3.2
9	70	3.1

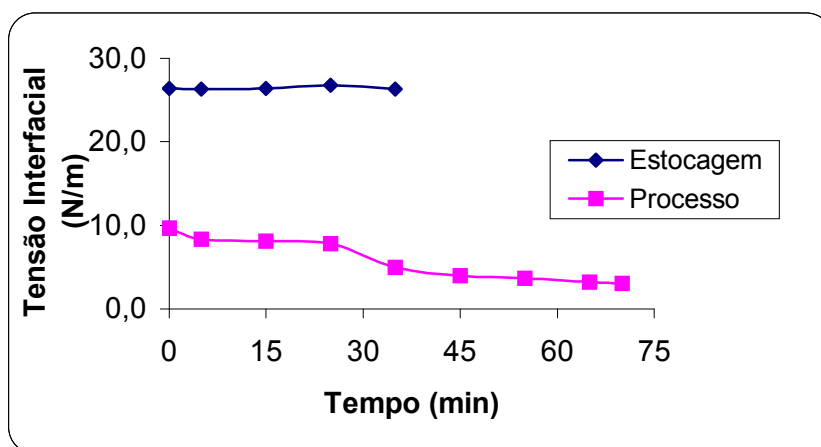


Figura 4 – Comparação entre as Tensões interfaciais da Aguarrás e Água de Formação.

Quando se observam os resultados obtidos para as tensões superficiais e interfaciais, verifica-se que para a água tratada saturada em aguarrás do processo proveniente da unidade industrial ocorreu uma redução gradativa tendendo a valores próximos ao mínimo. Possivelmente, este decréscimo da tensão interfacial decorre da presença de substâncias de natureza anfífilas. Neste caso, as moléculas na superfície ou na interface, tendem a se orientar com a parte polar dirigida para o meio aquoso e a parte apolar voltada para o meio orgânico ou para o ambiente. Tais substâncias agiriam no sistema como agentes tenso-ativos diminuindo a tensão

superficial e/ou interfacial. A extensão da diminuição da tensão interfacial pode levar, em certos casos, a miscibilidade total entre as fases (Rabockai, 1979).

A amônia presente na aguarrás do processo da unidade industrial teve sua origem quando da adição de nafta nesta. A nafta que é um subproduto da coluna de diesel, recebe injeção de *amônia* como neutralizador no topo.

Dean (1987) afirma que a amônia se dissolve em 90/100 partes de água, enquanto que também é solúvel em solventes orgânicos.

Nos resultados das análises realizadas com água destilada saturada nos dois tipos de aguarrás, observou-se a presença de nitrogênio amoniacal apenas na amostra da água saturada em aguarrás do processo, conforme Tabela 2.

Todos os resultados apresentaram escore entre -2,00 e 2,00. Desta forma, segundo Triola (1999) e descrita no item 2.3, os dados são usuais e estão dentro do grau de confiança de 95%.

Capítulo V

CONCLUSÕES

5 - Conclusões

Os resultados são usuais e situam-se no grau de confiança de 95%;

A aguarrás do processo da unidade industrial contém nitrogênio amoniacal, com possível interferência nas propriedades físico-químicas da água de formação saturada nesta substância;

A aguarrás da estocagem possui propriedades físico-químicas que possibilitam sua utilização nos testes de laboratório, sendo esta a escolhida para a realização dos experimentos com o MDIF;

As condições operacionais envolvem fases mutuamente saturadas, tanto da água de formação com aguarrás, quanto da aguarrás com água de formação. Desta forma, todas as análises foram obtidas nesta condição de saturação mútua.

Capítulo VI

BIBLIOGRAFIA

6 - Bibliografia

- ADAMSON, A. W. Physical chemistry of surfaces. Fifth ed. USA: Jonh Willey & Sons, 1990.
- APHA, American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19^aed. Washington, 1995.
- ARAÚJO, R. S. Desenvolvimento de processos a partir de óleos vegetais: aplicação as reações de sulfatação e epoxidação. Natal-RN, 1994. 215p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- BARROS NETO, B. SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas/SP: Editora da Unicamp, 2001.
- CHIAVENATO, M.C. Utilização de um novo design de mixer-settler à inversão de fases para tratamento de dispersões e/ou emulsões do tipo óleo bruto/água de formação. Natal-RN, 1999. 146p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- DEAN, J. A. Handbook of organic chemistry. USA: McGraw Hill, 1987.
- FERNANDES JR, W. E. Planejamento Experimental aplicado a um novo separador líquido-líquido utilizado no tratamento de águas residuais contaminadas com petróleo. Natal-RN, 2002. 125p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- FOUST, A.S. et al. Princípio de Operações Unitárias. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

- HADJIEV, D.; KUYCHOUKOV, G.A. A Separator for liquid-liquid dispersions. The chemical engineering journal, n.41, p.113-116, 1989.
- LANGE, K. R. Surfactants: a practical handbook. 1ª ed., Munich: Hanser, 1999.
- LILEY, P. E., GAMBILL, W.R. Dados físicos e químicos. In: Perry, Robert H.; Chilton, Cecil H. Manual de Engenharia Química. Tradução de Horácio Macedo, Luíza M. Barbosa e Paulo Emídio F. Barbosa. 5a ed., Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1980.
- PAULO, J.B.A.; HADJIEV, D.; GOURDON, C.; Casamata, G. Desempenho de um novo tipo de mixer-settler na extração de cobre. In: Congresso Ítalo-Brasiliiano D'Íngegneria Mineraria III, Verona-Itália, setembro-1994, p.156 – 160.
- RABOCKAI, T. Físico-química de superfícies. Washington/USA: Monografia OEA, 1979 (128p).
- SHAW, J. D. Introdução à química dos colóides e de superfície. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.
- TRIOLA, M. F. Introdução à estatística. 7a ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

Anexo I

TRABALHO FINAL DE CURSO



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEQ300 – TRABALHO FINAL DE CURSO

TÍTULO:

COMPORTAMENTO HIDRODINÂMICO DE GOTAS EM UM
MISTURADOR DECANTADOR À INVERSÃO DE FASES

GRADUANDO:

Gustavo de Souza Medeiros

ORIENTADOR:

João Bosco de Araújo Paulo

Natal, setembro de 2005.

GUSTAVO DE SOUZA MEDEIROS

TRABALHO FINAL DE CURSO (DEQ300)
COMPORTAMENTO HIDRODINÂMICO DE GOTAS EM UM
MISTURADOR DECANTADOR À INVERSÃO DE FASES

ORIENTADOR: Prof. Dr. João Bosco de Araújo Paulo

Este trabalho é parte integrante dos requisitos necessários para conclusão da disciplina DEQ300 do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

NATAL, setembro de 2005.

GUSTAVO DE SOUZA MEDEIROS

COMPORTAMENTO HIDRODINÂMICO DE GOTAS EM UM
MISTURADOR DECANTADOR À INVERSÃO DE FASES

Banca Examinadora:

Prof. Dr. João Bosco de Araújo Paulo
ORIENTADOR E PRESIDENTE DA BANCA

Prof^a Dr^a. Vanja Maria de França Bezerra

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

NATAL, setembro de 2005.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. OBJETIVO	8
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	9
3.1 PETRÓLEO.....	9
3.2 ÁGUA DE FORMAÇÃO	10
3.3 AGUARRÁS	11
3.4 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	11
3.5 MISTURADOR DECANTADOR À INVERSÃO DE FASES	12
3.5.1 Princípio de funcionamento.....	13
4. HIDRODINÂMICA DO MDIF.....	16
4.1 EXPERIMENTAL.....	19
4.1.1 Procedimento experimental	21
4.1.1.1 Tratamento dos capilares.....	21
4.1.1.2 Calibração do sistema de medidas	22
4.1.1.3 Realização das medidas	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
5.1 SISTEMA ÁGUA DE FORMAÇÃO/AGUARRÁS	24
5.2 SISTEMA ÁGUA/AGUARRÁS.....	29
6. CONCLUSÕES	32
6.1 SISTEMA ÁGUA DE FORMAÇÃO/AGUARRÁS	32
6.2 SISTEMA ÁGUA/AGUARRÁS.....	33
7. REFERÊNCIAS.....	34

LISTA DE FIGURAS, GRÁFICOS E TABELAS

Figura 1: Protótipo em escala laboratorial.	13
Figura 2: Princípio de funcionamento do MDIF.	14
Figura 3: Variação de tensão nos bornes do fototransistor.	17
Figura 4: Transformação do sinal bruto em sinal quadrado (sistema água (n=1,33)/aguarrás (n=1,43))	18
Figura 5: Esquema de funcionamento do aparato experimental.	20
Figura 6: Representação da Calibração do sistema de medidas.	23
Figura 7: Exemplo de gráfico de distribuição em volume.	26
Gráfico 1: Diâmetro médio da gota transportadora em função da vazão efetiva.....	28
Gráfico 2: Diâmetro médio da gota transportadora em função da relação volumétrica O/A.	29
Gráfico 3: Diâmetro médio das gotas transportadoras em função da vazão efetiva.	31
Tabela 1: Diâmetro médio das gotas transportadoras em função da vazão efetiva, relação O/A e agitação.....	24
Tabela 2: Diâmetro médio da gota transportadora em função da agitação.....	27
Tabela 3: Diâmetro médio da gota transportadora em função da vazão efetiva.....	28
Tabela 4: Diâmetro médio da gota transportadora em função da relação volumétrica O/A... ..	29
Tabela 5: Resultados obtidos em laboratório do diâmetro médio variando-se a vazão.....	30

1. INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo em sua fase de exploração e produção produz grandes volumes de água contendo óleo na forma dispersa que chega a ser maior do que a quantidade de óleo produzido. Assim, o descarte deste efluente, que contém uma mistura complexa de materiais orgânicos, sem um tratamento prévio, representa um grave problema ao meio ambiente. As empresas do ramo petrolífero estão cada vez mais investindo em tecnologias que possam fazer esse tratamento. Nesse foco se encontra o equipamento Misturador Decantador a Inversão de Fases (MDIF), tecnologia inovadora no Brasil para o tratamento dessa água contaminada.

O funcionamento do MDIF baseia-se no Princípio da Inversão de Fases (HADJIEV & KYUCHOUKOV, 1989) que visa diminuir a distância entre uma gota de fase dispersa e a interface. A dispersão produzida é forçada por ação da força gravitacional a passar através de um dispersor do tipo prato perfurado que se encontra submerso em um leito orgânico. Gera-se assim, uma cascata de gotas transportadoras. Essas gotas, contendo em seu interior gotículas da fase primariamente dispersa, vão migrar em direção à interface principal. Nesse percurso, elas devem liberar também por efeito da gravidade, as gotas transportadas que vão normalmente coalescer com a sua homofase (orgânica). Cada gota transportadora se comporta como um micro-decantador. O trajeto das grandes gotas portadoras em direção à interface, se faz segundo um tempo de residência, $T_R = H / V_S$ sendo H a altura do leito orgânico e V_S a velocidade de sedimentação das gotas. As pequenas gotículas (menos densas), transportadas pelas grandes gotas (mais densas), se deslocam no

sentido preferencialmente ascendente e coalescem no leito orgânico de mesma natureza.

A determinação do tamanho e da distribuição das gotas transportadoras formadas logo depois do prato perfurado e bem próximo à interface principal de separação, se constitui em um parâmetro chave para a compreensão da hidrodinâmica do novo extrator. Sabe-se que pequenas gotas produzem grande área interfacial, favorecendo assim a transferência de massa. Estes dados são de grande utilidade para a modelagem do funcionamento hidrodinâmico do aparelho.

Neste trabalho pretende-se estudar a hidrodinâmica do equipamento MDIF, com o intuito de se caracterizar o diâmetro e a distribuição de gotas geradas.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo fazer um estudo da hidrodinâmica do equipamento MDIF, para os sistemas água de formação/aguarrás e água/aguarrás, principalmente em sua câmara de decantação. Este estudo consiste em medir o tamanho e distribuição das gotas formadas logo após o prato perfurado através da técnica combinada amostragem capilar/sonda fotoelétrica desenvolvida pelo TU-Clausthal/Alemanha. O software de aquisição e tratamento de dados foi o HYDROMESS 1.40.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PETRÓLEO

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo é o nome dado as misturas naturais de hidrocarbonetos que podem ser encontrados nos estados sólido, líquido e gasoso, a depender das condições de pressão e temperatura a que estejam submetidos. Tanto pode aparecer em uma única fase como pode apresentar mais de uma em equilíbrio.

Petróleo é uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados. (American Society for Testing and Materials – ASTM)

O petróleo é um mineralóide cuja viscosidade depende de composição primária de hidrocarbonetos. Quanto mais profundo, mais fluido é o petróleo, devido a quebra das moléculas pelo calor natural da crosta terrestre. Os mais viscosos e densos apresentam cor preta. Os mais leves possuem cores avermelhadas ou amareladas sob a luz transmitida. Sob a luz refletida é geralmente verde devido ao fenômeno de fluorescência pela presença de hidrocarbonetos aromáticos, (LEINZ & AMARAL, 1975).

3.2 ÁGUA DE FORMAÇÃO

A água associada ao petróleo está presente em duas formas:

- A) livre – em fase diferente da fase do óleo, ou quando o diâmetro da gota favorece a coalescência, separada por decantação. Sendo uma mistura instável, não está intimamente associada ao óleo;
- B) emulsionada – mistura íntima natural entre óleo e água ou criada por cisalhamento no interior de bombas, válvulas, equipamentos, etc. formando gotículas muito pequenas.

A água produzida, de formação ou associada ao petróleo é salina (salmoura) com sólidos dispersos (areia, lodo, argila, outros silicatos, gipsita), com teor de sais, expresso em concentrações de NaCl, entre 15.000 mg/L e 300.000 mg/L. A água do mar tem teores de 30.000 mg/L a 40.000 mg/L. A água de formação possui uma grande quantidade de sais solúveis: carbonatos, sulfatos, e cloretos de sódio, potássio, cálcio e magnésio. A corrosão de dutos, equipamentos, bombas, etc., está associada aos cloretos. A incrustação está associada aos sulfatos e carbonatos. A solubilidade dos hidrocarbonetos na água aumenta com a temperatura e diminui com o aumento da salinidade, (ARAÚJO apud LIMA, 1996).

A presença de grandes volumes de água de formação por ocasião da atividade produtora de óleo é indesejada. Esta ocasiona um maior custo de transporte; superdimensionamento de tubulações, bombas tanques; maiores gastos de energia com transporte e armazenamento; problemas de refino; corrosão e incrustação nos equipamentos de produção. (HUMBERTO & AZEVEDO FILHO, s.d. e CHAPMAN, 1976).

3.3 AGUARRÁS

Barros (1998) considerou que a aguarrás é composta apenas de hidrocarbonetos. Admitiu também que os hidrocarbonetos presentes estariam entre o octano e o dodecano. Para simplificar a caracterização da aguarrás, assumiu que a aguarrás seria a mistura de dois destes componentes.

Em seu trabalho o peso molecular da aguarrás foi calculado sendo (121Kg/Kmol), estando entre o octano (114 Kg/Kmol) e o nonano (128 Kg/Kmol).

3.4 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Entre os processos físico-químicos de separação de diversos constituintes de uma mistura, um deles é a extração líquido-líquido. Baseada na diferença de solubilidade das substâncias entre os vários líquidos envolvidos, este método é, em geral, mais econômico que os processos puramente químicos, e aqueles que necessitam de energia para promover a separação, como é o caso da destilação.

Neste tipo de extração estabelece-se o contato entre duas fases líquidas, total ou parcialmente imiscíveis, havendo transferência de um ou mais solutos de uma delas (refinado) para outra (extrato).

A extração líquido-líquido pode ser classificada por diferentes critérios, como:

- Quanto à natureza da extração ou das espécies envolvidas, podendo ser: por simples partição da mesma espécie molecular nas duas fases, não

envolvendo a formação de outras espécies; ou, por formação de ligação química.

- Quanto ao método de contato das fases: processos de correntes cruzadas, pseudocontracorrente e contracorrente.

A extração se realiza em duas etapas:

- Na primeira etapa, os dois líquidos são misturados íntima e prolongadamente, de forma que o soluto possa atravessar a interface e passar para o solvente até atingir a concentração de equilíbrio.
- Na segunda etapa, os dois líquidos são separados em duas fases distintas que podem ser retiradas sem que uma penetre na outra; a fase enriquecida em soluto é chamada de extrato e a fase pobre em soluto é chamada de refinado.

3.5 MISTURADOR DECANTADOR À INVERSÃO DE FASES

O aparelho denominado MDIF (Misturador-Mecantador à Inversão de Fases) possui ao mesmo tempo características de um misturador-decantador convencional e de uma coluna à pulverização. O aparelho apresenta como grande vantagem em relação aos tratadores convencionais, uma disposição vertical aliada à alta eficiência de separação de fases. Estes fatores proporcionam um equipamento mais compacto, capaz de tratar até três vezes mais o volume processado por equipamentos três vezes maiores.

O protótipo atual em escala de laboratório (Figura 1), instalado no Laboratório de Tecnologia dos Materiais no curso de Engenharia Química da

UFRN, tem aproximadamente 2m de altura e 5cm de diâmetro, e pode ser dividido em quatro partes principais: a Câmara de Mistura, o Prato Distribuidor, a Câmara de Decantação e a Câmara de Separação.

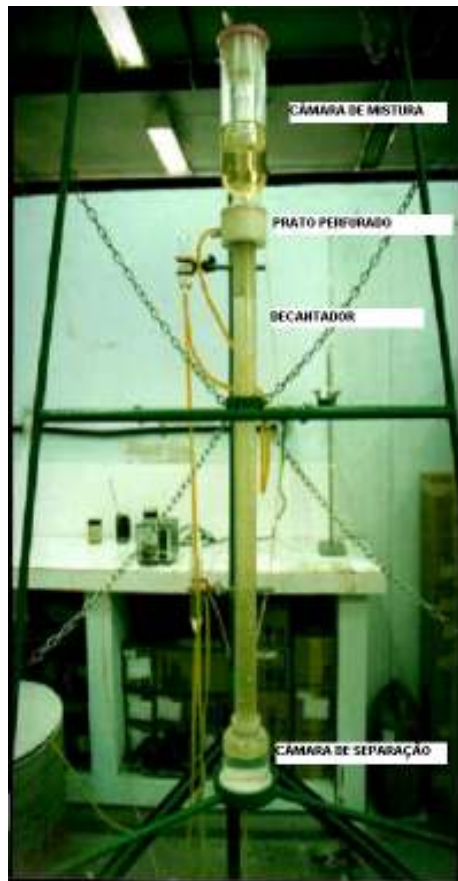


Figura 1: Protótipo em escala laboratorial.

3.5.1 Princípio de funcionamento

O princípio de funcionamento do MDIF com o sistema água residual contendo petróleo/aguarrás, é baseado no Método da Inversão de Fases (HADJIEV & KYUCHOUKOV, 1989) que visa diminuir a distância entre uma

gota da fase dispersa e a interface de separação. O funcionamento do MDIF é detalhado a seguir (Figura 2).

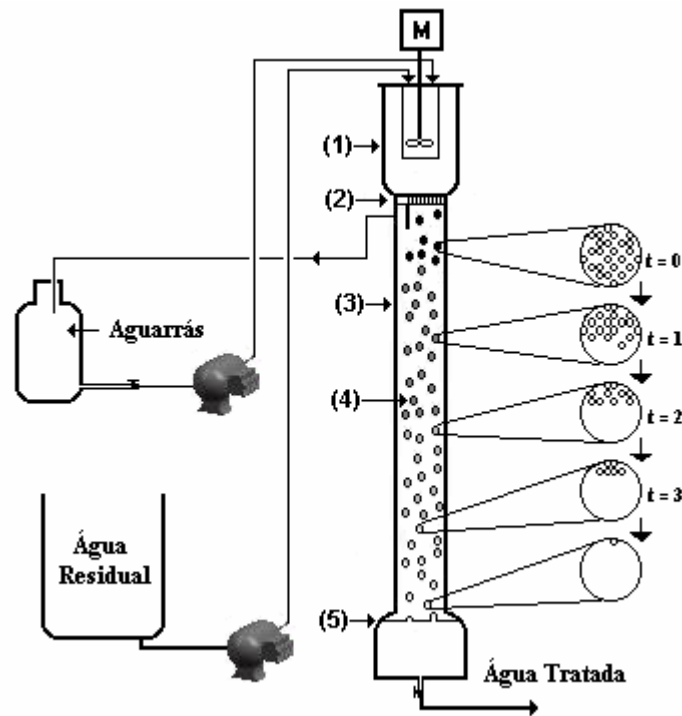


Figura 2: Princípio de funcionamento do MDIF.

As fases óleo + água residual e aguarrás foram admitidas em fluxo co-corrente na câmara de mistura (1) e agitadas. A aguarrás foi dispersa, em forma de gotas, aumentando assim a superfície específica no caso de transferência do óleo bruto para o solvente orgânico. A fase contínua dentro do misturador é a água residual, e a fase dispersa é a orgânica, constituída agora de óleo dissolvido em aguarrás; esta mistura, produzida na câmara de mistura, foi forçada a passar por gravidade, para o interior do decantador (3) na forma de gotas, que foram geradas pelo prato distribuidor (2). O decantador foi preenchido anteriormente com aguarrás. Assim, a fase contínua dentro do decantador passa a ser a orgânica e a água residual passa a ser a fase

dispersa; esta dispersão obtida no nível do prato perfurado, sob a forma de grandes gotas (água residual), contém pequenas gotículas da fase originalmente dispersa (aguarrás+óleo bruto). Durante o trajeto das grandes gotas de água residual portadoras das pequenas gotículas de óleo em direção à interface principal de separação, as pequenas gotículas de orgânico (menos densas) se deslocam no sentido preferencialmente ascendente e coalescem no leite orgânico de mesma natureza (aguarrás), ocorrendo assim a separação entre aguarrás enriquecida em óleo e a água residual.

A eficiência de separação do aparelho pode ser calculada através da Equação (1):

$$Ef = \left(\frac{Ce - Cs}{Ce} \right) * 100 \quad (1)$$

Onde:

Ef - eficiência de separação (%)

Ce - Concentração em óleo na água residual de entrada (mg/L)

Cs - Concentração em óleo na água residual de saída (mg/L)

4. HIDRODINÂMICA DO MDIF

O estudo do tamanho e distribuição de gotas transportadoras para o sistema líquido- líquido água de formação/aguarrás constituem parâmetros de grande importância para compreensão do funcionamento do equipamento. Quanto menor for o diâmetro da gota transportadora mais rápida a gotícula de óleo que se encontra no interior dessa gota maior será liberada coalescendo na fase orgânica promovendo a separação das fases.

A técnica combinada amostragem capilar/sonda fotoelétrica é uma tecnologia recente e inovadora desenvolvida pela TU-Clausthal (Technische Universität Clausthal) na Alemanha para medida de gotas ou bolhas milimétricas.

O princípio de funcionamento se baseia na comparação entre os índices de refração das duas fases fluidas presentes no interior do capilar que captura a dispersão. No caso de gotas, estas são aspiradas para o interior do capilar que deve ter um diâmetro duas vezes menor que o diâmetro das gotas a medir. Estas gotas sofrem então uma deformação assumindo a forma de elipsóides. A velocidade e o comprimento destes elipsóides são medidos por meio de uma sonda fotoelétrica acoplada ao capilar.

A sonda se compõe essencialmente de duas células luminosas constituídas de uma pequena lâmpada e de um fototransistor . Quando o trem de gotas passa diante das células, elas detectam e gravam o início e o fim de cada uma delas. As duas células são colocadas à uma distância $a=2,0$ mm uma da outra e posicionadas a 90° uma em relação à outra. Gera-se assim um sinal bruto que é tratado numericamente e transformado em sinal quadrado. O

sistema dispõe de regulagem automática por varredura para definir a tensão ótima das lâmpadas.

A Figura 3, representa uma curva típica da variação de tensão sobre o fototransistor em função da tensão de alimentação da lâmpada. Esta variação provoca um ponto de inflexão na curva para um certo valor da tensão de alimentação da lâmpada. Fisicamente, ela representa uma queda de tensão causada por um índice de refração do meio contínuo menor do que o da gota, ou uma elevação de tensão, no caso contrário, onde o meio contínuo tem um índice de refração maior que o da gota.

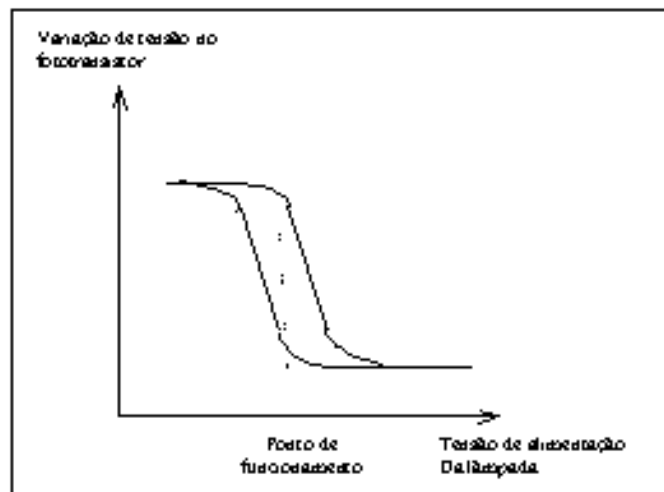


Figura 3: Variação de tensão nos bornes do fototransistor.

(Fonte: Bracou)

A Figura 4, representa a transformação do sinal bruto em sinal quadrado para o caso onde ocorre uma elevação de tensão nos fototransistores no momento da passagem das gotas à frente da célula luminosa.

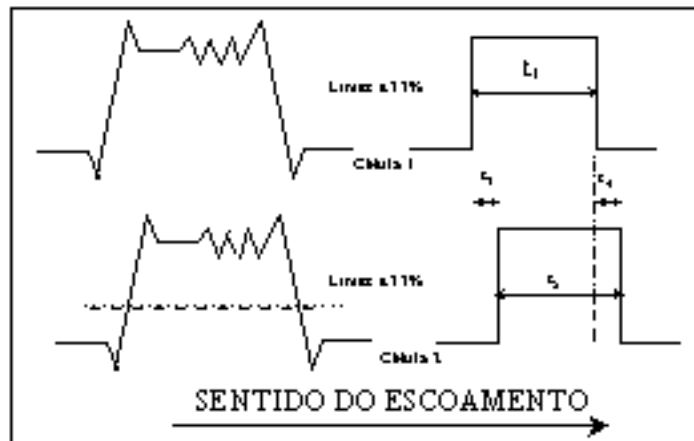


Figura 4: Transformação do sinal bruto em sinal quadrado (sistema água
(n=1,33)/aguarrás (n=1,43))

Conhecendo-se precisamente a distância entre as duas células que é de $a=2,0$ mm, as velocidades de aspiração U_{asp} , podem ser estimadas por ocasião da sua passagem diante das duas células por:

$$U_{asp1} = \frac{a}{t_3}, U_{asp2} = \frac{a}{t_4} \quad (2)$$

No caso ideal em que os tempos t_3 e t_4 (Figura 4) são iguais, as velocidades de aspiração U_{asp1} e U_{asp2} conseqüentemente serão iguais. Para um elipsóide cilíndrico de comprimento l , pode-se escrever:

$$l = U_{asp} \cdot t_1 \text{ ou } l = U_{asp} \cdot t_2, \text{ com } t_1=t_2 \quad (3)$$

Considerando que o elipsóide preenche totalmente a seção transversal do capilar, o diâmetro da esfera equivalente que possui o mesmo volume que o elipsóide pode ser calculado por:

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{3}{2}} d_{cap}^2 l \quad (4)$$

A relação (4) é válida se a forma do elipsóide se aproxima de um cilindro. Na prática, a forma arredondada nas extremidades da gota deformada, limita o tamanho das gotas detectáveis com precisão. O software HYDROMESS 1.40, permite a determinação de uma condição ótima ao impor um limite de detecção por ocasião da passagem da gota. Para o sistema água/aguarrás este limite foi de 33% da amplitude do sinal bruto, como representado na Figura 4. Este limite é função do sistema estudado e é determinado automaticamente pelo próprio programa HYDROMESS 1.40.

O programa dispõe também de testes de verificação para desprezar valores anômalos causados por perturbações diversas decorrentes de flutuações de tensão, coalescência ou ainda ruptura de gotas no interior do capilar. Estes testes são definidos no decorrer de uma medida e são expressos no resultado na forma de erros codificados. Os principais testes se baseiam principalmente em comparações feitas entre os diâmetros e as velocidades de aspiração obtidas em cada uma das células de medida da sonda fotoelétrica.

4.1 EXPERIMENTAL

A Figura 5 apresenta um esquema básico de funcionamento do aparato experimental montado no laboratório para medida de tamanhos e

distribuição de gotas transportadoras. As gotas geradas pelo prato perfurado entram em um capilar de diâmetro devidamente escolhido (2,2 mm). Essas gotas são succionadas e transformam-se em cilindros dentro do capilar. A velocidade e o comprimento desses cilindros são medidos por uma sonda fotoelétrica conectada ao capilar e, através de uma interface analógica/digital são monitoradas por um microcomputador.

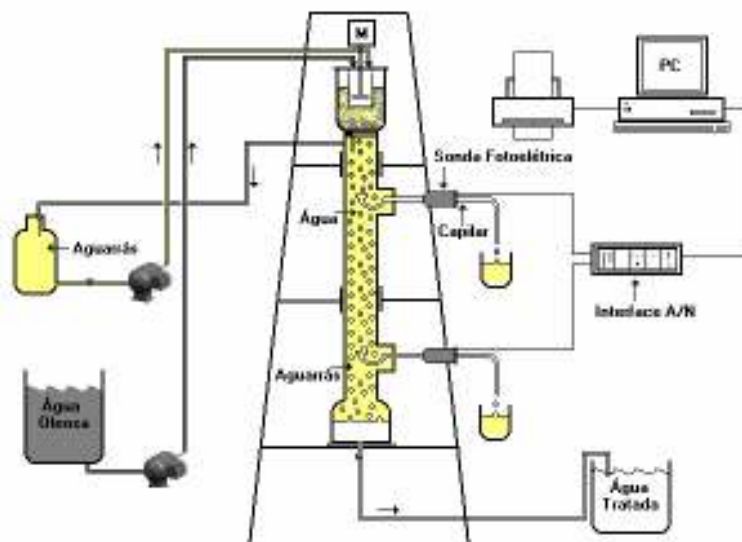


Figura 5: Esquema de funcionamento do aparato experimental.

A escolha do capilar é baseada em dois critérios: o diâmetro da gota transportadora deve ser maior do que a metade do diâmetro do capilar e, no máximo, cinco vezes o diâmetro deste. As gotas com diâmetros nesta faixa podem ser avaliadas com um desvio máximo de 10%. A redução deste desvio pode ser obtida com a calibração da sonda fotoelétrica com gotas de diâmetros conhecidos, encontrando-se, desta forma, um fator de correção para o aparelho. Para isso utilizou-se uma bureta de precisão com vazão e gota de volume conhecido.

4.1.1 Procedimento experimental

O procedimento experimental é desenvolvido em três etapas:

- Tratamento dos capilares;
- Calibração do sistema de medidas;
- Realização das medidas propriamente.

4.1.1.1 Tratamento dos capilares

O tratamento dos capilares é necessário, pois a técnica de medida desenvolvida pela Universidade de Clausthal é utilizada no caso da fase contínua ser a fase aquosa, enquanto que a fase orgânica é a fase dispersa. Os capilares de vidro são apropriados para esta medida, pois este material é tipicamente hidrofílico. No caso em estudo, utilizamos esta técnica para medir o tamanho de gotas de água dispersas em aguarrás. Para este último caso se faz necessário o tratamento de siliconagem do capilar. Este tratamento evita que as gotas da fase aquosa sejam rompidas em múltiplas gotas, incorrendo em erros de medição. O tratamento do capilar foi realizado utilizando-se primeiramente uma solução sulfocrômica em seguida o capilar foi preenchido com uma solução orgânica de óleo de silicone à 20% v/v em tolueno. Deixou-se o capilar em contato com esta solução por cerca de 6 horas, a seguir o capilar foi seco naturalmente no ambiente e depois de 12 horas procedeu-se um tratamento térmico em estufa graduada a 300° C.

4.1.1.2 Calibração do sistema de medidas

A aferição do sistema de medidas é realizada pela calibração das sondas fotoelétricas necessárias para medidas corretas dos tamanhos das gotas. É possível que um filme muito fino da fase contínua separe o cilindro da fase dispersa da parede do capilar. Em consequência o cilindro se apresentará mais alongado, isto significa que o diâmetro da gota é maior do que o valor real. Este erro de medida pode ser evitado por uma calibração que compreenda a determinação de um fator de correção entre o diâmetro real e o diâmetro medido.

A calibração do sistema de medidas consistiu da geração de uma cascata de gotas de água na fase orgânica através de uma bureta automática Marca Metrohm – Mod. 725 Dosimat de precisão 0,001 ml. Faz-se a contagem do número de gotas através do sistema de Clausthal e compara-se com o volume dispensado pela bureta automática. Acha-se o volume médio de uma gota e conseqüentemente o seu diâmetro médio. Compara-se com o diâmetro médio obtido com o sistema Clausthal e obtém-se o fator de correção. Obteve-se um fator de correção médio da ordem 0,88, coerente com a literatura que prevê um diâmetro médio superior ao diâmetro real. A Figura 6 representa o esquema de calibração do sistema experimental.

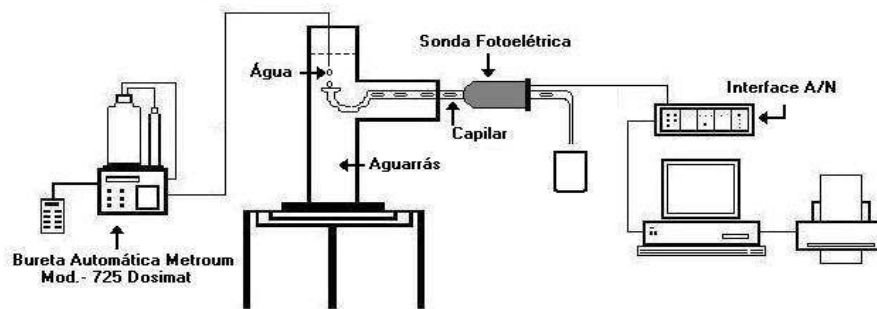


Figura 6: Representação da Calibração do sistema de medidas.

4.1.1.3 Realização das medidas

A realização das medidas de tamanho e distribuição das gotas transportadoras foi efetuada no equipamento MDIF em testes de laboratório. Os testes se desenvolveram com uma variação da vazão efetiva, velocidade de agitação e razão volumétrica entre as fases orgânica e aquosa (O/A) introduzidas na câmara de mistura. As medidas foram realizadas em tempo real durante a operação do equipamento, buscando assim a caracterização do tamanho e distribuição das gotas transportadoras obtidas através da variação dessas variáveis de processo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SISTEMA ÁGUA DE FORMAÇÃO/AGUARRÁS

As variáveis de processo, agitação, relação volumétrica orgânico/aquoso (O/A) e vazão efetiva total do equipamento, foram testadas para verificar suas respectivas influências no diâmetro médio da gota transportadora. A altura do decantador fixada em 1m e a não existência de transferência de massa foram as condições comuns a todos os testes realizados. Alguns dos dados obtidos, utilizando-se o HYDROMESS 1.40, estão apresentados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Diâmetro médio das gotas transportadoras em função da vazão efetiva, relação O/A e agitação.

Nº Teste	O/A	Vazão (L/h)	Agitação (RPM)	d50 (mm)	Erro (%)
31	1/3	47	0	2,70	27,63
32	1/3	47	750	2,60	26,34
33	1/3	71	750	1,90	13,01
35	1/3	85	750	1,50	45,03
36	1/2	71	750	1,79	16,39
37	1/3	71	750	1,60	24,20
38	1/6	71	750	1,63	16,91
39	1/6	71	0	1,70	15,68
40	1/5	57	0	1,60	42,82
41	1/3	47	0	2,50	24,87
43	2/5	85	0	1,80	11,27
44	1/5	85	0	1,60	17,76
45	1/5	85	692	1,80	36,98

Após tratamento dos dados o software HYDROMESS 1.4 gera os seguintes resultados para as medidas, em forma de gráficos de distribuição conforme Figura 7.

Diâmetros característicos e seus respectivos desvios padrões:

- $d_{1,0}$ = diâmetro médio (baseado na função de distribuição de densidade em número $q(0)$);
- $d_{1,2}$ = diâmetro de Sauter (baseado na função de distribuição de densidade em superfície $q(2)$);
- $d_{1,3}$ = diâmetro hidrodinâmico (baseado na função de distribuição de densidade em volume $q(3)$).

$$q_0(d_j) = \frac{N_j}{N\Delta d} \quad (5)$$

$$q_2(d_j) = \frac{d_j^2 N_j}{\Delta d \sum_{j=1}^M d_j^2 N_j} \quad (6)$$

$$q_3(d_j) = \frac{d_j^3 N_j}{\Delta d \sum_{j=1}^M d_j^3 N_j} \quad (7)$$

Desvios padrões:

$$S_{1,0} = \sqrt{\sum_{j=1}^M (d_j - d_{1,0})^2 q_0(d_j) \Delta d} \quad (8)$$

$$S_{1,2} = \sqrt{\sum_{j=1}^M (d_j - d_{1,2})^2 q_2(d_j) \Delta d} \quad (9)$$

$$S_{1,3} = \sqrt{\sum_{j=1}^M (d_j - d_{1,3})^2 q_3(d_j) \Delta d} \quad (10)$$

Sendo: d_j é o diâmetro médio de um intervalo de classe “j”; N_j o número de gotas desta classe; Δd a variação dos diâmetros extremos desta classe; e M o número de classes.

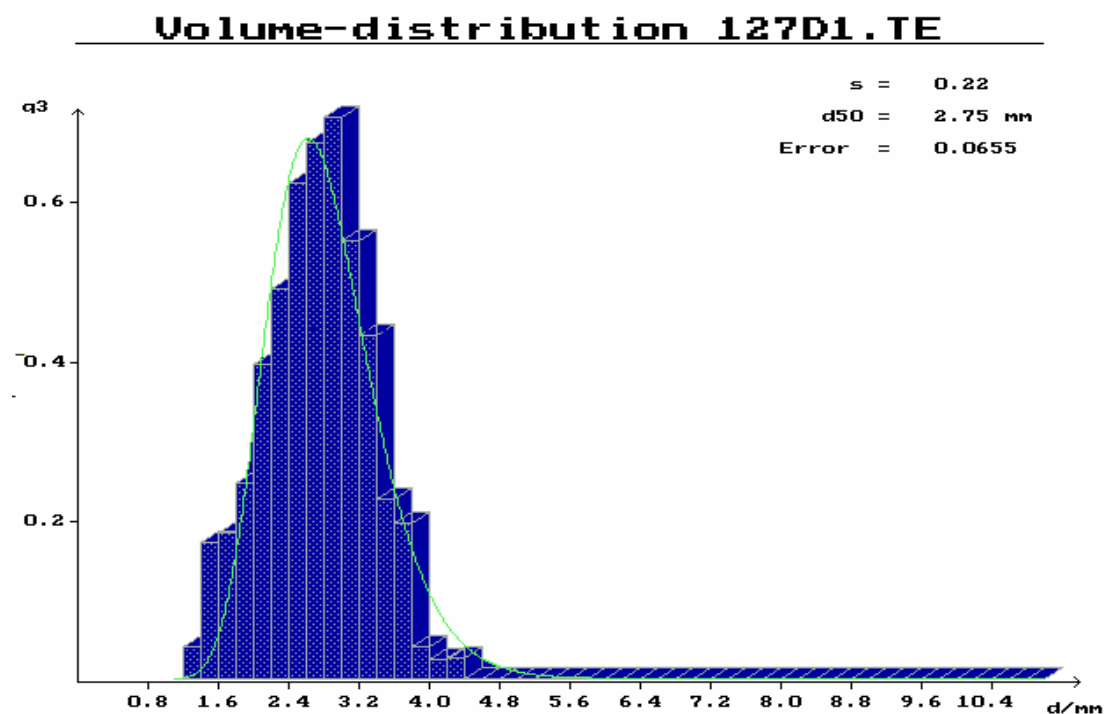


Figura 7: Exemplo de gráfico de distribuição em volume.

Prováveis erros na medida:

- Erro de cód. 1 : gota detectada por apenas uma das células luminosas ou as duas células não mediram a mesma gota.

- Erro de cód. 2 : flutuações importantes na velocidade de aspiração ou sucção das gotas.

- Erro de cód. 4 : velocidade de sucção não apropriada (muito baixa ou muito alta).

Comparando-se alguns valores referentes aos testes da tabela anterior, verificou-se que a relação volumétrica orgânico/aquoso (O/A), bem como a velocidade de agitação na câmara de mistura, não foram fatores que influenciaram significativamente no diâmetro médio das gotas transportadoras quando mantida constante a vazão efetiva na entrada do equipamento (MDIF). Em compensação, a vazão efetiva, para valores distintos, mostrou-se uma variável de processo determinante no diâmetro médio das gotas transportadoras.

Os testes obtidos permitiram uma melhor análise quanto ao diâmetro das gotas transportadoras formadas. Obviamente, em um processo de transferência de massa, a agitação é um fator muito importante já que promove a dispersão entre as fases em estudo.

Comparando-se os valores dos diâmetros médios (d_{50}) das gotas transportadoras medidas para uma mesma relação O/A e vazão efetiva, em função da presença ou não de agitação na câmara de mistura, fornecidos na Tabela 2, verificou-se que não há variação significativa deste diâmetro.

Tabela 2: Diâmetro médio da gota transportadora em função da agitação.

Nº teste	O/A	Vazão (L/h)	Agitação (RPM)	d_{50} (mm)	Erro (%)
31	1/3	47	0	2,70	27,63
32	1/3	47	750	2,60	13,01
38	1/6	71	750	1,63	16,91
39	1/6	71	0	1,70	15,68
44	1/5	85	0	1,60	17,76
45	1/5	85	692	1,80	36,98

Na Tabela 3, estão dispostos os valores dos diâmetros médios formados em função da vazão efetiva de entrada. O Gráfico 1, mostra a influência da vazão efetiva para com o diâmetro médio da gota transportadora medida. A partir da observação desse gráfico notou-se um decréscimo no diâmetro da gota entre as vazões de 47 a 57 L/h, para vazões superiores a 57 L/h o valor mantém-se praticamente constante para vazões até 85 L/h.

Tabela 3: Diâmetro médio da gota transportadora em função da vazão efetiva.

Nº teste	O/A	Vazão (L/h)	Agitação (RPM)	d50 (mm)	Erro (%)
32	1/3	47	750	2,60	26,34
40	1/5	57	0	1,60	42,82
37	1/3	71	750	1,60	24,20
35	1/3	85	750	1,50	45,03

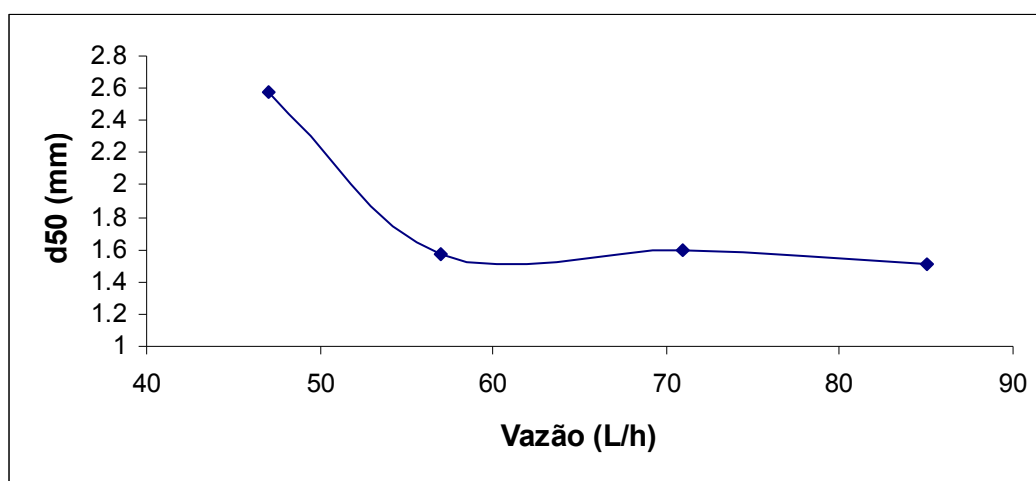


Gráfico 1: Diâmetro médio da gota transportadora em função da vazão efetiva.

A Tabela 4, fornece os valores do diâmetro médio em função da variação na relação volumétrica O/A. No Gráfico 2, observa-se que o diâmetro médio da gota transportadora manteve-se praticamente constante.

Tabela 4: Diâmetro médio da gota transportadora em função da relação volumétrica O/A.

Nº teste	O/A	Vazão (L/h)	Agitação (RPM)	d50 (mm)	Erro (%)
36	1/2	71	750	1,79	16,39
37	1/3	71	750	1,60	24,20
44	1/5	85	0	1,60	17,76
38	1/6	71	750	1,63	16,91

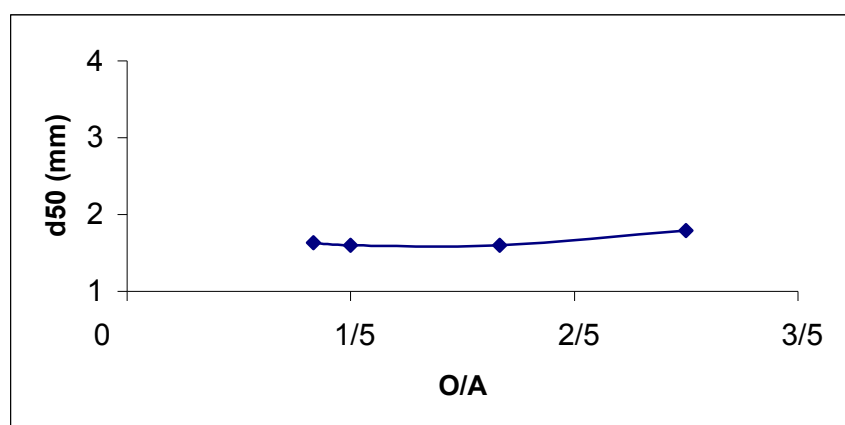


Gráfico 2: Diâmetro médio da gota transportadora em função da relação volumétrica O/A.

5.2 SISTEMA ÁGUA/AGUARRÁS

Para este sistema realizou-se uma série de medidas com o objetivo de se verificar o comportamento do diâmetro médio da gota transportadora, para vazões superiores as estudadas anteriormente variando de 90 L/h até 140 L/h. A altura do decantador fixada em 1m, a agitação em torno de 750 rpm, a

relação O/A em 1/3 e a não existência de transferência de massa foram as condições comuns a todos os testes realizados.

A Tabela 5, dispõe os resultados obtidos do diâmetro médio da gota transportadora medida variando-se a vazão efetiva. Nota-se, a partir da observação do Gráfico 3 uma tendência de decréscimo do diâmetro médio com o aumento da vazão efetiva.

Tabela 5: Resultados obtidos em laboratório do diâmetro médio variando-se a vazão.

Ensaio Nºs	Vazão (L/h)	d50 (mm)	Nº de gotas medidas	Erro (%)	Código erro (**)
120 -122	90	2,88	>1000	8,82	1;2;4
134 -136					
151 - 153					
123 - 127	100	2,85	>1000	8,67	1;2;4
154 - 156					
157 - 159	110	2,83	>1000	9,78	1;2;4
128 - 133	120	2,80	>1000	10,25	1;2;4
160 - 162					
137 - 150	140 (*)	2,76	>1000	10,21	1;2;4
163 - 165					

(*) Regime de leito denso

(**) Ver tipos de erros na medida por código

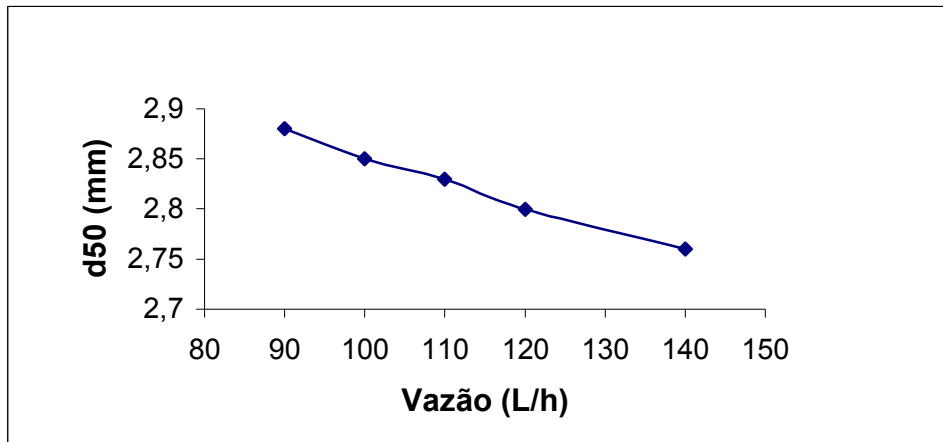


Gráfico 3: Diâmetro médio das gotas transportadoras em função da vazão efetiva.

Da análise da Tabela 5 e do Gráfico 3 permite-se observar que:

- O d50 médio para as gotas transportadoras variou entre 2,76 e 2,88 mm;
- O menor diâmetro foi obtido para uma vazão de 140 L/h em regime de leite denso. Condição interessante do ponto de vista industrial uma vez que a relação $D/d \rightarrow 1,0$ favorece uma melhor eficiência de separação do aparelho.
- Observando-se o grande número de medidas para cada condição (> 1000) pode-se afirmar que vazões mais elevadas tendem a produzir gotas transportadoras menores.

6. CONCLUSÕES

6.1 SISTEMA ÁGUA DE FORMAÇÃO/AGUARRÁS

A técnica utilizada apresentou resultados bastante satisfatórios, com confiabilidade dos resultados, já que apresentou reprodutibilidade nos dados obtidos.

Na faixa de vazão estudada (47 a 85 L/h), as variáveis como razão volumétrica O/A e velocidade de agitação não influenciaram de forma expressiva no tamanho do diâmetro médio das gotas transportadoras quando medidos a uma determinada vazão. Mantendo-se constante a vazão efetiva, verificou-se que a presença ou não de agitação, bem como a variação da razão volumétrica entre orgânico e aquoso não apresentaram maiores alterações. Ressalte-se que todo o estudo foi feito sem transferência de massa no misturador do aparelho. Conseqüentemente, as gotas geradas a partir do prato perfurado são gotas de uma única fase. No sistema real estas gotas contêm gotículas de orgânico enriquecido em óleo.

Das variáveis estudadas a vazão efetiva foi a que mais influenciou no diâmetro médio da gota transportadora, principalmente na faixa de vazões de 47 a 57 L/h onde observou-se um decréscimo do mesmo. Para vazões acima de 57 até 85 L/h os valores dos diâmetros médios ou distribuição das gotas transportadoras foram muito semelhantes.

6.2 SISTEMA ÁGUA/AGUARRÁS

Foram obtidas gotas transportadoras variando entre 2,76 e 2,88 mm quando se trabalha com dispersor com furos de 1 mm. A partir da análise do Gráfico 3, pode-se concluir que com o aumento da vazão existe uma tendência na diminuição do tamanho das gotas transportadoras (efeito benéfico para a separação pretendida).

7. REFERÊNCIAS

BARROS, N.C.B.F. de. **Simulação do Sistema de Absorção da Unidade de Processamento de Gás Natural de Guamaré (UPGN–GMR)**. Natal-RN, 1998. 272p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

CHIAVENATO, M.C.; PAULO, J.B.A. – **Utilização de um Novo Design de Mixer-Settler no Tratamento de águas Residuárias Contaminadas com Óleo Bruto**. II Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul (II EMPROMER). Florianópolis, vol.I, p 471-472, 30/08 a 02/09/1999.

CHIAVENATO, M.C.; PAULO, J.B.A. – **Considerações sobre a hidrodinâmica de um novo separador “MDIF” aplicado ao tratamento de águas produzidas**. 1º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás. Natal, 2001.

DANA, J.D.T.; HURIBUT Jr., C.S. **Manual de Mineralogia**. Rio de Janeiro: Livro Técnico, 1970. (vol. I).

FERNANDES JR, W.E. **Planejamento Experimental Aplicado a um Novo Separador Líquido-Líquido Utilizado no Tratamento de Águas Residuais Contaminadas com Petróleo**. Natal - RN, 2002. 125p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

FOUST, A.S. et al. **Princípio de Operações Unitárias**. 2.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982.

HADJIEV, D.; PAULO, J.B.A – **Mixer-settlers based on phase inversions: design of the settling zone**. *Separation and Purification Technology*, (2002) – No prelo.

HADJIEV, D.; KUYCHOUKOV, G.A.A **Separator for liquid-liquid dispersions.** The chemical engineering journal, n.41, p.113- 116, 1989.

HUMBERTO, J.; AZEVEDO FILHO, J.D.. **Curso de Tratamento de Óleo.** Bahia, EPBA / PETROBRAS, S.d..

LEINZ, V; AMARAL, S.E. **Geologia Geral.** 6ª ed., São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1975.

LIMA, A.F. **Caracterização e Estudo da Bioconversão da Matéria Orgânica Dissolvida em Efluentes da Petrobras no Rio Grande do Norte.** Natal, 1996. 131p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

NAGATA, S.; YOSHIOKA, T.; TERAMOTO, D.. Agitation of two immiscible liquids. **Trans. Soc. Chem. Engrs. Of Japan**, 8, p.43, 1950.

PAULO, J. B. A. – **Mise au point d'un nouveau mélangeur-décanteur à inversion de phase. Application à l'extraction du cuivre.** Thèse Doct. INP-ENSIGC, Toulouse, juillet, 1996.

PAULO, J. B. A; FERNANDES JR. W.E., MORAES N.A. , SOUZA E.M. , LIRA B. B. – **Medida de tamanho e distribuição de gotas em novo design de extrator líquido-líquido.** III Congresso Brasileiro de Metrologia., Recife, 2003.

TECNOCON GmbH. Hydromess1.40 : **Measuring device for the determination of fluid dynamical parameters in multi-phase flows.** Clausthal-Germany, 2002.Users guide.

THOMAS, J.E.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI FILHO, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C.; DE ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V.. **Fundamentos**

de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Interferência, PETROBRAS, 2001.