

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo Comparativo entre Misturadores de Alto Cisalhamento Empregados no Preparo de Emulsões Olefínicas

AUTORES:

Mário César de Siqueira Lima¹, Ana Paula de Oliveira Sousa¹, Elessandre Alves de Souza², Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento³, Luciana Viana Amorim¹

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração (PefLab), Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, Brasil

²CENPES/PETROBRAS/Iilha Cidade Universitária – Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ, Brasil

³Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho – PE, Brasil

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE MISTURADORES DE ALTO CISCALHAMENTO EMPREGADOS NO PREPARO DE EMULSÕES OLEFÍNICAS

Abstract

When it comes to inverse emulsions, widely used in the petroleum industry as a basis for synthetic drilling fluids, the operating conditions employed in their preparation are decisive, directly influencing their properties and performance. Operating conditions include emulsification speed and time. These variables can control the size and size distribution of the dispersed phase droplets, which gives to the system viscosity and stability. In this context, this work aims to develop a comparative study between the two types of high shear mixers most used in the preparation of emulsions, with emphasis on speed and time of emulsification. For this purpose, IKA Ultra Turrax T-25 and Silverson L5M-A mixers with two different rotor/stator assemblies were selected. The speeds and emulsification times studied were respectively, 8,800 and 16,200rpm, 2,500 and 5,000rpm, both with 7,5 and 12,5 minutes. The tests performed were: stability, through a bottle test; rheological properties in Brookfield LVDV2T viscometer, and electrical resistance. Optical microscopy images were also obtained on an Olympus CX31 microscope. The results showed that regardless of the type of mixer, higher speeds give the emulsions smaller droplet sizes and, consequently, greater stability, viscosity and electrical resistance. When using the Silverson L5M-A mixer, better properties are obtained with the rotor/stator assembly of emulsion screen.

Introdução

Emulsões consistem em dispersões coloidais formadas por pelo menos dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A estabilização desse sistema somente é possível na presença de um agente emulsificante, que age reduzindo a tensão superficial entre as fases, devido à polaridade dual das suas moléculas (SHAW, 1975). Os fluidos de perfuração de base sintética são constituídos de emulsões inversas, nas quais a fase dispersa é uma salmoura e a fase contínua é uma base orgânica.

Devido à sua instabilidade termodinâmica, a emulsificação do sistema óleo-água não ocorre espontaneamente quando o surfactante é adicionado, sendo requerido o fornecimento de energia externa ao sistema, mediante agitação mecânica. Muitas emulsões podem ser cineticamente estáveis durante um intervalo de tempo (podendo chegar a décadas), sendo, portanto, consideradas metaestáveis. A estabilidade cinética das emulsões é favorecida em sistemas que possuem pequenos tamanhos de gota e uma estreita distribuição de tamanho de gota (SJÖBLOM, 2006; ALMEIDA, 2012; ALMEIDA, 2014).

Um dos principais dispositivos empregados na preparação de dispersões coloidais líquido-líquido são os misturadores de alto cisalhamento, nos quais o movimento giratório do rotor fornece energia cinética ao sistema. Os componentes da dispersão, ao passarem pela pequena lacuna entre o rotor e o estator do equipamento, são submetidos a altas taxas de cisalhamento, promovendo a emulsificação da fase interna. A taxa de cisalhamento na qual o conjunto é submetido, é, portanto, função da geometria do conjunto rotor-estator e da velocidade rotacional do rotor (HALL *et. al*, 2011).

Chong-hao *et. al* (2018) investigaram a influência da taxa de cisalhamento nas propriedades reológicas de dispersões híbridas de proteína de soja isolada, preparadas no misturador IKA Ultra Turrax T-25. Os autores verificaram que para o tratamento de cisalhamento em alta velocidade, o sistema híbrido tornou-se mais homogêneo. Hall *et. al* (2011) prepararam emulsões de óleo de silicone, emulsificados com um surfactante, utilizando o misturador Silverson 150/250 MS, contendo rotores duplos e concêntricos, com

velocidades rotacionais de até 11000rpm. Os autores observaram que a velocidade rotacional do rotor é a variável que possui maior influência na viscosidade da emulsão. Na literatura, portanto, não há trabalhos que estudem a influência das condições operacionais e a geometria do conjunto rotor/estator dos misturadores nas propriedades das emulsões olefínicas.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um estudo comparativo entre dois tipos de misturadores de alto cisalhamento de maior uso na preparação de emulsões, com ênfase na velocidade e no tempo de emulsificação. Para tanto, foram selecionados os misturadores IKA Ultra Turrax T-25 e o Silverson L5M-A, sendo o último com dois diferentes conjuntos de rotor/estator. A eficiência de cada misturador foi avaliada com base nas seguintes propriedades das emulsões: estabilidade, viscosidade, resistência elétrica e imagens de microscopia óptica.

Metodologia

Preparação das Emulsões

Foram preparadas doze amostras de emulsão, na proporção 60/40 de óleo/água, em alíquotas de 350mL, utilizando os misturadores IKA Ultra Turrax T-25 e o Silverson L5M-A. Este último equipamento foi utilizado com estator do tipo tela de alto cisalhamento do orifício quadrado ou do tipo tela emulsora. As emulsões preparadas em misturador IKA foram agitadas sob velocidades de 8.800 e 16.200rpm, e as preparadas no Silverson, para ambas as geometrias de rotor/estator, as velocidades rotacionais foram de 2.500 e 5.000rpm, com um tempo final de emulsificação de 7,5 e 12,5min, como descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Emulsões preparadas de acordo com o misturador, velocidade e tempo final de emulsificação.

Emulsão	Misturador	Velocidade Rotacional (rpm)	Tempo Final de Emulsificação (min)
I1	IKA Ultra Turrax T-25	8.800	7,5
I2	IKA Ultra Turrax T-25	8.800	12,5
I3	IKA Ultra Turrax T-25	16.200	7,5
I4	IKA Ultra Turrax T-25	16.200	12,5
S1	Silverson L5M-A (tela de alto cisalhamento)	2.500	7,5
S2	Silverson L5M-A (tela de alto cisalhamento)	2.500	12,5
S3	Silverson L5M-A (tela de alto cisalhamento)	5.000	7,5
S4	Silverson L5M-A (tela de alto cisalhamento)	5.000	12,5
S5	Silverson L5M-A (tela emulsora)	2.500	7,5
S6	Silverson L5M-A (tela emulsora)	2.500	12,5
S7	Silverson L5M-A (tela emulsora)	5.000	7,5
S8	Silverson L5M-A (tela emulsora)	5.000	12,5

Para o preparo das emulsões foram utilizadas olefina interna e salmoura saturada de cloreto de sódio (NaCl) como fases contínua e dispersa, respectivamente. Cada emulsão recebeu a adição de 10,5g de emulsificantes, sendo 7,35g (70%) de primário e 3,15g (30%) de secundário, e 7,5g de cal hidratada. Todos os componentes foram adicionados paulatinamente, com intervalos de 5min.

Microscopia

As imagens microscópicas, para cada amostra, foram obtidas utilizando o microscópio óptico Olympus CX31, com lentes objetivas de aumento de 40X e câmera digital (Olympus LC-30) acoplada, e processadas usando o *software* Stream Essentials.

Separação Gravitacional (*Bottle Test*)

Avaliou-se a separação gravitacional das emulsões por meio de *bottle test*, realizado com base na norma D1401–18b (ASTM, 2018). Neste procedimento, 80mL de cada amostra foram dispostos em provetas graduadas, e mantidos à temperatura ambiente. O volume separado foi registrado nos seguintes intervalos de tempo: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 1440 e 2880 minutos.

Viscosidade

A viscosidade das emulsões foi medida por meio de um viscosímetro da marca Brookfield, modelo LVDV2T, utilizando o spindle SC4-18. Foram realizadas medições nas velocidades entre 2 e 120rpm, ou até a velocidade permitida pelo equipamento para cada caso, com aumentos relativos de 2rpm, e os dados foram processados com o *software* Rheocalc T 1.2.19.

Resistência Elétrica

A medida da resistência elétrica de cada emulsão foi realizada utilizando um multímetro digital da marca ICEL, modelo MD-6130. Nesse ensaio, as pontas de prova do multímetro foram inseridas a uma distância de aproximadamente 1,5cm, em uma amostra de 50mL de emulsão, aquecida a uma temperatura aproximada de 50°C. Foram realizadas 5 medidas para cada amostra, e a média aritmética entre elas representa o valor da resistência elétrica de cada emulsão.

Resultados e Discussão

Microscopia

As microscopias obtidas para as amostras preparadas com tempo final de emulsificação de 7,5min, estão apresentadas na Figura 1.

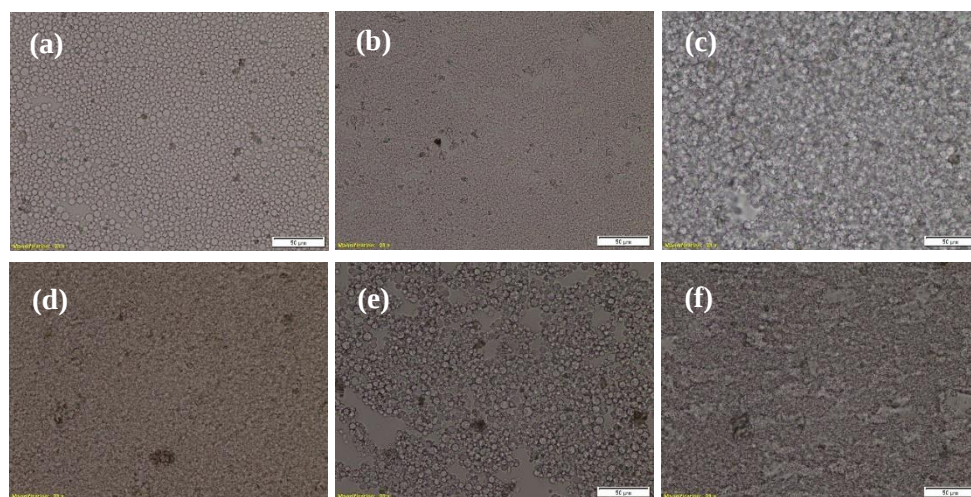


Figura 1. Microscopias das emulsões preparadas utilizando o misturador IKA Ultra Turrax T-25 com velocidades de (a) 8.800rpm e (b) 16.200rpm; o misturador Silverson L5M-A com estator de alto cisalhamento do orifício quadrado com velocidades de (c) 2.500rpm e (d) 5.000rpm; e o misturador Silverson L5M-A com estator de tela emulsora, com velocidades de (e) 2.500rpm e (f) 5.000rpm.

A distribuição de tamanho de gotas pode ser afetada por fatores como tensão interfacial, temperatura, e o cisalhamento imposto no sistema. O conhecimento desta característica em uma emulsão favorece a determinação de propriedades como cor, opacidade, reologia e estabilidade da emulsão (CHANAMAI *et. al*, 1998).

A partir das microscopias apresentadas na Figura 1, verifica-se que, para todos os misturadores utilizados, as emulsões agitadas sob baixas velocidades de rotação possuem, aparentemente, um maior tamanho de gota, ao passo que as agitadas sob maiores velocidades de rotação, por terem sido submetidas a um maior cisalhamento, resultam em menores tamanhos de gotas aparentes.

Separação Gravitacional (*Bottle Test*)

De acordo com Salager (2000), a energia fornecida à emulsão por meio da agitação mecânica favorece a estabilidade cinética, que diminui a tensão superficial nas interfaces e forma gotas pequenas e dispersas que possuem maior área específica, proporcionando uma ampla área total de superfície água/óleo. Essa condição requer uma grande quantidade de emulsificante para manter o sistema estável. Além desse sistema ser termodinamicamente instável, acredita-se que com o passar do tempo, sofrendo a ação gravitacional, as gotas da fase dispersa tendem a unir-se (flocular) e, conseqüentemente, coalescer, formando gotas maiores, que possuem menor área específica. Nessa condição, a quantidade de surfactantes e de olefina interna requeridos para a fase dispersa ser emulsionada é menor, causando um excesso de olefina e surfactantes no sistema. Esse excesso gera um volume separado na proveta.

Quando recém preparadas, as doze emulsões dispostas em provetas apresentaram uma única fase homogênea de coloração bege, indicando que a olefina e a salmoura estavam emulsionadas por completo. Em seguida, notou-se a cremação progressiva do volume da fase oleosa em função do tempo, possuindo coloração amarronzada. No entanto, em todas as emulsões, não foi observado volume de água sedimentada durante a realização do ensaio. Os valores de volume separado de cada amostra em função do tempo estão apresentados nos gráficos da Figura 2.

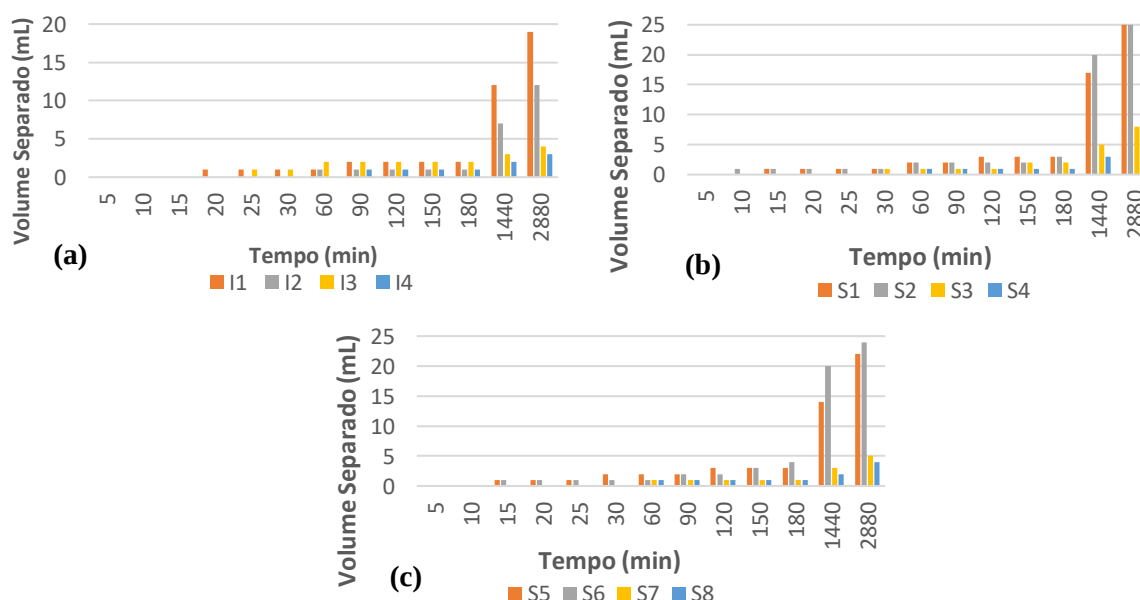


Figura 2. Volume separado durante os primeiros 2880 minutos de teste para as emulsões preparadas utilizando o misturador (a) IKA Ultra Turrax T-25 e; Silverson L5M-A com estator (b) de alto cisalhamento do orifício quadrado (c) de tela emulsora

Pode-se observar que, para os dois misturadores utilizados, um menor volume separado foi obtido nas amostras preparadas sob maiores velocidades rotacionais. No gráfico da Figura 2 (b), verifica-se que após 2880 minutos de ensaio, a emulsão S4, preparada sob maior tempo final de emulsificação (12,5min), apresentou um volume separado consideravelmente menor que a emulsão S3, preparada sob a mesma velocidade de rotação (5.000rpm) e menor tempo final de emulsificação (7,5min). Por outro lado, observa-se por meio do gráfico da Figura 2 (c), que após os primeiros 180 minutos de ensaio, a emulsão S6, preparada sob menor velocidade rotacional (2.500rpm) e maior tempo final de emulsificação (12,5min), apresentou maior volume de fase separado do que a emulsão S5, preparada sob a mesma velocidade e menor tempo final de emulsificação (7,5min), o que é contraditório ao defendido pela literatura. Para as emulsões preparadas no misturador IKA Ultra Turrax T-25, verifica-se que, para a menor velocidade (8.800rpm) o tempo final de emulsificação (12,5min) mostrou-se mais significativo na obtenção de um menor valor de volume separado.

Viscosidade

De acordo com Salager, Briceño e Brancho (2001), a viscosidade de uma emulsão é proporcional à da sua fase contínua. O segundo fator mais relevante é a viscosidade da fase interna, bem como a proporção volumétrica de gotas dispersas no sistema. Quanto maior a quantidade de gotas no sistema, maior a fricção produzida na interação entre elas, resultando em uma viscosidade ascendente da emulsão.

Todas as amostras de emulsão foram preparadas na mesma proporção óleo/água, no entanto, por terem sido agitadas sob diferentes condições mecânicas, possuem diferentes distribuições (aparentes) de tamanho de gota, como indicado nas microscopias apresentadas na Figura 1. Os valores obtidos de viscosidade (cP) em função da taxa de cisalhamento (1/s), estão representados na Figura 3.

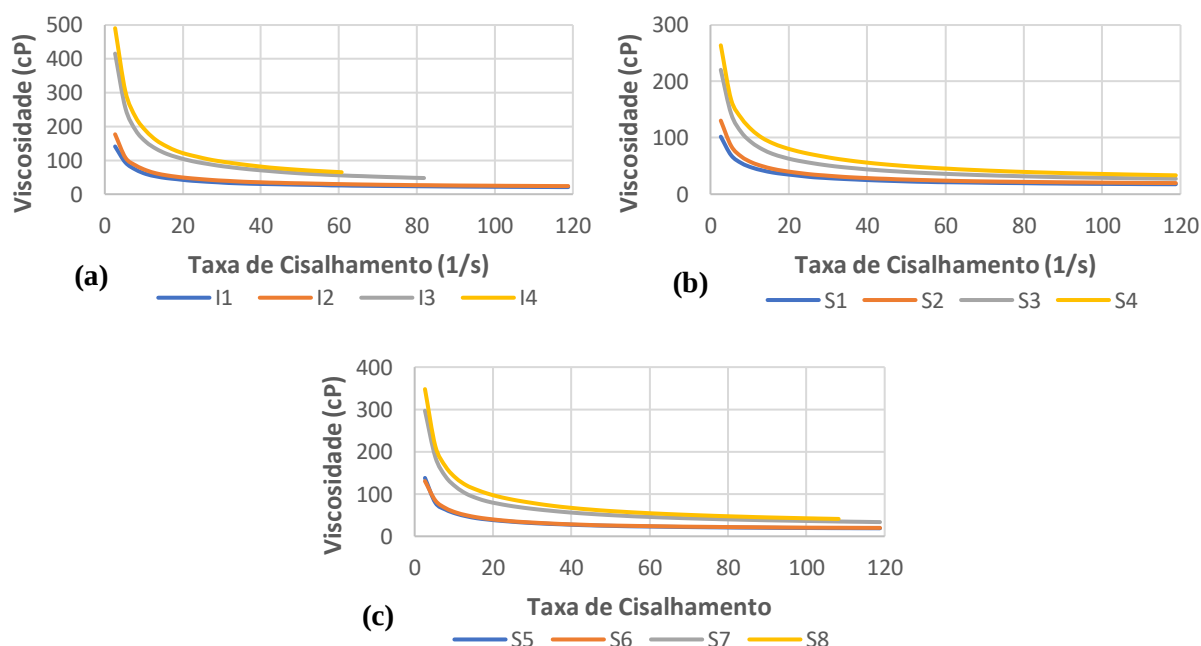


Figura 3. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as emulsões preparadas utilizando o misturador (a) IKA Ultra Turrax T-25 e; Silverson L5M-A com estator (b) de alto cisalhamento do orifício quadrado (c) de tela emulsora.

Para todos os misturadores utilizados, nas maiores velocidades rotacionais (16.200rpm para o misturador IKA Ultra Turrax T-25 e 5.000rpm para o misturador Silverson L5M-A), foram obtidas

emulsões com valores de viscosidade significativamente maiores. Contudo, o tempo de emulsificação mostrou-se pouco significativo na obtenção de maiores valores de viscosidade.

As emulsões I1, I2, I3 e I4, preparadas no misturador IKA Ultra Turrax T-25 apresentaram maior viscosidade em relação as preparadas no Silverson L5M-A. Dentre as emulsões preparadas neste último equipamento, as amostras preparadas com o conjunto de rotor/estator de tela emulsora na homogeneização do sistema (S5, S6, S7, S8), apresentaram maiores valores de viscosidade nas respectivas condições operacionais.

Resistência Elétrica

O gráfico da Figura 4 apresenta os valores médios de resistência elétrica para cada emulsão estudada.

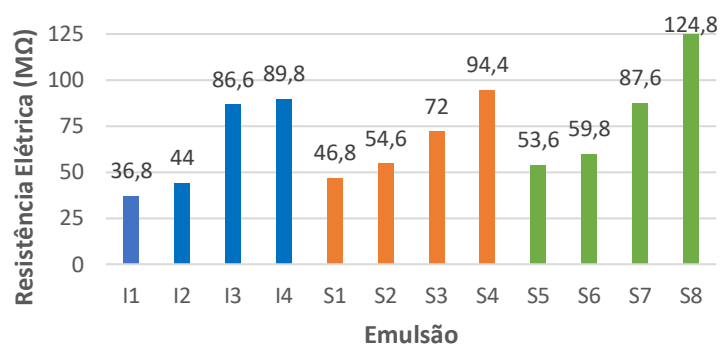


Figura 4. Resistência elétrica das emulsões.

Pode-se observar que os maiores valores de resistência elétrica foram obtidos para as emulsões I4, S4 e S8. Esse comportamento condiz com os resultados de viscosidade e imagens microscópicas, nos quais, maiores valores de viscosidade e menores tamanho aparentes de gotas foram observados. Acredita-se, portanto, que em virtude da fase contínua ser altamente condutiva e a fase dispersa possuir características dielétricas, para as emulsões cujo as gotas dispersas são menores, há maior dificuldade na passagem da corrente elétrica pelo meio contínuo, resultando numa maior resistência elétrica medida.

Nos dois misturadores utilizados, notou-se um aumento progressivo da resistência elétrica das amostras com o aumento das velocidades de rotação para todas as amostras de emulsão estudadas. O tempo final de emulsificação não se mostrou uma variável significativa para as emulsões preparadas no misturador IKA Ultra Turrax T-25, enquanto que para as preparadas no misturador Silverson L5M-A o aumento desta variável na velocidade de 5.000rpm, causou maiores valores de resistência elétrica para ambos os estatores utilizados.

Conclusões

Com o objetivo de desenvolver um estudo comparativo entre dois tipos de misturadores de alto cisalhamento de maior uso na preparação de emulsões, com ênfase na velocidade e no tempo de emulsificação, conclui-se que:

- A influência do tempo final de emulsificação mostrou-se pouco expressiva nas propriedades das emulsões preparadas. Entretanto, nas emulsões preparadas com o misturador IKA Ultra Turrax T-25, para menores velocidades, esta variável é mais significativa para obtenção de menores valores de volume separado no ensaio de separação gravitacional (*bottle test*).
- Em se tratando da utilização do misturador Silverson L5M-A, melhores resultados são obtidos com o uso do conjunto rotor/estator de tela emulsora.

- Independentemente do tipo de misturador, maiores velocidades de rotação conferem às emulsões menores tamanhos de gota e, conseqüentemente, maiores estabilidade, viscosidade e resistência elétrica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a PETROBRAS, pelo apoio financeiro à pesquisa, por meio do Projetos TCs N^{os} 5850.0106843.18.9 e 5850.0109315.18.9

Referências Bibliográficas

ALMEIDA, M. L. **Estabilidade de Emulsões de Água-em-Óleo na Presença de Campo Elétrico Externo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Monique Lombardo de Almeida. – UFRJ/COPPE: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Rio de Janeiro, 2014.

ALMEIDA, T. C. A. **Avaliação da Estabilidade de Emulsões Concentradas em Bebidas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Teresa Cristina Abreu Almeida - UFRJ/COPPE: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Rio de Janeiro, 2012.

American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Water Separability of Petroleum Oils and Synthetic Fluids, D1401 – 18b, 2018.

CHANAMAI, R.; HERRMAN, N.; MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic Spectroscopy Study of Flocculation and Shear-Induced Floc Disruption in Oil-in-Water Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**. Volume 204, Issue 2, 15. Pages 268-276, August 1998.

CHONG-HAO, B; LU-TONG, L.; YING-DAN, Z.; YU-DE, L.; MIN, W.; GANG, L.; ZHI-GANG, H. Effect of High Speed Shear on the Non-Linear Rheological Properties of SPI/K-Carrageenan Hybrid Dispersion and Fractal Analysis. **Journal of Food Engineering**, vol. 218, p. 80-87, 2018.

HALL, S.; COOKE, M.; EL-HAMOUZ, A.; KOWALSKI, A. J. Droplet Break-Up by In-Line Silverson Rotor–Stator Mixer. **Chemical Engineering Science**, 66, p. 2068-2079, 2011.

SALAGER, J. L., BRICEÑO, M. A., BRANCHO, C. L. Heavy Hydrocarbon Emulsions Making use of the State Of-Art in Formulation Engineering. **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**, Cap. 20 p. 455-495, 2001.

SALAGER, J. L. **Pharmaceutical Emulsions and Suspensions**. Edited by Françoise Nielloud Gilberte Marti-Mestres, 2000.

SHAW, D. J. **Introdução a Química dos Colóides e de Superfícies**. Edgard Blücker: São Paulo, 1975.

SJÖBLOM, J. **Emulsion and Emulsions Stability**. CRC Press. Taylor & Francis Group. 2006.