

Otimização do Procedimento de Homogeneização de Emulsões de Petróleo através da Metodologia de Taguchi

Anderson Paulo de Paiva (UNIFEI) andersonppaiva@yahoo.com.br

Marcus Aurelio de Souza (UNIFEI) maurelio@unifei.edu.br

Pedro Paulo Balestrassi (UNIFEI) pedro@unifei.edu.br

Resumo

Este artigo demonstra a aplicação da estratégia experimental de Taguchi na determinação dos fatores e níveis significativos para uma eficiente homogeneização de emulsões de petróleo. Um procedimento adequado de homogeneização concorre para a representatividade da amostra.

Palavras Chave: Taguchi, Emulsões W/O, Homogeneização.

1 – Introdução

A medição da concentração de água em matrizes de petróleo é um procedimento comum na indústria petrolífera. Este o teor de água é um indicador da qualidade e da viabilidade econômica de exploração do produto. Realizada de maneira amostral, em razão dos métodos de análise disponíveis e dos grandes volumes produzidos, tal processo enfrenta o dilema da representatividade. Como ter confiança que um volume de duas gotas, por exemplo, representa fielmente o comportamento de uma população infinitamente maior, como um barril, um poço ou um duto?

Quando uma população é formada por material contínuo, torna-se impossível uma amostragem probabilística devido à impraticabilidade de um sorteio rigoroso. Especificamente, quando a população é líquida ou gasosa, o que se costuma fazer, com resultado satisfatório, é homogeneizá-la e retirar a amostra a esmo (NETO, 2002). Este é o caso das emulsões de petróleo. O pressuposto adotado neste estudo é que a pior situação possível de homogeneidade é a existência de heterogeneidade. No caso das emulsões, nada é mais heterogêneo do que quando as duas fases que as compõem estão separadas. Na prática, tal situação é quase impossível de acontecer. Portanto, parâmetros que consigam homogeneizar uma emulsão a partir de suas fases separadas nunca fornecerão uma medida de concentração menos precisa do que em uma situação real. A homogeneização, portanto, concorre para o aumento da representatividade da amostra.

2 – Emulsões

2.1 – Definição e Classificação das Emulsões

“Uma emulsão é um sistema bifásico do tipo óleo/água onde uma das duas fases está dispersa na forma de gotas na outra” (PAL, 1994). A fase que está presente na forma de gotas é denominada Fase Dispersa e a fase que forma a matriz na qual as gotas estão suspensas é chamada de Fase Contínua. A fase contínua é algumas vezes referida como fase externa.

As gotas de emulsão usualmente excedem 0,5 μm de diâmetro e, dessa forma, tornam-se visíveis sob microscópio óptico.

De acordo com Pal (1994), as emulsões também contêm um terceiro componente denominado agente emulsificante ou emulsificador. Tal agente tem duas funções: diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água, facilitando, dessa maneira, a formação da emulsão; e, uma vez formada, estabilizar a fase dispersa no que tange à coalescência, ou seja, dificultar que as fases se separem.

As emulsões podem ser classificadas em três grupos distintos (PAL, 1994):

- a) Emulsões de Água em óleo (W/O);
- b) Emulsões de Óleo em Água (O/W);
- c) Emulsões Múltiplas.

As emulsões do tipo W/O consistem em gotas de água dispersas em uma matriz contínua de óleo (ou Petróleo). É o tipo de emulsão mais comumente encontrada na indústria do petróleo (PAL, 1994). Por vezes, tais emulsões são denominadas de emulsões regulares. As emulsões do tipo O/W consistem de gotas de óleo dispersas em água. Também são conhecidas como emulsões reversas. As emulsões múltiplas, menos comuns que as binárias, são formadas por múltiplas gotas. Em uma emulsão múltipla do tipo W/O/W, por exemplo, pequenas gotas de água alojam-se dentro de gotas maiores de petróleo. Este sistema por sua vez, está imerso em uma matriz de água.

De acordo com Pal (1994), há duas maneiras diferentes de medir a composição (conteúdo de água e óleo) em emulsões:

- a) a medição direta da composição usando-se um analisador de emulsões on-line;
- b) a medição indireta da composição utilizando-se uma amostra da emulsão e a subsequente análise em laboratório.

A medição indireta, que envolve a coleta de uma amostra representativa da emulsão no duto de transporte ou em qualquer outro equipamento do processo, com posterior análise em laboratório, é a maneira mais comumente empregada nas operações de produção de petróleo, embora a medição *on-line* esteja alcançando mais espaço; entretanto, a precisão do método indireto é altamente dependente do quanto uma amostra é representativa da composição da linha de produção. Este será o tipo de medição estudado neste trabalho, através da análise de parâmetros que sejam capazes de tornar a amostra coletada a mais homogênea possível.

2.2 – Parâmetros de Emulsificação

A formação de uma emulsão por agitação mecânica de um sistema polifásico é um processo extremamente complexo; põe em jogo uma grande variedade de variáveis cujo efeito combinado ainda não é totalmente conhecido.

Ao se agitar um sistema polifásico líquido, dois fenômenos se sobrepõem: primeiramente, os fenômenos fluidomecânicos, que têm relação com o movimento do impulsor, com os elementos de fluido e com as misturas dos mesmos (SALAGER, 1994); segundo, a presença de uma interface que pode se deformar e romper, e cuja área pode variar de um momento para o outro e de um ponto para o outro do sistema. Particularmente, a formação de gotas depende da tensão interfacial. Em geral, um surfactante pode alterar sensivelmente a magnitude da tensão superficial. Além disso, deve-se considerar que os esforços fluidomecânicos produzidos pelo sistema agitador devem transmitir-se à interface através da fase contínua, e, uma vez aplicados à interface, devem resultar em cisalhamento ou estiramento das estruturas formadas com os elementos da fase dispersa. Como conseqüência, a viscosidade das fases contínua e dispersa são também importantes no processo de emulsificação.

O sistema agitado não é, em geral, homogêneo. Isto se dá porque existem zonas de alta agitação e zonas de pouca agitação no fluido. Nas primeiras, as gotas estarão submetidas a esforços capazes de rompê-las, enquanto que nas outras, há a tendência de coalescimento, e, conseqüentemente, de aumento de tamanho. Coalescência é a tendência natural das fases (água e petróleo) de se separarem com o tempo, embora esta separação nunca chegue a ser total. Este fenômeno torna qualquer amostra de emulsão instável com o tempo. A *coalescência* é um fenômeno espontâneo que depende da probabilidade de colisão entre as gotas e de sua eficiência. A probabilidade de colisão depende da quantidade de gotas presentes, o que está diretamente relacionado com o seu tamanho e com a composição do sistema; quanto mais gotas presentes, menores elas serão (SALAGER, 1994). Além disso, as colisões dependem em muito dos fatores inerciais susceptíveis de produzi-las (movimento Browniano, sedimentação, agitação). Já a eficiência de colisão, depende do balanço entre as forças atrativas e repulsivas entre as gotas. As forças atrativas são denominadas de Van der Waals e estão relacionadas com a massa das gotas, enquanto que as forças repulsivas são produzidas por substâncias conhecidas como surfactantes. Em razão da sua natureza repulsiva, os surfactantes aumentam a estabilidade das emulsões uma vez que impedem o reagrupamento das gotas. Neste trabalho, entretanto, não foram utilizadas tais substâncias na construção das emulsões de teste, o que de certo modo torna ainda mais severa a condição de heterogeneidade inicial.

3 – Experimentação

3.1.1 – A Utilização do Malvern

De acordo com Salager (1994), a homogeneidade de uma emulsão está relacionada à ação do agitador sobre o processo de emulsificação. Desse modo, em um recipiente contendo as duas fases de uma emulsão (água e óleo), haverá zonas distintas de homogeneização, e estas estarão tão homogêneas quanto mais próxima a mistura estiver do agitador. Baseando-se neste princípio, adotou-se como meio de verificação de homogeneidade da emulsão, a diferença entre 3 pontos do fluido coletados em posições diferentes: uma amostra do fundo do recipiente, uma do centro (próximo à posição do agitador) e uma última da superfície (*figura 1*). Se uma emulsão é homogênea, é razoável admitir que as gotas de água em qualquer ponto tenham tamanhos próximos. Uma vez que existem sistemas homogêneos com gotas grandes e também com gotas pequenas, não seria interessante usar o desvio-padrão do diâmetro característico como medida de dispersão, porque, para efeito de comparação, estar-se-ia comparando propriedades diferentes. Portanto, preferiu-se adotar o Coeficiente de Variação (C.V. %) do diâmetro característico de gota ($D(V; 0,5)$). Segundo Neto (2002), o coeficiente de variação é a razão entre o desvio-padrão e a média de uma variável. $D(V; 0,5)$ é um dos diâmetros característicos de gota fornecidos pelo analisador de partículas e representa o diâmetro mediano de uma distribuição tipicamente lognormal (RAWLE, 1995; SALAGER, 1993). Este diâmetro foi escolhido porque é a medida mais precisa fornecida pelo equipamento.

A **figura 1** mostra como foram coletadas as três amostras de uma mesma emulsão. Uma primeira amostra é retirada na superfície do frasco, junto à sua parede esquerda (PEC); uma segunda, no centro e no meio (CEM); por último, uma amostra da emulsão do fundo do frasco, junto à sua parede direita (PDB).

Embora se deseje gerar concentrações conhecidas, o petróleo utilizado (teoricamente livre de água) contém um certo teor de água. Para a determinação desse quantum de água, foram realizadas repetidas análises de teor por titração Karl-Fischer, chegando-se a um valor

médio de concentração para o petróleo “livre” de 1,2%. O teor de água a ser adicionado ao petróleo foi, então, calculado de maneira complementar pela **equação 1**, tal que:

$$\frac{\text{Teor Requerido} * \text{Massa de Óleo}}{(100 - \text{Teor Requerido})} \quad (\text{Eq. 1})$$

Como se deseja definir parâmetros significativos de homogeneização, não foram avaliadas as incertezas de medição decorrentes do processo de geração das emulsões.

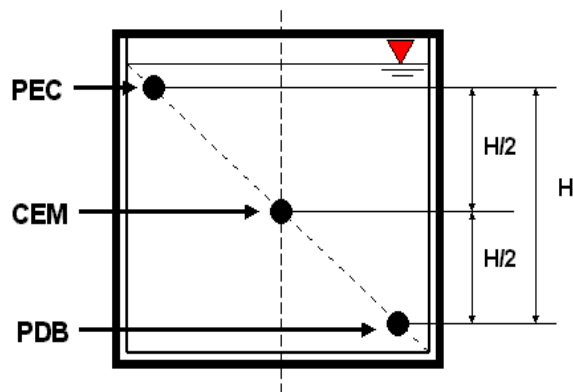


Figura 1 –Pontos de coleta das amostras.

Para o cálculo do diâmetro característico de gota da emulsão utilizou-se o analisador de partículas MALVERN MASTERSIZER. Em três recipientes diferentes foram diluídas, em óleo mineral, amostras de três pontos de coleta sob agitação constante: uma amostra no fundo (PDB), do lado direito do frasco; uma segunda, no centro e no meio (CEM); uma terceira na superfície, à esquerda (PEC), conforme a **figura 1**. A diluição em óleo mineral serve para evitar difrações múltiplas no equipamento, conduzindo a respostas incorretas e imprecisas (SALAGER, 1993). Introduzindo-se um bastão de vidro no frasco que contém a emulsão gerada, retiram-se duas (02) ou três (03) gotas da mistura em cada ponto. Um volume maior aumenta o grau de obscurência da amostra, dificultando a leitura realizada pelo equipamento. Posteriormente, estas amostras foram introduzidas no MALVERN.

N	PEC	CEM	PDB	Média	Desvio Padrão	CV(%)
1	4,323	4,395	4,593	4,437	0,140	3,151%
2	3,680	3,650	3,430	3,587	0,137	3,806%
3	3,140	3,330	3,100	3,190	0,123	3,852%
4	3,410	3,630	3,660	3,567	0,137	3,827%

Tabela 1 – Tabela de Cálculo do Coeficiente de Variação das Emulsões.

Três diâmetros característicos da amostra foram registrados. Com eles, calculou-se a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação da amostra de emulsão, gerada segundo os fatores e níveis definidos na **tabela 2**. A **tabela 1** mostra um exemplo dos resultados obtidos com este procedimento. Quanto menor for o coeficiente de variação, mais homogênea será a amostra.

4 – Variáveis Independentes e Dependentes

Segundo Salager (1994), três parâmetros quantitativos (Temperatura, Velocidade de Rotação e Tempo) podem ser considerados como possíveis fatores de influência na homogeneização de emulsões. O coeficiente de variação de D (V; 0,5), medidos a partir do analisador de partículas MALVERN, foi adotado como resposta. Uma boa homogeneização pressupõe um baixo coeficiente de variação. Esta resposta é do tipo “Quanto menor, melhor”; entretanto, dificilmente será encontrada uma variação nula. Ressalte-se também que, por razões físicas, tal resposta só admite valores não-negativos.

3 – Metodologia de Taguchi

Para abordar o problema em questão decidiu-se adotar a metodologia de Taguchi para o planejamento e a análise dos experimentos necessários. Paiva (2004) investigou o mesmo problema utilizando a metodologia de projeto de experimentos clássica (DOE), através de fatoriais fracionários, completos e a metodologia de superfície de resposta (RSM). Os resultados são análogos.

A metodologia de Taguchi é uma eficiente ferramenta usada no projeto de sistemas que almejam alta qualidade. Ela fornece um enfoque sistemático para as estratégias de otimização, desempenho e qualidade (PAN et al, 2004). O projeto por parâmetros de Taguchi é capaz de otimizar o desempenho de um processo através de um conjunto ótimo de fatores e níveis enquanto reduz a flutuação desse desempenho na presença de uma fonte de variação externa. Existem muitos exemplos da aplicação dessa metodologia no projeto de parâmetros, tais como Dhavlikar et al (2002) e Kulkarni e Mariappan (2002), dentre outros.

Para o estudo específico da homogeneização das emulsões propõe-se um arranjo ortogonal L16 para investigar a influência de três parâmetros: rotação, temperatura e tempo, conforme descrição da **tabela 3**.

A metodologia de Taguchi está baseada nos conceitos de Função Perda (ROSS, 1991), na qual se reconhece o desejo do consumidor em adquirir produtos que sejam mais duradouros, em todos os aspectos, e o desejo do fabricante em produzir produtos com custo menor. A perda para a sociedade é formada pelos custos incorridos no processo de produção, assim como os custos sofridos pelos consumidores decorrem da vida útil do produto. Tal função é dada por:

$$L = k(y - m)^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

Nesta equação, L é a perda associada a uma determinada dimensão y , m é o valor nominal da especificação e k é uma constante associada ao custo, nos limites e com a amplitude da especificação do produto (MONTGOMERY, 1997). Estendendo este conceito ao projeto de parâmetros, Taguchi propôs a utilização das denominadas relações Sinal-Ruído (S/N), que podem ser como uma razão entre a média e o desvio padrão. Tal relação deve ser sempre maximizada, independentemente do tipo de resposta analisada. Esta maximização representa uma diminuição da variabilidade do processo em relação à média.

Para cada tipo de resposta experimental existe uma forma de relação Sinal-Ruído. No caso específico deste trabalho, no qual se deseja maximizar a homogeneização a partir da minimização do coeficiente de variação, tem-se uma relação do tipo “Quanto menor, melhor”. Neste caso, a relação Sinal-Ruído é dada por:

$$S/N = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y^2 \right] \quad (\text{Eq. 3})$$

Outras relações de interesse podem ser encontradas em Ross (1991). Assim, os melhores níveis dos parâmetros analisados serão aqueles que apresentarem para a relação Sinal-Ruído os maiores valores. Como ferramenta auxiliar na inspeção dos fatores dominantes envolvidos na homogeneização das emulsões foi utilizado o teste F da análise de variância (ANOVA).

Fatores	Código	Níveis	
Rotação (rpm)	X1	1000	3000
Temperatura (°C)	X2	20	40
Tempo (s)	X3	60	120

Tabela 2 - Fatores e Níveis utilizados no arranjo ortogonal de Taguchi.

Nº	Unidades Codificadas			Unidades Decodificadas			C.V.(%)
	X1	X2	X3	X1	X2	X3	
1	1	1	1	1000	20	60	8,004
2	1	1	1	1000	20	60	7,074
3	1	1	2	1000	20	120	6,200
4	1	1	2	1000	20	120	5,900
5	1	2	1	1000	40	60	9,258
6	1	2	1	1000	40	60	10,061
7	1	2	2	1000	40	120	6,378
8	1	2	2	1000	40	120	6,160
9	2	1	1	3000	20	60	3,509
10	2	1	1	3000	20	60	4,254
11	2	1	2	3000	20	120	2,889
12	2	1	2	3000	20	120	2,928
13	2	2	1	3000	40	60	2,982
14	2	2	1	3000	40	60	2,538
15	2	2	2	3000	40	120	3,302
16	2	2	2	3000	40	120	2,463

Tabela 3 – Arranjo Ortogonal L16 de Taguchi para C.V.(%).

5 – Análise de Resultados

Analisando o *P-value* na ANOVA descrita pela tabela 4, pode-se afirmar dentro de um nível de significância de 5% que o fator temperatura (X2) não exerce influência sobre a homogeneização das emulsões, pelo menos dentro da amplitude considerada. De acordo com literaturas especializadas, a temperatura passa a ter um papel preponderante sobre os processos de emulsificação para valores mais próximos à do ponto de ebulição, uma vez que reduz a quantidade de água por evaporação, alterando conseqüentemente sua concentração (SALAGER, 1994). Isto também pode ser verificado nos gráficos de média (**figura 2**) e da relação Sinal-Ruído (**figura 3**). Quanto aos níveis ótimos dos parâmetros significativos X1 (Rotação) e X3 (Tempo), examinando-se o gráfico de Sinal-Ruído (**figura 3**), pode-se afirmar que são, respectivamente, 3000 rpm e 120 s.

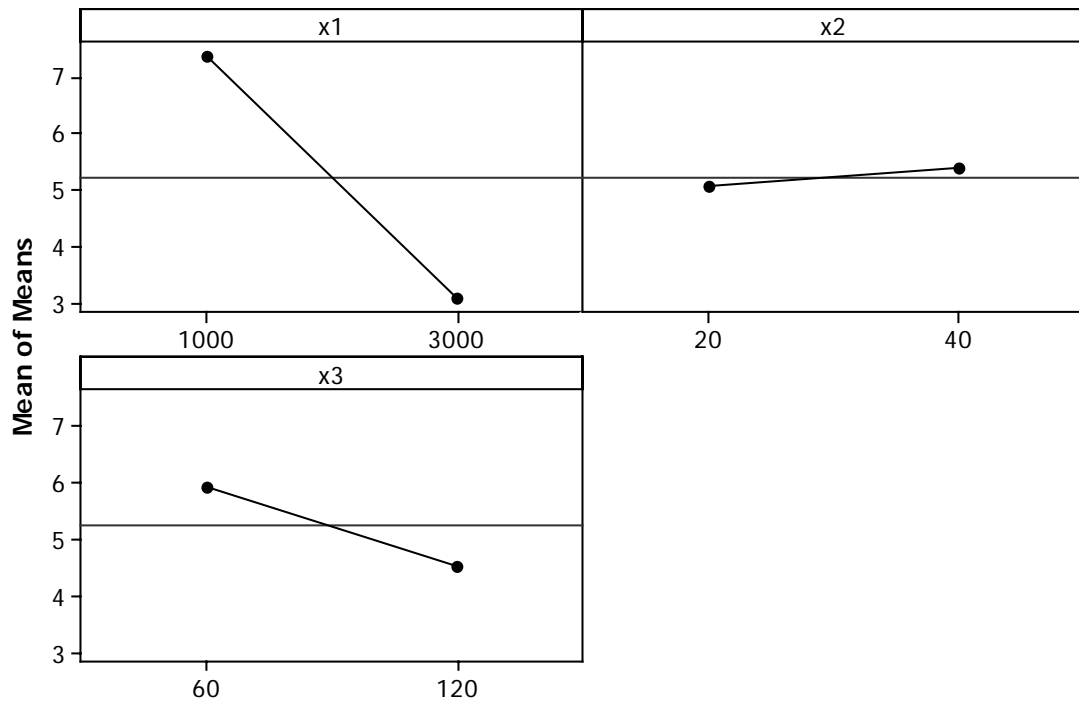


Figura 2 – Gráfico de Médias para CV%

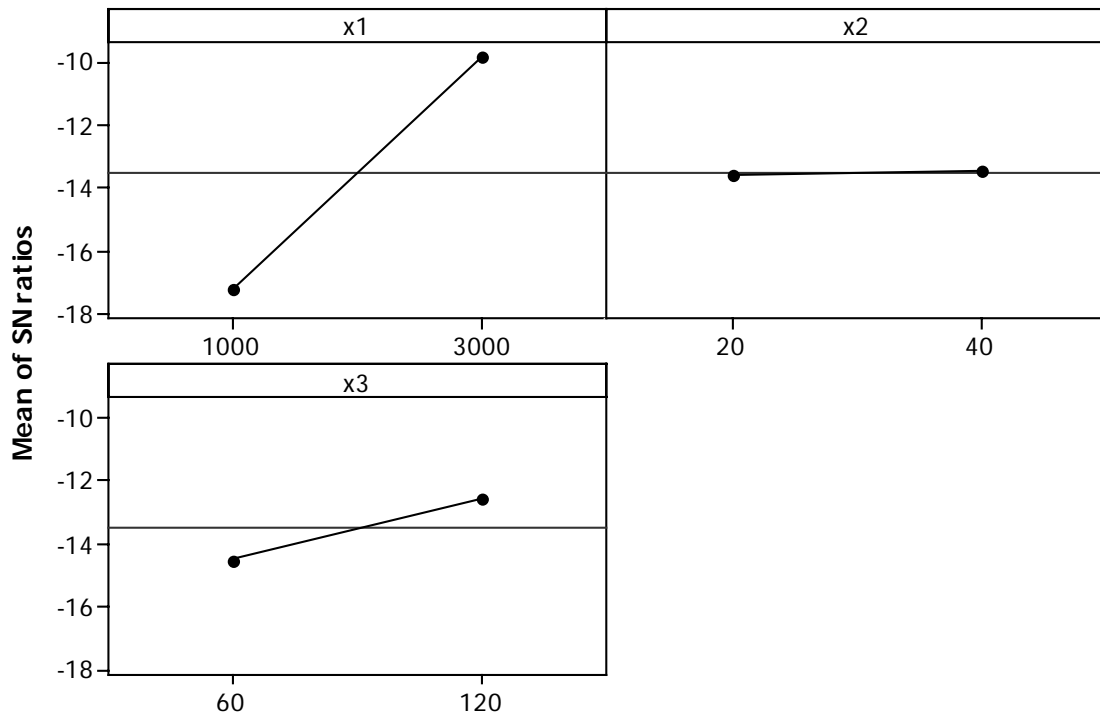


Figura 3 – Gráficos da Relação Sinal-Ruído para CV%.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Média Quadrática	F	F%	P-Value
Rotação	1	72,974	72,974	79,19	89,5%	0,000
Temperatura	1	0,355	0,355	0,39	0,4%	0,546
Tempo	1	8,208	8,208	8,91	10,1%	0,011
Erro	12	11,058	0,922			
Total:	15	92,596				

Tabela 4 – ANOVA para o L16 de Taguchi.

Em muitos trabalhos recentes como em Pan et al (2004), a significância dos fatores é avaliada em uma tabela de ANOVA considerando o percentual de contribuição do fator (F%). Tal medida consiste na divisão de cada estatística F de Fisher pela soma da coluna F. Analisando a tabela 4 segundo este critério, nota-se que os fatores preponderantes são rotação e tempo. Temperatura, por sua vez, é um fator pouco significativo, o que está em acordo com as outras formas de análise.

6 – Experimentos de Confirmação

Desejando-se confirmar a análise experimental, foram construídas 4 réplicas de emulsões empregando-se as condições ótimas encontradas na análise precedente. Os resultados estão na **tabela 5**. Apenas para efeito de comparação, aplicou-se uma rotação bem elevada (15.000 rpm) às emulsões, verificando-se que o excesso de agitação não conduz necessariamente a uma melhor homogeneização. Basicamente, encontrou-se um sistema com o mesmo coeficiente de variação, conforme pode ser verificado no *boxplot* da **figura 4**, bem como na ANOVA da **tabela 6**. O grande impacto do incremento na rotação foi a diminuição do tamanho das gotas presentes. Entretanto, a variabilidade da emulsão foi maior com o excesso de agitação.

Rotação (rpm)	CV%			
3000	2,889	3,302	3,053	2,928
15000	3,647	2,800	2,625	3,376

Tabela 5 – Experimentos de Confirmação e Comparação.

FONTE	DF	SS	MS	F	P
Rotação	1	0,010	0,010	0,07	0,798
Erro	6	0,795	0,132		
Total	7	0,804			

Tabela 6 – ANOVA para Coeficiente de Variação (C.V. %) versus Rotação.

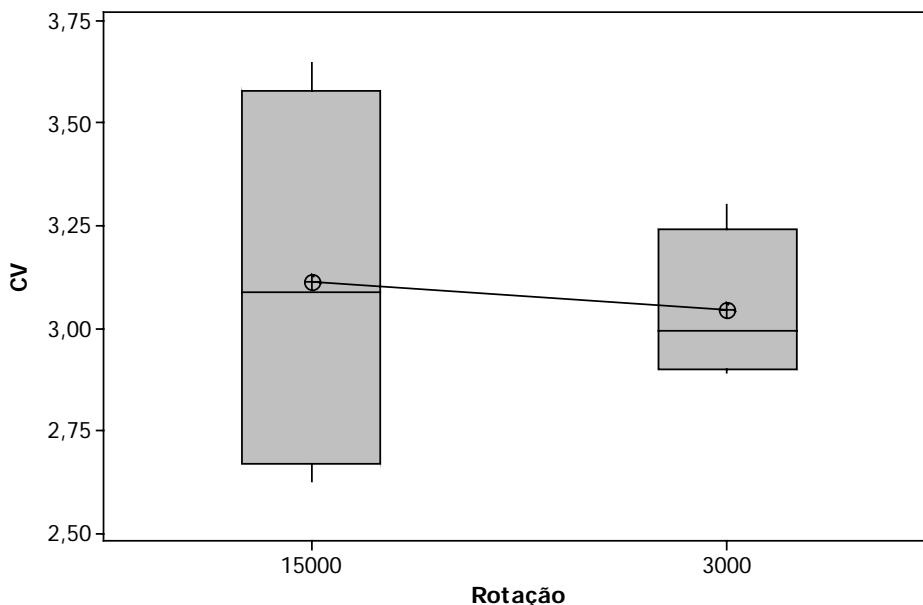


Figura 4 – *Boxplot* do efeito da Rotação sobre a homogeneização.

6 – Conclusões

Este estudo demonstrou como a Metodologia de Taguchi pode ser eficiente na otimização do processo de homogeneização de emulsões. Uma das vantagens de se empregar as estratégias de projeto de experimentos é a realização de uma quantidade factível de experimentos, conduzindo a resultados claros e bastante conclusivos. No caso das emulsões, empregando-se apenas 16 experimentos, constatou-se que rotações na ordem de 3.000 rpm aplicadas por um tempo aproximado de 120 segundos são suficientes para homogeneizá-las. Como a situação experimental adotada é muito mais severa do que a realidade encontrada na indústria petrolífera, acredita-se que estes parâmetros são adequados a qualquer amostra retirada dos processos de produção. Ao contrário do que poderia sugerir o "bom senso", o excesso de rotação não conduziu necessariamente a processos mais homogêneos, mas sim a um sistema com gotas de diâmetros menores, com uma maior variabilidade.

7 – Referências

DHAVLIKAR, M.N., KULKARNI M.S., MARIAPAN, V. *Combined Taguchi and dual response method for optimization of a centerless grinding operation*. Journal of Materials Processing Technology, 132, (2003), pp. 90-94.

MONTGOMERY, D. C. *Designs and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons, 1997.

NETO, P. L. O. C. *Estatística*. 2ª ed. Ed. Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 2002.

PAIVA, A. P. *Estudo da Minimização de Erro nas Medições de Concentração de Emulsões por Titrção Karl-Fischer utilizando-se Projeto de Experimentos*. 2004. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá/MG, Itajubá, 2004.

PAL, R. *Techniques for measuring the composition (oil and water content) of emulsion – a state of the art review*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 84, p. 141-193, 1999.

PAN, L.K., WANG, C.C., HSIAO, Y.C., HO, K.C. *Optimization of ND:YAG laser welding onto magnesium alloy via Taguchi analysis*. Optics & Laser Technology (2004). Articles in Press, pp. 1-9.

RAWLE, A. *Basic Principles of Particle Size Analysis*. Technical Paper. Malvern Instruments Limited. Malvern, Worcestershire, United Kingdom, 1995.

ROSS, P.J. *Aplicações das Técnicas Taguchi na Engenharia da Qualidade*. Makron Books. São Paulo, 1991.

SALAGER, J. L. *Emulsionacion*. Cuaderno FIRP 232. Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Facultad de Ingenieria. Universidad de Los Andes. Mérida. Venezuela. 1993.

_____. *Emulsionacion – Influencia de las Variables de Agitación, Formulación y Composición*. Cuaderno FIRP 732. Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales. Facultad de Ingenieria. Universidad de Los Andes. Mérida. Venezuela. 1994.