

2

Procedimento experimental

2.1

Medição de viscosidade dinâmica

A viscosidade dinâmica foi medida em um reômetro modelo DV-III da marca Brookfield, com geometria de cilindro-copo. O aquecimento do fluido dentro do copo se dá por uma resistência elétrica ao redor do cilindro, cujo controle é feito por um controlador de temperatura.

A figura 2.1 mostra o equipamento utilizado.

A viscosidade de cada amostra é determinada em 21 diferentes temperaturas com 5 °C de diferença entre os pontos.



Figura 2.1: Reômetro

2.2 Amostras

São sete amostras diferentes, onde cinco são de resíduo de vácuo (RV) e duas de resíduo atmosférico (RAT). Todas foram obtidas diretamente da refinaria, após a saída da torre de destilação, sem aditivos. Foram transferidas para frascos de vidro de 1 L, de onde uma parte foi subdividida em frascos de 50 mL. Os frascos menores são mais fáceis de serem manuseados.

Os petróleos que deram origem aos resíduos são misturas de petróleos e cada amostra vem de uma mistura diferente, que depende da refinaria onde foi recolhida. As sete amostras possuem, não só origens diferentes, como também características diferentes.

Os resíduos atmosféricos estudados escoam a temperatura ambiente, e por isso podem ser entornados diretamente no copo do reômetro. No

entanto, os resíduos de vácuo necessitam ser aquecidos para escoar. Este pré-aquecimento consiste em manter o frasco de 50 mL durante aproximadamente 10 minutos a 110 °C dentro de uma estufa.

As amostras e suas respectivas temperaturas de medição estão na tabela (2.1).

O limite de temperatura superior foi determinado em função da maior temperatura na qual não há perda de componentes leves. Nos resíduos de vácuo (1 a 4) o limite inferior de 160°C representa a menor temperatura de trabalho, e nos resíduos atmosféricos (6 e 7) a temperatura de 60 °C foi estabelecida para manter o mesmo número de pontos.

O resíduo de vácuo 5 apresentou perda de componentes leves em temperaturas acima de 240 °C, por isso seu limite superior foi reduzido. O limite inferior foi também modificado para manter 21 pontos de medição.

Tabela 2.1: Faixa de temperaturas de medição de viscosidade

resíduo	faixa de temperaturas (°C)
1 (vácuo)	160 - 260
2 (vácuo)	160 - 260
3 (vácuo)	160 - 260
4 (vácuo)	160 - 260
5 (vácuo)	140 - 240
6 (atmosférico)	60 - 160
7 (atmosférico)	60 - 160

A temperatura de trabalho dos resíduos atmosféricos nas unidades de destilação é superior às de medição, mas o limite de 160 °C é necessário para evitar a perda de componentes leves.

2.3

Determinação do limite superior de temperatura

A perda de componentes leves de uma amostra leva à sua descaracterização. Sua composição e, conseqüentemente, suas propriedades se modificam. Portanto é necessário garantir que não haja modificação na composição da amostra durante toda a etapa experimental.

Além da perda dos componentes mais leves, havia uma limitação física de temperatura no caso do resíduo de vácuo. Em temperaturas mais altas ($\sim 300^{\circ}\text{C}$), o resíduo adere à superfície de metal e não se conseguia retirá-lo com os procedimentos normais de limpeza do equipamento. A película depositada sobre a geometria também poderia interferir nas medições.

Para determinar o limite superior de temperatura foram realizados testes em uma estufa com o seguinte procedimento:

- era depositada uma pequena quantidade de amostra sobre uma placa de aço;
- a placa com a amostra ficava em uma estufa durante duas horas a temperatura constante;
- após este período a placa era retirada da estufa e limpa com querosene.

A maior temperatura na qual era possível retirar o resíduo da placa era inicialmente escolhida como o limite superior.

No caso do resíduo atmosférico, antes de atingir temperaturas mais altas já era visível a vaporização. Portanto, para confirmar se havia ou não perda de componentes leves duas amostras de menor densidade de cada grupo (resíduos 1 e 7) foram pesadas em balança de precisão antes e depois da permanência na estufa a 260°C e 160°C, respectivamente. Foi verificado que a diferença entre os pesos não foi significativa ($< 0,4\%$).

2.4 Teste do reômetro com óleo padrão

Os primeiros ensaios no reômetro com resíduos a temperatura constante mostravam uma pequena variação de viscosidade em diferentes taxas de cisalhamento ($\sim 2\%$). Esta variação não era compatível com o comportamento de um fluido Newtoniano, mas era muito pequena para sugerir tixotropia ou alguma não-linearidade no gráfico tensão de cisalhamento \times viscosidade. Portanto era necessário investigar se sua origem era devida ao fluido ou ao equipamento.

Com este fim, foram feitos testes com óleo padrão fornecido pelo IPT. Os dados de viscosidade do rótulo estão na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Dados de viscosidade do óleo padrão op150

temperatura (°C)	viscosidade (mPa.s)
20	398,8
25	282,4
37,8	129,6
40	114,9
50	68,52
98,9	11,72
100	11,52

Foi medida a viscosidade do óleo padrão OP150 em 3 diferentes temperaturas: 50, 75 e 100°C. Em cada temperatura a amostra foi cisalhada em aproximadamente 8 taxas diferentes com 15 minutos de duração cada. As taxas de cisalhamento são escolhidas em função da capacidade do reômetro, ou seja, há uma limitação nos valores mínimo e máximo de torque que é refletida na taxa de cisalhamento. Antes de iniciar as medições, a amostra era mantida por 60 minutos na temperatura de medição. As figuras 2.2 a 2.4 mostram os resultados obtidos.

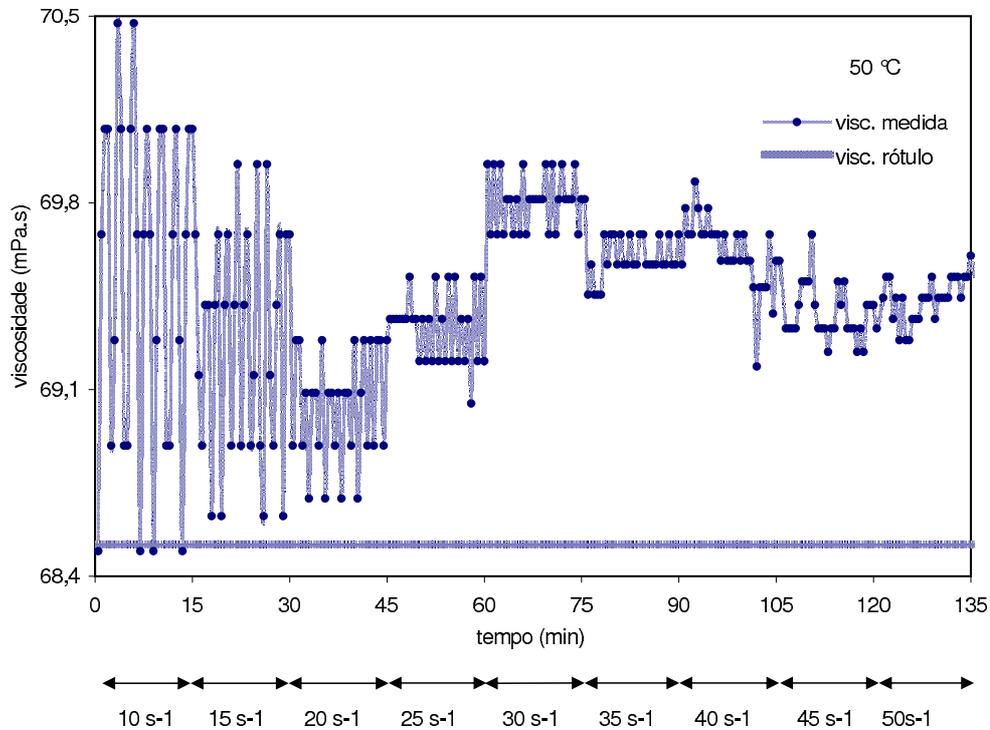


Figura 2.2: Oleo padrão op150 a 50°C

Na figura 2.2 estão os resultados obtidos com a temperatura de 50°C. Nesta temperatura pode-se observar que há inicialmente uma queda da viscosidade e posteriormente um aumento, enquanto que a viscosidade deveria ser constante, uma vez que o fluido é Newtoniano. O controle do equipamento sobre a temperatura permite uma variação de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ em

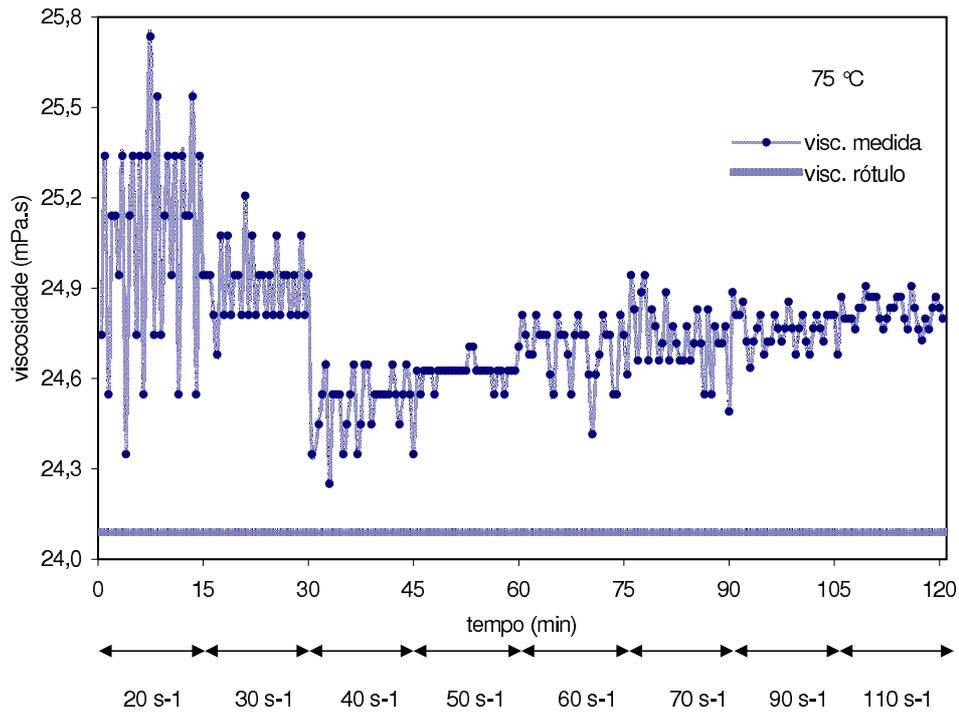


Figura 2.3: Oleo padrão 150 a 75°C

torno do ponto pré-definido, e conseqüentemente no fluido aquecido.

O resultado do ensaio realizado na temperatura de 75°C encontra-se na figura 2.3. A mesma tendência de diminuição e posterior aumento pode ser observada.

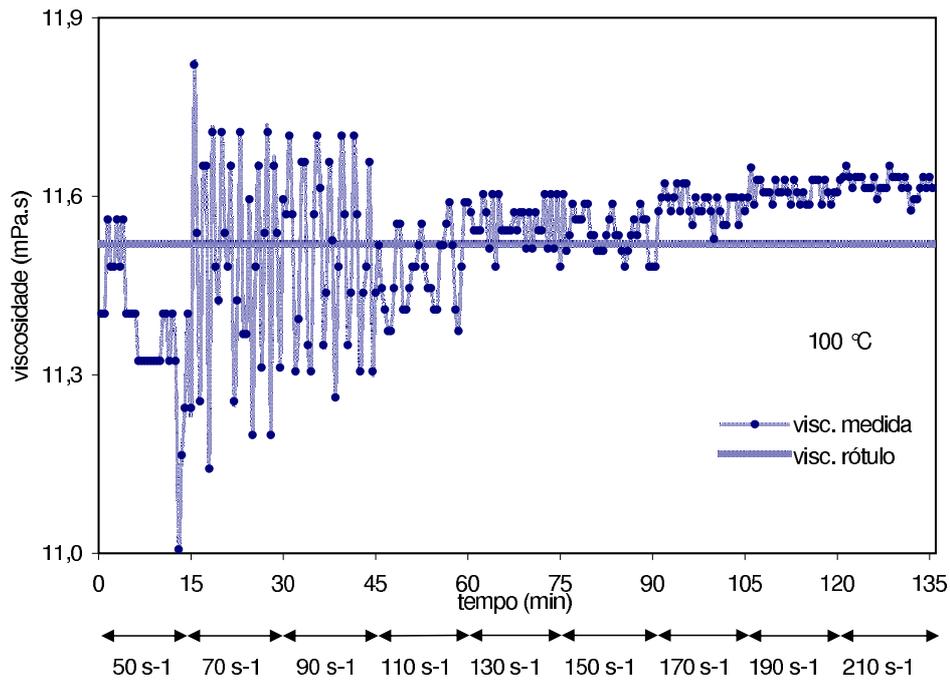


Figura 2.4: Óleo padrão 150 a 100°C

A figura 2.4 corresponde ao ensaio a 100°C, apresentando a mesma tendência dos gráficos das figuras 2.2 e 2.3. A variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento observada pode ser explicada pela transferência de calor que ocorre no equipamento. Para compreender a transferência de calor é necessária uma descrição do equipamento.

O sistema de aquecimento do reômetro, visto na figura 2.5 é feito através de uma resistência elétrica que aquece o compartimento ao redor do copo. Um sensor de temperatura (PT-100) está localizado na parede deste compartimento. O cilindro fica totalmente imerso na amostra sendo suspenso por uma haste (fig.2.6). A abertura do compartimento tem uma tampa de silicone com um orifício para a passagem da haste (fig.2.7). O copo, o cilindro e a haste são de aço inoxidável.



Figura 2.5: Thermosel: copo com aquecimento



Figura 2.6: Thermosel: cilindro suspenso



Figura 2.7: Thermosel: tampa de silicone

A perda de calor para o ambiente faz com que a temperatura ao redor do cilindro não seja exatamente igual a que está sendo medida pelo sensor. Quando o cilindro começa a girar, há uma tendência à homogeneização da temperatura dentro do copo, refletindo na diminuição da viscosidade. No entanto, quanto maior for a velocidade de rotação, maior será a perda de calor para o ambiente, acarretando um aumento da viscosidade. Este comportamento depende das propriedades da amostra, como a viscosidade e a condutividade térmica. Dados de simulação numérica apresentados no Apêndice B mostram a mesma tendência.

Por ser a perda de calor muito pequena, a variação na viscosidade também é muito pequena. De acordo com os dados de viscosidade deste óleo, tem-se que o aumento de $0,5^{\circ}\text{C}$ na temperatura de 100°C causa diminuição na viscosidade correspondente a $\sim 1,3\%$.

A figura 2.8 reúne os dados dos gráficos apresentados nas figuras

2.2, 2.3 e 2.4, da seguinte forma: o eixo das abscissas representa o tempo decorrido e o eixo das ordenadas representa a diferença percentual relativa entre a viscosidade naquele ponto e a menor viscosidade medida naquela temperatura.

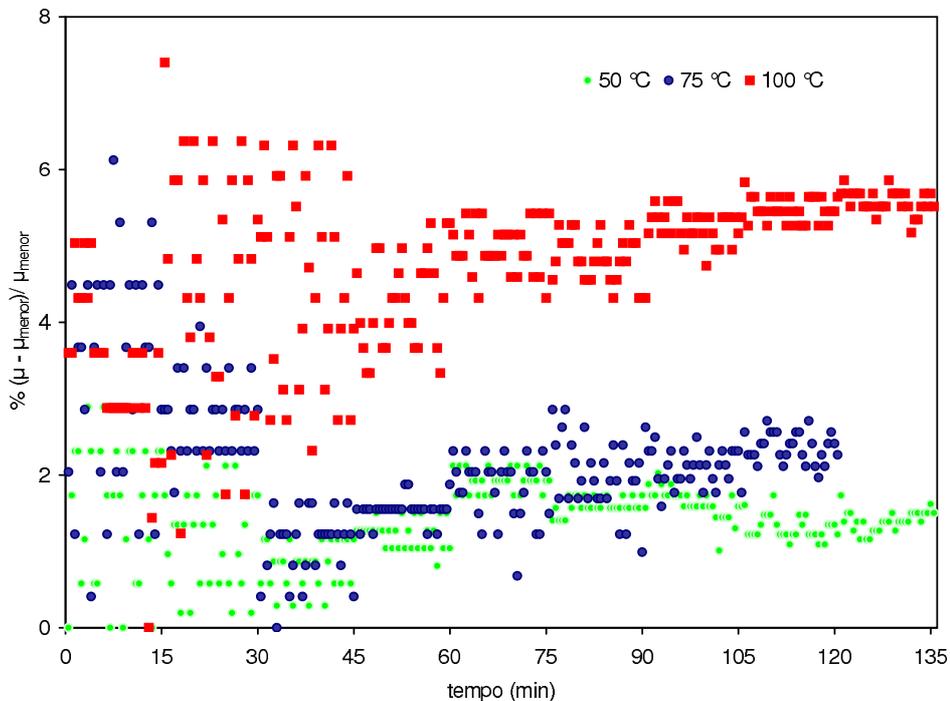


Figura 2.8: Variações das viscosidades do óleo padrão op150

O aumento de viscosidade é tanto maior quanto maior for a diferença entre a temperatura de medição e a temperatura ambiente, pois a perda de calor é mais intensa.

Com base nos resultados expostos acima, espera-se também uma pequena variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento nos resíduos, uma vez que as temperaturas de medição estão bem acima da temperatura ambiente. E, de acordo com os testes com o óleo padrão, essas pequenas variações não caracterizam um comportamento de fluido não newtoniano, nem tixotropia. Portanto é necessário estabelecer em qual taxa será medida

a viscosidade, uma vez que a perda de calor pode influenciar. Um procedimento semelhante ao desenvolvido para o óleo padrão deve ser adotado para evitar erros na medição.

2.5 Procedimento de medição

Os ensaios são compostos de duas etapas: a primeira estabelece qual a taxa de cisalhamento mais adequada; e a segunda mede efetivamente a viscosidade. Todas as amostras têm as duas etapas. Segue a descrição destas para os dois tipos de resíduo.

2.5.1 Etapa 1 - Determinação da taxa de cisalhamento

1. a amostra é mantida por 15 minutos na temperatura de 60°C (RAT) ou 160°C (RV) ou 140°C (RV 5);
2. a amostra é submetida ao cisalhamento com taxas crescentes, de duração de 3 minutos cada. As taxas cobrem a faixa de torque permitida pelo equipamento. Durante estes 3 minutos os dados (viscosidade, temperatura e torque) são registrados a cada 30 segundos, perfazendo um total de 6 pontos por taxa de cisalhamento;
3. a temperatura é aumentada 10°C;
4. após permanecer 15 minutos na temperatura aumentada a amostra é novamente cisalhada (repetindo o passo 2);
5. os passos 2 a 4 repetem-se até que seja atingida temperatura máxima:

- 160°C (RAT)
- 260°C (RV)
- 240°C (RV 5)

A figura 2.9 mostra o gráfico da etapa 1 do resíduo 3 a 230°C, por exemplo.

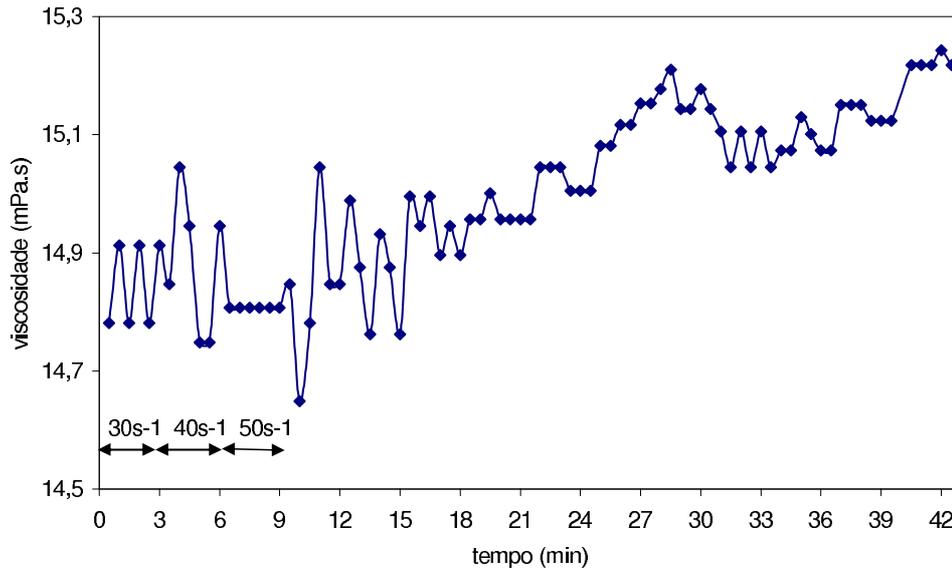


Figura 2.9: Etapa 1 do resíduo 3 a 230°C

As taxas estão compreendidas entre 30 s^{-1} e 160 s^{-1} com intervalo de 10 s^{-1} . A taxa escolhida para medição foi de 50 s^{-1} , que corresponde ao intervalo de seis a nove minutos. Esta taxa foi escolhida por ser a maior taxa na qual a perda de calor para o ambiente não interfere no resultado. As taxas maiores são preferidas porque possuem valores de torque maiores e estes sofrem menos influência da imprecisão do equipamento. Cada amostra leva dois dias para completar esta etapa, ou seja, no primeiro dia são analisados seis pontos de temperatura (160°C a 210°C , por exemplo), e no segundo dia são analisados os cinco pontos restantes (220°C a 260°C). Cabe ressaltar

que a amostra é colocada no copo somente uma vez por dia, no início das medições, e ao final ela é descartada.

2.5.2

Etapa 2 - Medição da viscosidade

A etapa 2 consiste em determinar a viscosidade na taxa escolhida. As temperaturas nesta etapa diferem de 5°C, enquanto que na etapa 1 a diferença é de 10°C. A escolha da taxa de cisalhamento nas temperaturas intermediárias (165°C, por exemplo) é determinada por interpolação linear. Após a escolha das taxas tem início a etapa 2, que segue os passos:

1. a amostra é mantida por 15 minutos na temperatura máxima de medição:
 - 160°C (RAT)
 - 260°C (RV)
 - 240°C (RV 5)
2. a amostra é submetida ao cisalhamento com taxas constantes e duração de cinco minutos. Neste intervalo de tempo os dados são registrados a cada 30 segundos, perfazendo um total de dez pontos;
3. a temperatura é diminuída 5°C;
4. após 12 minutos a amostra é novamente cisalhada (repetindo o passo 2);
5. os passos 2 a 4 se repetem até que seja atingida a temperatura mínima:
 - 60°C (RAT)

- 160°C (RV)
- 140°C (RV 5)

O intervalo entre as medições (30s) foi escolhido de forma a não ser tão pequeno que aumente desnecessariamente o número de pontos, e a não ser tão grande de forma que variações ocorridas entre os pontos de medição e não fossem captadas. O número de pontos igual a dez foi calculado para que todas as temperaturas de uma mesma amostra fossem avaliadas em um só dia. De acordo com Kimothi [24], geralmente o número de medições varia entre três e dez.

O gráfico mostrado na figura 2.10 é um exemplo do resultado obtido para a amostra do resíduo 3 a 230°C. O valor da viscosidade a ser considerado é a média aritmética dos dez pontos que está representada pela linha tracejada.

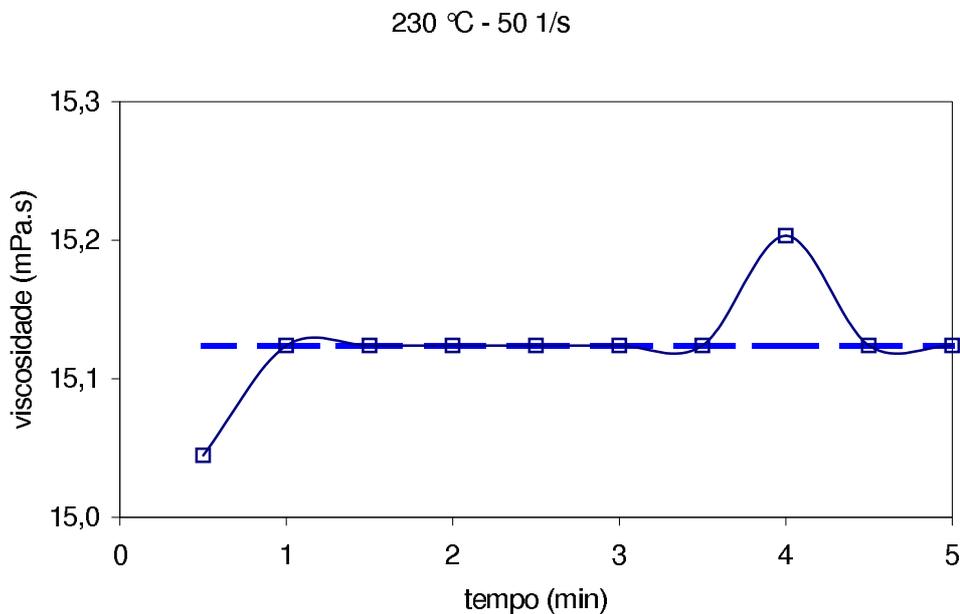


Figura 2.10: Etapa 2 do resíduo 3 a 230°C

Dependendo da história de movimentação do fluido, o escoamento ao redor do cilindro pode não estar em regime permanente, e o primeiro ponto de medição realizado aos 30 segundos pode não ser representativo, sendo, portanto, descartado.

Na etapa 2 a viscosidade é medida em condições constantes (rotação e temperatura) durante 5 minutos. No entanto há variações nos dez valores obtidos. O valor considerado é a média aritmética destes pontos ($\bar{\mu}$), mas, há uma variação em torno desta média. Esta variação da viscosidade pode ser representada pelo desvio padrão experimental da média ($s(\bar{\mu})$) [10]. O desvio padrão experimental da média é a raiz quadrada positiva da variância experimental da média ($s^2(\bar{\mu})$).

$$s^2(\bar{\mu}) = \frac{s^2(\mu_k)}{N} \quad (2-1)$$

onde N é o número de pontos e $s^2(\mu_k)$ é dado pela eq. (2-2).

$$s^2(\mu_k) = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (\mu_k - \bar{\mu})^2 \quad (2-2)$$

2.6 Valores experimentais da viscosidade

As tabelas (2.3) e (2.4) mostram os resultados das medições obtidos seguindo o procedimento descrito em seção anterior, assim como o desvio padrão. Os gráficos mostrados nas figuras 2.11 a 2.13 mostram os mesmos valores experimentais descritos nas tabelas.

Tabela 2.3: Viscosidades dinâmicas (mPa.s) dos resíduos de vácuo

(°C)	resíduo 1	resíduo 2	resíduo 3	resíduo 4	resíduo 5
140					932,1171 ±0, 8358
145					718,9826 ±0, 2639
150					541,9292 ±0, 7668
155					431,4984 ±0, 5444
160	18,1047 ±0, 0197	157,9094 ±0, 0818	114,3800 ±0, 0770	162,7213 ±0, 3779	338,3494 ±0, 3134
165	16,3061 ±0, 0224	129,6623 ±0, 0714	94,4061 ±0, 0858	132,6317 ±0, 2951	269,2226 ±0, 3009
170	14,7337 ±0, 0307	106,8092 ±0, 0746	78,7278 ±0, 0784	115,4490 ±0, 3879	216,9617 ±0, 3390
175	13,3367 ±0, 0324	89,6309 ±0, 0859	65,8803 ±0, 0770	98,2436 ±0, 3271	177,9100 ±0, 2842
180	12,1999 ±0, 0378	74,9424 ±0, 0233	56,0458 ±0, 0600	82,4272 ±0, 1455	145,9279 ±0, 2257
185	11,0015 ±0, 0129	63,5840 ±0, 0636	47,4624 ±0, 0412	71,0785 ±0, 1030	122,9035 ±0, 1748
190	10,0475 ±0, 0513	53,7812 ±0, 0259	41,1594 ±0, 0686	61,5094 ±0, 0259	102,8325 ±0, 2556
195	9,3214 ±0, 0340	46,0212 ±0, 0538	35,5796 ±0, 0352	53,4328 ±0, 0588	87,4379 ±0, 1106
200	8,5161 ±0, 0423	40,0825 ±0, 0438	31,1322 ±0, 0605	46,7339 ±0, 0866	74,3529 ±0, 1036
205	7,8787 ±0, 0270	34,9989 ±0, 0668	27,3479 ±0, 0363	40,3675 ±0, 0686	63,4257 ±0, 1009
210	7,2650 ±0, 0406	31,0081 ±0, 0616	24,1192 ±0, 0211	36,1867 ±0, 1277	54,6522 ±0, 0799
215	6,7187 ±0, 0438	27,5532 ±0, 0414	21,2290 ±0, 0079	31,7932 ±0, 0759	47,9298 ±0, 0482
220	6,2594 ±0, 0315	24,0816 ±0, 0419	18,8377 ±0, 0079	28,8028 ±0, 0295	41,9967 ±0, 0512
225	5,8318 ±0, 0369	21,5180 ±0, 0302	17,0164 ±0, 0142	25,9369 ±0, 0342	36,9191 ±0, 0590
230	5,4636 ±0, 0359	19,2613 ±0, 0302	15,1240 ±0, 0118	23,0740 ±0, 0211	32,4750 ±0, 0730
235	4,9885 ±0, 0145	17,2619 ±0, 0411	13,6274 ±0, 0185	20,8093 ±0, 0498	28,9117 ±0, 0730
240	4,7827 ±0, 0368	15,3219 ±0, 0132	12,2971 ±0, 0121	18,9723 ±0, 0175	25,8830 ±0, 0993
245	4,5530 ±0, 0197	14,3084 ±0, 0542	11,1965 ±0, 0129	17,2936 ±0, 0395	
250	4,2759 ±0, 0210	13,0177 ±0, 0211	10,5789 ±0, 0129	16,0662 ±0, 0249	
255	4,0410 ±0, 0150	11,6311 ±0, 0278	9,7323 ±0, 0336	14,4041 ±0, 0508	
260	3,8255 ±0, 0055	11,0619 ±0, 0689	8,8274 ±0, 0437	12,9772 ±0, 0190	

Tabela 2.4: Viscosidades dinâmicas (mPa.s) dos resíduos atmosféricos

Temperatura (°C)	resíduo 6	resíduo 7
60	365,0341 ± 0,3339	73,6601 ± 0,1233
65	265,5009 ± 0,2903	59,8228 ± 0,0770
70	198,2745 ± 0,3580	48,6976 ± 0,0660
75	153,2589 ± 0,2320	40,9377 ± 0,0264
80	119,3612 ± 0,0855	34,3127 ± 0,0652
85	93,8320 ± 0,0660	29,0107 ± 0,0311
90	74,0520 ± 0,0422	24,5072 ± 0,0213
95	60,0050 ± 0,0438	21,1181 ± 0,0410
100	48,6844 ± 0,0415	18,6318 ± 0,0206
105	40,4085 ± 0,0314	16,2109 ± 0,0399
110	33,9003 ± 0,0165	14,2991 ± 0,0406
115	28,4762 ± 0,0297	12,6693 ± 0,0278
120	24,2696 ± 0,0438	11,3496 ± 0,0241
125	20,7658 ± 0,0198	10,0908 ± 0,0352
130	17,9944 ± 0,0323	9,0608 ± 0,0428
135	15,6519 ± 0,0381	8,1445 ± 0,0578
140	13,7620 ± 0,0158	7,3753 ± 0,0726
145	12,1078 ± 0,0318	6,7771 ± 0,0335
150	10,8283 ± 0,0208	6,2000 ± 0,0222
155	9,6010 ± 0,0177	5,6796 ± 0,0273
160	8,6148 ± 0,0223	5,2822 ± 0,0104

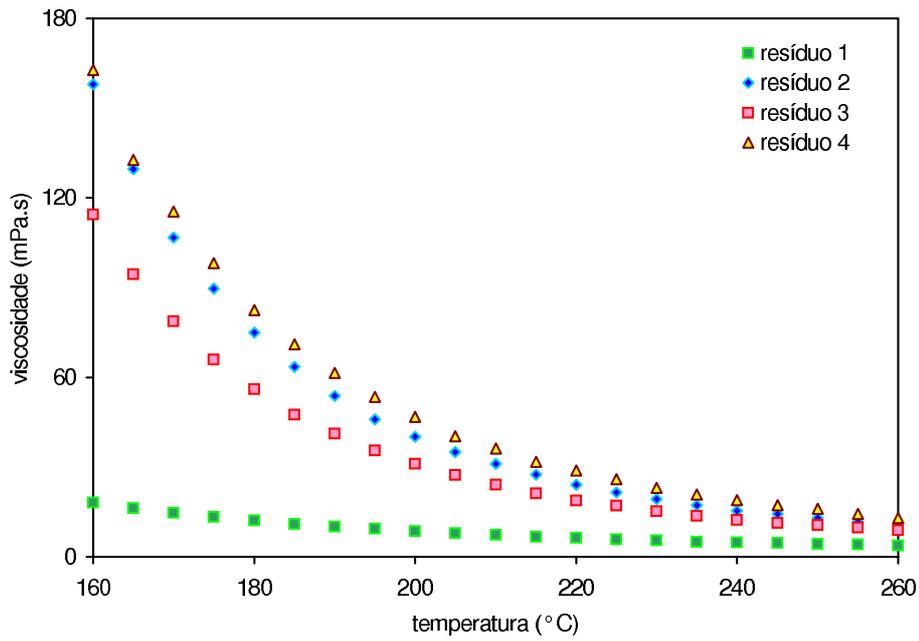


Figura 2.11: Viscosidades dinâmicas dos resíduos 1 a 4

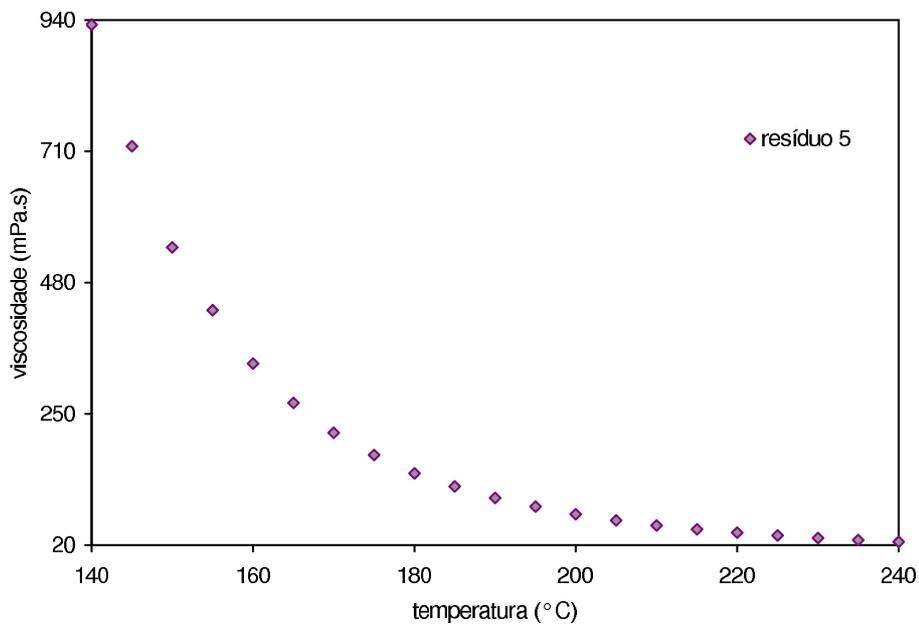


Figura 2.12: Viscosidades dinâmicas do resíduo 5

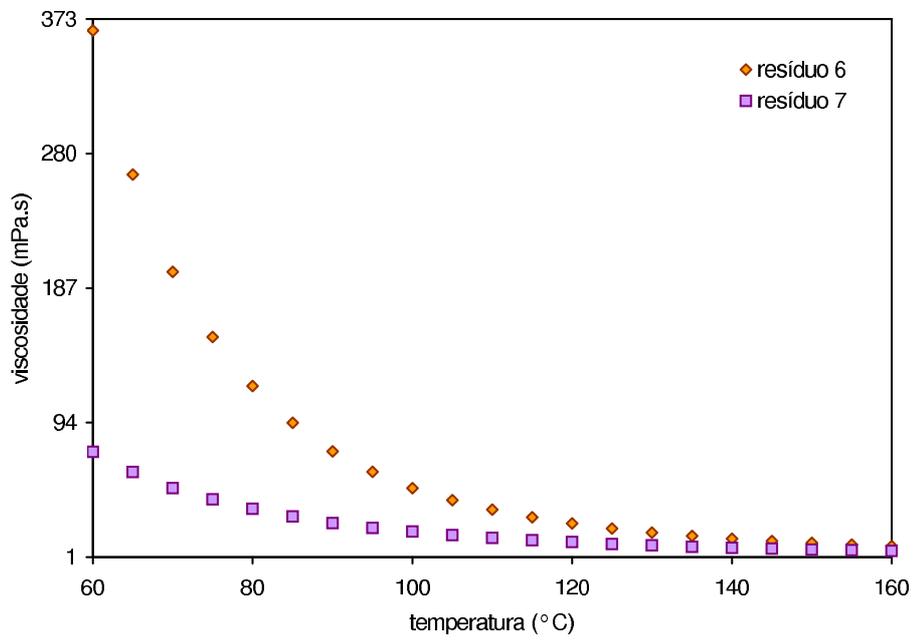


Figura 2.13: Viscosidades dinâmicas dos resíduos 6 e 7