

Monografia de Graduação

Estudo da Capacidade Antioxidante de Novos Materiais Aplicados a Lubrificantes

Érika Cristina Lourenço de Oliveira

Natal, novembro de 2004

Oliveira, Érika Cristina Lourenço - Estudo da Capacidade Antioxidante de Novos Materiais Aplicados a Lubrificantes. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia de Processos e Processo de Separação, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Co-orientador: Prof^a. Tereza Neuma de Castro Dantas

RESUMO: As funções básicas de um óleo lubrificante são: separação de superfícies móveis para minimizar a fricção, remoção de calor e suspensão de substâncias contaminantes encontradas no óleo. O uso de aditivos retarda a degradação dos lubrificantes e contribui com o melhor desenvolvimento das funções básicas. Dentre os aditivos utilizados, destacam-se os antioxidantes, cujas novas moléculas foram estudadas com o intuito de melhorar potencialmente suas eficiências através do desenvolvimento de sistemas microemulsionados.

Palavras Chaves:

- Óleos Básicos Naftênicos; Aditivos; Microemulsões.

BANCA EXAMINADORA:

Presidente: **Prof. Dr Afonso Avelino Dantas Neto.**

Membros: **Prof^a. Dr. Tereza Neuma de Castro Dantas**

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

ABSTRACT

The lubrication oil have The basic functions of a lubricant oil are separation of surfaces to minimize friction, removal of heat during the reaction and suspension of contaminants substances found inside oil. The use of additives retards the lubricants degradation and contributes with better development of basic functions. Among lubricant additives, shows off the antioxidants, whose new molecules will may to improve potentially their efficiency through of development of microemulsioned systems.

*“Maior que a tristeza de não ter vencido,
é a vergonha de não ter tentado”.*

Rui Barbosa

Esta monografia é dedicada:

A **Deus** por ter-me proporcional sabedoria e acima de tudo a vida e a **Nossa Senhora**, sempre Onipresente.

Aos meus pais **Edson Barros de Oliveira** e **Eunice Lourenço de Oliveira** ao meu irmão **Edson Barros de Oliveira Junior**, que estão sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida e que devo todo o amor, carinho e respeito.

Agradecimentos

Aos meus pais **Edson** e **Eunice**, pelo apoio, incentivo e acima de tudo pelo seu amor e dedicação e ao meu irmão **Edson Junior**, pela força e carinho que tem por mim.

Aos Professores **Tereza Neuma de Castro Dantas** e **Afonso Avelino Dantas Neto** o meu agradecimento pela orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho, contribuindo para minha formação acadêmica.

A **Michelle Sinara**, **Ana Cristina** e **Leocádia Beltrame**, pelo apoio, incentivo, conselho, pela também orientação durante o desenvolvimento deste trabalho, pela sua amizade e conhecimentos compartilhados durante os nossos anos de convivência.

As minhas Amigas **Luciana Rodrigues** e **Ana Cláudia**, pelos nossos 5 anos de amizade e troca mutua de informações, solidariedade, companheirismo e ajuda nos momentos difíceis.

À **Agência Nacional de Petróleo – ANP** e a **UFRN**, por incentivar os estudos na área de Petróleo e Gás Natural e pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os **colegas de graduação**, em especial a turma de 2000.1 e a todos os colegas do **Laboratório de Tecnologia de Tensoativos** pela atenção e coleguismo durante todo o desenvolvimento do trabalho e ao decorrer do curso.

Aos **professores de graduação do curso de Engenharia Química**, deixo o meu agradecimento a todos os conhecimentos transmitidos durante o decorrer do curso.

A estas pessoas divido e reconheço suas presenças neste trabalho. Muito Obrigado!

Sumário

1-Introdução.....	14
2. Aspecto Teórico.....	16
2.1 – Lubrificantes	16
2.1.1- Aspectos Gerais.....	16
2.1.2- Obtenção de Óleos Básicos lubrificantes	17
2.1.3- Classificação dos óleos lubrificantes.....	19
2.1.4-Tipos de básicos nacionais (lubrificantes fundamentos e aplicações-BR, 1999).	19
2.1.5- Propriedades Físico-Químicas dos Lubrificantes.....	20
2.1.5- Óleos Lubrificantes Aditivados	22
2.2- Aditivos	23
2.2.1- Aspecto Geral.....	23
2.2.2- Antioxidante.....	24
2.2.2.1- Aditivos antioxidantes usados em lubrificantes	25
2.2.2.1.1- Antioxidantes destruidores de peróxidos	25
2.2.3 – Beta-Naftol.....	27
2.2.3.1- Aspectos Gerais.....	27
2.2.3.2- Aplicação	27
2.2.4- Auto-oxidação dos óleos lubrificantes	27
2.3- Tensoativos.....	29
2.3.1 - Definição e Generalidades	29
2.3.2 - Classificação	29
2.3.2.1 - Tensoativos Catiônicos	30
2.3.2.2 - Tensoativos Aniônicos.....	30
2.3.2.3 - Tensoativos Anfóteros	30
2.3.2.4 - Tensoativos Não-Iônicos	30
2.3.3 - Propriedades.....	31
2.3.3.1 - Micelização	31
2.3.3.2 - Adsorção nas Interfaces	33
2.3.3.3 -Balanço Hidrófilo-Lipófilo (HBL).....	34
2.3.4- Diagrama de Fases	35
2.3.4.1 - Diagramas Ternários.....	35
2.3.4.2 – Diagramas Quaternários.....	36
2.3.4.3 - Diagramas Pseudoternários.....	36

2.3.4.4 – Aspectos Gerais Sobre Microemulsão	37
2.3.4.4.1- Estrutura das Microemulsões	37
2.3.4.4.2- Estabilidade da Microemulsões	39
2.3.4.2 – Classificação de Winsor	39
2.3.4.3- Fatores que Influenciam no Comportamento das Regiões de Microemulsão.....	40
2.3.4.3.1 - Natureza do Óleo	40
2.2.4.7.2 – Influência da Razão Cotensoativo/ Tensoativo.....	41
2.2.4.7.3 - Natureza e Concentração do Cotensoativo.....	41
2.3.5- Aplicação Das Microemulsões Como Um Meio Solubilizante	42
3 – Estado da Arte.....	45
4 – Metodologia Experimental	48
4. 1-Reagentes utilizados.....	48
4. 2-Equipamentos utilizados.....	48
4.3- Seleção do tensoativo	49
4. 3.1- Teste de miscibilidade frente à fase orgânica	49
4 3. 2- Solubilidade do antioxidante.....	49
4.4- Construção dos diagramas de fases.....	51
4.5- Solubilização do antioxidante no óleo básico lubrificante sintético.....	52
4.6 - Teste de Oxidação.....	53
5 – Resultados e Discussões	56
5. 1-Definição do sistema	56
5.2-Seleção dos Tensoativos.....	56
5.2.1-Teste de miscibilidade dos tensoativos frente ao óleo sintético fase orgânica	57
5.2.2- Teste de miscibilidade dos tensoativos com antioxidante	58
5.2.3- Teste de miscibilidade dos antioxidantes com os tensoativos e com ao óleo básico sintético.....	59
5.3- Diagramas de fases.....	61
5.3.1- Teste de miscibilidade dos antioxidantes com os cotensoativos (álcoois).	61
5.3.2- Sorbitan Monooleate (Span 80).	62
5.3.2.1- Influência do cotensoativo	62
5.3.2.2- Influência da razão C/T.....	65
5.3.3- Sorbitan Trioleate (Span 85).....	66
5.3.3.1- Influência do Cotensoativo	66
5.3.3.2- Influência da razão C/T.....	68
5.4- Teste de Oxidação.....	70

6-Conclusão.....	73
7-Bibliografia.....	76
8-Anexo I.....	79

Lista de Figuras

Figura 1: Fluxograma para obtenção dos óleos básicos lubrificantes (Lubrificantes fundamentais e Aplicações-BR, 1999).....	18
Figura 2: Estrutura dos aditivos para lubrificantes.	23
Figura 3 - Representação esquemática de uma molécula tensoativa.	29
Figura 4 - Representação esquemática dos tipos de tensoativos.	29
Figura 5 - Representação esquemática da agregação molecular em.....	31
solução aquosa.	31
Figura 6 - Representação esquemática de micelas diretas e inversas.	32
Figura 7 - Diferentes estruturas micelares formadas pelos tensoativos: (a) estrutura esférica, (b) estrutura cilíndrica, (c) bicamadas ou lamelar (d) estrutura bicontínua, (e) estrutura esférica invertida e (f) vesícula esférica.....	32
Figura 8- Determinação da cmc do dodecil sulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas.....	33
Figura 9 - Concentração micelar crítica do tensoativo TL.....	33
Figura 10 - Representação esquemática de atividades de moléculas anfifílicas.	34
Figura 11 – Escala de Griffin.	35
Figura 12 - Diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema de três constituintes.....	35
Figura 13 - Representação da região de microemulsão em diagrama quaternário.	36
Figura 14 - Diagrama pseudoternário com razão cotensoativo/tensoativo constante.....	36
Figura 15: Estrutura de uma microgotícula direta de uma microemulsão	38
Figura 16: Estrutura de uma microgotícula inversa de uma microemulsão	38
Figura 17- Representação do modelo de uma gotícula de microemulsão.....	38
Figura 18 - Sistemas de Winsor.....	40
Figura 19 - Influência da natureza do hidrocarboneto, (a) dodecano, (b) benzeno, (c) tolueno, para o sistema SDS (dodecilsulfato de sódio)/água/hidrocarboneto.....	41
Figura 20 - Influência da razão C/T, (a) 0,5, (b) 1, (c) 2, para o sistema..... tensoativo aniônico/água/álcool iso-amílico/óleo vegetal.....	41
Figura 21- Influência do álcool na região de microemulsão, (a) n-butanol, (b) n-hexanol, (c) n-heptanol, para o sistema SDS (dodecilsulfato de sódio)/água/dodecano/álcool.	42
Figura 22 – Representação do teste de miscibilidade do tensoativo frente a fase orgânica..	49
Figura 23 - Representação do teste de miscibilidade do tensoativo frente a fase orgânica.	50
Figura 24 - Representação do teste de miscibilidade do tensoativo frente a fase orgânica ..	50
Figura 25 – Representação das linhas de titulação para construção dos diagramas de fases	51

Figura 26- Representação das linhas de titulação para determinação das regiões de Winsor e construção dos diagramas de fases.	52
Figura 27 – Representação esquemática do processo da solubilização do antioxidante no óleo lubrificante.....	53
Figura 28: Bloco de oxidação.....	54
Figura 29 – Teste de miscibilidade de diferentes tensoativos frente ao óleo sintético.....	57
Figura 30 – Teste de miscibilidade de diferentes tensoativos com os quatros (4) tensoativos.....	58
Figura 31: Teste de miscibilidade dos antioxidantes frente a alguns tensoativos com a fase orgânica	59
Figura 32- Quantidade de tensoativos necessário para solubilizar o antioxidante e quantidade de antioxidante.	60
Figura 33- Teste de miscibilidade dos antioxidante com os cotensoativos.....	61
Figura 34- Influência do cotensoativo na região de microemulsão os sistemas são: (a) tensoativo (Span80), água destilada e óleo sintético PAO 6 e (b) cotensoativo (butanol) / tensoativo (span80) =1, água destilada e óleo sintético PAO 6.....	63
Figura 35- Variação da região de microemulsão em função do tipo de álcool, no sistema: água destilada, óleo sintético lubrificante, (a) iso-propílico, (b) n-butílico e (c) n-octílico.....	64
Figura 36 - Influência da razão C/T no sistema: n-butílico/Span 80, água destilado e óleo PAO 6.	65
Figura 37 - Influência do cotensoativo na região de microemulsão os sistemas são: (a) tensoativo (SPAN 85), água destilada e óleo sintético PAO 6 e (b) cotensoativo (butanol) / tensoativo (span85) =1, água destilada e óleo sintético PAO 6.....	66
Figura 38 - Variação da região de microemulsão em função do tipo de álcool, no sistema: água destilada, óleo sintético lubrificante, (a) iso-propílico, (b) n-butílico e (c) n-octílico.....	67
Figura 39 - Influência da razão C/T no sistema: n-butílico/Span 85, água destilado e óleo PAO 6.	68

Lista de Tabelas

Tabela 2 - Comparação das características dos óleos básicos parafínicos e naftênicos	19
Tabela 3- Requisitos de qualidade de óleos básicos lubrificantes	21
Tabela 4: Relação entre compostos antioxidantes e seu mecanismo de atuação (Lopes, 1990).	26
Tabela 5 - Características de microemulsões e emulsões.	39
Tabela 6- Tensoativos utilizados com seus respectivos índices de HBL.....	57
Tabela. 7: Resultados obtidos no teste de oxidação no bloco de oxidação.....	71

INTRODUÇÃO

1-Introdução

As funções básicas de um óleo lubrificante são a de separação de superfícies móveis para minimizar a fricção, remoção de calor durante a reação e suspensão de substâncias contaminantes encontradas no óleo (Beecheck, Gergel, Rizvi, não datado). Fazer com que um lubrificante desenvolva estas funções é uma tarefa complexa, que envolve um balanço cuidadoso das propriedades dos óleos básicos bem como um aumento na desempenho de aditivos.

Os óleos minerais puros até 1940 eram usados como lubrificante, com as rígidas especificações e a degradação dos mesmos por oxidação ser bastante acentuada e como consequência, provocarem inúmeros depósitos insolúveis, explicando assim as diversas variações possíveis nas propriedades destes óleos. Esses óleos foram gradativamente substituídos por óleos sintéticos na qual possuem propriedades superiores aos óleos minerais tais como: alto índice de viscosidade, baixo ponto de fluidez, baixa volatilidade, além de mostrar boa capacidade de suportar cargas e uma alta estabilidade térmica.

Os aditivos que serão estudados fazem parte da classe dos antioxidantes, esses aditivos têm como finalidade retardar a reação do material orgânico com o oxigênio atmosférico. Tal reação pode causar a degradação das propriedades mecânica, físico-química e elétrica dos óleos, desenvolvimento de precipitados insolúveis, onde, a necessidade do seu uso depende da composição química do substrato e das condições de exposição.

Os produtos obtidos são acrescentados ao assim chamado setor de química fina, que compreende um grupo bastante numeroso e diversificado que constitui uma verdadeira especialidade química seja sob o ponto de vista tecnológico de sua produção, seja de sua comercialização.

Devido suas propriedades peculiares, os produtos derivados do β -naftol, têm sido alvo de estudo por sua composição química apresentar características antioxidantes, as quais são de grande interesse econômico. Apesar dessa sua característica, os produtos derivados do β -naftol não chegam a serem solúveis em óleos lubrificantes.

Tais fatores e o interesse de utilizar esses novos produtos como antioxidantes em óleos lubrificantes, levaram a motivar novos estudos de solubilizá-lo por meio de microemulsão, a fim de obter novos aditivos aplicados a lubrificantes.

ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspecto Teórico

O presente capítulo abrange os aspectos teóricos relevantes ao desenvolvimento do trabalho, a fim de se possa ilustrar de um modo claro e objetivo os fundamentos aplicados.

Dentre os assuntos a serem apresentados a seguir, daremos um enfoque maior aos lubrificantes, aditivos, microemulsão e a aplicação das microemulsões como meio solubilizante dos aditivos antioxidante em óleos lubrificantes.

2.1 – Lubrificantes

2.1.1- Aspectos Gerais

O petróleo em estado natural é uma mistura de dezenas de hidrocarbonetos – compostos formados por átomos de carbono e de hidrogênio. Além destes hidrocarbonetos, o petróleo contém, em proporções bem menores, compostos oxigenados, nitrogenados, sulfurados e metais pesados, conhecidos como contaminantes. O petróleo é originário da decomposição de materiais orgânicos que foram transformados no interior da crosta terrestre, sob alta pressão e temperatura, num fluido geralmente escuro e viscoso.

Como o petróleo é uma mistura complexa de compostos, as refinarias de petróleo os separam em diversas frações sendo elas do tipo leve, média e pesada, onde os mesmos possuem uma aplicação comercial definida.

O petróleo (óleo cru) é a matéria-prima para óleos combustíveis e lubrificantes. A combinação de tratamentos executados no petróleo para a obtenção dos produtos desejados é chamada refino; os tratamentos podem ser classificados em operações de separação, processo de conversão e processo de tratamento químico (Carreteiro e Moura, 1987).

As operações de separações mais comumente empregadas são destilação (primeiro passo na produção de derivados do petróleo), absorção, adsorção, filtração e extração. Devido o baixo ponto de ebulição da gasolina, querosene e óleo combustível, eles são separados inicialmente, as frações de óleos lubrificantes são então divididas por ponto de fusão em vários graus de destilado neutro, com resíduo final mais viscoso (Booser, 1992).

A literatura refere-se aos crus, em termos de composição química, os quais podem ser considerados de base naftênica, parafínica ou aromática este tipo de consideração é feito em termos de concentração de carbonos parafínicos, naftênicos e aromáticos conforme se pode evidenciar na tabela 1.

Tabela 1- Concentração de moléculas de carbono e densidade dos principais tipos de óleos básicos

	C_p	C_n	C_a	Densidade (Kg/L)
<i>Óleo de base parafínica</i>	65-70	25-30	3-8	0,800-0,812
<i>Óleo de base naftênica</i>	50-60	30-40	8-13	0,834-0,844
<i>Óleo de base mista</i>	48-57	24-33	17-22	0,850-0,872
<i>Óleo de base aromática</i>	21-35	20-30	40-50	0,943-1,005

Na categoria dos óleos lubrificantes podem-se distinguir os óleos minerais, óleos graxos (orgânicos), óleos compostos e sintéticos (Carreteiro e Moura, 1987), dentre os quais a produção deste último tem sido expandida devido as suas propriedades especiais tais como estabilida a extremas temperaturas, resistência ao fogo, baixas toxicidade e compatibilidade ao meio ambiente (Booser, 1992).

2.1.2 - Obtenção de Óleos Básicos lubrificantes

Os óleos básicos lubrificantes são misturas complexas de hidrocarbonetos saturados (alcanos e cicloalcanos) e aromáticos, com mais de 15 átomos de carbono por molécula (Araújo, 1996).

São obtidos a partir de petróleo selecionados, mediante processos de refino que visam à remoção ou redução de compostos aromáticos, sulfurados, nitrogenados, oxigenados e parafínicos lineares, que são indesejáveis na maior parte das aplicações dos lubrificantes formulados (Coutinho, 1999; Araújo, 1996), essas etapas estão melhor explicada na figura 1.

As etapas do processo majoritariamente empregado na produção de óleo básico lubrificante são as seguintes (Araújo, 1996):

- Destilação, atmosférica e a vácuo, para geração dos cortes lubrificantes com faixas de destilação, viscosidade e pontos de fulgor requeridos pelo mercado;
- Desasfaltação a propano, que trata o resíduo de vácuo com propano para separar o asfalto dos óleos lubrificantes ainda existentes;
- Extração de aromáticos por solvente (fenol, furfural ou n-metil-pirrolidona). Nessa etapa são removidas dos cortes destilados, além dos aromáticos, as maiores parte dos compostos sulfurados e nitrogenados, que interferem com a estabilidade à oxidação dos óleos básicos e com suas respostas aos aditivos antioxidantes;
- Desparafinação a solvente (metil-etil-cetona e tolueno ou metil-isobuticetona), para acerto das características de escoamento dos óleos à baixa temperatura;
- Hidrocabamento, para redução do teor de enxofre e melhoria da cor e da estabilidade à oxidação dos produtos.

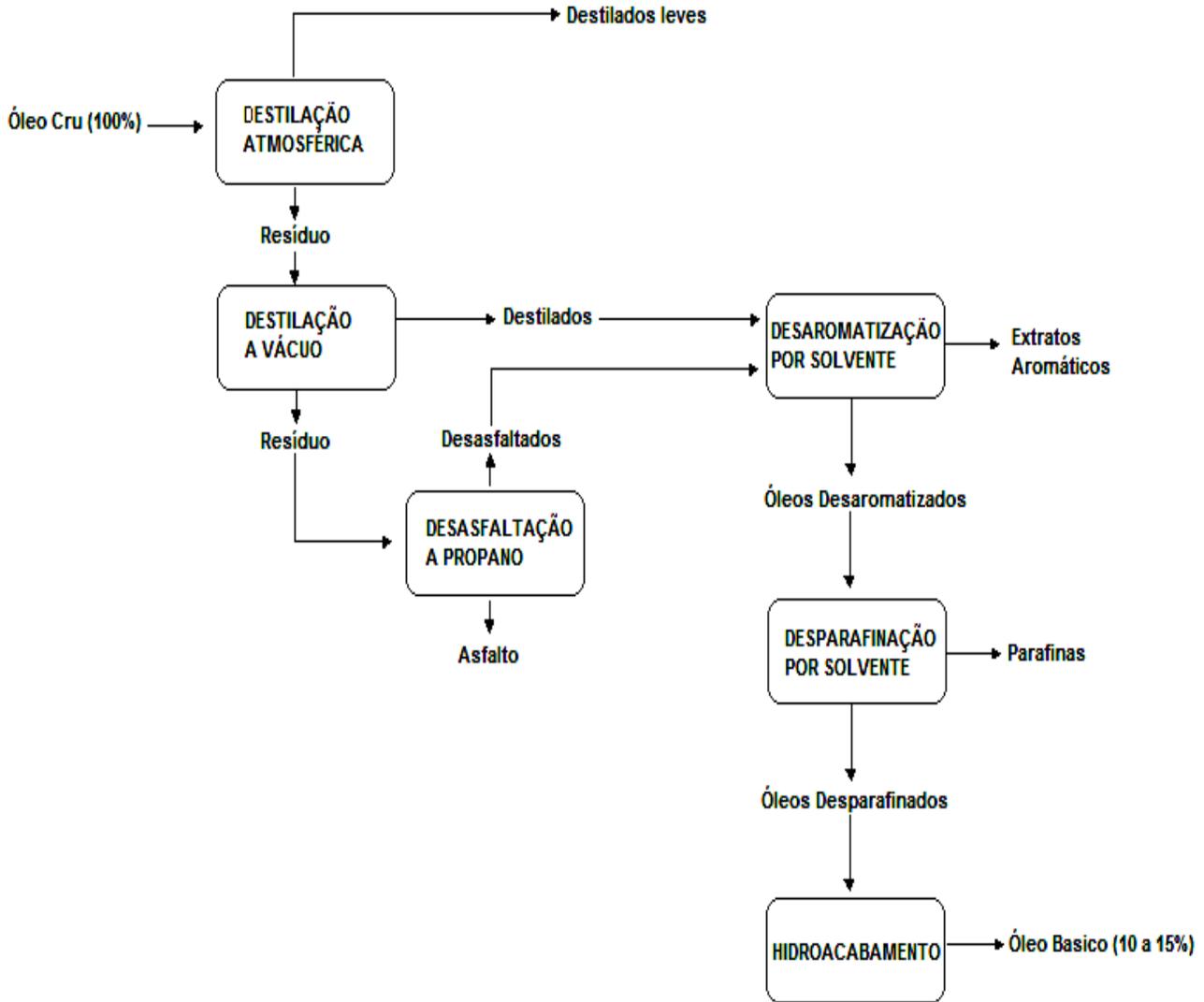


Figura 1: Fluxograma para obtenção dos óleos básicos lubrificantes (Lubrificantes fundamentos e Aplicações-BR, 1999)

2.1.3- Classificação dos óleos lubrificantes

A classificação dos óleos lubrificantes:

Óleos Minerais são os mais importantes para emprego em lubrificantes. São obtidos pelo petróleo e caracterizam-se quanto à disposição dos compostos hidrocarbonetos podendo, portanto, ser classificados de acordo com a sua origem, em naftênicos e parafínicos (Carreteiro e Moura, 1987).

As propriedades peculiares entre esses dois tipos de óleos os caracterizam para determinadas aplicações. A tabela 2 apresenta as principais divergências nas características normais dos óleos parafínicos e naftênicos.

Tabela 2 - Comparação das características dos óleos básicos parafínicos e naftênicos

<i>Características</i>	<i>Parafínicos</i>	<i>Naftênicos</i>
Ponto de fluidez	Alto	Baixo
Índice de Viscosidade	Alto	Baixo
Resistência à Oxidação	Grande	Pequeno
Oleosidade	Pequeno	Grande
Resíduo de Carbono	Grande	Pequeno
Emulsificador	Pequeno	Grande

Óleos sintéticos os óleos sintéticos são compostos obtidos através de reações químicas, alguns baseados em derivados do petróleo, como o etileno, outros em carvão, materiais naturais ou xisto.

Óleos compostos são, portanto, óleos minerais aos quais se adicionou certa quantidade de produto orgânico, em geral de 1% a 25%, com o objetivo de conferir ao lubrificante maior facilidade de emulsão em presença de vapor d'água.

2.14-Tipos de básicos nacionais (lubrificantes fundamentos e aplicações-BR, 1999).

- **Turbinas:** destilação de origem parafínica com viscosidade baixa ou média;
- **Neutros:** destilação de origem parafínica com ampla faixa de viscosidade;
- **Bright Stock:** óleos básicos, normalmente de origem parafínica, que sofreram um tratamento cuidadoso de desparafinação, filtração e redução da concentração de moléculas aromáticas;
- **Cilindros:** residuais de origem parafínica com viscosidade elevada. São opacos e apresentam cor verde ou verde-clara;

- **Pálido:** destilados de origem naftênica, de cor clara amarelada que também podem ser chamados de *finished distillates*;
- **Pálido extraído:** destilados naftênicos tratados por solvente;
- **Pretos:** residuais asfálticos sem tratamento elaborado.

2.1.5- Propriedades Físico-Químicas dos Lubrificantes

As padronizações citadas a seguir são efetivadas pelo uso permanente de petróleos similares e métodos de refino uniforme, da mesma forma em que se refletem em um conjunto de métodos analíticos cujos resultados devem se situar, para as diversas produções de mesmo básico, dentro dos limites de tolerância definidos, (Lubrificantes fundamentos e aplicações-BR, 1999), esses limites será mais bem expressado na tabela 3.

- **Cor/Aparência** é uma característica visual utilizada na padronização de produção, na indicação de contaminantes e do estado de oxidação do óleo lubrificante (Landis e Murphy, 1990).
- **Odor** é uma propriedade olfativa característica de cada tipo de óleo lubrificante, não indica, por si só, qualidade como também é uma maneira de verificar a uniformidade da produção (Gergel, Rizvi, Beercheck, não datado).
- **Índice de viscosidade** indica a variação da viscosidade com a temperatura e está relacionada com a aromaticidade do produto (ASTM, 1998 e Araújo, 1999).
- **Ponto de Fluidez** é a temperatura mínima em que o óleo, submetido a um processo de resfriamento, ainda flui (Lubrificantes Fundamentos e Aplicações – BR, 1999).
- **Ponto de Fulgor** é a mais baixa temperatura na qual uma amostra de óleo desprende vapores. É utilizado para avaliar as temperaturas de serviço que um óleo lubrificante pode suportar com absoluta segurança operacional (Lubrificantes Fundamentos e Aplicações-BR, 1999).
- **Índice de Acidez total (IAT)**, indica a degradação oxidativa do óleo.
- **Índice de basicidade** é a aditivação feita aos óleos empregados na lubrificação de motores de combustão interna, chamada comumente de reserva alcalina e que confere caráter básico aos lubrificantes (Lubrificantes fundamentos e Aplicações – BR,1999).
- **Cinzas** representam os materiais incombustíveis, ou seja, os constituintes inorgânicos das amostras, tais como parte dos aditivos, metais de desgaste, ferrugem sílica, etc. (Lubrificantes Fundamentos e Aplicações-BR,1999 ; Carreteiro e Moura,1987; Gergel, Rizvi, Beercheck, não datado).

- **Corrosividade ao cobre**, este método tem por objetivo detectar a presença de cobre no lubrificante básico, de derivados de enxofre, sob forma agressiva ou reativa (Lubrificantes Fundamentos e Aplicações – BR, 1999).
- **Resíduo de carbono** é utilizado para prever depósito de carbono, em motores de combustão interna e compressores, originários de óleo lubrificante. Atualmente é muito empregado na avaliação de óleos básicos (Carreteiro e Moura,1987).

Tabela 3- Requisitos de qualidade de óleos básicos lubrificantes

Característica	Importância	Etapa de Especificação	Limite típico
1- cor ASTM	Reflete a pureza do produto, em relação a produtos de oxidação e contaminantes pesados como asfaltenos	Destilação fracionada (asfaltenos) e acabamento (produtos de oxidação)	Variável com o tipo de produto (até 4,0)
2-Faixa de viscosidade	Graus requeridos pelo mercado para formulação dos óleos acabados	Destilação fracionada	Variável com o tipo de produto (8 a 6 cSt, 40°C).
3-Índice de viscosidade	Necessidade de escoamento dos óleos a baixas temperaturas	Desaromatização (extração com solvente) ou hidrocabamento	95 mínimo para os óleos básicos.
4-Ponto de fluidez	Necessidade de escoamento dos óleos a baixas temperaturas	Desparafinação	
5- ponto de fulgor	Segurança no armazenamento e limites de volatilidade dos óleos formulados	Destilação fracionada	140°C mínimo
6- Índice de acidez	Índice a degradação oxidativa do óleo	Quando necessário na etapa de acabamento	0,05 mg de KOH/g, máximo
7- Corrosividade ao cobre	Indica a presença de mercaptas	Quando necessário, no hidroacabamento	1 b máximo(*)
8- Estabilidade à oxidação	Característica mais importante de um óleo lubrificante. Define a vida útil do óleo em serviço	Desaromatização e acabamento	Avaliada de formas diferentes de acordo com a aplicação
9- Cinza	Contaminação com material inorgânico	Filtração	0,005% peso max.

(*) resultado obtido a partir da comparação do corpo de prova com o conjunto de padrões.

2.1.5- Óleos Lubrificantes Aditivados

Os óleos minerais puros, até 1940, eram usados como lubrificantes, devido às inúmeras possibilidades de depósito e degradação dos mesmos, esses óleos foram sendo substituídos por óleos sintéticos e óleos aditivados. Nos óleos minerais existem vários compostos, principalmente os sulfurados, que agem como inibidores naturais do processo oxidativo, mas devido aos mesmos estarem em baixas proporções eles são rapidamente consumidos e o processo de oxidação é desencadeado, tornando-se mais intenso na ausência desses inibidores (Silva, 2000).

Os fluidos sintéticos estão se tornando cada vez mais populares como lubrificantes, principalmente em função de algumas propriedades únicas em relação aos óleos minerais. Ao contrário dos óleos e graxas baseadas em petróleo, os sintéticos são compostos obtidos através de reações químicas, alguns baseados em derivados do petróleo, outros em carvão e outros em materiais naturais ou xisto. Fundamentalmente, estes se dividem em três grupos principais, que abrangem mais de 90% da gama atualmente utilizada e, os 10% que se encontram fora destes grupos possivelmente continuam sendo empregados como lubrificantes, porém apenas em aplicações muito especializadas. Os três grupos significativos são:

- Glicóis, principalmente o glicol polialquilenos;
- Ésteres de ácidos orgânicos, tais como diésteres, e poliésteres de ácidos inorgânicos, tais como ésteres fosfatados;
- Hidrocarbonetos sintéticos, tais como os polialfaolefinas e os alquilados.

Os fluidos sintéticos apresentam algumas propriedades principais tais como: alto índice de viscosidade, baixo ponto de fluidez, baixa volatilidade como também alto ponto de fulgor e baixa toxidez; além de mostrar boa capacidade de suportar cargas, alta estabilidade térmica, inércia química como consideráveis características.

Em consequência, lubrificantes sintéticos corretamente aplicados podem proporcionar claras vantagens sob o ponto de vista do usuário. Um melhor desempenho pode resultar em benefícios de custos, que consistem em:

- Fácil partida da máquina;
- Menor cisalhamento e menor perda de viscosidade;
- Menor formação de gomas e depósitos;
- Capacidade de lubrificar sob condições em que lubrificantes convencionais falham;
- Menores riscos de saúde e segurança (quando novo);
- Menor risco de incêndio;
- Vida longa útil do lubrificante.

Os aditivos são definidos como materiais que atribuem novas propriedades para potencializar as características existentes tanto em lubrificantes bem como em combustíveis (Gergel, Rizvi, Beercheck).

Devido às diversas variações possíveis nas propriedades destes óleos, bem como a obtenção dos mesmos a partir de diferentes origens e tratamentos, foram desenvolvidas umas séries de produtos químicos chamados aditivos que, adicionados aos óleos, aumentam a eficiência dos mesmos conferindo-lhes características necessárias às exigências das máquinas modernas (Lubrificantes Fundamentais e Aplicações-BR,1999).

Através da figura 2 pode-se melhor evidenciar as estruturas dos aditivos para lubrificantes.

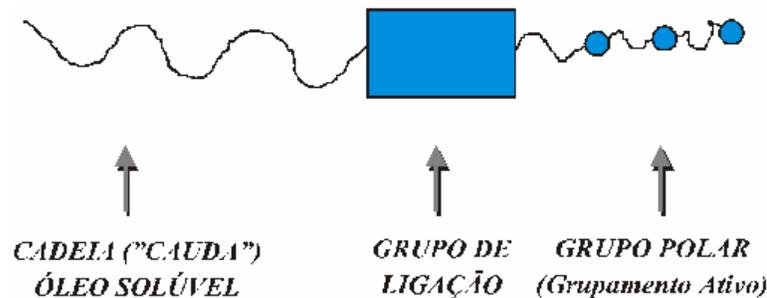


Figura 2: Estrutura dos aditivos para lubrificantes.

Os óleos lubrificantes comerciais são normalmente constituídos por um sistema de aditivação multicomponente. Como por exemplo, os óleos de máquinas contém aditivos como modificadores de fricção, agentes de EP (Extrema Pressão), detergentes, dispersantes, antioxidantes e melhoradores do índice de viscosidade. Sabe-se que a interação entre aditivos pode afetar a função do óleo lubrificante, onde o conhecimento destas interações entre aditivos é muito importante para a melhora das técnicas de mistura de aditivos nos óleos lubrificantes (Nakayama, et all, 1991).

2.2- Aditivos

2.2.1- Aspecto Geral

Os aditivos são substâncias químicas, normalmente sintéticas, que é adicionada ao óleo com o objetivo de imprimir, reforçar ou eliminar algumas propriedades ao óleo. A propriedade de maior interesse é a estabilidade à oxidação (Silva, 2000). É importante observar que nem todos os aditivos são igualmente eficazes em qualquer óleo básico, bem como cuidadosas investigações devem ser realizadas ao substituir básicos de propriedades aparentemente iguais.

Na formulação para fabricação de um óleo lubrificante acabado, os aditivos têm uma participação de aproximadamente 0,5% em volume para óleos industriais e entre 15 e 20% para óleos automotivos. Os principais aditivos são (Coutinho, 1999):

- Os dispersantes, estes aditivos têm a finalidade de manter os sólidos (carbono (carvão) e borras) em suspensão e finamente dispersos, a fim de evitar que se depositem em locais não desejados, causando danos ao motor.
- Os detergentes são capazes de manter em suspensão partículas de vários tamanhos, tendo sob esse ponto de vista maior eficácia em relação aos dispersantes (Gergel, Rizvi, Beercheck, não datado).
- Os antidesgastantes são substâncias químicas adicionadas aos óleos lubrificantes com a finalidade de reduzir o desgaste, são importantes nos casos de lubrificação limites, isto é, quando em virtude de cargas e velocidades elevadas, não se consegue uma lubrificação fluida eficiente (Lubrificantes Fundamentos e Aplicações - BR, 1999).
- Os abaixadores do ponto de fluidez são agentes químicos que abaixam o ponto de fluidez do lubrificante, garantindo seu fluxo a baixas temperaturas (Carreteiro e Moura, 1987).
- Os melhoradores do índice de viscosidade (MIVS), estes aditivos reduzem a variação de viscosidade em função da temperatura. Graças a eles o óleo do motor se mantém com viscosidade adequada nas partidas, quando ainda está frio, e após horas de funcionamento quando atinge temperaturas elevadas (Lubrificantes Fundamentos e Aplicações, 1999).
- Os antioxidantes são agentes químicos que retardam a decomposição por oxidação do óleo, adiando o seu espessamento e a formação de compostos ácidos, borras, lodos e vernizes.

2.2.2- Antioxidante

A função de um inibidor de oxidação ou um antioxidante é interromper a série de reações em cadeia do processo oxidativo, iniciada pelo hidroperóxido. Os antioxidantes usados para esta quebra utilizam dois mecanismos distintos: o primeiro grupo compreendido pelos fenóis, aminas e aminofenóis, agem inibindo os radicais livres, formando assim produtos estáveis, chamados de “quebradores de cadeia” e o segundo, onde se encontram os compostos de enxofre e fósforo, funcionam como decompositores do hidroperóxido. (Silva, 2000). Tal reação pode causar a degradação das propriedades mecânicas, como também um aumento na viscosidade e formação de precipitados insolúveis em lubrificantes e combustíveis, onde, a necessidade do seu uso depende da

composição química do substrato e das condições de exposição (Neri,1997; Scherpfer e Sransky, 1981; Litwienke, Kasprycisa-guttman, Jamanek, 1999; Maleville, Faure, Legros, et all, 1995).

Os óleos lubrificantes estão normalmente em contato com o ar no estoque ou em serviço, e freqüentemente, são submetidos a elevadas temperaturas e em presença de metais (catalisadores de oxidação). A oxidação do óleo normalmente resulta na formação de compostos solúveis e insolúveis ao próprio óleo lubrificante, e esses últimos aparecem como materiais ácidos, resina e lama. Estudos sobre a composição desses insolúveis indicam que eles são derivados de reação de polimerização por condensação e, normalmente, causam um efeito adverso sobre o desempenho do lubrificante, causando entre outras coisas, aumento dos destruidores de peróxidos que reagem rapidamente com os hidroperóxidos formados, produzindo então, compostos inativos. Onde a principal função dos antioxidantes é de diminuir a quantidade de radicais livres que se encontram no óleo, esses radicais livres são bastante reativos e instáveis, onde os mesmos reagem com outras moléculas, iniciando assim uma reação em cadeia em um processo chamada oxidação.

Aminas aromáticas e fenóis substituídos funcionam como antioxidantes quebradores de cadeia, de acordo com *The Use of UOP Inhibitors in Petroleum Products* (1961).

Os compostos aminas aromáticos e fenólicos têm sido usados extensivamente como antioxidante em materiais orgânicos por interação com os radicais livres formando produtos não radicalar e um radical fenóxi. O radical antioxidante resultante é estabilizado por ressonância com os sistemas aromáticos, tal como em aminas e naftênicos (M.W. Ranney,1979).

Substituintes fenólicos e hidronaftalenos têm sido usados extensivamente como aditivos na prevenção da oxidação em óleos lubrificantes e graxas, aumentando a vida útil desses materiais (M.W. Ranney, 1979).

Determinados antioxidantes especializados têm sido comercializados industrialmente devido o reconhecimento da industria em aumentar a vida útil de muitos substratos produzidos sobre condições antecipadas de exposição. Este campo de trabalho tem crescido consideravelmente na última década onde obteve seu ponto de partida com a venda de \$ 730 milhões em 1990 (Silva, Borges e Ferreira, 1997).

2.2.2.1- Aditivos antioxidantes usados em lubrificantes

2.2.2.1.1- Antioxidantes destruidores de peróxidos

Desde que os hidroperóxidos são uma fonte de radicais livres, sua destruição reduzirá a taxa de oxidação. A classe de compostos mais bem conhecidos e mais largamente usados que agem desta maneira são os ditiofosfatos de metais, mais precisamente o 4-metil-2-pentil ditiofosfato (ZnDTP), (Maleville, faure, Legros, et alii,1995).

Embora os ditiofosfatos de metal, particularmente os alquil ditiofosfatos de zinco (ZnDTP), venham sendo como anti-oxidantes por muitos anos, o mecanismo detalhado de sua ação ainda não é perfeitamente conhecido. Tem sido demonstrado que esta classe de compostos pode aumentar enormemente a taxa de decomposição dos hidroperóxidos sem produzir qualquer radical livre; por exemplo, o ZNDTP quando adicionado ao hidroperóxido de cumeno, na concentração de 1mol%, causa uma rápida e completa decomposição deste à temperatura ambiente (Lopes, 1990).

Com relação ao mecanismo de ação dos compostos do tipo sulfeto e selenetos orgânicos como antioxidante, resumidamente tem sido mostrado que esses compostos primeiramente agem com os hidroperóxidos para formar sulfóxidas (equação 1), que por sua vez se decompõem termicamente para formar um antioxidante ativo (equação 2), provavelmente um tiosulfinato, que é muito pouco estável, devido a baixa estabilidade da ligação S-S neste composto.



A tabela 4 mostra um resumo das atividades de antioxidantes de acordo com o mecanismo de atuação.

Tabela 4: Relação entre compostos antioxidantes e seu mecanismo de atuação (Lopes, 1990).

Antioxidantes	Quebradores de cadeia	Destruidor de peróxido
Fenol bloqueado	Muito efetivo	Inefetivo
Amina aromática	Muito efetivo	Inefetivo
ZnDTP aromático	Moderadamente efetivo	Muito efetivo
ZnDTP alifático	Efetivo	Muito efetivo
Sulfeto orgânico	Não efetivo	Muito efetivo

2.2.3 – Beta-Naftol

2.2.3.1- Aspectos Gerais

Os naftois são compostos de dois cristais monohidricos alcoólicos, derivados do naftaleno e pertence à família do fenol, sendo ele derivado do ácido 2- naftalenosulfônico com soda caústica. O β -naftol é um isômero do α -naftol, onde o mesmo pode também ser chamado de 2-naftol ou 2-hidroxinaftaleno. A sua fórmula é $C_{10}H_7OH$, possui peso molecular de 144.17, a sua densidade específica é de 1,20, tendo seu ponto de fusão na faixa de 121-122°C e o de ebulição na faixa de 285-286°C, apresentando-se na forma de cristais branco-amarelado sendo ligeiramente solúvel em água e possuindo uma baixa solubilidade em óleo. (www.chemicaland21.com/arokarhi/specialtuchem/perchen/naftols.html, 2004).

O beta-naftol é preparado por reações naftalênicas com ácido sulfúrico e hidrolisados a resultar éster sulfato por aquecimento com solução de hidróxido de sódio.

O beta-naftol é usado como antioxidante, ele tem a finalidade de prevenir ou retardar a degradação de algumas substâncias pelo oxigênio. Sintéticos ou naturais esses antioxidantes, são usados na diminuição da deteriorização da gasolina ou borracha. Essa deteriorização ocorre devido à presença de radicais livres.

2.2.3.2- Aplicação

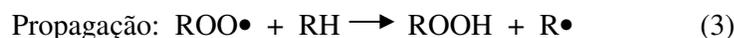
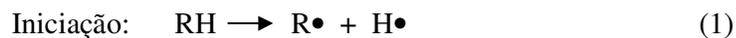
Devido suas propriedades peculiares, os produtos derivados do β -naftol, têm sido alvo de estudo por sua composição química apresentar características antioxidantes. Apesar dessas características, esses produtos são parcialmente solúveis em óleos lubrificantes. Dessa forma, o interesse em utilizá-los na formulação de óleos lubrificantes, motivam novos estudos com o propósito de solubilizá-los, a fim de melhorar a eficiência antioxidativa dos novos aditivos aplicados a lubrificantes.

2.2.4- Auto-oxidação dos óleos lubrificantes

A degradação oxidativa de materiais orgânicos é uma das reações mais bem entendida em química orgânica (Rajapakse, Gunasena e Wijekoonm 1978). Para uma melhor compreensão do papel protetor dos antioxidantes é necessário rever, primeiro, como funciona tal processo de oxidação, melhor denominado de processo de auto-oxidação catalítica. O termo auto-catálise refere-se a uma reação que aumenta com o tempo, devido à formação de produtos que catalizam a reação (Maleville, Faure, Legros, et al, 1995).

A presença de uma insaturação em borrachas naturais ou sintéticas as tornam particularmente vulneráveis a auto-oxidação, desta forma, anti-oxidantes são necessários para prevenir ou retardar o processo degradativo (Schrepfer e Stansky ,1981)

Segundo Schrepfer e Stansky (1981) durante uma auto-oxidação de hidrocarbonetos, radicais peróxidos, os quais fazem parte da cadeia de propagação, são formados como mostra a seqüência reacional a seguir:



Onde:

RH – Composto orgânico insaturado

R•- Radical livre

ROO•- Radical peróxido

ROOH - Hidroperóxido

A etapa inicial compreende a formação de um radical livre hidroperóxido quando o hidrogênio é retirado de carbono α -metilênico no ponto insaturado da molécula (RH). O radical livre resultante (R•) é muito susceptível ao ataque do oxigênio atmosférico e forma um radical livre peróxido (ROO•) bastante instável. O fato importante deste mecanismo é que estes radicais livres são fortes iniciadores e promotores (catalisadores) de oxidação posterior, tornando esta decomposição oxidativa um processo “autoperpetuado” (autocatalítica) dando origem a uma reação em cadeia.

Os antioxidantes possuem dois caminhos para retardar a auto-oxidação. Antioxidante preventivos, como por exemplo: absorvedores de luz, desativadores metálicos e decompositores de peróxidos, esses tendem a reduzir a velocidade de iniciação de auto-oxidação, enquanto antioxidantes quebradores de cadeias inibem a auto-oxidação por doação de um átomo de hidrogênio (H) para a cadeia possuidora do radical peróxido, de acordo com o mecanismo a seguir:



O anti-oxidante AH (anti-oxidante primário) reage com o radical peróxido formando produtos estáveis. Aminas aromáticas e fenóis substituídos funcionam como antioxidante quebradores de cadeia; estas duas classes de antioxidante citados anteriormente são os mais utilizados.

2.3- Tensoativos

2.3.1 - Definição e Generalidades

Os tensoativos são moléculas cuja estrutura química contém grupos com afinidades distintas e interligadas, ou seja, uma cabeça polar ou hidrofílica ligada a uma cauda apolar ou hidrofóbica.

A presença na mesma molécula de duas regiões com afinidades diferentes caracteriza o termo anfifílico (Mittal, 1979). Os tensoativos possuem propriedades, dentre as quais, destacam-se: capacidade de formar bolhas e espumas na superfície de um líquido e a se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, promovendo a redução significativa da tensão superficial ou interfacial.

A representação esquemática de um tensoativo pode ser visualizada na Figura 3.

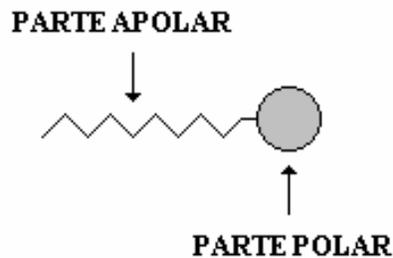


Figura 3 - Representação esquemática de uma molécula tensoativa.

2.3.2 - Classificação

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a região polar ou hidrofílica, em: tensoativos iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros); tensoativos não-iônicos. A Figura 4 expressa de forma esquemática esta classificação.

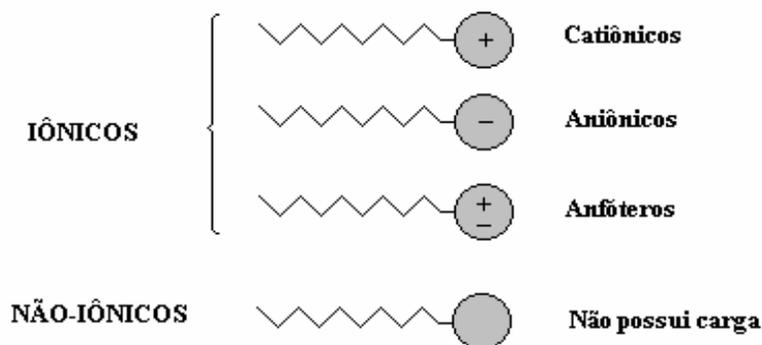


Figura 4 - Representação esquemática dos tipos de tensoativos.

2.3.2.1 - Tensoativos Catiônicos

Os tensoativos catiônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa. Estes tensoativos são normalmente utilizados para tratamentos de água, formulação de desinfetantes e cosméticos, devido a sua efetiva ação microbiológica. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são os sais de amônio quaternário de cadeia longa.

2.3.2.2 - Tensoativos Aniônicos

Os tensoativos aniônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados negativamente na superfície ativa. Os tensoativos mais difundidos deste grupo são os sabões, aminas, compostos sulfonados e os sulfonatados.

3.3.2.3 - Tensoativos Anfóteros

Os tensoativos anfóteros possuem em sua estrutura tanto o radical ácido como o radical básico. Esse composto, quando em solução aquosa, exibe características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução. Os exemplos mais importantes deste tipo de tensoativo são as betaínas e os fosfolipídeos.

3.3.2.4 - Tensoativos Não-Iônicos

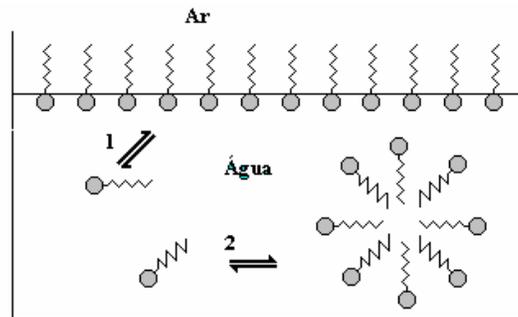
Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. A solubilidade destes tensoativos em água deve-se à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são o nonilfenol etoxilado, os álcoois graxos etoxilados e o propileno glicol etoxilado.

2.3.3 - Propriedades

2.3.3.1 - Micelização

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas de monômeros das quais são formadas (DeINunzlo, 1990).

Em soluções aquosas os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão interfacial. À medida que se eleva a concentração de tensoativo no diluente, ocorre uma saturação da interface permitindo que os monômeros iniciem a formação espontânea das micelas, as quais encontra-se em permanente equilíbrio dinâmico (Figura 5).



1 - Formação do filme interfacial

2 – Formação da micela

Figura 5 - Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa.

A concentração em que ocorre a micelização, numa dada temperatura, é denominada concentração micelar crítica ou simplesmente CMC que é uma característica de cada tensoativo.

A natureza do solvente em que os tensoativos estão presentes caracteriza a existência de dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas.

As micelas diretas se formam na presença de solventes polares, onde a cabeça polar do tensoativo fica orientada para o meio polar, enquanto que a cauda apolar agrupa-se no interior da micela, evitando o contato com o diluente. Já as micelas inversas apresentam o comportamento inverso, ou seja, são formadas em solventes apolares com as cabeças hidrofílicas voltadas para o centro e cercadas pelas caudas hidrofóbicas, como mostra a Figura 6.

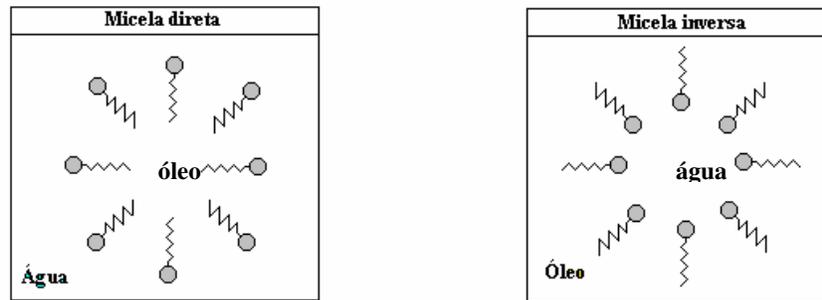


Figura 6 - Representação esquemática de micelas diretas e inversas.

Freqüentemente, as moléculas anfifílicas tendem a se agregar espontaneamente para formar uma grande variedade de estruturas, a fim de minimizar interações desfavoráveis, como pode ser observado na Figura 7.

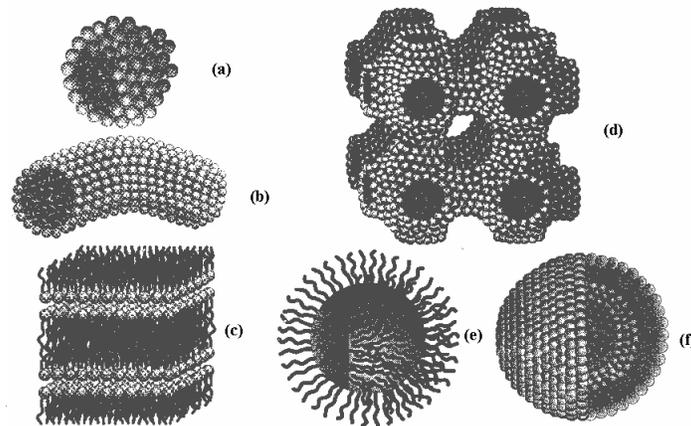


Figura 7 - Diferentes estruturas micelares formadas pelos tensoativos: (a) estrutura esférica, (b) estrutura cilíndrica, (c) bicamadas ou lamelar (d) estrutura bicontínua, (e) estrutura esférica invertida e (f) vesícula esférica.

A cmc é a concentração a partir da qual os tensoativos iniciam o processo de micelização. A concentração micelar crítica é influenciada, de modo particular, basicamente por três fatores: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica.

A determinação da cmc é realizada, geralmente, através de gráficos que se baseiam na mudança brusca de propriedades físico-químicas, tais como: condutividade, tensão interfacial, etc, como mostra a Figura 8.

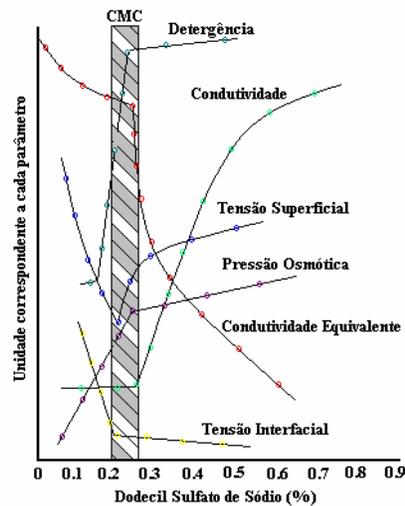


Figura 8- Determinação da cmc do dodecil sulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas.

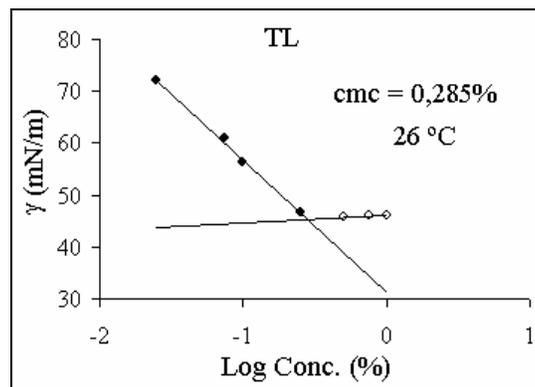


Figura 9 - Concentração micelar crítica do tensoativo TL.

2.3.3.2 - Adsorção nas Interfaces

Uma das propriedades do tensoativo é a capacidade de adsorção nas interfaces ocasionando uma redução significativa da tensão interfacial. O fator responsável por essa propriedade é a existência de duas regiões com afinidades diferentes, as quais se direcionam segundo suas características.

A Figura 10 mostra a adsorção em diferentes situações, sendo elas: a) Interface ar/água, b) Interface água/óleo, c) Formação de estrutura organizada, d) Adsorção sobre sólidos não polares, e) Formação de bicamadas e f) Micelas.

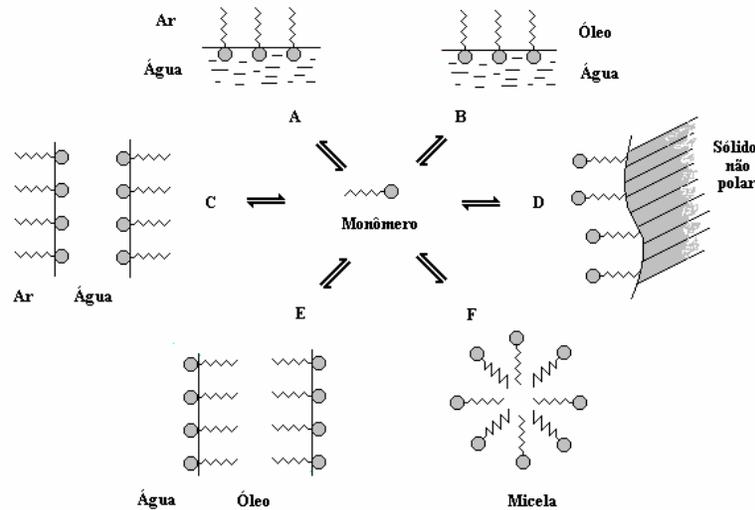


Figura 10 - Representação esquemática de atividades de moléculas anfifílicas.

2.3.3.3 -Balanço Hidrófilo-Lipófilo (HBL)

Como foi mostrado, os tensoativos podem ser adsorvidos à superfície de duas fases. Entretanto, a hidrofília e lipofília dos tensoativos terá que ser equilibrada, pois, de outro modo, eles serão totalmente adsorvidos no interior de uma das fases. Na prática, porém, nunca se obtém tensoativos em que a parte hidrófila e lipófila se contrabalança perfeitamente, motivo pelo qual uma substância será sempre mais solúvel na fase aquosa ou na fase oleosa. Daí, Griffin (1948) determinou um sistema, denominado de escala de Griffin, para classificar, numericamente, um composto segundo as suas características de hidrofília e lipofília. Nesse sistema, são atribuídos às substâncias tensoativas valores de HBL que varia de 1 a 18, aumentando estes à medida que a substância se torna mais hidrófila. De acordo com a Figura 11, as substâncias de HBL muito baixo, portanto acentuadamente lipófilas, são agentes antiespuma. Aquelas cujo valor de HBL vai de 3 a 9, possuindo características de lipofília, constituem os agentes emulsivos A/O, mas a partir de 8 os tensoativos começam a apresentar propriedades hidrófilas, as quais se acentuam com a subida do respectivo valor de HBL.

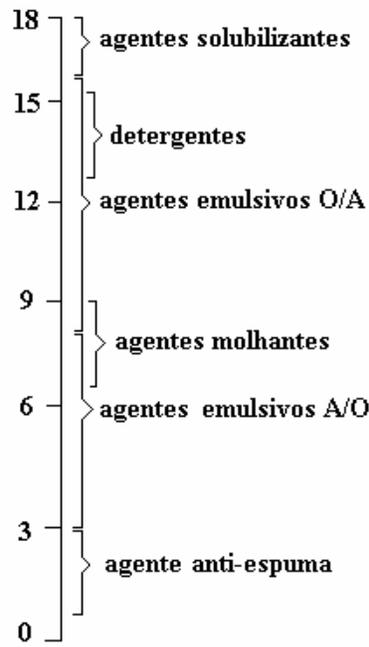


Figura 11 – Escala de Griffin.

2.3.4- Diagrama de Fases

A maneira mais comum de representar as microemulsões é através de diagramas de fases ternários, quaternários e pseudoternários.

2.3.4.1 - Diagramas Ternários

Os diagramas ternários representam diretamente microemulsões formadas por três constituintes: água, óleo e tensoativo, onde em um diagrama triangular cada componente assume um dos vértices do triângulo, sendo assim, de acordo com as condições e proporções dos constituintes, pode-se delimitar as regiões de microemulsão, como mostra a Figura 12.

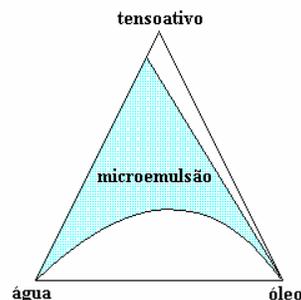


Figura 12 - Diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema de três constituintes.

2.3.4.2 – Diagramas Quaternários

O diagrama quaternário utiliza um tetraedro para representar as regiões de microemulsão formadas por quatro constituintes (água, óleo, tensoativo e cotensoativo). Como nos diagramas ternários, cada constituinte assume um vértice do tetraedro (Figura 13).

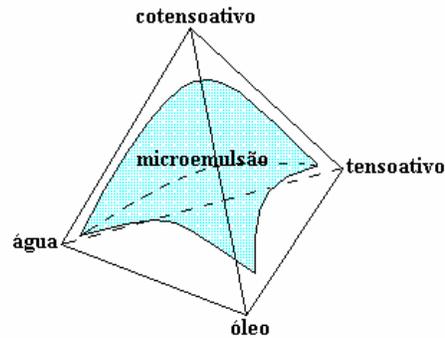


Figura 13 - Representação da região de microemulsão em diagrama quaternário.

2.3.4.3 - Diagramas Pseudoternários

A representação dos sistemas de microemulsão com quatro constituintes torna-se mais fácil quando é fixada uma razão entre dois componentes, geralmente cotensoativo/tensoativo, obtendo-se um sistema de três pseudocomponentes (água, óleo e a mistura cotensoativo/tensoativo). Os diagramas pseudoternários representam cortes axiais nos diagramas quaternários, onde se obtém diagramas triangulares em que um dos vértices representa a mistura de dois componentes, a uma razão constante (Figura 14).

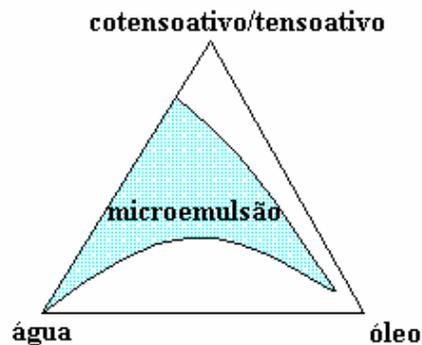


Figura 14 - Diagrama pseudoternário com razão cotensoativo/tensoativo constante.

2.3.4.4 – Aspectos Gerais Sobre Microemulsão

Segundo Robb (1982), microemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, normalmente imiscíveis, na presença de tensoativo.

O termo microemulsão foi introduzido para descrever os sistemas identificados por Hoar e Schulman (1943). Misturando-se adequadamente água, um hidrocarboneto hidrofóbico (base óleo) e componentes anfífilicos apropriados, fluidos macroscopicamente homogêneos podem ser formados sem que seja necessário adicionar qualquer trabalho (Schulman e Roberts, 1982). Estes meios são líquidos multicomponentes que possuem grande estabilidade, baixa viscosidade e geralmente são ópticamente transparentes e isotópicos (Clause et al, 1987; Scriven, 1982; Prince, 1977).

Atwood e Florence (1983) comentam que as microemulsões representam um estado intermediário entre as soluções micelares e as emulsões verdadeiras. As principais características dos sistemas são formar espontaneamente a fase interna por homogeneização suave dos componentes da fórmula. Sua estabilidade termodinâmica oferece vantagens sobre as dispersões instáveis, tais como as suspensões e emulsões, podendo ser utilizada por tempo muito mais amplo (Oliveira, et al, 1997).

2.3.4.4.1- Estrutura das Microemulsões

A formação da microemulsão geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes, tais como, tensoativo, fase aquosa, fase oleosa e, quando necessário, o cotensoativo (Oliveira et al, 1997), elas permitem uma grande diversidade estrutural, em função da sua composição. Schulman e Roberts (1982) propuseram um modelo estrutural que se mostra adequado às formações contínuas em óleo ou água. Segundo este modelo, as microemulsões se apresentam como microgotículas dispersas, dinâmicas, com um diâmetro variando entre 10 e 200 nm. Semelhante às emulsões, as microemulsões podem ser: microemulsões do tipo óleo em água (O/A), onde as microgotículas são ditas do tipo: direta (Figura 15) e do tipo água em óleo (A/O), onde as microgotículas são ditas inversas (Figura 16). Em cada caso as moléculas dos tensoativos se comportam de forma que as cabeças polares estejam voltadas para a fase aquosa, e suas caudas apolares para a fase óleo, sendo a orientação para sistemas O/A ou A/O dependente das propriedades físico-químicas

do tensoativo, traduzidas principalmente pelo seu equilíbrio hidrófilo/lipófilo (EHL) (Oliveira et all,1997).

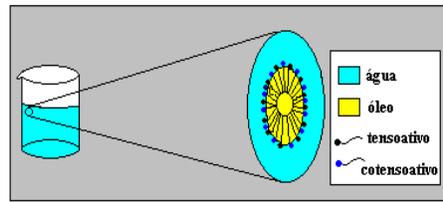


Figura 15: Estrutura de uma microgotícula direta de uma microemulsão

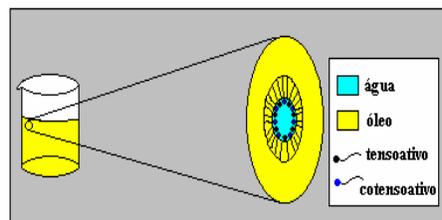


Figura 16: Estrutura de uma microgotícula inversa de uma microemulsão

Numerosos trabalhos mostram que uma microemulsão é a mistura de água, óleo, tensoativo e cotensoativo que forma uma fase microheterogênea e transparente. As microemulsões são constituídas pela monodispersão de gotículas esféricas imersas na solução de fase contínua (Figura 17) que formam um núcleo, composto pela fase dispersa; uma membrana, formada por moléculas de tensoativo e a fase contínua. O cotensoativo divide-se entre o núcleo, a membrana e a fase contínua. É interessante o uso da termodinâmica para a interpretação teórica das propriedades das microemulsões.

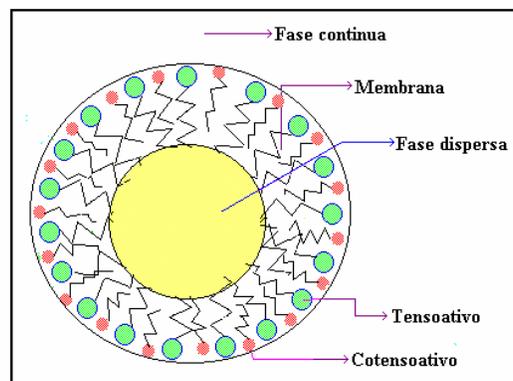


Figura 17- Representação do modelo de uma gotícula de microemulsão.

O cotensoativo é uma molécula não iônica que tem a função de estabilizar a microemulsão diminuindo a repulsão entre as partes hidrofílicas do tensoativo. As microemulsões são constituídas de microgotículas dispersas, dinâmicas, com um diâmetro variando entre 10 e 200 nm. Atualmente, o termo microemulsão é utilizado para designar sistemas de fases microheterogêneas que podem ter quatro constituintes: tensoativo, cotensoativo (álcool, aminas de cadeia curta), água e óleo. As microemulsões a quatro constituintes (água + óleo + tensoativo + cotensoativo), podem ser representadas através diagramas pseudoternários.

As principais características da microemulsão estão relacionadas com a sua baixa tensão interfacial, grande estabilidade e seu alto poder de solubilização de substâncias tanto aquosas como oleosas.

2.3.4.4.2- Estabilidade da Microemulsões

As microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis, apesar de alguns autores não concordarem com este conceito. Segundo estes autores, o mais apropriado é afirmar que as microemulsões são sistemas de formação espontânea, mas não necessariamente estáveis. A idéia básica de estabilidade tem o objetivo de diferenciar a microemulsão da emulsão. A tabela 5 mostra algumas diferenças básicas entre microemulsão e emulsão.

Tabela 5 - Características de microemulsões e emulsões.

	Aspecto	Tamanho das partículas (Å)	Resistência à centrifugação
Microemulsões	Transparente	100 a 1400	boa
Emulsões	Opaco	> 1400	ruim

2.3.4.2 – Classificação de Winsor

As microemulsões podem existir em equilíbrio com outras fases, aquosas ou orgânicas, formando sistemas multifásicos. Portanto, a classificação de Winsor é baseada na natureza das fases envolvidas e estabelece quatro tipos de sistemas (Figura 18):

- WINSOR I (WI): Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso.
- WINSOR II (WII): Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso.

- WINSOR III (WIII): É caracterizado por um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa e outra orgânica ao mesmo tempo.
- WINSOR IV (WIV): É um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma fase microemulsionada única.

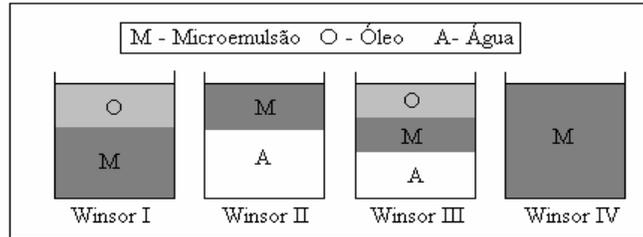


Figura 18 - Sistemas de Winsor.

2.3.4.3- Fatores que Influenciam no Comportamento das Regiões de Microemulsão

São vários os fatores que interferem no comportamento da microemulsão, tais como: temperatura, salinidade, razão cotensoativo/tensoativo (C/T), natureza do óleo, natureza do cotensoativo, trataremos aqui apenas da natureza do óleo, razão cotensoativo/tensoativo (C/T) e da natureza do cotensoativo.

2.3.4.3.1 - Natureza do Óleo

O aumento da cadeia do hidrocarboneto ou a substituição por um grupo aromático provoca uma diminuição da região de microemulsão. Como exemplo, a figura 19 mostra a diferença entre as regiões de microemulsão para três hidrocarbonetos diferentes, dodecano, tolueno e benzeno, em diagramas pseudoternários. Segundo Nicolas (1984), neste caso, também deve ser levada em consideração a razão entre o cotensoativo e o tensoativo.

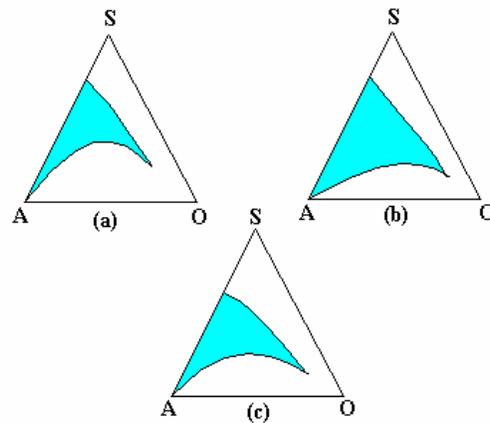


Figura 19 - Influência da natureza do hidrocarboneto, (a) dodecano, (b) benzeno, (c) tolueno, para o sistema SDS (dodecilsulfato de sódio)/água/hidrocarboneto.

2.2.4.7.2 – Influência da Razão Cotensoativo/ Tensoativo

A razão cotensoativo/tensoativo é um fator fundamental para o aumento da solubilização do sistema. Segundo Escudero (1987), o domínio de existência das microemulsões em diagramas pseudoternários, aumenta com a razão C/T. A Figura 20 exemplifica a diferença entre as regiões de microemulsão para três diferentes razões de C/T, 0,5, 1 e 2, em diagramas pseudoternários.

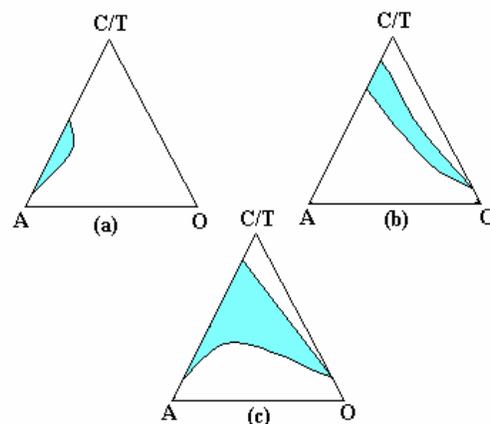


Figura 20 - Influência da razão C/T, (a) 0,5, (b) 1, (c) 2, para o sistema tensoativo aniônico/água/álcool iso-amílico/óleo vegetal.

2.2.4.7.3 - Natureza e Concentração do Cotensoativo

O cotensoativo da microemulsão é freqüentemente um álcool e apresenta propriedades importantes, dentre as quais temos:

- A redução das tensões interfaciais a níveis muito baixos;

- Interações de várias formas na camada interfacial;
- Melhora a fluidez do filme.

O álcool, assim como o tensoativo, apresenta um grupamento polar hidrofílico e um apolar hidrofóbico. Estudos mostram que a estrutura do álcool, tanto interfere na forma quanto no tamanho da região de microemulsão. Ou seja, quanto maior for à cadeia do álcool menor a região de microemulsão. Como exemplo temos o n-heptanol, que forma uma região de microemulsão semicircular, muito pequena e com grandes regiões de solubilização, enquanto que o n-butanol apresenta uma região triangular bem maior que ocupa grande parte do diagrama representado na Figura 21.

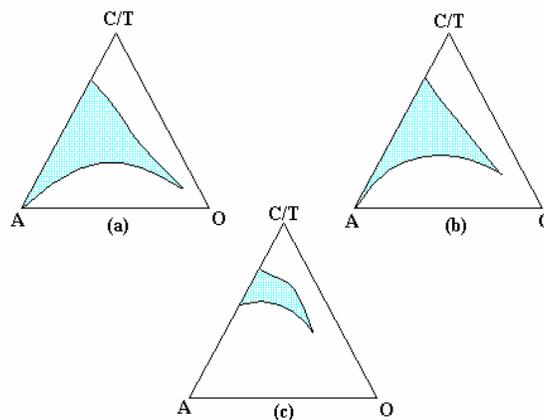


Figura 21- Influência do álcool na região de microemulsão, (a) n-butanol, (b) n-hexanol, (c) n-heptanol, para o sistema SDS (dodecilsulfato de sódio)/água/dodecano/álcool.

2.3.5-Aplicação Das Microemulsões Como Um Meio Solubilizante

As propriedades das microemulsões são extremamente variadas, sendo que a grande diversidade de suas aplicações é consequência direta das suas características de formar sistemas micelares diretos e indiretos (Oliveira, 1997; Takeo, 1991). Considerando que a ME O/A são formados por gotículas de óleo dispersas em água, contendo o tensoativo na interfase óleo/água elas possuem ótima capacidade de solubilização de substâncias, pois permitem a incorporação de vários tipos de compostos na fase interna oleosa, na região interfacial ou na fase externa aquosa (Constantinides et al; 1994; Constantinides et al,1996; Wargafting, 2001; Actis et al, 1999). Devido as microemulsões apresentarem um grande número de aplicações que podem ser agrupados distintamente através da propriedade principal envolvida no processo, seja como, sua capacidade de solubilizar dois líquidos de polaridades diferentes, seja em dissolver substratos que não são solúveis, em solventes orgânicos, optou-se por utilizá-la como meio solubilizantes dos aditivos, antioxidantes.

Dessa forma, o interesse em utilizá-los na formulação de óleos lubrificantes, motivou novos estudos com o propósito de melhorar a eficiência antioxidativa dos novos aditivos aplicados a lubrificantes.

ESTADO DA ARTE

3 – Estado da Arte

Os óleos minerais puro eram utilizados como óleo lubrificante. Vários fatores bem como os custos e as rígidas especificações atuais tornaram esse procedimento praticamente inviável, além da degradação dos óleos por oxidação provocarem inúmeras possibilidades de depósito.

Os fluídos sintéticos estão se tornando cada vez mais populares como lubrificantes, principalmente por apresentarem propriedades únicas quando comparados aos óleos minerais. Diferentemente dos óleos minerais, os sintéticos são obtidos através de reações químicas, onde algumas baseiam-se em derivados do petróleo, materiais naturais, carvão ou xisto.

Fazendo frente a essas novas exigências, foram desenvolvidas uma série de produtos químicos chamados aditivos que quando adicionado aos óleos, aumentam a eficiência dos mesmos conferindo-lhe características necessárias às exigências das máquinas modernas (Lubrificantes Fundamentos e Aplicações- BR, 1999). Eles agem retardando a reação de materiais orgânicos com o oxigênio que pode apresentar-se dissolvido no óleo e livre no ar, sendo a oxidação a forma mais comum de degradação dos óleos lubrificantes (Booser, 1991).

Diante dessa abordagem faz-se importante comentar a evolução do aditivo em especial os antioxidantes.

A ação antioxidante de anéis fenólicos substituídos tem sido alvo de vários estudos (Ohkatsu & Nishiyama, 2000; Matsuura & Ohkatsu, 2000). Aminas aromáticas e fenóis substituídos funcionam como antioxidante quebradores de cadeia. De acordo com *The Use of UOP Inhibitions in Petroleum Products* (1961) dentre os mono fenóis avaliáveis comercialmente, possuem uma ótima atividade antioxidante aqueles que possuem um grupo alquil na posição orto e um outro grupo alquil terciário, enquanto mono fenóis com grupos de elétrons livres na posição meta são menos ativos que aqueles com substituintes orto e para; tem sido comprovado que a eficiência de um fenol como inibidor de oxidação é notoriamente aumentado pela presença de grupos volumosos (Dantas et al, 2003).

Inibidores fenólicos, tais como 2,6-diterbutil-4metilfenol, 2,6-diterbutilfenol, 6-ter-butil-2,4-dimetilfenol e as aminas inibidoras do tipo da fenil- α -naftilaminas, são usadas para evitar o processo de oxidação, sendo os inibidores fenólicos os mais utilizados (Gilks, J.H, 1964 em Silva, A. C.; 2000).

Atualmente, o 2,6-diterbutil-4-metilfenol ou 2,6-diterbutil-p-cresol (DBPC) é o antioxidante mais utilizado mundialmente, porém sua função é limitada e única, atuando somente como antioxidante. O DBPC atua sobre os produtos de oxidação formados na etapa de propagação (Levy, Mendes e Nakagaki, 1998 em Silva, A. C.;2000).

Como o DBPC é um excelente antioxidante, um passivador fraco, este não possui ação desativação, nova aditivos que incorporem todas estas funções têm sido pesquisados. O composto diacetilmonoxima- β -piridina-(2)-metilimina (DPMH), além de atuar como antioxidante (agente redutor), tem a propriedade de se coordenar a núcleos metálicos (Fe e Cu) que, estando presente no óleo mineral, catalisam sua degradação (Levy, Kitamura, 1990 em Silva, A. C., 2000).

O β -naftol, composto aromático sintético derivado do naftaleno e passível também de modificações químicas em sua estrutura, é apresentado como uma alternativa inovadora para o desenvolvimento de novos materiais com potencial antioxidante para aplicação e uso em óleos lubrificantes.

Apesar dessa característica que lhe é atribuída os derivados do β -naftol não chegam a ser totalmente solúveis no óleo lubrificante, por isso buscou solucionar tal problema objetivando um melhoramento na performance antioxidante de novos materiais derivados do β -naftol, através de sistemas microemulsionados.

título 4

METODOLOGIA
EXPERIMENTAL

4 – Metodologia Experimental

4.1-Reagentes utilizados

- Iso-propanol, P.A;
- n-butanol, P.A;
- n-Octanol P.A;
- Sorbitan monolaurate (Span 20);
- Sorbitan monopalmitate (Span 40);
- Sorbitan monostearate (Span 60);
- Sorbitan monooleate (Span 80);
- Sorbitan trioleate (Span 85);
- Brij 52;
- Brij 92;
- Tween 20;
- Tween 85;
- Oleo básico sintético lubrificante PAO 6;
- Água destilada.

4.2-Equipamentos utilizados

- Agitador magnético;
- Balança analítica digital com precisão de 0,0001 gramas;
- Centrífuga;
- Vidrarias em geral.

4.3- Seleção do tensoativo

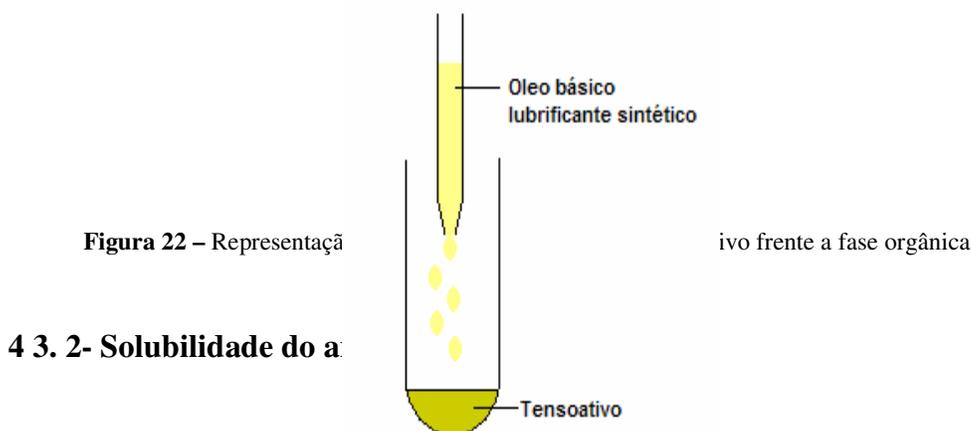
O tensoativo é o constituinte mais importante nos estudos dos sistemas, pois o mesmo interagem diretamente na solubilidade do antioxidante no óleo básico lubrificante sintético e a sua natureza influenciará no tamanho e na forma das regiões de microemulsões.

4.3.1- Teste de miscibilidade frente à fase orgânica

Para o teste de miscibilidade dos tensoativos frente a fase orgânica foram testados 9 (nove) tensoativos comerciais, sendo eles não-iônica onde esses são em sua maioria tensoativos polioxietileno éteres gordurento derivados por álcoois lauril, cetil, estéiril e oleil e tensoativos composto por uma mistura parcial de ésteres sorbitan e anidridos e são feitos por ácidos gordurentos semelhante aos ácido láurico, palmítico, esteárico ou oléico.

A primeira etapa para seleção do tensoativo foi feita através de testes de miscibilidade frente à fase orgânica a temperatura ambiente como mostrado na figura 22, a fim de se verificar os tensoativos de caráter mais lipofílico. A fase orgânica utilizada neste estudo foi o óleo básico sintético lubrificante.

Os testes de miscibilidade foram feitos de forma qualitativa através de titulação volumétrica da fase orgânica em uma determinada quantidade de tensoativo, quantidade essa conhecida. O ponto de viragem (delimitação da região de miscibilidade) foi determinado pelo aspecto translúcida e homogênea que sucede ao aspecto turvo, sob agitação ou vice-versa.



O procedimento utilizado para a solubilização do antioxidante foi o mesmo para todos os tensoativos:

- A primeira etapa consiste na titulação volumétrica do tensoativo em uma quantidade conhecida de antioxidante e observa-se a solubilidade do mesmo no tensoativo, figura 23.
- A segunda etapa consiste na preparação de uma mistura tensoativo e óleo básico lubrificante sintético e fazer a titulação volumétrica com o tensoativo e observar a solubilidade do antioxidante no óleo básico lubrificante sintético, essa solubilidade foi observada pelo aspecto translúcido e homogêneo que sucede ao aspecto turvo, sob agitação ou vice-versa, figura 24.

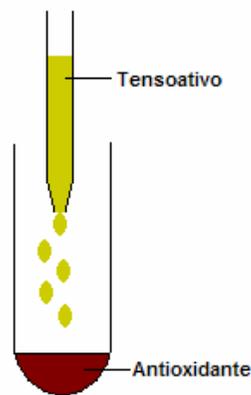


Figura 23 - Representação do teste de miscibilidade do tensoativo frente a fase orgânica.

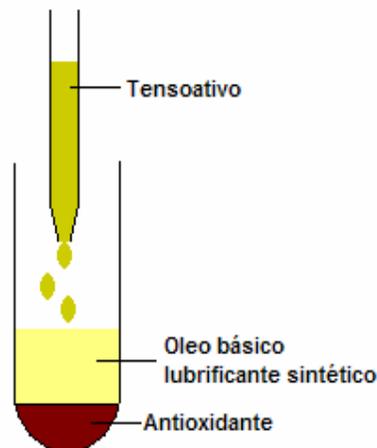


Figura 24 - Representação do teste de miscibilidade do tensoativo frente a fase orgânica

4.4- Construção dos diagramas de fases

O diagrama de fases é um recurso que se usa na preparação das microemulsões com o objetivo de se obter uma combinação crítica entre os componentes, isto é, a solubilização máxima da fase dispersa (Silva, K.T.,2000).

O método mais utilizado na construção dos diagramas de microemulsão (Santos, C T.,2000), consiste em duas etapas:

A 1^o consiste em preparar uma mistura de cotensoativo (C) mais tensoativo (T) a uma razão C/T constante e titular com uma solução aquosa obtendo assim a solubilidade do cotensoativo/tensoativo na solução titulante aquosa e oleosa. A partir deste ponto adiciona-se 10% de solução aquosa obtendo então a solução titulante, que é constituída apenas de uma fase.

A 2^o consiste na determinação da região de microemulsão, titula-se com a solução titulante a mistura de água ou cotensoativo/tensoativo com óleo em proporções variadas, até os pontos de solubilização, havendo a formação ou desaparecimento das fases.

A figura 25 mostra as linhas de titulação.

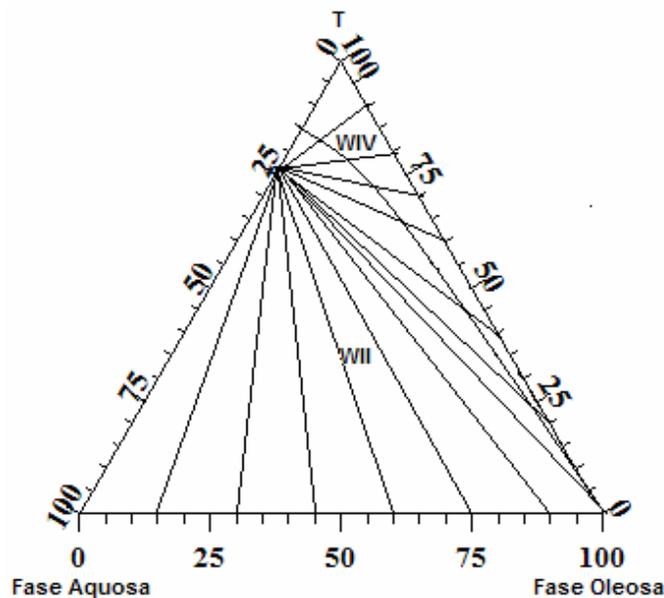


Figura 25 – Representação das linhas de titulação para construção dos diagramas de fases

Diante da necessidade de se estabelecer um método de boa reprodutividade e eficiência, para o nosso trabalho, foi utilizado um novo método de determinação das regiões de microemulsão no diagrama pseudoternário. O mesmo consiste em substituir a solução titulante, pelos constituintes óleo ou solução aquosa, conforme for à mistura a ser titulada. A mistura de óleo com cotensoativo/tensoativo é titulada com a solução aquosa e a solução aquosa com cotensoativo/tensoativo é titulada com óleo, ou ainda com microemulsão, titula-se tanto a solução

aquosa quanto com óleo. A figura 26 mostra as linhas do método de titulação (Barros Neto, E. L., 1996).

O método para a construção dos diagramas de microemulsão baseia-se na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, a fim de se obter as proporções mássicas respectivas.

Para construção do diagrama utiliza-se o seguinte procedimento:

- Parte-se de várias proporções no binário tensoativo e óleo ou cotensoativo/tensoativo e óleo e titula-se com a solução aquosa. O ponto de viragem é bem determinado pelo aspecto translúcido e homogêneo que sucede ao aspecto leitoso de uma emulsão, sob agitação.

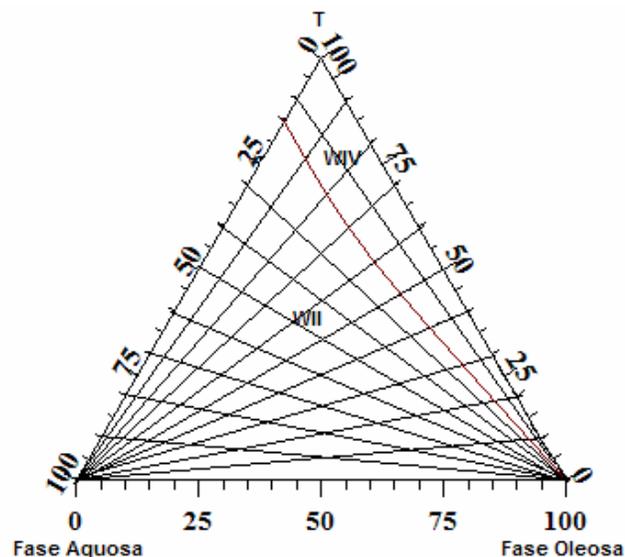


Figura 26- Representação das linhas de titulação para determinação das regiões de Winsor e construção dos diagramas de fases.

4.5- Solubilização do antioxidante no óleo básico lubrificante sintético

O processo de solubilização do antioxidante ocorreu nas condições ambientes de temperatura (25°C) e pressão (1 atm). A concentração de antioxidante no óleo lubrificante é de 0,25% em peso. O tempo médio de agitação foi de 5 min. (cinco minutos), tempo necessário para atingir a total solubilização do antioxidante no óleo lubrificante e em seguida a mistura foi levado a centrífuga por 5 minutos a fim de verificar se há separação de fases. Na figura 27 é mostrado o processo esquemático da solubilização do antioxidante no óleo.

Conhecendo o domínio da região de Winsor IV, onde este foi previamente determinado, escolheu-se o melhor ponto, sendo esse escolhido próximo à fase oleosa, óleo lubrificante, em seguida mistura-se os componentes nas quantidades necessárias.

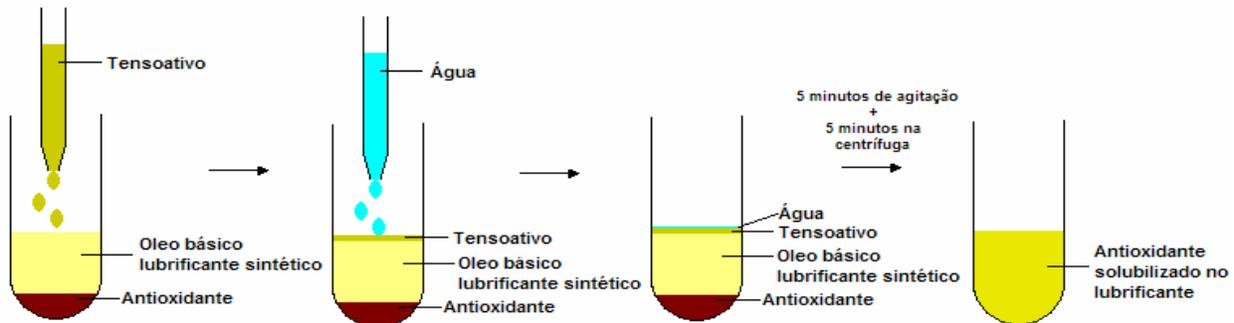


Figura 27 – Representação esquemática do processo da solubilização do antioxidante no óleo lubrificante

4.6 - Teste de Oxidação

Os ensaios de produção do fluido sintético e escolha dos compostos de monitoramento serão realizados conforme método ASTM D 2440. Este ensaio consiste em colocar o óleo em contato com um catalisador e um fluxo controlado de oxigênio à 100°C com retirada de amostras em tempos pré-estabelecidos

A estabilidade à oxidação é a medida da resistência à oxidação de um óleo por intermédio da quantificação dos teores de borra e de ácido formados sob condições bem agressivas (temperatura elevada, excesso de oxigênio, catalisador e possivelmente água). Os óleos que apresentam baixos valores de borra e índice de acidez após a oxidação são apropriados para o uso. O ensaio em blocos de oxidação não é o teste mais aceito para o estudo em óleos básicos lubrificantes sintéticos, sendo o mesmo mais válido para os óleos lubrificantes isolantes.

Araújo em 1998 concebeu um estudo a fim de aprofundar o conhecimento do processo de degradação oxidativa de diferentes tipos de óleos básicos lubrificantes, no qual foram selecionados seis óleos básicos e dois aditivos. No estudo avaliou-se o processo de degradação sob condições laboratoriais controladas, ao longo de 144 horas, em três níveis de temperaturas, na presença de catalisador (espiral de cobre) e borbulhamento de oxigênio a 2,0 L/h através de análises composicionais e de características físico-químicas dos óleos oxidados. Onde as amostras de óleo isolante (25g) foram oxidadas segundo a norma ASTM D-2440 com algumas adaptações (temperatura e fluxo de O₂), nas temperaturas de 90, 100, 110 e 120°C, na presença de uma espiral

de cobre que atua como catalisador, sob borbulhamento de oxigênio a um fluxo de até $2,0 \pm 0,1$ L/h, no decorrer de um período de 164 horas, como mostra a Figura 28. Após a retirada, as amostras foram filtradas por sucção utilizando papel de filtro quantitativo 389³ (faixa azul – Framex), de forma a se separar os compostos insolúveis formados. Depois de serem filtradas, as amostras foram acondicionadas em ambiente refrigerado a fim de interromper as reações de oxidação. As amostras permaneceram sob refrigeração até a realização das análises: IAT, borra e rigidez dielétrica.



Figura 28: Bloco de oxidação

Os ensaios realizados com o óleo lubrificante sintético foram desenvolvidos seguindo a norma ASTM D-2440 e o estudo realizado por Araújo em 1998. Foram feitas as análises de IAT (índice de acidez total) e de borra, onde a de rigidez dielétrica não foi realizada pela por não se tratar de um óleo isolante.

RESULTADOS E DISCURSÕES

5 – Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentaremos os resultados e as discussões dos estudos referentes aos sistemas microemulsionados, capazes de solubilizar os antioxidantes estudados na fase oleosa, óleo básico lubrificante.

Neste trabalho foram realizados testes de solubilidades utilizando um novo antioxidante, derivado do beta-naftol e um óleo básico lubrificante sintético (PAO 6- polyalphaolefins nexbase 2006), as especificações do óleo se encontra no anexo 1. Foram obtidos vários sistemas microemulsionados e escolhido seguindo vários critérios aquele que melhor se adequou aos resultados esperados.

5.1-Definição do sistema

A definição dos constituintes é de grande valia e importância quando se deseja obter um melhor sistema de solubilização dos antioxidantes no óleo lubrificante, sendo o sistema formado basicamente por:

- Tensoativo, onde foram testados vários tensoativos de diferentes HBL;
- Cotensoativo, onde foram usados álcoois de comprimentos de cadeia diferentes;
- Componente polar usou-se a água;
- Componente apolar, foi utilizado o próprio óleo básico lubrificante.

A temperatura na qual foram desenvolvidos todos os trabalhos foi 27°C.

5.2-Seleção dos Tensoativos

A escolha dos tensoativos inicialmente foi feita de forma arbitrária, onde o objetivo inicial era testar tensoativos de diferentes HBL como mostrado na tabela 6 e em seguida realizar testes de miscibilidade frente à fase orgânica onde esse são os álcoois, óleo lubrificante e frente ao antioxidante, esses testes foram feitos de forma qualitativa, classificando os tensoativos em miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis.

Os tensoativos utilizados tinham os seguintes índices de HBL:

Tabela 6- Tensoativos utilizados com seus respectivos índices de HBL.

Tensoativo	HBL
1- Sorbitan Monolaurate (Span 20)	8.6
2- Sorbitan Monopalmitate (Span 40)	6.7
3- Sorbitan Monostearate (Span 60)	4.7
4- Sorbitan Monooleate (Span 80)	4.3
5- Sorbitan Trioleate (Span 85)	1.8
6- Brij 52	5.3
7- Brij 92	4.0
8- Tween 20	16.7
9- Tween 85	11.0

Os tensoativos que forem selecionados nesta primeira etapa serão utilizados na produção de diagramas pseudoternários a fim de obter-se boas regiões de microemulsões conveniente ao estudo aqui apresentado.

5.2.1-Teste de miscibilidade dos tensoativos frente ao óleo sintético fase orgânica

Para o teste de miscibilidade do óleo sintético- PAO 6 -, foram realizados testes frente aos tensoativos citados na tabela 6. Os resultados foram expressos na figura 28.

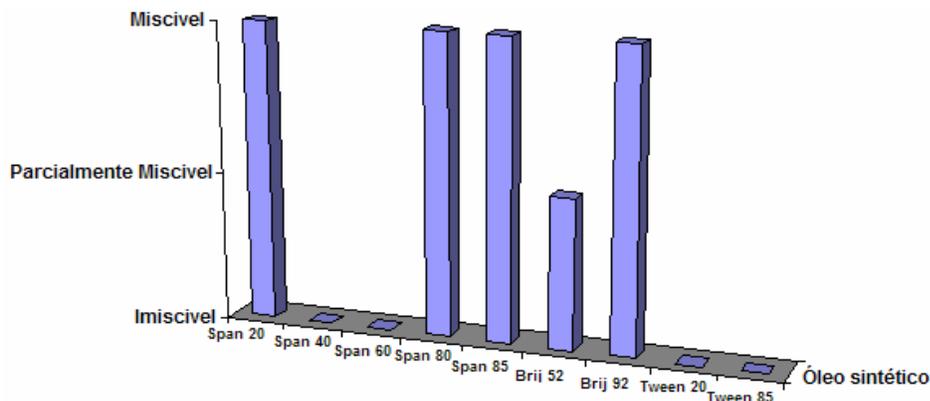


Figura 29 – Teste de miscibilidade de diferentes tensoativos frente ao óleo sintético.

Analisando a figura 28 pode-se observar que os melhores resultados de miscibilidade foram para os tensoativos Span20, Span 80, Span 85 e Brij 92 onde essas foram totalmente miscíveis no óleo sintético, enquanto que o Brij 52 foi parcialmente miscível.

5.2.2- Teste de miscibilidade dos tensoativos com antioxidante

Para o teste de miscibilidade do antioxidante, foram realizados testes frente aos tensoativos citados na tabela 6. Os resultados foram expressos na figura 29.

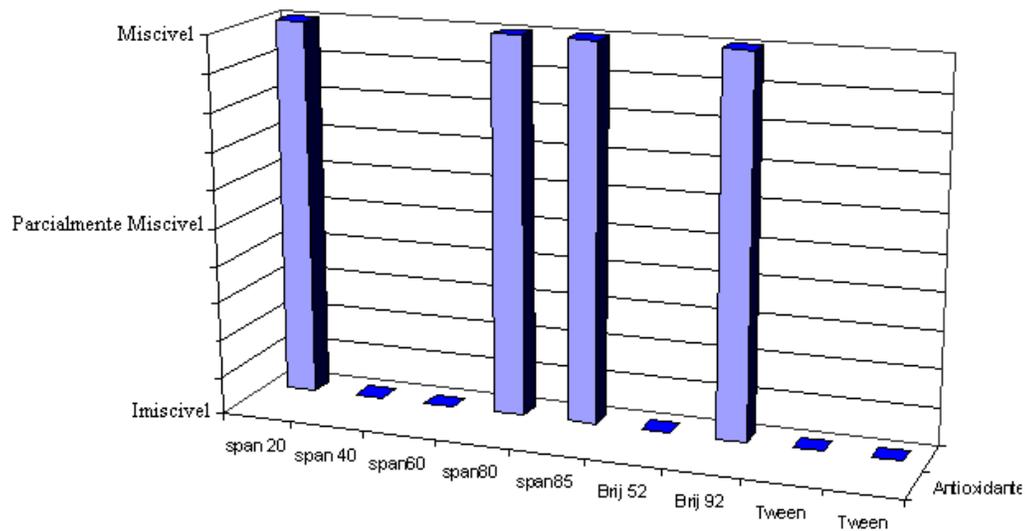


Figura 30 – Teste de miscibilidade de diferentes tensoativos com os quatros (4) tensoativos.

Analisando a figura 29 pode-se observar que os melhores resultados de miscibilidade foram para os tensoativos (Span 20), (Span 80), (Span 85) e o Brij 92, pois os mesmos foram totalmente miscíveis em todas os antioxidantes testados.

5.2.3- Teste de miscibilidade dos antioxidantes com os tensoativos e com ao óleo básico sintético.

Para o teste de solubilidade dos antioxidantes juntamente com o óleo básico sintético, foi analisado frente aos tensoativos: Span 20, Span 80, Span 85 e o Brij 92, onde esses deram resultados bastante favoráveis no item IV. 1.1.1, IV. 1.1.2.

A fase orgânica testada foi o óleo básico sintético – PAO 6, o mesmo na figura 29, foi mantido constante.

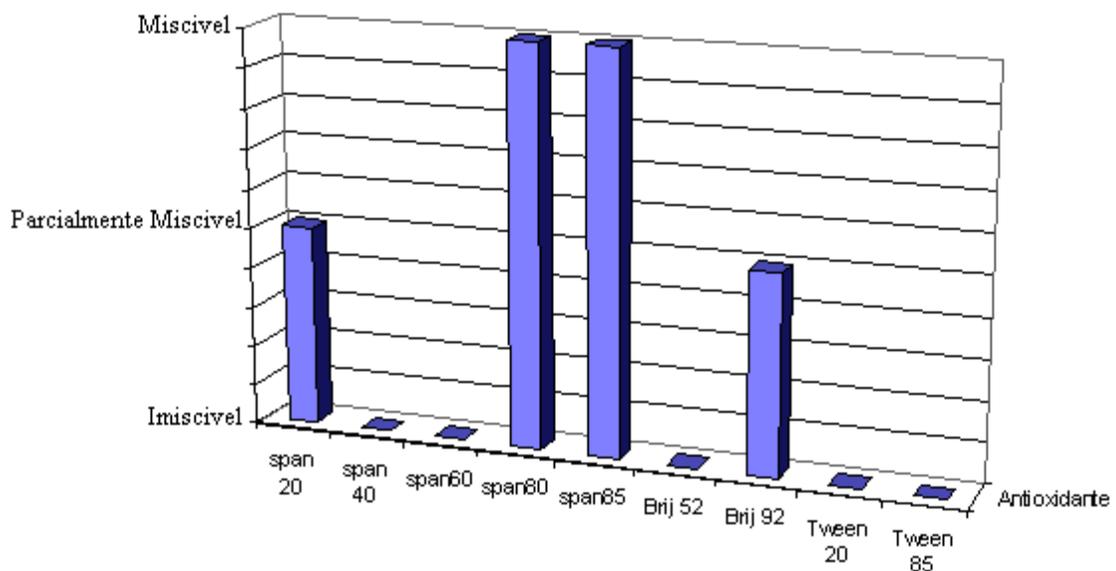


Figura 31: Teste de miscibilidade dos antioxidantes frente a alguns tensoativos com a fase orgânica Constante

Ao analisar a figura 29 observou-se que apenas os tensoativos Span 80 e o Span 85 deram bons resultados de miscibilidade, pois os mesmos proporcionaram uma total solubilidade dos antioxidantes frente ao óleo sintético lubrificante. Os tensoativos Brij 92 e o Span 20 foram parcialmente miscíveis, logo os mesmos serão descartados em testes futuros devidos o mesmo não proporcionar a total miscibilidades dos antioxidantes no óleo.

Com base na afirmação dita anteriormente foram realizados testes quantitativos a fim de verificar a quantidade de tensoativos necessários que proporciona uma total solubilização de uma determinada quantidade de antioxidante no óleo lubrificante. A quantidade de antioxidante estudada corresponde a um valor máximo de 3% e o mesmo será reduzida ate um mínimo de 0,5% do valor do óleo sintético e isso será feito ao adicionar mais óleo

lubrificante. Esses valores de máximo e mínimo são valores requeridos comercialmente de antioxidante presente no lubrificante. Inicialmente a quantidade de óleo básico sintético foi pré-fixada e conseqüentemente a quantidade dos antioxidantes também foram pré-fixada, onde os mesmos correspondiam respectivamente a 3,233g e 0,100g. Os resultados serão mostrados na figura 30.

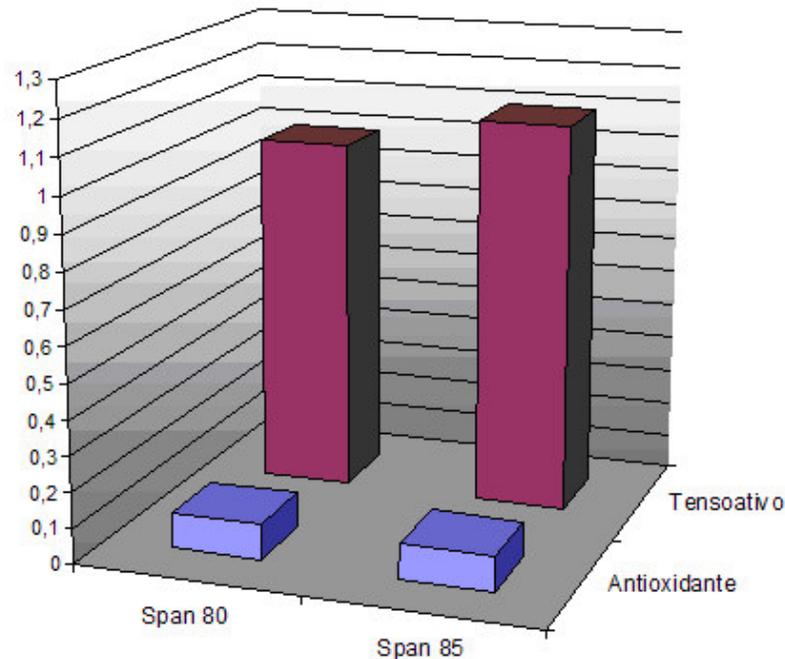


Figura 32- Quantidade de tensoativos necessário para solubilizar o antioxidante e quantidade de antioxidante.

Os resultados obtidos nesse estudo foram quantificados na forma de gráfico como mostrado na figura 9 e observa-se que a quantidade de tensoativo - Span 80 necessário para solubilizar totalmente o antioxidante no óleo básico lubrificante foi de dez (10) vezes a quantidade de antioxidante, ou seja, para solubilizar 0,100g de antioxidante foi necessário 1g de tensoativo, o mesmo pode ser observado com o tensoativo - Span 85, onde foram necessárias onze (11) vezes a quantidade de antioxidante, ou seja, para solubilizar 0,100g de antioxidante foi necessário 1,1g de tensoativo.

Testes posteriores foram realizados com o intuito de obter novos sistemas e que nos mesmos a quantidade de tensoativo seja bem menor que as anteriormente citadas.

5.3 - Diagramas de fases

Os diagramas que serão apresentados neste item têm como tensoativos: o Span 80 e o Span 85.

Os diagramas microemulsionados que convém a este estudo devem associar uma boa região de microemulsão A/O, pois corresponde a região que interessa neste trabalho.

Deve-se observar que a especificação destes diagramas tem como fundamento o estudo do comportamento das regiões de microemulsão em função dos parâmetros que influenciam diretamente estas regiões e que em princípio, o diagrama representa um conjunto de condições qualitativas ao estudo de boas regiões solubilizantes dos antioxidantes no lubrificante.

Os passos necessários à construção dos diagramas serão apresentados a seguir, para cada tensoativo escolhido.

5.3.1- Teste de miscibilidade dos antioxidantes com os cotensoativos (álcoois).

Foram feitos testes de miscibilidades dos antioxidantes frente aos cotensoativos, álcoois, onde os mesmos foram: Álcool Metanol, Álcool Etanol, Álcool Butanol, Álcool iso-propanol e Álcool Octanol. Os resultados foram mostrados na figura 31.

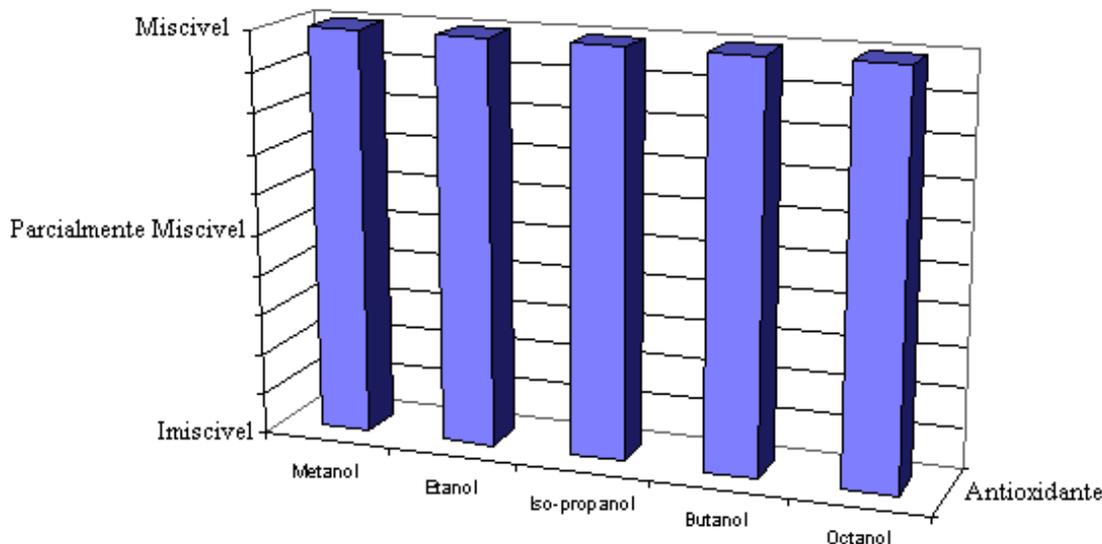


Figura 33- Teste de miscibilidade dos antioxidante com os cotensoativos

Observou-se que o antioxidante estudado foi totalmente miscíveis nos álcoois testados.

Um fato interessante observado foi que à medida que a cadeia carbônica dos álcoois aumentava, a miscibilidade dos antioxidantes nos álcoois era mais dificultada. Isto se deve

ao fato que todos os quatros (4) antioxidantes são produtos quem possuem um alto volume molecular, logo à medida que as cadeias carbônicas dos cotensoativos aumentavam, aumentava as interações das cadeias do cotensoativo com as do antioxidante, dificultando assim a solubilização dos mesmos.

Testes subseqüentes foram feitos solubilizando os antioxidante com os álcoois e os mesmos tiveram boas solubilidades, mas ao adicionar o óleo sintético, os antioxidantes ficaram praticamente imiscíveis.

5.3.2- Sorbitan Monooleate (Span 80).

O tensoativo Sorbitan monooleate (Span 80), apresentou boa solubilidade frente às fases testadas. Haverá a necessidade de estudar alguns parâmetros que influenciará diretamente na região de microemulsão, onde tais testes visam encontrar as condições ótimas para se ter uma boa região solubilizante dos antioxidantes no lubrificante.

5.3.2.1- Influência do cotensoativo

O cotensoativo é uma molécula não iônica que se associa ao tensoativo com o propósito de neutralizar o efeito repulsivo das cabeças polares do tensoativo para que assim se forme uma membrana entre a gotícula e a fase contínua da microemulsão

O tensoativo Span 80 possui caráter não iônico, logo a necessidade de um cotensoativo não é de grande valia, mas segundo a literatura alguns tensoativos com caráter não iônicos ao utilizar um cotensoativo o seu poder solubilizante aumenta, logo tal fato explica a necessidade de estudar a influência do cotensoativo, podemos comprovar observando a figura 33.

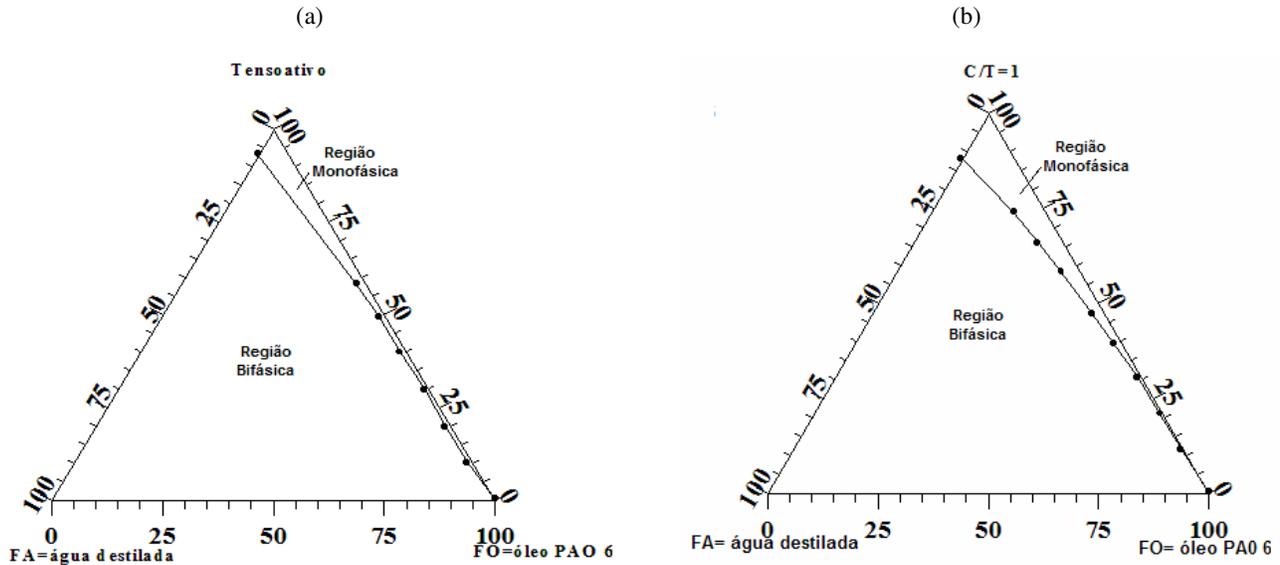


Figura 34- Influência do cotensoativo na região de microemulsão os sistemas são: (a) tensoativo (Span80), água destilada e óleo sintético PAO 6 e (b) cotensoativo (butanol) / tensoativo (span80) =1, água destilada e óleo sintético PAO 6.

Observando a figura 33, nota-se que com a utilização de um cotensoativo a região monofásica, microemulsão, teve um aumento bastante considerado, observa-se também que na produção do diagrama (b) a quantidade de tensoativo foi menor que o utilizado na figura (a), esse fato só é possível devido à razão C/T.

Foram construídos alguns diagramas com o intuito de escolher o melhor álcool para ser usado como cotensoativo para tal foram testados álcoois com diferentes comprimentos de cadeia são eles: iso-propílico, n-butílico e o n-octílico.

Pretende-se com esse estudo, que o cotensoativo proporcione uma boa faixa de miscibilidade a baixas concentrações de tensoativo, pois se objetiva a obtenção de um sistema capaz de solubilizar o antioxidante com baixo custo de tensoativos, logo a escolha se dará para o álcool com uma boa região de solubilizante próximo ao óleo. A razão C/T escolhida para este teste foi 0,5.

Segundo a literatura, os cotensoativos, álcoois, com cadeias que variam entre 4 e 8 carbonos, são as substâncias que melhor desempenham o papel tal papel. Como consequência disto estudou o comportamento das regiões, bifásica ou monofásica, em função da cadeia do álcool.

Os resultados foram expressos através de diagramas pseudoternários, apresentado na figura 33.

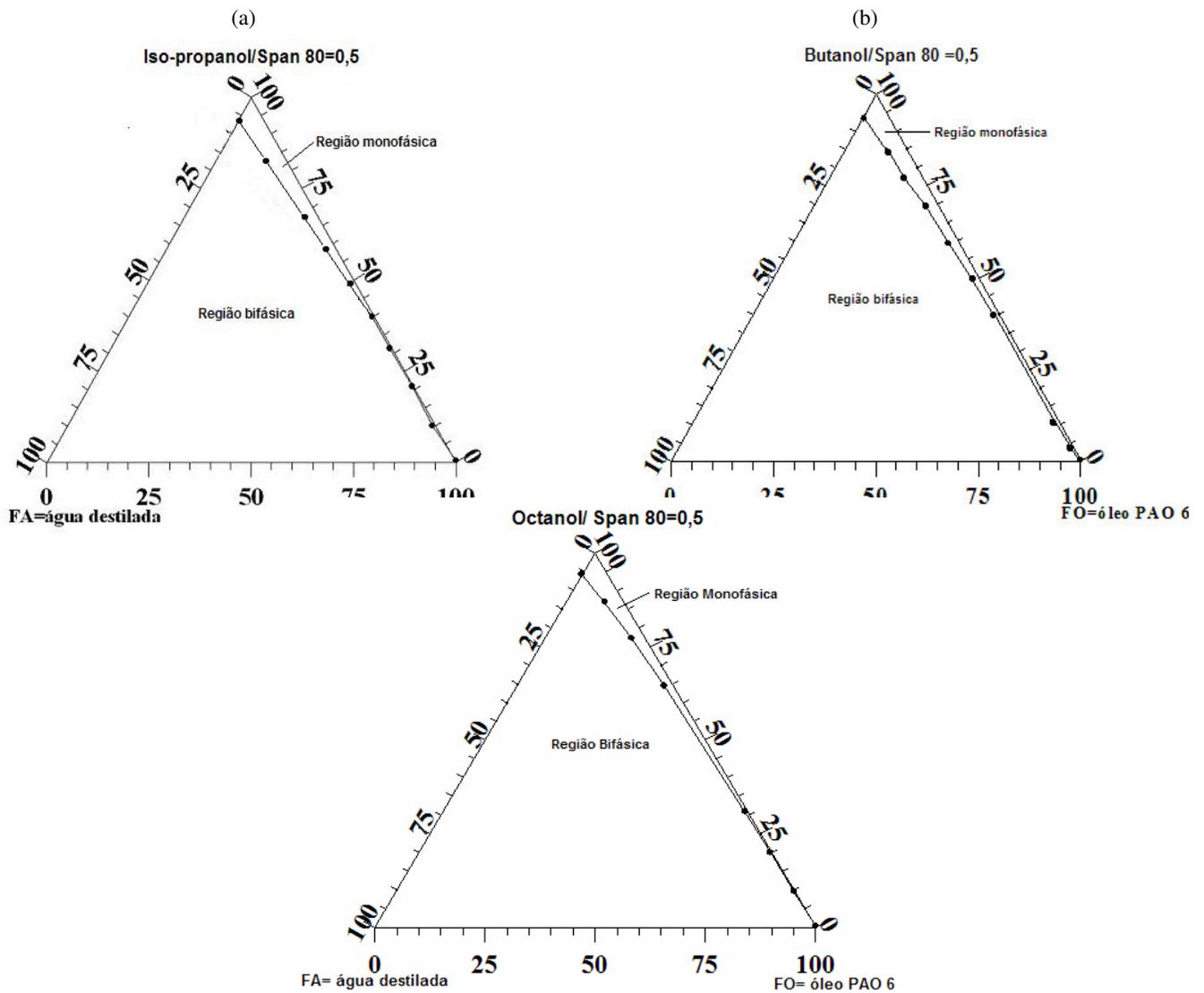


Figura 35- Variação da região de microemulsão em função do tipo de álcool, no sistema: água destilada, óleo sintético lubrificante, (a) iso-propílico, (b) n-butílico e (c) n-octílico

Ao analisar os diagramas da figura 34, observamos que quanto maior a cadeia carbônica e ramificação presente no álcool, menor será a região monofásica. Pode-se concluir que o n-butílico é o álcool mais favorável à formação de microemulsão observando que o mesmo proporcionou uma melhor região de microemulsão próximo ao óleo.

5.3.2.2- Influência da razão C/T

No estudo da influência da razão cotensoativo/tensoativo (C/T), serão mostrados três (3) diagramas pseudoternários com razão $C/T = 0,3, 0,5$ e 1 . Onde através deles poderemos escolher a razão adequada de cotensoativo-tensoativo, enfocando a obtenção de uma boa faixa de miscibilidade próximo ao óleo a baixas concentrações de tensoativo.

Os diagramas pseudoternários obtidos com o intuito de averiguar tal fator, foi mostrado na figura 33.

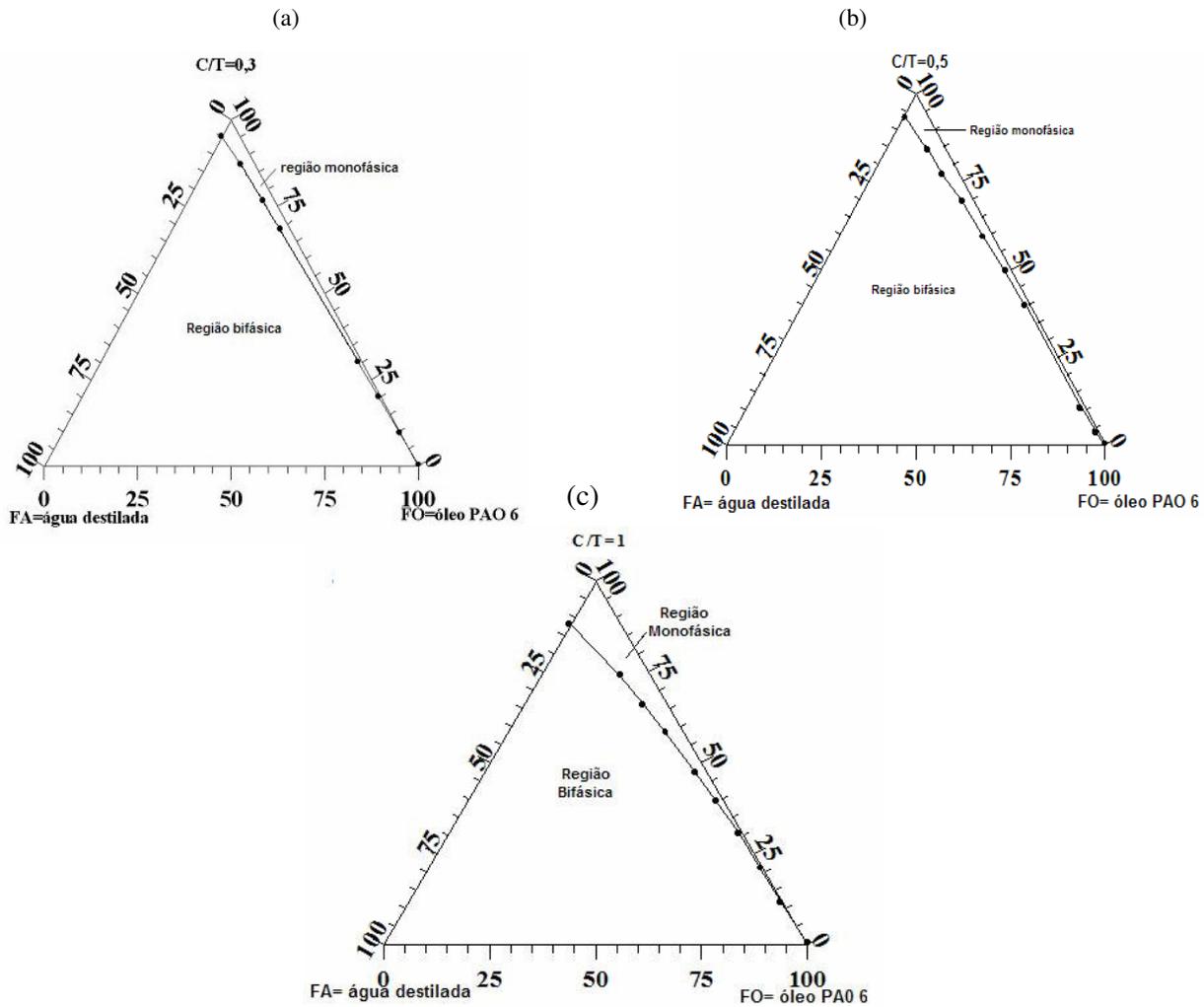


Figura 36 - Influência da razão C/T no sistema: n-butílico/Span 80, água destilada e óleo PAO 6.

Analisando a figura 354 observa-se que a região monofásica aumenta a medida que a razão C/T aumenta, isto pode ser explicado devido a influência do cotensoativo, isto pode ser explicado pelo fato de que quando se tem um aumento de C/T a quantidade de tensoativo, span 80, diminui e conseqüentemente a sua solubilização é mais fácil.

Utilizaremos o sistema com o $C/T=0,5$, já que com a razão $C/T=0,3$ haverá uma utilização bastante grande de tensoativo e com a razão $C/T=1$ haverá uma grande quantidade de álcool e o mesmo poderá influenciar na oxidação do óleo, devido a presença de grupos OH presente no álcool.

O sistema $C/T=0,5$ nos proporcionou uma boa região monofásica próximo ao óleo, onde testes subseqüentes nos comprovarão a eficiência da utilização da mesma.

5.3.3- Sorbitan Trioleate (Span 85).

O tensoativo sorbitan trioleate (Span 85), apresentou boa solubilidade frente às fases testadas, como foi feito com o tensoativo, sorbitan monooleate (Span 80), anteriormente testado, houve igualmente a necessidade de estudar alguns parâmetros que influenciará diretamente na região, microemulsão, procurada, visando encontrar as condições ótimas para se ter uma boa região solubilizante dos antioxidantes no lubrificante com o tensoativo Span 85.

5.3.3.1- Influência do Cotensoativo

O tensoativo Span 85 também possui caráter não iônico, logo a utilização de um cotensoativo não chega a ser bastante necessário, mas como dito anteriormente a utilização de um poderá influenciar no poder solubilizante do tensoativo, com isso como feito com o tensoativo Span 80 também foram produzidos diagramas ternários que comprova tal influência. Pode-se observar tal estudo na figura 34.

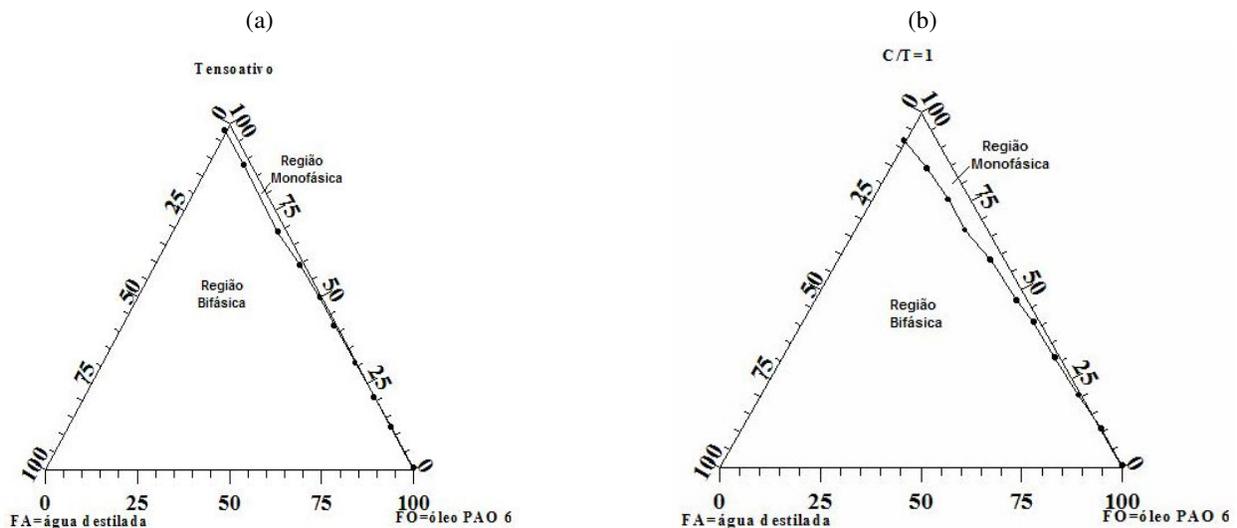


Figura 37 - Influência do cotensoativo na região de microemulsão os sistemas são: (a) tensoativo (SPAN 85), água destilada e óleo sintético PAO 6 e (b) cotensoativo (butanol) / tensoativo (span85) =1, água destilada e óleo sintético

PAO 6.

Analisando a figura 36, observa-se que a região monofásica aumentou ao utilizar um cotensoativo. Como observado com o tensoativo Span 80, o cotensoativo também auxiliou na solubilização do tensoativo Span 85, diagrama (b), propiciando uma boa região monofásica quando comparado com o diagrama (a).

Foram construídos alguns diagramas com o intuito de escolher o melhor álcool para ser usado como cotensoativo para tal foram testados álcoois com diferentes comprimentos de cadeia são eles: iso-propílico, n-butílico e o n-octílico.

O estudo aqui representado em forma de diagramas pretende analisar qual cotensoativo proporciona uma boa faixa de miscibilidade a baixas concentrações de tensoativo, tendo em vista a solubilização dos antioxidantes co baixa quantidade de tensoativo e que o mesmo seja próximo ao óleo. A razão C/T escolhida para este teste foi 0.5.

Os resultados foram expressos através de diagramas pseudoternários, apresentado na figura 36.

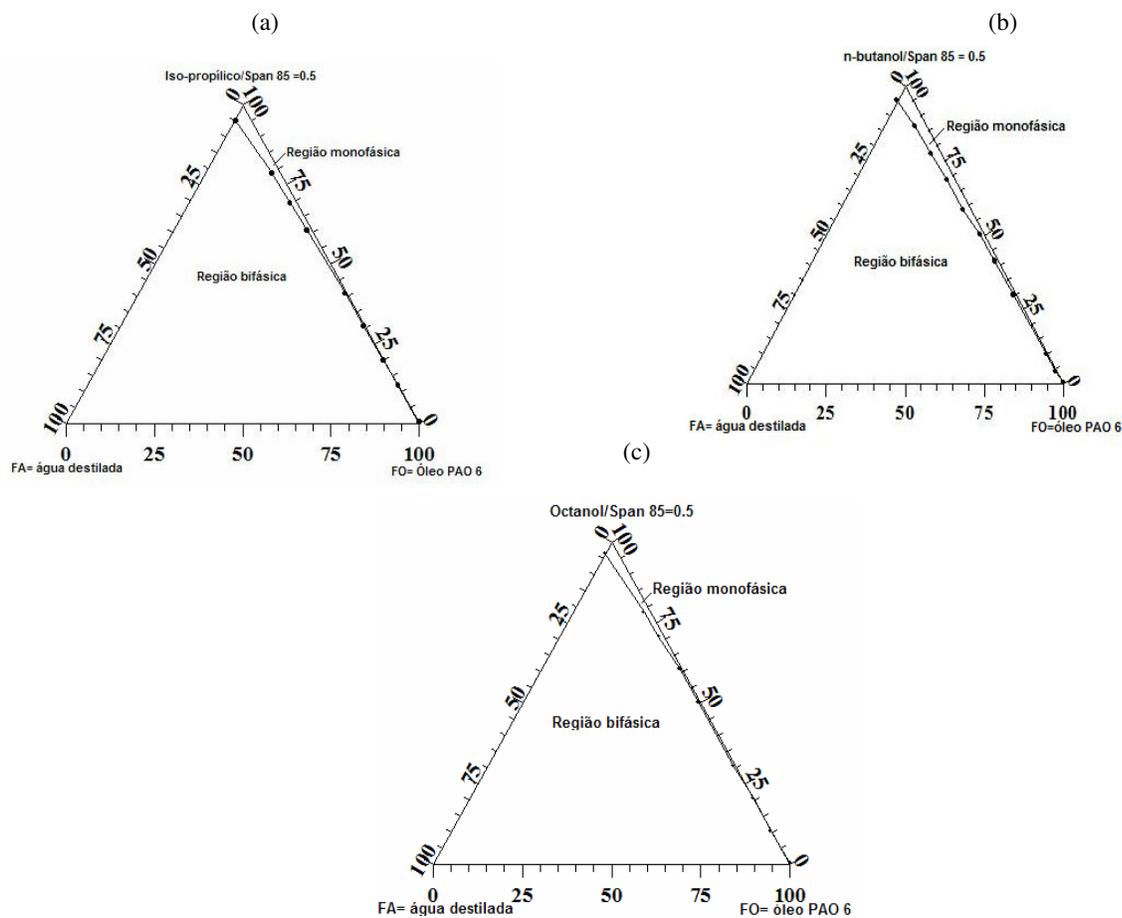


Figura 38 - Variação da região de microemulsão em função do tipo de álcool, no sistema: água destilada, óleo sintético lubrificante, (a) iso-propílico, (b) n-butílico e (c) n-octílico.

Ao analisar os diagramas da figura 35, observamos que quanto maior a cadeia carbônica e ramificação presente no álcool, menor será a região monofásica. Pode-se concluir que o n-butílico é o álcool mais favorável à formação de microemulsão observando que o mesmo proporcionou uma melhor região de microemulsão próximo ao óleo.

5.3.3.2- Influência da razão C/T

No estudo da influência da razão cotensoativo/tensoativo (C/T), serão mostrados três (3) diagramas pseudoternários com razão C/T – 0,3, 0,5 e 1. Onde através deles poderemos escolher a razão adequada de cotensoativo-tensoativo, enfocando a obtenção de uma boa faixa de miscibilidade próximo ao óleo a baixas concentrações de tensoativo.

Os diagramas pseudoternários obtidos estão mostrados na figura 37.

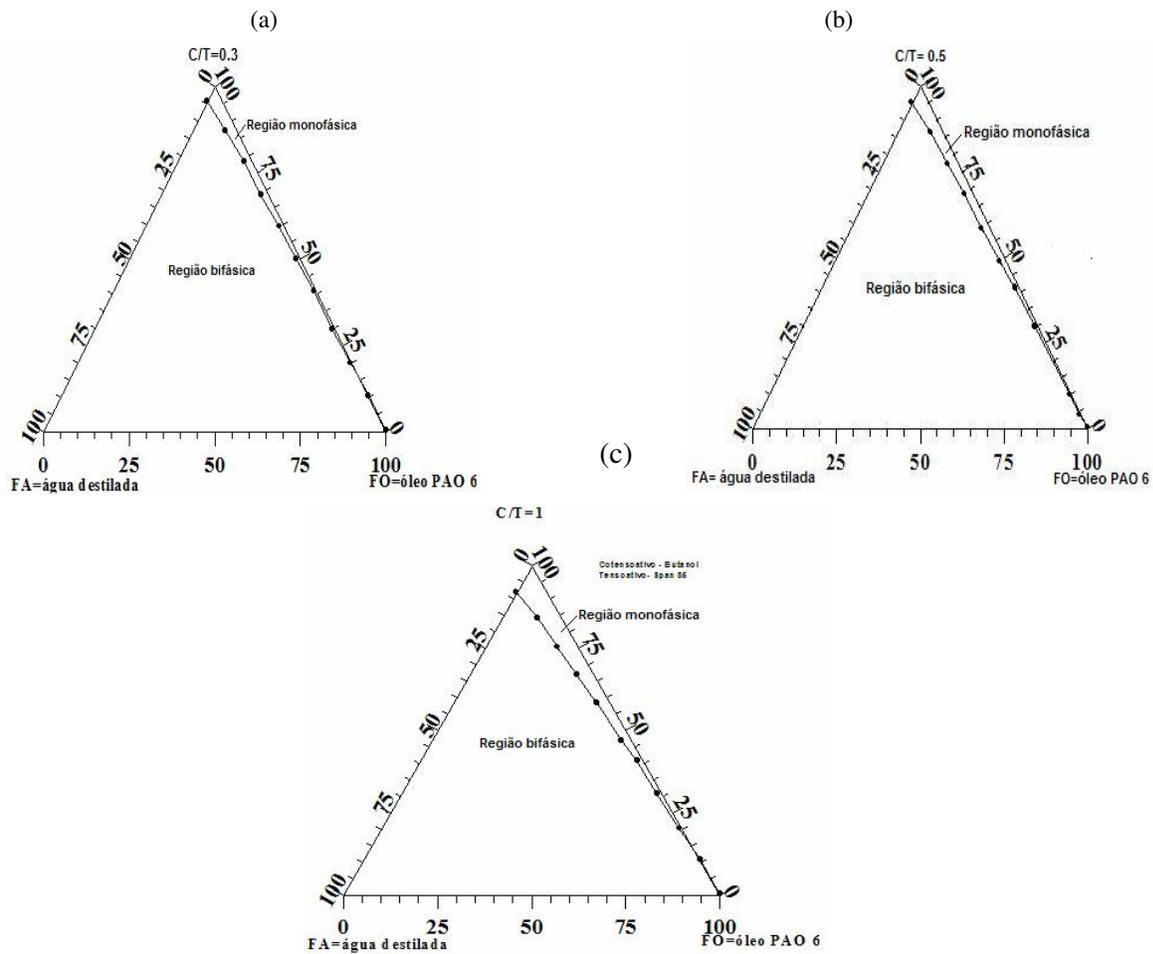


Figura 39 - Influência da razão C/T no sistema: n-butílico/Span 85, água destilado e óleo PAO 6.

Analisando a figura 36 observa-se que a região monofásica aumenta à medida que a razão C/T aumenta, isto pode ser explicado devido à influência do cotensoativo, pois quando se tem um aumento da razão C/T a quantidade de tensoativo, span 85, diminui e conseqüentemente a sua solubilização é mais fácil.

Utilizaremos o sistema com o $C/T=0,5$, já que com a razão $C/T=0,3$ haverá uma utilização bastante grande de tensoativo e com a razão $C/T=1$ haverá uma grande quantidade de álcool e o mesmo poderá influenciar na oxidação do óleo, devido à presença de grupos OH presente no álcool.

O sistema $C/T=0,5$ nos proporcionou uma boa região monofásica próximo ao óleo, onde testes subseqüentes nos comprovarão a eficiência da utilização da mesma.

O arranjo estrutural das microemulsões A/O obtidos nos sistemas escolhidos, um com o Span 80 e o outro com o Span 85, não favorecerá no aparecimento de uma região viscosa. Neste tipo de estrutura, as cabeças dos tensoativos estão voltadas para o interior das gotículas e a parte hidrofóbica (cauda) para o meio contínuo, o óleo PAO 6. Como as interações entre as caudas dos tensoativos são bem menores que entre as cabeças, a viscosidade do sistema não é muito diferente da fase orgânica.

Ao comparar os diagramas obtidos com o span 80 com os obtidos com o Span 85, podemos observar que os diagramas Span 80 tiveram as melhores regiões .

Cabe ressaltar que, pequenas mudanças na pureza dos tensoativos, somados a velocidade de agitação do sistema e a de determinação visual da mudança de fases, influencia o diagrama de fases, especialmente a posição das linhas de delimitação das regiões. Os dados para construção dos diagramas foram obtidos visualmente, a cada mudança macroscópica do sistema.

5.4- Teste de Oxidação

O teste de avaliação de oxidação do óleo lubrificante sintético (PAO 6) foi realizado em um bloco de oxidação seguindo a norma ASTM D-2440 e estudos realizados por Araújo em 1998.

Os testes realizados em blocos de oxidação não são os melhores testes de avaliação dos óleos lubrificantes sintéticos, podendo os valores analisados darem incoerente com os valores reais.

Foram realizados 7 (sete) amostragem, sendo elas:

- (a) PAO6 + β -naftol +Span 80;
- (b) PAO6 + β -naftol +Span 85;
- (c) PAO6 + β -naftol +Span 80 +butanol+água destilada;
- (d) PAO6 + β -naftol +Span 85 +butanol + água destilada;
- (e) PAO 6;
- (f) PAO6 + β -naftol +butanol;
- (g) PAO6 + DBPC.

A amostra (a) e (b) seguiram as razões obtidas anteriormente no item 5.2.3, as amostras (c) e (d) foram escolhidos pontos próximos à fase orgânica –óleo PAO6 dos diagramas (B) da figura 9 e (B) da figura 10 respectivamente, sendo esses pontos 98% de óleo PAO6, 0,02% de água e 1,98% da razão C/T sendo o antioxidante um valor equivalente a 0,25% do valor correspondido ao óleo lubrificante. A amostra (e) foi feita em relação ao óleo puro sem aditivo, na amostra (f) utilizou-se um valor de antioxidante equivalente a 0,25% do valor correspondido ao óleo lubrificante e o valor utilizado do álcool – butanol foi cerca de 10 vezes o valor do antioxidante, esse valor foi sugerido afim de proporcionar uma total solubilização do antioxidante no óleo lubrificante e a amostra (g) foi feita com o óleo PAO6 e o aditivo DBPC, aditivo comercial, onde este ultimo foi realizado para efeito de comparação.

Os resultados obtidos estão representados na tabela 7.

Tabela. 7: Resultados obtidos no teste de oxidação no bloco de oxidação

Amostras	IAT (mg KOH/g)	Borra(%)
PAO6 + β -naftol +Span 80	0,10	0,35
PAO6 + β -naftol +Span 85	0,12	0,37
PAO6 + β -naftol +Span 80 +butanol+água destilada	0,09	0,44
PAO6 + β -naftol +Span 85 +butanol + água destilada	0,09	0,42
PAO 6	14	0,39
PAO6 + β -naftol +butanol	0	0,41
PAO6 + DBPC	0	0,58

Conforme pode ser observado na tabela 3, os índices de acidez da amostra (a),(b),(c),(d) e (e) estão fora de conformidade onde a mesma é de 0,05 mgKOH/g, apenas os itens (f) e (g) proporcionaram índices dentro dos especificados. Observou-se também que os itens (a) e (b) obtiveram índices de acidez maiores que o de (c) e (d), isso se deve ao fato de que em (c) e (d) o valor de tensoativo é relativamente baixo em relação aos itens (a) e (b), devido a razão C/T, onde o butanol não favorecerá em um aumento no índice de acidez como pode ser observado no item (f), sendo o seu valor 0 (zero).

Ao analisar a quantidade de borra observamos que todas as amostras ficaram fora do padrão, onde este é de 0,005% peso max.

CONCLUSÕES

6-Conclusão

Na avaliação dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se chegar às seguintes conclusões:

Para os sistemas capazes de solubilizar o antioxidante no óleo lubrificante sintético é necessário que o principal componente da microemulsão, tensoativo seja capaz de formar boas regiões de microemulsão do tipo A/O. Dos 9 (nove) tensoativos estudados apenas dois, o Span 80 apresentaram as características desejadas.

Os tensoativos, Span 80 e Span 85, à temperatura ambiente proporcionaram boa solubilidade frente à fase orgânica - óleo lubrificante e frente ao antioxidante. A utilização de um cotensoativo neste sistema, de caráter não iônico, não tem grande importância. No entanto, observando-se os diagramas ternários constatou-se que o álcool influenciou de forma positiva a solubilização do antioxidante no óleo. A escolha do butanol como cotensoativo é devido este ser uma molécula pequena e por não possuir ramificações, características essas que proporcionou uma região de microemulsão pequena que confere proximidade à fase oleosa.

A razão $C/T=0,5$ foi escolhida em função da região estar próxima a fase oleosa. O mesmo raciocínio pode ser aplicado tanto para justificar a utilização de menores quantidades de C/T (0,3, por exemplo, que utilizou grande quantidade de tensoativo), sendo assim inviável. Observou-se, contudo, que uma razão $C/T=5$ utilizou grande quantidade de álcool que poderia influenciar no processo oxidativo do óleo devido a presença do grupo OH.

Os resultados obtidos com a oxidação do óleo lubrificante no bloco de oxidação não apresentaram respostas significativas, no entanto, os ensaios considerados específicos para este tipo de estudo é Bomba Rotatória e Quimioluminescência. Os testes de acidez e de borra para as amostras (a) PAO6 + β -naftol +Span 80, (b) PAO6 + β -naftol +Span 85, (c) PAO6 + β -naftol +Span 80 +butanol+água destilada, (d) PAO6 + β -naftol +Span 85 +butanol + água destilada e (e) PAO 6 deram valores bastante superiores ao aceitável, os índices de acidez dos itens (c) e (d) deram menores que os do item (a) e (b) esse fator se deve a razão C/T , onde a concentração de tensoativo é bem menor e o álcool não influencia no índice de acidez. Em relação a borra, os itens (a) e (b) responderam com um valor menor, devido a não presença do álcool, possuidor de grupos OH, não proporcionando uma oxidação mais rápida. O item (e) por se tratar apenas do óleo sem nenhum antioxidante, em condições drásticas, sofreu oxidação um pouco mais severa, sendo o seu índice de acidez o maior, 14 mg KOH/g de óleo, e o de borra um dos valores intermediário, 0,39 % em peso, já os itens (f) PAO6 + β -naftol +butanol e (g) PAO6 + DBPC, foram os que obtiveram um dos maiores valores de borra, 0,41 e 0,58 respectivamente e em relação ao índice de acidez obtiveram conformidade, 0 e 0 respectivamente.

Este trabalho contribuirá significativamente no estudo da solubilização de antioxidante em óleo lubrificantes novos sistemas microemulsionados foram definidos e aplicados. Os sistemas obtidos proporcionaram boa solubilização dos antioxidantes no óleo lubrificante, sendo necessária a realização de novos testes de oxidação o de Bomba Rotatória e Quimioluminescência afim de averiguar os resultados obtidos no bloco de oxidação.

BIBLIOGRAFIA

Bibliografia

- ❖ **ACTIS, G.C.; VOPRES, R.; RIZZETTO, M.**; Eur. J. Gastroenterol. Hepatol, 1999, 8, 905. em: **OLIVEIRA, A.G.** Microemulsões: Estrutura e Aplicações como Sistema de Liberação de Fármacos, Química Nova, Vol. 27, N° 1, 131-138, 2004.
- ❖ **ARAÚJO, Maria Adelina Santos.** Adsorção Aplicada ao Rerrefino de Óleos Lubrificantes Usados 150p. Dissertação de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: COPEE, 1996.
- ❖ **ASTM.** Annual Book of ASTM Standards. U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), 1998.
- ❖ **ATWOOD, D.; FLORENCE, A. T.** Surfactants Systems. 1° ed., London: Chapman and Hall, 1983.
- ❖ **BARROS NETO, E.L.,** Extração de Cobre Utilizando Microemulsões: Otimização e Modelagem, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1996.
- ❖ **BEERCHECK, R. C.; GERGEL, W.C.; RIZUI, S. Q. A.** Lubrication Theory and Plactice, Lubrizol, USA.: Lubrizol Corporation, 1-35.
- ❖ **BOOSER, E. R.** Lubrication and Lubricants em: **KIRK-OTHMER**, Encyclopédia of Chemical Technology, 3° ed, New York: Wiley – Interscience, v-15, 1991.
- ❖ **BR DISTRIBUIDORA.** Lubrificantes - Fundamentos e Aplicações, Petrobras Distribuidora S.A, 1999.
- ❖ **CARRETEIRO, R. P. e MOURA, C. R. S.** Lubrificantes e Lubrificação, 2° ed., São Paulo: Makro Books, 1998.
- ❖ **CLAUSE, M.; NICOLAS-MORGANTINE, L.; ZARDBA, A.;** Microemulsion Systems: Water/Ionic Surfactant/Alkanol/Hidrocarbon Systems: Influence of Certain Constitution and Composition Parameters Upon the Realms-of-Existence and Transport Properties of Microemulsion Type Media. New York: Marcel Dekker, Inc., 1987.
- ❖ **CONSTANTINIDES, P. P.; SCARLAT, J.P.; LANCASTER, C.;MARCELLO, J., MARKS, G.; ELLENS, H.,SMITH, P.L.;** Pharm res. 1994, 11, 1385. em: **OLIVEIRA, A.G.** Microemulsões : Estrutura e Aplicações como Sistema de Liberação de Fármacos, Química Nova, Vol. 27, N° 1, 131-138, 2004.
- ❖ **CONSTANTINIDES, P. P.; WELZEL, G. , ELLENS, H., SMITH, P.L., STURGIS, S., YIU, S. H.; OWEN, A . B.;** Pharm Res. 1996, 13, 210. em: **OLIVEIRA, A.G.**

- Microemulsões : Estrutura e Aplicações como Sistema de Liberação de Fármacos, Química Nova, Vol. 27, Nº 1, 131-138, 2004.
- ❖ **COUTINHO, J.S.T.** Apostila do Curso de Lubrificantes Óleos e Graxas, XXXIX Congresso Brasileiro de Química, 1999.
 - ❖ **DELNUNZLO, M.J.** Tensoativos e suas aplicações básicas. Aerossol &Cosméticos, 14-22.
 - ❖ **ESCUDEIRO, F.J.D.** Extration de cations métallique avec des microemulsion: diagramas de phase, modettation des equilibres simulation du procidé. these docteur, institut national polytechenique, toulouse, 1987.
 - ❖ **GILKS, J.H.;** Anti-oxidant for petrolieum products, jornal of the institute of petroleum; 50 (491), 309-318, 1964 em **SILVA, A.C.M.** Recuperação de Óleos Isolantes por Adsorção, Dissertação de Mestrado 105p, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2000.
 - ❖ **GRIFFIN, W.C.** Journal Soc. Cosmetic chem. Id, 5, 249-256, 1954.
 - ❖ **HOAR, T. P. e SCHULMAN, J. H.** *Nature*, London: 152, p.102, 1943.
 - ❖ **LANDIS, Michael e MURPHY, W. Russul.** Analysis of Lubricant Component Associated with Oxidative Color Degradation Lubrication Engineers, 47(7), 595 – 598, 1991.
 - ❖ **LEVY, N.M; MENDES, A.C.G e NAKAGAKI, S. ;** Estudo de Novos antioxidantes para aditivuação de óleos minerais isolantes in: reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 21, Poços de Caldas, Livro de resumos, Poços de Caldas- SBQ, 1998 em **SILVA, A.C.M.** Recuperação de Óleos Isolantes por Adsorção, Dissertação de Mestrado 105p, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2000.
 - ❖ **LEVY, N.M. E KITAMURA, T.E.;** Avaliação da Propriedade Redutora do Composto Diacetilmonoxima-piridilmetilina, como antioxidante de óleos minerais isolantes em seminário sobre materiais no setor elétrico Semel, II- Curitiba; Trabalho Técnico; Curitiba: UFPR/COPEL, Agosto, 1990 em **SILVA, A.C.M.** Recuperação de Óleos Isolantes por Adsorção, Dissertação de Mestrado 105p, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2000.
 - ❖ **LITWIENKO, G.; KASPRZYCKA-GUTTMAN, T.; JAMANEK, D.** DSC Study of Antioxidant Properties of Dihydroxiphenoes. *Thermochimica Acta*, Poland: Elsevier Science B.V., 331,79-86,1999.
 - ❖ **LOPES, Fernando.** Aditivo Antioxidante, Petrobrás, 1990.
 - ❖ **M.W. Ranney,** Antioxidants Recent Developments, Noyes data Corp.,NJ, 1979 em: **MAHMOOD, M.B. ; DHAIB, A. AL SAMMERRAI,** Thermoanalytical Investigations Heterocyclic Organic Compounds, Part III. The Effect of Introducing a Ring Nitrogen Atom

- on the Function of 1-naphthol as antioxidant. A Differential Scanning Calorimetric Study, *Thermochimica Acta*, Poland: Elsevier Science B.V. , 76 ,221-228,1984.
- ❖ **MALEVILLE, X. ; FAURE, D. ;LEGROS, A. ;HIPEAUX, J. C.** Oxidation Des Huiles De Base Minérales D'Origine Pétrolière. *Revue de Institut Français du Pétrolière*, France, 50(3), 405-443,1995.
 - ❖ **MATSURA, T.; OHKATSU, Y.;** Phenolic Antioxidants Effect of o Benzyl Substituents, *Polymer Degradation and stability*. V 70, p- 59-63, 2000.
 - ❖ **MITTAL, K.L.** Solution chemistry of surfactants, v.1, 1ed, New York, plenum.
 - ❖ **NAKAYAMA, k.; STUDDT, P.** Additive Interaction and Lubrication Performance em: A Polar Additive Binary System, *Tribology International*, Vol 24, nº03, 185-191, 1991.
 - ❖ **NERI, di Carlo.** Antiossidanti Chimica e Additive, Italia: RICHMMAC, *Magazine*, 79, 1223-1232,1997.
 - ❖ **NICOLAS M.L.,** These de Doctorat de zeme cydo, Université de Pou, france, 1984.
 - ❖ **OLIVEIRA, A.G.** Tese de livro-docência, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil, 1997 em: **OLIVEIRA, A.G.** Microemulsões: Estrutura e Aplicações como Sistema de Liberação de Fármacos, *Química Nova*, Vol. 27, Nº 1, 131-138, 2004.
 - ❖ **OHKATSU, Y., NISHIYAMA, T.;** Phenolic Antioxidantes Effect of Ortho-Substituents, *Polymer Degradation and Stability*. V 67, p- 313-381, 2000.
 - ❖ **PRINCE, L. M.** *Microemulsion: Theory and Practice*. New York: Academic Press, 1977.
 - ❖ **RAJAPAKSE, R.A; GUNASENA, N.A.S; WIJEKOON.** Anti-oxidant Activity of Cashew-Nut-Shell-Liquid in Black Loaded natural rubber vulcanizates. *Polymer Sciences*, 19, 206-210, 1978.
 - ❖ **ROBB, I. D.** *Microemulsions*. 1ª edição, New York: Plenum Press, 1981.
 - ❖ **SANTOS, C.T.,** Preparação e Propriedades de microemulsão de cera de carnaúba. Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFRN, Natal-RN. Brasil, 2000 em
 - ❖ **SCHREPFER, M.W.; STANSKY, C. A .** Gasoline Stability Testing and Inhibitor and Application. National Petroleum Refiners Association, Texas, 1-8, 1981.
 - ❖ **SCHULMAN, J. H. e ROBERT, T. S.** *Trans. Faraday Soc.*, Nº 42B, p. 165, 1976. em: **ROBB, I. D.** *Microemulsions*. New York: Plenum Press, 1982.
 - ❖ **SCRIVEN, L. E.** *Nature*. Nº263, p.123, 1976. em: **ROBB, I. D.** *Microemulsions*. New York: Plenum Press, 1982.
 - ❖ **SILVA, A.C.M.** Recuperação de Óleos Isolantes por Adsorção, Dissertação de Mestrado 105p, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2000.

- ❖ **SILVA, Francisco A.M; BORGES, M. Fernanda M.; FERREIRA, Margarida A.** Métodos para Avaliação do Grau de Oxidação Lipídica e da Capacidade Antioxidante. *Química Nova*, São Paulo, 22(1), 94-103, 1997.
- ❖ **SILVA, K.S.T.;** Novos Sistemas Microemulsionados para a Formação de Organogel e sua Aplicação na Imobilização de Enzimas, Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRN, Natal-RN, Brasil, 2000.
- ❖ **TAKEO, M.;** Disperse Systems, Wiley-VCH: New York, 1999 em: **OLIVEIRA, A.G.** Microemulsões : Estrutura e Aplicações como Sistema de Liberação de Fármacos, *Química Nova*, Vol. 27, N° 1, 131-138, 2004.
- ❖ **THE USE OF UOP INHIBITORS IN PETROLEUM PRODUCTS.** Universal Oil Products Company, 1961.
- ❖ **WARGAFTING, T.N.;** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista Júlia de Mesquita Filho, Brasil, 2001.em: **OLIVEIRA, A.G.** Microemulsões: Estrutura e Aplicações como Sistema de Liberação de Fármacos, *Química Nova*, Vol. 27, N° 1, 131-138, 2004.
- ❖ **www.chemicaland21.com/arokarhi/specialtychem/perchen/naphthols.html, 27/01/2004.**

ANEXO I



PETRÓLEO BRASILEIRO S.A.
PETROBRAS



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química

Relatório de Estágio Supervisionado
Empresa:

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A
PETROBRAS

Modelagem, simulação e avaliação da difusão da energia geotermal no processo de geração de vapor, análise de dispersão atmosférica e avaliação operacional de um vaporduto.

Aluna

Érika Cristina Lourenço de Oliveira

Orientador:

Prof^o Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Supervisor de Estágio:

Eng. Químico Cícero Sena Moreira Gomes

Érika Cristina Lourenço de Oliveira

Relatório de Estágio Supervisionado

Relatório apresentado junto ao Departamento de Engenharia Química da UFRN como pré-requisito para obtenção do conceito na disciplina DEQ0330–Estágio Supervisionado, visando a conclusão do curso de graduação em Engenharia Química.

Natal/RN
Março de 2005

Agradecimentos

Aos meus pais **Edson** e **Eunice**, pelo apoio, incentivo e acima de tudo pelo seu amor e dedicação e ao meu irmão **Edson Junior**, pela força e carinho que tem por mim.

As minhas queridas amigas: **Luciana Rodrigues** e **Ana Cláudia**, pelos nossos 5 anos de amizade e troca mútua de informações, solidariedade, companheirismo e ajuda nos momentos difíceis.

Aos meus amiguinhos: **Daniel Wagner**, **Daniel Melo** e **Yuri** por todos os momentos que passamos juntos e por todo o apoio que vocês me deram ao longo de toda a minha trajetória acadêmica.

Ao meu coordenador de estágio **Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto** e ao meu Supervisor de estágio **Engenheiro Químico Cícero Sena Moreira Gomes** pela orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho, contribuindo para minha formação acadêmica e profissional.

A todos do **EIPA** (Engenharia Instalação Processamento e Automação), principalmente para o pessoal da cozinha: **Salvador**, **Mirella**, **Ariel**, **Odiletil** e **Márcio** e é claro para a metida da **Márcia**, o meu muito obrigado pelo incentivo, informações e conselho durante o desenvolvimento deste trabalho e é claro pela amizade e conhecimentos compartilhados durante a nossa convivência.

À Estatal **Petróleo Brasileiro S. A – PETROBRAS** pela oportunidade dada. A todos os **colegas de graduação**, em especial a turma de 2000.1 e a todos os meus amigos e colegas pela atenção e coleguismo durante todo o desenvolvimento do trabalho e ao decorrer do curso.

Aos **professores de graduação do curso de Engenharia Química**, deixo o meu agradecimento a todos os conhecimentos transmitidos durante o decorrer do curso. A estas pessoas divido e reconheço suas presenças neste trabalho. Muito Obrigado!

Índice

1- Introdução	7
2- A Empresa.....	9
2.1- Histórico	9
2.2-Atividades da PETROBRAS na Bacia Potiguar.....	11
2.2.1- Suporte Técnico	12
2.2.2- Ativo do Alto do Rodrigues (ARG).....	13
2.2.3-Pólo de Guamaré.....	14
2.2.4- Atividades da UTPF	15
2.2.5- As Plataformas	16
4- Fundamentação Teórica	18
4.1-Geração e geradores de Vapor.....	18
4.1.1- Vapor	18
4.1.2- Geração de vapor e vaporduto	19
4.1.3 – Geradores de vapor para injeção em poços de petróleo	21
4.1.3.1-Sistema de Alimentação de Água.....	22
4.1.3.2-Sistema de Gás Combustível.....	22
4.1.3.3- Pré-Aquecedor de água.....	22
4.1.3.4 – Zona de Convecção.....	23
4.1.3.5 – Zona de Transição.....	23
4.1.3.6 – Zona de Radiação.....	23
4.2- Energia Geotermal	24
4.3 – Simuladores.....	25
4.3.1 – Simuladores HYSYS e HYSIM	25
4.3.2 – Simulador Effects	26
4.3.3 – Dispersão Atmosférica.....	27
5- Modelagem matemática	29
6- Atividades Realizadas.....	31
5- Descrição das Atividades	33
5.1 – Modelagem, simulação e avaliação do projeto de utilização da energia geotermal da formação na UN-RNCE.	33

Relatório de Estágio

5.2 – Simulação e avaliação do vaporduto	35
5.3 – Simulação e avaliação de um modelo químico no effects e elaboração de uma planilha de calculo das correlações do effects.....	37
7- Conclusões Gerais	42
7.1- Conclusões Especificas	42
7.1.1- Energia geotermal	42
7.1.2- Vaporduto	42
7.1.3- Analise do óleo da ETO	42
8 - Bibliografia.....	44

FIGURAS

Figura 1 –Organograma simplificado do órgão de lotação do estágio	12
Figura 2 - Localização geográfica do Pólo de Guamaré.....	15
Figura 3- Foto aérea da Plataforma de Ubarana-PUB-2.....	16
Figura 4 – Injeção de vapor em poços de óleo pesado.	19
Figura 5 – Configuração de geração e co-geração de energia.....	21
Figura 6 – Gráfico do valor do gás em milhões de dólares (MMUM) x tempo de retorno para avaliara a construção do poço com a geotermal 2.....	34
Figura 7 – Gráfico do valor do gás em milhões de dólares(MMUM) x tempo de retorno para avaliara a construção do poço com a geotermal 1.....	35
Figura 8 – Fluxo da radiação de calor em relação a altura com velocidade do vento de 1 m/s, nas temperaturas de 300K, 310K e 290K.	39
Figura 9 – Fluxo da radiação de calor em relação a altura com velocidade do vento de 5 m/s, nas temperaturas de 300K, 310K e 290K.	39
Figura 10 – Fluxo da radiação de calor em relação a velocidade do vento de 5 m/s e 1 m/s , nas temperaturas de 300K, 310K e 290K.....	40

TABELAS

Tabela 1 – Condições e dados da simulação	36
---	----

INTRODUÇÃO

1- Introdução

Neste trabalho são apresentadas as atividades desenvolvidas durante o estágio supervisionado da aluna Érika Cristina Lourenço de Oliveira no período de 27 de setembro a 27 de março na Empresa Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS, na Unidade de Exploração e Negócios Rio Grande do Norte – Ceará (UN-RNCE), na área correspondente ao Suporte técnico (ST), no Setor de Engenharia de Instalações, Processamento e Automação (EIPA).

O foco das atividades consistiu: na modelagem, simulação e avaliações de um projeto para o aproveitamento da energia geotermal de formação localizada na UN-RNCE, possibilitando uma disponibilidade adicional deste energético e uma otimização no sistema de geração de vapor; simulação e avaliação da malha do vaporduto; simulação e avaliação de um modelo químico da estação de tratamento de óleo (ETO) fazendo uso do simulador EFFECTS; planilha para cálculo das correlações utilizadas no effects e para cálculo da dispersão atmosférica. Essas simulações foram desenvolvidas fazendo uso de simuladores comerciais, Hysys, Hysim, effects e de uma ferramenta do Office, excel – Visual Basic for Application.

O estágio foi supervisionado pelo Engenheiro de Processamento Cícero Sena Moreira Gomes, engenheiro da PETROBRAS e coordenado pelo Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto, professor do Departamento de Engenharia Química da UFRN, com uma carga horária de 750 horas.

A disciplina de estágio supervisionado visa aumentar a integração entre empresa - aluno - universidade, assim como preparar o aluno para enfrentar o mercado de trabalho. Durante o estágio o aluno pode expor seus conhecimentos adquiridos durante a sua vida acadêmica, adquirir conhecimentos não só no trabalho como também de vida e participar da rotina da empresa.

A EMPRESA

2- A Empresa

2.1- Histórico

Em outubro de 1953, através da Lei 2.004, a criação da PETROBRAS foi autorizada com o objetivo de executar as atividades do setor petróleo no Brasil em nome da União.

A Petróleo Brasileiro S/A iniciou suas atividades com o acervo recebido do antigo Conselho Nacional do Petróleo (CNP), que manteve sua função fiscalizadora sobre o setor:

- Campos de petróleo com capacidade para produzir 2.700 barris por dia (bpd);
- Bens da Comissão de Industrialização do Xisto Betuminoso;
- Refinaria de Mataripe-BA (atual RELAM), processando 5.000 bpd;
- Refinaria em fase de montagem, em Cubatão-SP (atual RPBC);
- Vinte petroleiros com capacidade para transportar 221 mil toneladas;
- Reservas recuperáveis de 15 milhões de barris;
- Consumo de derivados de 137.000 bpd
- Fábrica de fertilizantes (Cubatão - SP).

Ao longo de cinco décadas, tornou-se líder em distribuição de derivados no País, num mercado competitivo fora do monopólio da União, colocando-se entre as quinze maiores empresas petrolíferas na avaliação internacional. Detentora de uma das tecnologias mais avançadas do mundo para a produção de petróleo em águas Profundas e ultraprofundas.

Em 1997, o Brasil, através da PETROBRAS, ingressou no seleto grupo de 16 países que produz mais de 1 milhão de barris de óleo por dia. Nesse mesmo ano foi promulgada a Lei n° 9.478, que abriu as atividades da indústria petrolífera no Brasil à iniciativa privada.

Com a lei, foram criados a Agência Nacional do Petróleo (ANP), encarregada de regular, contratar e fiscalizar as atividades do setor e o Conselho Nacional de Política Energética, um órgão formulador da política pública de energia.

Além das atividades da holding, o Sistema PETROBRAS inclui subsidiárias - empresas independentes com diretorias próprias, interligadas à Sede. São elas:

Relatório de Estágio

- PETROBRAS Gás S.A - Gaspetro, subsidiária responsável pela comercialização do gás natural nacional e importado.
- PETROBRAS Química S.A - Petroquisa, que atua na indústria petroquímica;
- PETROBRAS Distribuidora S.A. - BR, na distribuição de derivados de petróleo;
- PETROBRAS Internacional S.A. - Braspetro, que atua nas atividades de exploração e produção e na prestação de serviços técnicos e administrativos no exterior;
- PETROBRAS Transporte S.A. - Transpetro, criada para executar as atividades de transporte marítimo e dutoviário da Companhia.
- BRASPETRO Oil Services Company - BRASOIL, que atua, principalmente, na prestação de serviços em todas as áreas da indústria do petróleo, bem como no comércio de petróleo e de seus derivados.
- BRASPETRO Oil Company - BOC, que atua na pesquisa, lavra, industrialização, comércio, transporte, armazenamento, importação e exportação de petróleo e de seus derivados.
- PETROBRAS International Braspetro B.V. - PIB, participa em sociedades que atuam em pesquisa, lavra, industrialização, comércio, transporte armazenamento, importação e exportação de petróleo e de seus derivados.
- PETROBRAS Negócios Eletrônicos S.A., participa no capital social de outras sociedades que tenham por objetivo atividades realizadas pela Internet ou meios eletrônicos.
- PETROBRAS Comercializadora de Energia Ltda, que permite a atuação da Companhia nas novas atividades da indústria de energia elétrica no Brasil
- PETROBRAS International Finance Company – PIFCO, criada com o objetivo de facilitar a importação de óleo e produtos derivados de petróleo.

A Petróleo possui hoje noventa e três plataformas de produção, mais de dez refinarias, quase dezesseis mil quilômetros em dutos e mais de sete mil postos de combustíveis.

Com sede na cidade do Rio de Janeiro, a PETROBRAS possui escritórios e gerências de administração em importantes cidades brasileiras como Salvador, Brasília e São Paulo. Devido à alta competitividade do novo cenário da indústria de energia, a

Relatório de Estágio

PETROBRAS reposicionou-se em relação ao futuro, utilizando os mais modernos instrumentos de gestão.

De acordo com o modelo de estrutura organizacional, a Companhia passa a funcionar com quatro áreas de negócio - E&P (Exploração e Produção), Abastecimento, Gás & Energia e Internacional -, duas de apoio - Financeira e Serviços - e as unidades corporativas ligadas diretamente ao presidente. Além de melhorar todo aspecto operacional e os resultados da empresa, a nova estrutura abre espaço para que os empregados desenvolvam seu potencial e se beneficiem do valor agregado ao negócio.

A PETROBRAS desenvolve diversas atividades no exterior e mantém uma consistente atividade internacional, tal como: compra e venda de petróleo, tecnologias, equipamentos, materiais e serviços; acompanhamento do desenvolvimento da economia americana e européia; operação financeira com bancos e bolsa de valores; recrutamento de pessoal especializado; afretamento de navios; apoio em eventos internacionais, entre outros.

Além de estar presente em diversos países da América (Argentina, Bolívia, Colômbia e Estados Unidos) e África (Angola e Nigéria), a PETROBRAS conta ainda com o apoio de seus escritórios no exterior como em Nova Iorque (ESNOR), e no Japão (ESJAP).

Além disso, há o CENPES , o centro de pesquisas da PETROBRAS, que possui uma das mais avançadas tecnologias do mundo e é reconhecido internacionalmente pela sua grande competência.

2.2-Atividades da PETROBRAS na Bacia Potiguar

A concedente tem como objetivo realizar atividades de exploração e produção, refino transporte, armazenamento e distribuição.

A PETROBRAS é uma sociedade de economia mista com endereço na avenida Euzébio Rocha, 1000- Cidade da Esperança, em Natal, no Estado do Rio Grande do Norte.

As atividades da PETROBRAS no Rio Grande do Norte e Ceará abrangem as áreas de produção da Bacia Potiguar, e estão vinculadas ao sistema PETROBRAS mediante a existência da UN-RNCE.

A UN-RNCE tem como objetivos:

- Procurar reservatórios de petróleo e gás natural;

Relatório de Estágio

- Conduzir trabalhos de perfuração de poços visando, principalmente, a descoberta e exploração de reservatórios de óleo e gás;
- Promover o desenvolvimento, a produção e o armazenamento de petróleo e gás natural.

A UN-RNCE, possui os seguintes ativos de produção:

- Ativo de Produção de Mossoró – ATP-MO;
- Ativo de Produção do Alto do Rodrigues – ATP-ARG;
- Ativo de Produção do Mar – ATP-M;
- Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos – UTPF.

Abaixo na figura 1, esta mostrada o organograma simplificado do órgão de lotação do estágio.

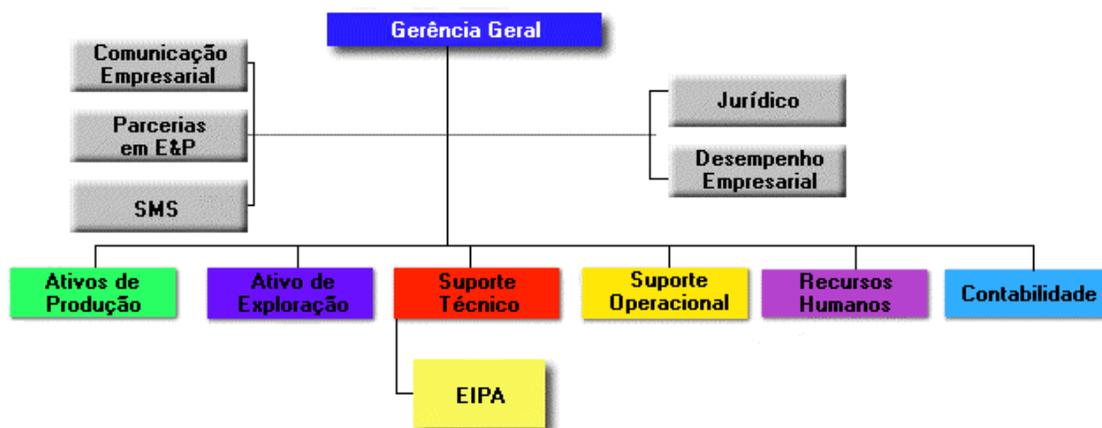


Figura 1 –Organograma simplificado do órgão de lotação do estágio

2.2.1- Suporte Técnico

O estágio foi desenvolvido na área correspondente ao suporte técnico. À gerência do suporte técnico, MKT, tem como finalidade coordenar e controlar a produção tendo como missão elaborar estudos e projetos conceituais, básicos e executivos para as instalações de sistemas de transporte, processamento, armazenamento, tratamento do petróleo e gás natural, inclusive em projetos de automação desses sistemas. Além disso, faz acompanhamento e análise da

performance dos de sistemas de produção e assistência técnica aos ativos da UN-RNCE. Os principais órgãos dessa gerencia são:

- Setor de Caracterização e Estudos Especiais de Reservatórios (CER);
- Setor de Engenharia de Poços (EP);
- Setor de Engenharia de Manutenção e Inspeção (EMI);
- Setor de Elevação (ELE);
- Setor de Engenharia de Instalação, Processamento e Automação (EIPA);
- Setor de Marketing, Coordenação e Controle da produção (MCCP);
- Setor de Desenvolvimento da Produção e Reserva (DPR);

A gerência de Engenharia de Instalações, Processamento e Automação (EIPA) têm a função de elaborar projetos básicos, conceituais e executivos para automação industrial dos processos produtivos da UN-RNCE. Os principais objetivos dessa gerencia são:

- Emitir pareceres técnicos de processos de aquisição de equipamento;
- Elaborar relatório técnico-economicos;
- Promover assistência técnica-operacional as gerencias da UM-RNCE;
- Integrar todos os projetos de automação industrial no âmbito da UN-RNCE, proporcionando a programação integrada da produção;
- Prestar assistência á pré-operação de empreendimento de automação;
- Planejar e controlar as atividades da função engenharia de projetos;
- Elaborar os memoriais descritivos
- Garantir a atualização tecnológica;
- Gerir plano diretor de automação industrial, sugerindo política, diretrizes, cometendo a identificação de novas oportunidades e analisando o impacto na organização e na força de trabalho.

2.2.2- Ativo do Alto do Rodrigues (ARG)

Nesse ativo foi desenvolvida atividade relacionada ao escoamento de vapor nos dois tramos do vaporduto, o do Alto do Rodrigues e o de Estreito, avaliando os novos dimensionamentos.

Relatório de Estágio

O ativo do Alto do Rodrigues tem como finalidade produzir petróleo de forma competitiva e rentável, buscando a melhoria contínua dos processos. As suas principais atribuições são:

- Operar poços, instalações de produção e sistemas de dutos e de utilidades;
- Controlar e melhorar continuamente o desempenho dos sistemas operacionais;
- Programar e executar os serviços de manutenção preventiva e corretiva de campo, de inspeção de dutos e de equipamentos;
- Dimensionar sistemas de elevação;
- Executar a pré-operação e a partida de equipamentos;
- Especificar e gerenciar contratos relativos à sua área de atuação, bem como planejar o suprimento para garantir a continuidade operacional.
- Manter atualizados documentos legais relativos às instalações sob sua responsabilidade;
- Executar as atividades de SMS;
- Informar a realização da produção, injeção e descarte de fluidos.

2.2.3-Pólo de Guamaré

No pólo de Guamaré foi realizada visita técnica, com a finalidade de obter mais conhecimento dos processos lá utilizados. Ele está situado no Estado do Rio Grande do Norte, a cerca de 180 Km de Natal e a 8 Km da cidade de Guamaré, pertence à Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos – UTPF da UN-RNCE e encontra-se integrado a toda movimentação de óleo e gás da região.

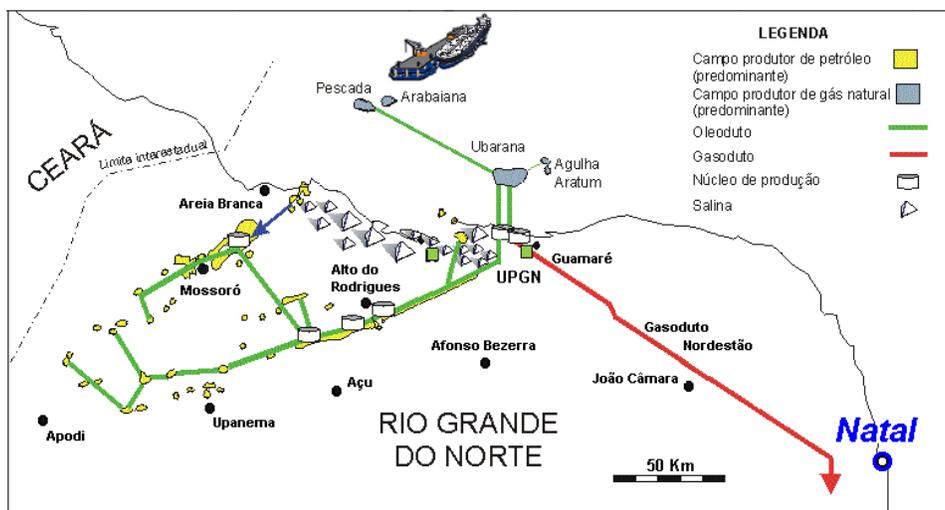


Figura 2 - Localização geográfica do Pólo de Guamaré.

2.2.4- Atividades da UTPF

Estação de tratamento de óleo (ETO) é uma das instalações da UTPF, onde o mesmo é operado pelo Setor de Programação, controle e Operação do Processamento de fluídos (PCOPF).

Foi feito uma análise da influencia da radiação emitida por uma mistura de óleo que estavam armazenados em tanques.

A UTPF, também é responsável por operações e conservações de outras instalações:

- Estação de Tratamento de Efluentes – ETE;
- Estação de Tratamento de Água e Ar – ETA;
- No pólo:
 - Estação de Compressores de Ubarana – ECUB;
 - Estação de Estabilização de Óleo Marítimo – ETOM;
 - Unidade de Processamento de Gás Natural - UPGN;
 - Estação de Descarregamento de Óleo de Carretas – EDOC

Inclui, ainda, um laboratório para análises de qualidade dos produtos.

2.2.5- As Plataformas

Na plataforma foi realizada visita técnica, com a finalidade de obter conhecimentos nas operações e funcionamento dos processos de exploração de petróleo em mar. Os processos de exploração seguem etapas praticamente idênticas às da perfuração em terra. Nas perfurações marítimas, a sonda é instalada sobre plataformas (fixas ou móveis) ou navios de perfuração.

Nas operações em águas rasas são utilizadas plataformas auto-elevatórias, cujas pernas se fixam no fundo do mar e projetam o convés sobre a superfície, livrando-o dos efeitos das ondas e correntes marinhas durante a perfuração. Em águas mais profundas, são empregadas plataformas flutuantes ou semi-submersíveis, que são sustentadas por estruturas posicionadas abaixo dos movimentos das ondas.



Figura 3- Foto aérea da Plataforma de Ubarana-PUB-2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4- Fundamentação Teórica

4.1-Geração e geradores de Vapor

4.1.1- Vapor

O vapor para fins industriais teve o seu apogeu na revolução industrial, com a sua produção em larga escala para ser utilizado nas máquinas industrial. Essas máquinas foram inventadas por Watt, Savary e Newcomen. Sua utilização permitiu melhorar o rendimento nas fabricas, ao substituir a força humana pela energia produzida pelo vapor, força motriz. Esse invento marcou o início da mecanização, que transformou completamente os métodos tradicionais de produção. Nessa época a fonte de energia básica era o carvão, onde o mesmo ao passar pelo processo de queima liberava calor e esse era transferido para água fazendo-a essa passar do estado líquido para o estado vapor.

Na atividade petrolífera o vapor além de gerar energia, também pode ser utilizado na co-geração. Na industria do petróleo, co-geração tem diversas finalidades, por exemplo, em campos que possuem petróleo de alta viscosidade, injeta visando provocar uma redução na viscosidade desse óleo facilitando assim a sua extração.

A injeção de vapor em poços de petróleo foi introduzida na Califórnia no começo dos anos 60 para aquecer o petróleo pesado e permitir que ele fosse produzido. Em algumas das instalações de alimentação de vapor mais antigas ainda existem consideráveis quantidades de petróleo que não respondem ao vapor. Logo é necessário conhecer a saturação de petróleo, água e vapor em todas as rochas, pois às vezes essa técnica poderá ficar dispendiosa em função destes fatores. Para maximizar os resultados, uma empresa petrolífera deve produzir a maior quantidade possível de petróleo ao menor custo possível. Isto não significa apenas produzir a maior quantidade possível de petróleo, mas também injetar a menor quantidade possível de vapor, pois a produção e injeção de vapor são onerosas.



Figura 4 – Injeção de vapor em poços de óleo pesado.

4.1.2- Geração de vapor e vaporduto

As caldeiras são projetadas em relação às experiências de mais de 100 anos. Durante esse período as propriedades do vapor e da água têm sido corretamente determinadas e tabuladas para uso. Novos entendimentos de transferência de calor, fluxo de fluido e circulação de vapor tem sido desenvolvidos e os mesmos são utilizados para ajudar a entender todo o processo de aquecimento de uma grande quantidade de fluido com uma menor quantidade de combustível e minimizar a deposição de produtos e co-produtos de combustão.

As caldeiras podem ser classificadas das diferentes formas de acordo com:

- Utilização prevista;
- Combustível utilizado;
- Concepção do equipamento.

Quanto à utilização prevista podemos distinguir principalmente três tipos de caldeiras: caldeiras para co-geração (ciclo combinado), caldeira para aquecimento de água (climatização, processos industriais, etc) e caldeiras de recuperação de calor de processos industriais ou outras fontes.

Nas caldeiras para ciclo combinado o fluido gerado é vapor a alta pressão e temperatura, para permitir a obtenção de energia mecânica em turbinas, motores e máquinas.

O combustível utilizado pode ser dividido em três categorias: sólido, líquido ou gasoso. Os combustíveis sólidos podem ser queimados em grelha, suspensão

(pulverização) ou leito fluidizado. Quanto aos combustíveis líquidos (atomizados) e gasosos são queimados de forma direta.

Em relação à concepção do equipamento, há principalmente dos tipos, tubos de água (ou óleo) e tubos de fumo, esse ultimo é utilizado para aquecimento de água a baixas pressões e pequena capacidade, os gases quentes nessa operação fluem por dentro dos tubos, já os tubos de água (ou óleo) os gases de combustão circulam por fora e é esse ultimo que é utilizado na geração de vapor.

A Termoçaçu, que está sendo instalada no município de Alto do Rodrigues, é uma usina termoelétrica que utiliza gás natural como combustível recurso natural do estado do Rio Grande do Norte, que irá operar com co-geração nos anos iniciais e ciclo combinado nos anos remanescente.

A Termoçaçu é composta por dois turbogeradores tipo “heavy frame” movidos a gás natural e será o maior projeto de co-geração de energia da América Latina, vai produzir cerca de 171,7 MWh brutos de energia por dia, o que corresponde a 75% do consumo total do Rio Grande do Norte. Para tanto o consumo estimado de gás será de 2,3 milhões de m³/dia.

Cada turbogerador a gás estará associado a uma Caldeira de Recuperação de Calor (CRC) que deverá fornecer 305 t/h de vapor cada, totalizando 610 t/h de vapor a 121 bar e 390 °C para injeção nos poços, esse vapor será fornecido para a Petrobras. A estatal o utilizará para ser injetado nos poços de petróleo, facilitando a sucção do óleo bruto pelas bombas. O procedimento deverá resultar num acréscimo de 10 mil barris/dia na produção de petróleo do estado. Abaixo, na figura 5, é mostrado o esquema de geração e co-geração de energia.



Figura 5 – Configuração de geração e co-geração de energia

O envio desse vapor até os poços será feito mediante um complexo sistema de vaporduto de mais de 30 Km de extensão. Esse vaporduto é composto por dois tramos com uma nova sistemática de injeção de vapor nos poços dos campos de produção do Alto do Rodrigues e Estreito. Nesta sistemática a distribuição nos pontos de fornecimento de vapor fica configurada de forma que representam uma frente de injeção de vapor que avança ao longo da extensão do vaporduto e “varrem” os dois campos de produção.

4.1.3 – Geradores de vapor para injeção em poços de petróleo

Os geradores de vapor utilizados na Petrobras seguem algumas normas: normas petrobras, ABNT (Associação Brasileira de normas Técnicas), ASME (American Society of Mechanical Engineers), API (American Petroleum Institute), IEC (Internacional Electrotechnical Commission), ISA (Instrument Society os American), DIN (Deutsches Institut Für Normung), NFPA (Nation Fire Protection Association), IEEE (Institute of Eletrictal and Eletronic Engineers), dentre outras.

Entende-se por um gerador de vapor para injeção em poços de petróleo terrestre como sendo 01 (um) gerador aquatubular de 01 (um) passe, com circulação forçada tanto de água como de ar, com uma única serpentina, com 01 (um) queimador, horizontal, montado sobre “skids” móvel ou estacionário. Um gerador de vapor deve ser projetado pra trabalhar 24 horas/dia e vida útil de 15 anos.

Um gerador de vapor consiste basicamente de uma zona de radiação, zona de transição e uma zona de convecção.

A zona de radiação é de forma cilíndrica, composta por tubos retos, suportados ao longo de sua circunferência, conectados em série por meio de curvas de 180°. Possui um único queimador. A zona de transição acopla a zona de radiação com a zona de convecção e a zona de convecção é formada por tubos horizontais lisos na parte inferior e tubos horizontais aletados na parte superior, conectados em série por meio de curvas de 180°.

4.1.3.1-Sistema de Alimentação de Água

A alimentação de água é feita no limite do “skid”, na sucção da bomba de alimentação do gerador de vapor.

A vida do gerador é uma função da qualidade da água de alimentação, isto é, quanto melhor tratada for a água, maior será a vida do equipamento. A qualidade da água deverá apresentar uma especificação igual ou superior a indicada na tabela 1 do anexo 2.

4.1.3.2-Sistema de Gás Combustível

O gás deve ser fornecido isento de líquido e de matérias sólidas e/ou corrosivo. Gases contendo enxofre (H_2S) irão causar uma redução na vida útil dos elementos aletados da convecção, do queimador e da linha de gás.

O gás natural deve ter CO_2 de 10 a 11% e O_2 de 15%.

4.1.3.3- Pré-Aquecedor de água

O gerador de vapor é dotado de um pré-aquecedor para elevar a temperatura da água de alimentação do gerador antes da seção de convecção.

O pré-aquecedor é um permutador de calor do tipo bitubular. A fonte de aquecimento da água é o fluido que sai da seção de convecção e no mesmo, pré-aquecedor, deve ser previsto um “by-pass” manual para permitir ajustes de temperatura da água de alimentação da zona de convecção, ele também deve ser isolado termicamente conforme as normas PETROBRAS.

4.1.3.4 – Zona de Convecção

A zona de convecção é projetada para fluxo vertical ascendente dos gases e fluxo em corrente cruzada da água. A mesma é do tipo refratada possui configuração de forma a minimizar os efeitos da erosão. Retardo da corrosão pelo H_2SO_4 e facilitar os trabalhos de limpeza dos tubos lisos e aletados.

A temperatura externa da câmara com o fogo máximo, com a temperatura ambiente de $30^\circ C$ e velocidade do vento igual a 5,0 Km/h, deve ser de $80^\circ C$.

A chaminé é parafusada a estrutura da zona de convecção e a mesma é projetado e protegido com o intuito de não entrar água da chuva.

4.1.3.5 – Zona de Transição

A zona de transição é constituída pelo duto de interligação, construída com chapa de aço e revestida em concreto refratário, sendo projetado para coletar toda a água de lavagem da zona de convecção. Essa zona é soldada ou parafusada a zona de radiação e a de convecção.

4.1.3.6 – Zona de Radiação

A zona de radiação (fornalha) é constituída de um cilindro de aço-carbono, revestido em fibra cerâmica, a menos no nicho do queimador e

passarela inferior para acesso a manutenção que deverá ser em concreto refratário. Os tubos lisos de aço ASTM A106 B, são colocados longitudinalmente à zona, ao longo de todo o seu perímetro interno é conectado em série em suas extremidades por curvas de 180° de raio curto, de aço ASTM A 234 WPB. Os tubos são suportados ao longo de seu comprimento por suportes de aço-liga fundido.

O queimador é montado na extremidade da fornalha, fornecendo uma chama na horizontal. Os gases de combustão produzidos na queima escoam horizontalmente na zona de radiação e daí são enviados para a zona de convecção, através do duto de interligação.

A temperatura externa deve ser no máximo 75°C, com fogo máximo e temperatura ambiente de 30°C.

4.2- Energia Geotermal

A energia geotermal é uma energia proveniente de formações (sub-solo). À medida que descemos na formação a temperatura tende a aumentar, logo essa vasta extensão de energia é avaliada de uma forma potencial, devido a grande capacidade de renovação. A energia acumulada na natureza em reservatórios sob a terra esta na forma de vapor ou água quente, conhecida como aquíferas, ou ate mesmo em “sedimentos quentes” que estão enterrados em profundidades que se encontram em depressões ou adjacentes de malhas quentes.

O fluxo de calor terrestre para o exterior é de 0,063 W/m³, dando um total de fluxo fornecido por toda a terra de 32x10¹² W, mas apenas 1/1000 de toda essa energia chega a ser distribuída para a superfície (energia geotermal), sem falar que essa energia é muito pequena e difusa para ser explanada, exceto em malhas quente e vulcões.

A energia geotermal é um tipo de energia alternativa limpa. Segundo cientistas americanos, alemães e japoneses, as rochas quentes e secas que compõem os denominados sistemas HDR (Hot Dry Rocks), constituem um dos recursos geotermiais mais abundante encontrados na face da terra. Geralmente estão relacionadas com intrusões graníticas posicionadas em profundidades variáveis da

crosta terrestre (3 a 5 Km), comumente encontradas em várias regiões do planeta, inclusive naquelas destituídas de atividades vulcânicas. Os principais tipos de geotermal são: as de obtenção de vapor superaquecido, as de vapor saturado, as rochas quentes e as salmouras quentes, sendo que o vapor saturado e os vapores superaquecidos são específicos de regiões sísmicas.

Alguns países como a Islândia, Nova Zelândia utilizam muito eficientemente esta fonte de energia. São países que possuem poços com profundidades aonde a temperatura chega a ser bastante elevada, sendo uma fonte de energia importância para eles. Existem também outros países que a utiliza, mas a sua participação na matriz energética desses países ainda é muito pequena.

4.3 – Simuladores

4.3.1 – Simuladores HYSYS e HYSIM

Os simuladores da Hyprotech (Hyprotech's Integrate System of Engineering Software) com interface windows (HYSYS) e interface MS-DOS (HYSIM). Ambos são utilizados no processamento do gás, petróleo, óleo refinado, petroquímico, químico e combustível sintéticos industrial.

Como os demais simuladores, eles oferecem vários pacotes de equação de estado para cálculo das propriedades termodinâmicas.

Muito parecidos ambos apresentam praticamente as mesmas rotinas de cálculo e os mesmos pacotes de equações sendo que para os modelos das atividades realizadas nesse estágio, os modelos de Peng-Robbinson e o ASTM Steam foram os utilizados.

Para ambos os simuladores após a escolha do modelo a ser utilizado podem também caracterizar o fluido de trabalho podendo esse ser um fluido real ou hipotético.

4.3.2 – Simulador Effects

O Effects 2.1 foi desenvolvido pelo departamento de segurança industrial do Instituto de meio ambiente, pesquisa de energia e processos inovadores da TNO, em Apeldoorn, Holanda.

O EFFECTS 2.1 é uma atualização do já bem sucedido programa de PC para análise de segurança e risco, EFFECTS 1.4.

O EFFECTS 2.1 permite aos usuários avaliar os efeitos físicos de liberações acidentais de substâncias tóxicas e inflamáveis. Ele contém uma serie de modelos atualizados que permite a modelagem detalhada e análise quantitativa de:

- Taxa de liberação;
- Taxa de evaporação de uma poça de líquidos inflamáveis e ou tóxico;
- Dispersão atmosférica;
- Combustão;
- Fluxo de radiação de calor;
- Explosão de nuvem de vapor.

Dentre os modelos existentes no effects, foram utilizados dois; Poolfire Heat Radiation Flux e o Flare Heat Radiation Flux (Chamberlain Model).

Os modelos citados anteriormente têm como finalidade calcular a intensidade de radiação emitida por um fluído oleoso ou gasosa inflamável ao pegar fogo.

O modelo Poolfire Heat Radiation Flux é um modelo que mede o fluxo de radiação de calor ao longo de uma trajetória X. Esse modelo é baseado na media da intensidade da radiação emitida pelo fogo e depende consideravelmente da razão do fluxo de combustível líquido.

O modelo Flare Heat Radiation Flux (Chamberlain Model) é um modelo que mede p fluxo de calor ao longo de uma trajetória X a uma altura H. A diferença entre esse modelo e o anterior esta na forma que ele considera e mede a intensidade da chama. Nesse modelo ele considera a

chama um corpo sólido que emite radiação uniforme através de sua superfície emissiva que é baseado no idealismo da parcela de um sólido que se encontra entre dois planos paralelos de um cone (frustum of a cone).

4.3.3 – Dispersão Atmosférica

Com o crescente interesse em meio ambiente observado nas últimas décadas, mais esforços têm sido concentrados na análise da dispersão de poluentes no meio ambiente através de estudos científicos e do monitoramento e controle da qualidade do ar. Neste contexto, os modelos de previsão de transporte de poluentes na atmosfera representam uma importante ferramenta para a previsão do impacto de futuras fontes de poluição e para a gestão ambiental de processos industriais já instalados.

Durante o estágio foi iniciada a construção de uma planilha que permite avaliar efeitos físicos de lançamentos acidentais de gases tóxicos e de produtos químicos inflamáveis. A mesma permitirá calcular concentrações do gás ou vapor liberados na área circunvizinha por meio do modelo de dispersão atmosférica. Estas concentrações são importantes por determinar, por exemplo, se pode formar uma nuvem de gás explosiva ou se danos acontecerão no caso de gases tóxicos.

O modelo matemático utilizado na planilha baseia-se no equacionamento do manual de John Zink company.

MEMÓRIA DE CÁLCULO

5- Modelagem matemática

A modelagem matemática descrita a seguir mostra o método utilizado na simulação e avaliação de um projeto para o aproveitamento da energia geotermal de formação localizada na UN-RNCE, planilha para cálculo das correlações utilizadas no EFFECTS e para cálculo da dispersão atmosférica. A simulação e avaliação da malha do vaporduto, do modelo químico da estação de tratamento de óleo (ETO) foram realizadas em simuladores comerciais tipos HYSYS, HYSIM, EFFECTS onde o mesmo possui o seu pacote de equações.

A modelagem matemática das atividades do aproveitamento da energia geotermal, planilha para cálculo das correlações e para cálculo da dispersão atmosférica, foi desenvolvida fazendo uso da ferramenta VBA (Visual Basic for Applications) do Excel, juntamente com algumas outras ferramentas existe no mesmo.

Na modelagem do aproveitamento da energia geotermal, ao modelar o poço foram utilizadas equações de transferência de calor (transferência de calor por condução e convecção) sendo utilizadas também equações de quantidade de movimento.

Na modelagem do gerador de vapor foram utilizadas equações de taxa de transferência de calor no trocador de calor, na zona de convecção e radiação. No trocador de calor e na zona de convecção levou-se em conta que o fluido não muda de fase, apenas o mesmo eleva a temperatura, já na zona de radiação o fluido, a água, passaria de um estado para o outro, ou seja, passaria de líquido para o vapor e com isso levou-se em conta o calor latente e sensível do líquido. O calor latente e sensível foi representado em forma de equações através da plotagem dos pontos obtidos pela tabela de vapor saturado do livro Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química do Van Ness et all. A temperatura de saída da água da zona de radiação é determinada pelo equilíbrio líquido-vapor, uma equação através da plotagem dos pontos tabela de vapor saturado do livro Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química do Van Ness et all, também foi obtido.

Na planilha de cálculo das correlações foram utilizadas equações de correlação descritas no manual do effects e para cálculo da dispersão atmosférica foram utilizadas equações de dispersão atmosférica do manual de John Zink Company.

Detalhes sobre a modelagem podem ser encontrados no Anexo 1.

ATIVIDADES REALIZADAS

6- Atividades Realizadas

- Modelagem, simulação e análise de viabilidade do projeto do aproveitamento da energia geotermal visando uma otimização energética no processo na geração de vapor nas vazões de 240 e 480, 930, 1200 e 1440 ton/dia de água.
- Simulação do escoamento de vapor no vaporduto – Alto do Rodrigues/ Estreito, utilizando o Hysys.
- Modelagem e construção de uma planilha de calculo das correlações utilizado no effects, no Excel –Visual Basic for Applications (VBA).
- Modelagem e construção de uma planilha para calculo da dispersão atmosférica, no Excel –Visual Basic for Applications (VBA). Falta fazer alguns ajustes na planilha.
- Simulação de um modelo de óleo da ETO, utilizando o effects fazendo uso do hysys e Hysim.
- Avaliação do Smart Pumping, o processo de avaliação do simulador não pode ser totalmente realizado devido ajuste que deveriam ser feitas no simulador.
- Visitas aos campos de produção, plataforma e o pólo de Guimarães.



DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES



5- Descrição das Atividades

5.1 – Modelagem, simulação e avaliação do projeto de utilização da energia geotermal da formação na UN-RNCE.

O desenvolvimento da simulação de todo o sistema de geração de vapor tem como objetivo avaliar o projeto de utilização da energia geotermal de formação para pré-aquecer a água, antes que a mesma entre na câmara de convecção. Esse pré-aquecimento visa economizar o gás consumido, através da diferença entre a temperatura da água na entrada e da água na saída do gerador (em forma de vapor com o título de 80%).

No Anexo 2 são mostrados os fluxogramas simplificados do processo atual de geração de vapor e do processo utilizando a energia geotermal para a geração de vapor, as figuras são respectivamente figura 1 e figura 2. A figura 3 no anexo 2 mostra um fluxograma simplificado do processo com a energia geotermal, a diferença entre a figura 2 e a figura 3 é em relação ao fluxo de água que passa pelo poço, onde no processo da figura 3 é calculado um fluxo ótimo que deva passar pelo poço e outro que deva passar pelo trocador de calor e na figura 2 todo o fluxo de água passa pelo poço e em seguida pelo trocador de calor.

A descrição detalhada do processo encontra-se no Anexo 2.

Após a simulação em diferentes vazões (240, 480, 930) para a geotermal 1, figura 2 do anexo 2, e (240, 480, 930, 1200 e 1440) para geotermal 2, figura 3 do anexo 2, foram realizadas análise de evolução de fluxo de calor no processo e também da viabilidade da implantação de cada uma delas junto a vazão ótima visando um menor tempo de retorno.

As simulações na vazão de 1200 e 1440 ton/dia no processo com a geotermal 1 não puderam ser realizadas devido à pressão ter sido negativa na saída do poço. Isso se deu pela grande perda de carga no poço.

De posse das simulações, foram elaborados gráficos mostrando a evolução do fluxo de energia dos processos. Os gráficos dos processos (processo atual, processo com a geotermal 1 e processo com a geotermal 2) encontram-se no anexo

2 (figura 8, figura 9 e figura 10, respectivamente). O que podemos observar nos gráficos que foram citados anteriormente é que a quantidade de calor requerido aumenta com o aumento da vazão, mas percentualmente a quantidade de calor necessária na zona de convecção junto com a zona de radiação é menor nas análises de vazão alta do que nas de vazão baixa. Isso influencia diretamente na quantidade de gás que será economizado.

Os gráficos a seguir mostram a economia do gás obtido na geotermal 2 e na geotermal 1. O gráfico se encontra em milhões de unidade monetária (MMUM) pelo tempo de retorno (anos). Esse tempo de retorno foi calculando seguindo o padrão utilizado pela Petrobras. A construção do poço foi avaliada em aproximadamente 1.100.000 de UM (unidades monetárias).

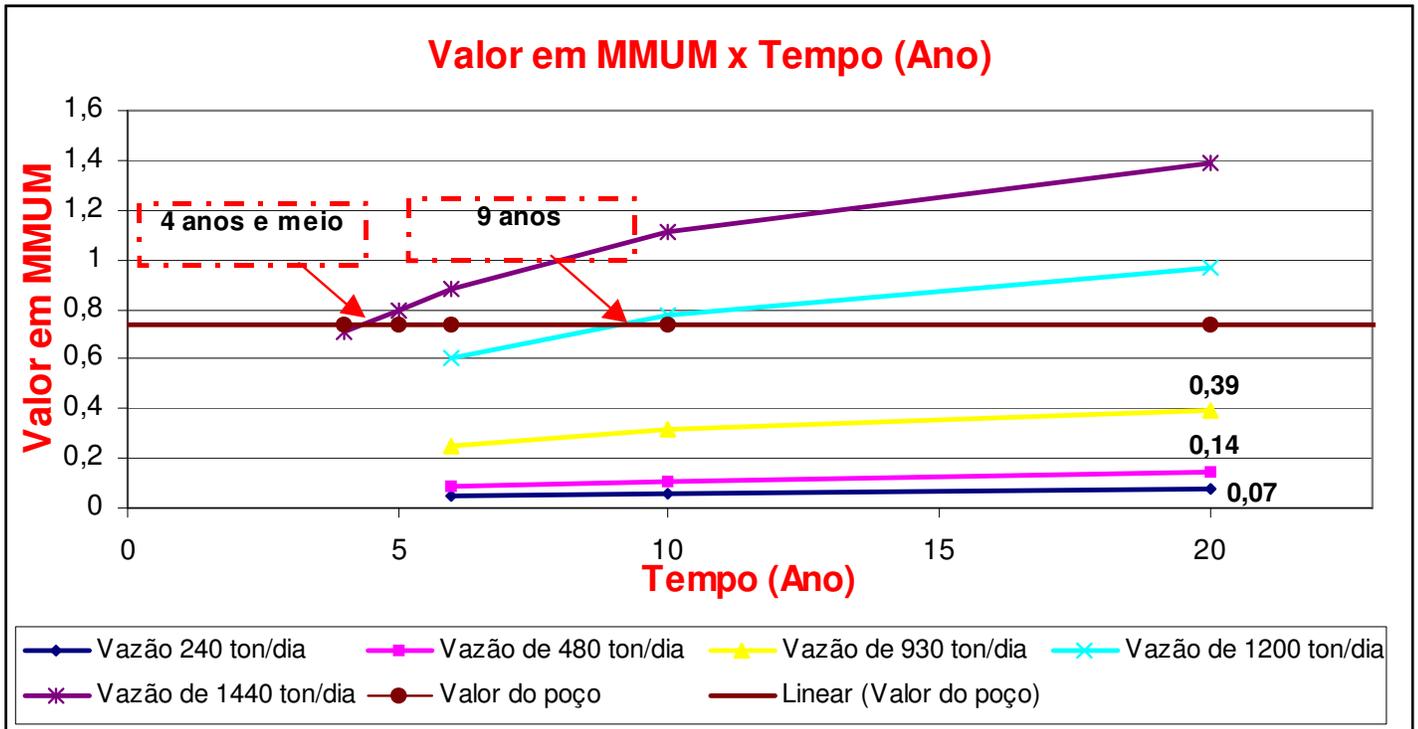


Figura 6 – Gráfico do valor do gás em milhões de dólares (MMUM) x tempo de retorno para avaliara a construção do poço com a geotermal 2.

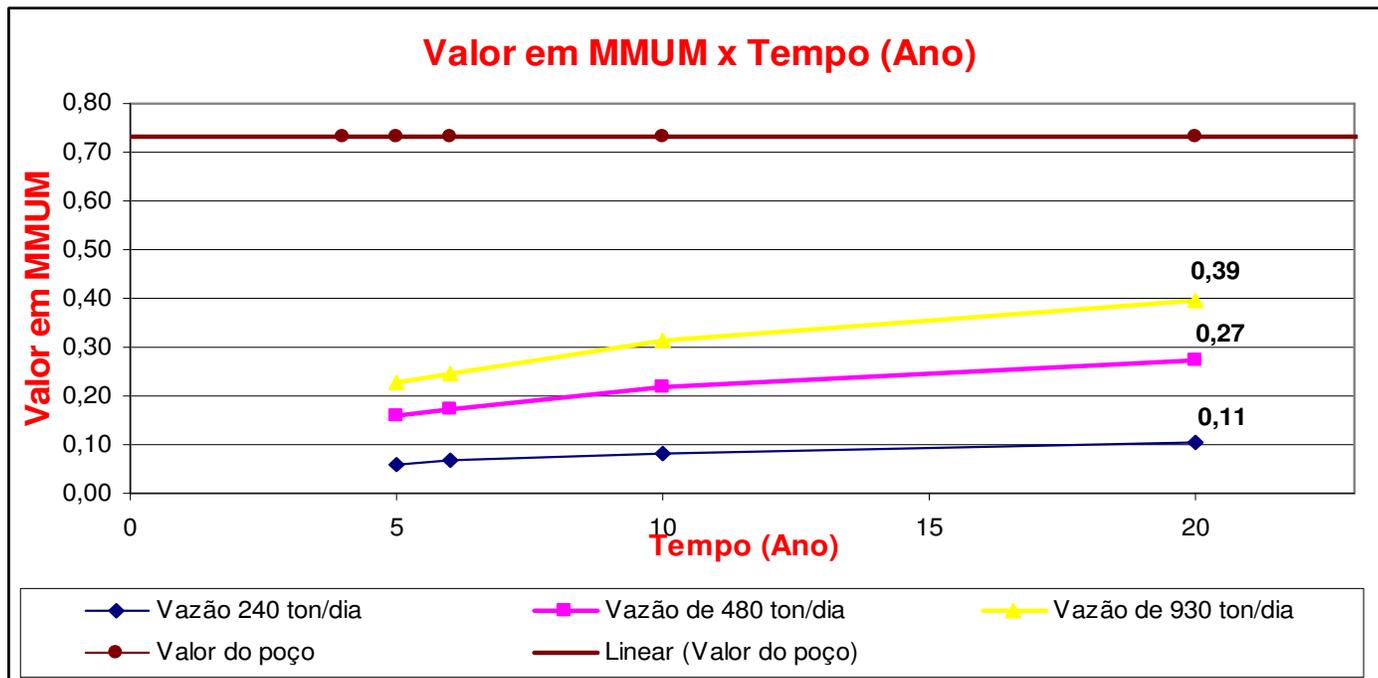


Figura 7 – Gráfico do valor do gás em milhões de dólares(MMUM) x tempo de retorno para avaliara a construção do poço com a geotermal 1.

Podemos observar nos gráficos 6 e 7 (geotermal 2 e geotermal 1, respectivamente) que, para se ter um tempo de retorno baixo, é necessário que haja uma grande vazão.

A implantação da geotermal 1 é economicamente inviável, pois avaliando a economia do gás durante 20 anos, observa-se que o valor obtido com a economia não chega a cobrir o valor requerido pelo poço. Já a implantação da geotermal 2 nos mostra o contrário, pois se pode ter um tempo de retorno baixo como de 4 anos e meio para a maior vazão simulada (1440 ton/dia).

5.2 – Simulação e avaliação do vaporduto

O objetivo é avaliar o dimensionamento dos dois tramos do vaporduto com uma nova sistemática de injeção de vapor nos poços dos campos de produção Oeste e Leste. Nesta sistemática a distribuição de Skids está configurada de forma a representar uma frente de injeção de vapor que avança ao longo da extensão do vapor e “varre” os dois campos de produção.

Relatório de Estágio

A Nova configuração foi dividida em períodos e em cada período alguns poços serão alimentados e outros não, a distribuição dos períodos (premissas de distribuição) estão representados no anexo 3, tabela 1 e 2.

Foram levados em conta na simulação que os troncos estariam sendo “capeados” imediatamente após a saída do último ramal para o respectivo período, desta forma evitará formação de condensado nestes trechos e os ramais utilizados no período anterior e que não mais serão utilizados no período posterior foram desconectados do vaporduto.

Utilizaram-se a temperatura de 19 °C e velocidade do vento de 5 m/s, como a condição ambiente mais crítica para projeto.

Nas simulações realizadas foram procurados atingir os seguintes objetivos:

- manter pressão na entrada dos skids de 65 Kgf/cm²g;
- manter a velocidade nos troncos abaixo de 26 m/s;
- manter velocidade nos ramais abaixo de 30 m/s
- evitar sempre que possível temperatura abaixo dos valores de saturação do vapor.

Na realização dessa simulação, utilizou-se o simulador comercial Hysys.

Na tabela abaixo, tabela 1, mostra as condições de simulação.

Pressão (Kg/cm₂)	Temperatura (°C)	Vel. do Vento (m/s)	Temperatura ambiente (°C)
117	385	5	19
125	385	5	19

Tabela 1 – Condições e dados da simulação

Os passos da simulação do escoamento do vapor na malha tronco (figura 1, 2, 3 e 4) e a parte inicial da malha oeste e a final da malha leste (figuras 5 e 6, respectivamente), foram demonstrada no Anexo 3.

Foram realizados para os dois tramos do vaporduto análise de alguns períodos considerados como representativos para as varias condições de operação dos sistemas.

Assim foram analisados os períodos de injeção 01, 07, 13 e 20, inicialmente

mantidas as configurações já modificadas da tubulação e caso necessário será realizado novas modificações visando melhorar aspectos não desejados dos resultados.

Os gráficos referentes às simulações do lado oeste (figura 7, 8, 9 e 10) e do lado leste (figura 11, 12, 13 e 14) que se encontram no anexo 3, mostram a evolução da condensação do vapor ao longo de todo o processo nos períodos analisados.

Podemos observar que nos períodos analisados não houve formação de condensados ao longo da malha tronco, caso haja condensado nos ramais será necessário a implantação de purgadores nos mesmos, pois a redução do diâmetro pode provocar um aumento indesejado na velocidade.

5.3 – Simulação e avaliação de um modelo químico no effects e elaboração de uma planilha de calculo das correlações do effects

O modelo químico utilizado na simulação no effects foi obtido fazendo uso dos simuladores HYSIM 2.6 e HYSYS 1.0, onde no modelo HYSIM utilizou-se uma malha existente e na mesma foi obtida a composição do óleo, ou seja, a composição do modelo. O modelo químico refere-se a uma poça de hidrocarbonetos queimáveis, onde a sua composição varia de C-1 ate C-9 tendo presente uma pequena quantidade de água, nitrogênio e CO₂.

A simulação no HYSYS forneceu valores como:

- Peso molecular (Kg/Kmol)
- Ponto de fusão (K);
- Ponto de ebulição (K);
- Temperatura crítica (K);
- Ponto flash (K);
- Solubilidade em água (Kg/m³);
- Densidade do gás (Kg/cm³);
- Densidade do líquido (g/cm³);
- Pressão de vapor (mmHg);
- Viscosidade da água (μP);
- Viscosidade do líquido (cP);

Relatório de Estágio

- Calor específico do gás (cal/gmol. K);
- Calor específico do líquido (cal/g. K);
- Tensão Superficial (dynes/cm);
- Calor de vaporização (cal/g).

Os valores dos dados citados anteriormente foram obtidos em diferentes temperaturas, onde o range de temperatura para os valores referentes à fase gasosa foi de 150 até 1500 K e o da fase líquida foi de 85 até 361 K. Esses dados foram obtidos no HYSYS no anexo 4 foram mostrados os passos para a obtenção desses dados. Foi observado que para temperaturas acima ou abaixo das citadas anteriormente, os dados não podiam ser obtidos, pois o mesmo não fornecia valores concisos ou não forneciam valores.

No anexo 4 na tabela 1, encontram-se os valores das simulações feitas no HYSYS e na tabela 2, encontram-se os valores das correlações.

Com a obtenção dessas correlações, os dados foram adicionados ao banco de dados do EFFECTS e em seguida fez-se o uso de dois modelos: Modelo Flare Radiation Flux (Chamberlain Model) (e o Modelo Poolfire Heat Radiation Flux).

Nas simulações procurou-se obter dados seguindo os requisitos abaixo:

- Pressão ambiente, Pressão atmosférica (101325 Pa);
- Temperatura ambiente, variando de 290 K até 330K;
- Temperatura do gás inicial, variando de 290 K até 330K;
- Velocidade do vento, variando entre 1 m/s e 5 m/s;
- Altura, variando de 1m até 14,8 m;
- Diâmetro do tanque de 26,7 m;
- Distancia entre o emissor e o receptor de 25,5 m;
- Fluxo mássico de 37,8 Kg/s;
- A humidade relativa, fração de CO₂ na atmosfera (vol%) e ângulo axial foram utilizados o do próprio EFFECTS, que corresponde respectivamente a 70, 0,03% e 0°.

Na tabela 3 do anexo 4, encontram-se as simulações realizadas e na tabela 4 do anexo 4, são mostrados os resultados (Modelo Flare Radiation Flux

(Chamberlain Model)- EFFECTS).

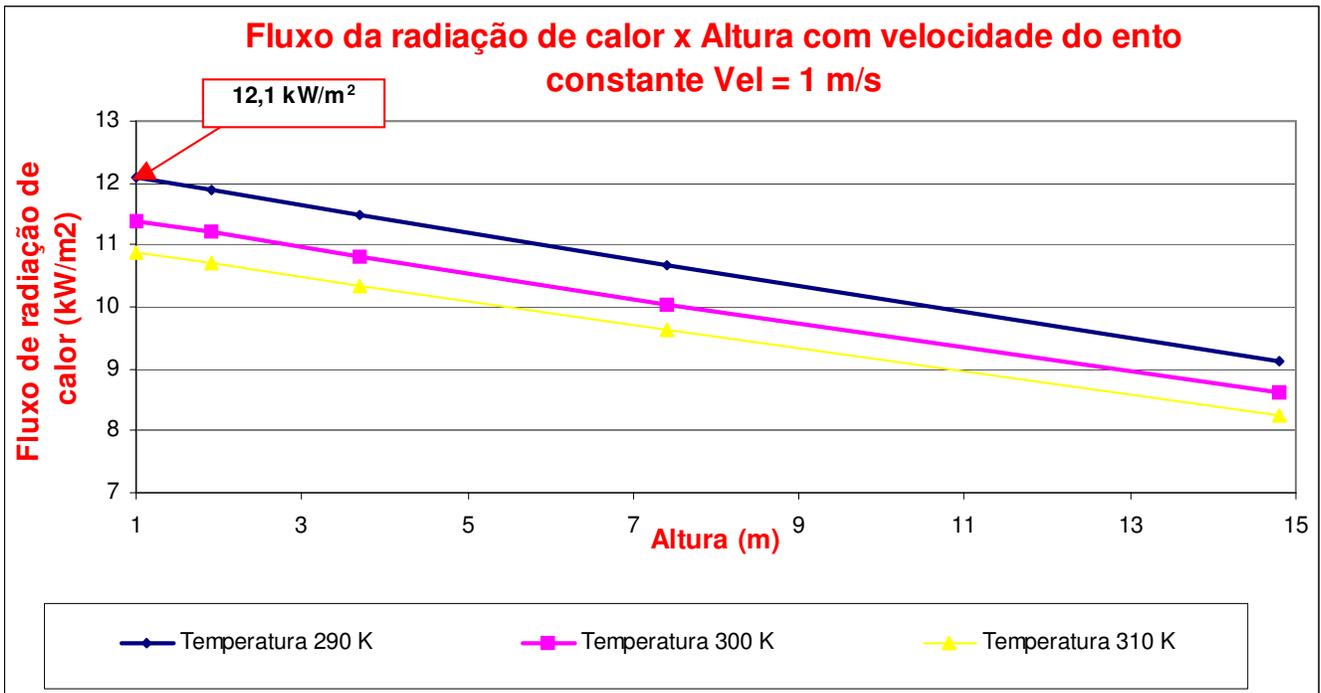


Figura 8 – Fluxo da radiação de calor em relação a altura com velocidade do vento de 1 m/s, nas temperaturas de 300K, 310K e 290K.

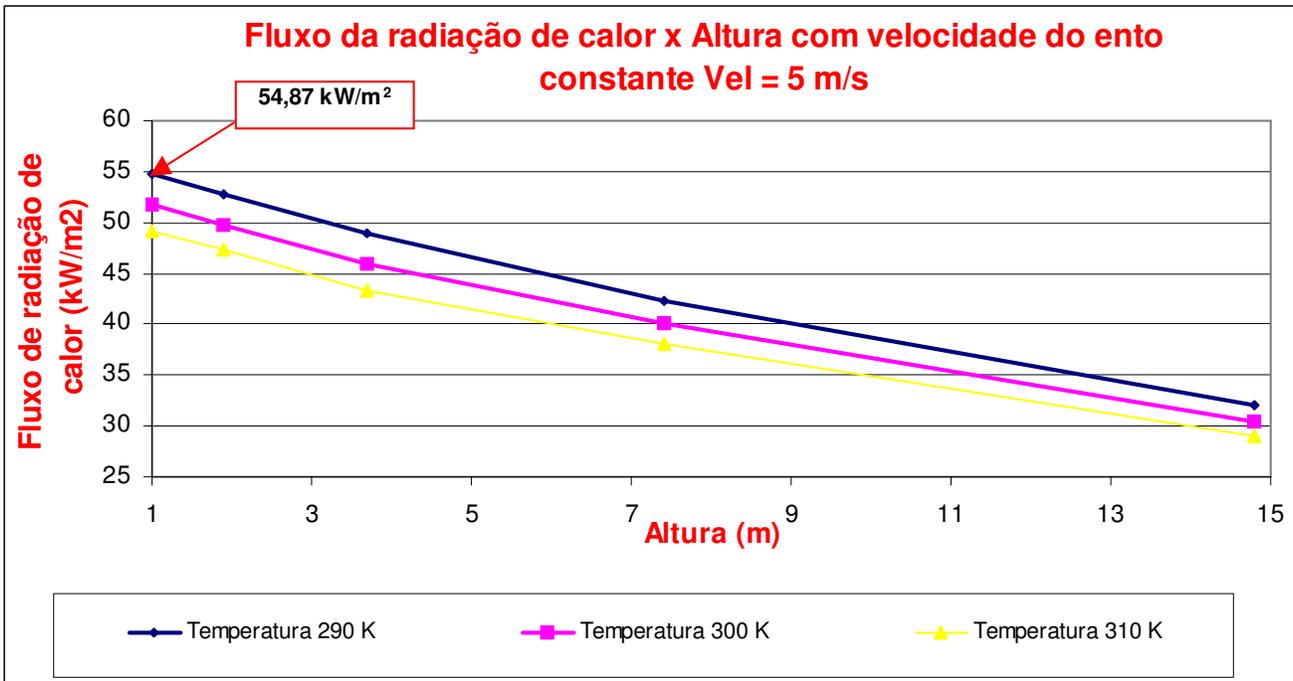


Figura 9 – Fluxo da radiação de calor em relação a altura com velocidade do vento de 5 m/s, nas temperaturas de 300K, 310K e 290K.

As figuras 8 e 9 mostram a evolução do fluxo de radiação com velocidade do vento de 1 e 5 m/s e nas temperaturas de 290 K, 300 K e 310 K em diversas alturas (14.8 m, 7.4 m, 3.7 m, 1.9 m e 1 m).

O que podemos observar é que no gráfico 8 o maior valor de fluxo de calor foi de 12,1 KW/m² e no gráfico 9 o maior fluxo de calor foi de 54,86 KW/m².

De posse desses dados podemos observar que a situação que emitiu um maior fluxo de calor foi na temperatura de 290K, 1 m de altura e velocidade do vento de 5m/s.

Na tabela 5 do anexo 4, encontram-se as simulações realizadas e na tabela 6 do anexo 4, são mostrados os resultados (Modelo Poolfire Heat Radiation Flux - EFFECTS).

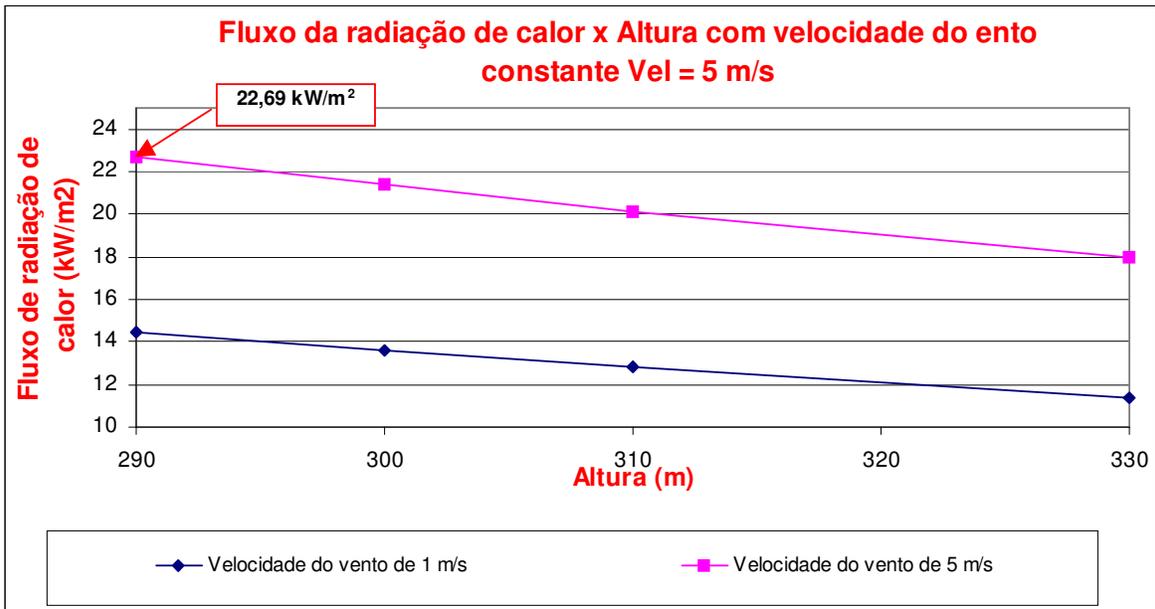


Figura 10 – Fluxo da radiação de calor em relação a velocidade do vento de 5 m/s e 1 m/s , nas temperaturas de 300K, 310K e 290K

No gráfico 9, foram realizadas simulações em quatro temperaturas diferentes (290 K, 300 K, 310 K e 330 K). Observamos que para essas simulações a situação que emitiu um maior fluxo de radiação (22,69 KW/m²) foi na temperatura de 290 K e 5 m/s

CONCLUSÕES

7- Conclusões Gerais

O estágio atingiu o objetivo principal que foi a execução de atividades específicas na área de atuação de um Engenheiro Químico. O contato direto com a PETROBRAS, trouxe um vínculo agradável e satisfatório exercendo um trabalho ao nível de responsabilidades do cargo do um profissional desta área de atuação.

O estágio supervisionado foi de grande importância, pois o contato aluno-empresa, trouxe um benefício tanto à empresa quanto à Universidade, mostrando várias atuações do Engenheiro Químico na área de processamento, interagindo com diversos profissionais, enriquecendo assim, os conhecimentos e conseqüentemente a experiência do aluno.

No que diz respeito à atividade desenvolvida, a mesma proporcionou um grande enriquecimento dos assuntos abordados, dando ao estagiário uma autonomia de desenvolvimento de um simulador fazendo uso de ferramentas básicas, excel e Visual basic, com a finalidade de avaliar a viabilidade de um projeto.

7.1- Conclusões Específicas

7.1.1- Energia geotermal

Pode ser observado que ao comparar os processos da geotermal 2 e geotermal 1, observa-se que a implantação da primeira torna-se viável, desde que venha a trabalhar com uma alta vazão.

7.1.2- Vaporduto

A simulação no vaporduto nos mostrou que não ocorrerá condensação do vapor na malha tronco nas condições extremas na qual foi simulada e caso ocorra condensação nos ramais será necessário à implantação de um purgado, pois fazer alteração no diâmetro poderá ocasionar um aumento na pressão interna do duto.

7.1.3- Análise do óleo da ETO

A simulação com o modelo químico nos mostrou que a pior situação foi com velocidade do vento de 1 m/s, temperatura de 290 K e 1 m que emitiu uma radiação de 54,87 kW/m².

BIBLIOGRAFIA

8 - Bibliografia

- Fox, Robert W., McDonald, Alan T.; *Introdução à Mecânica dos Fluidos*; 4º Edição; Editora LTC; Rio de Janeiro, 1995.
- *Geradores de Água Quente*, Ortega, F.H, Rosa, F.B, Souza, J.F.; Maringá, 04 de dezembro de 2002
- *Apostila de Transferência de Calor*; Quites, E. E. C, Lia, L.R.B.
- *Notas de Aula de operações unitárias II-Trocadores de calor*, Prof^a Márcia Duarte, UFRN, Natal – 2000.
- *Introdução à engenharia Química*; Smith J.M, Van Ness H.C; Abbott M.M; 5º edição, Editora LTC; Rio de Janeiro, 2000
- *Fundamentos de transferência de calor e mass*; Incropera, F.D, DeWitt, D.D; 4º edição; Editora LTC; Rio de Janeiro, 1998.
- *Steam its geration and Use*; Babcock & wilcox; 39º edição; 1978.
- *Energy studie*; Shepherd W., Shepherd D.W, 2º edição, Imperial College Press, London, 2003.
- *Manual do EFFECTS*; TNO Department of Industrial Safety.
- *Manual John Zink Company*; A Sunbeam Industrial Company, Tulsa, Oklahoma.
- *Nomas Petrobras, ABNT (Associação Brasileira de Normas técnicas), ASME (American Society of Mechanical Engineers), API (American Petroleum Institute), IEC (International Electrotechnical Commission), ISA (Instrument Society of American), DIN (Deutsches Institut Für Normung), NFPA (National Fire protection Association), IEEE (Institute of Eletrictal and Electronic Engineers).*
- www.esi.unav.es/asignaturas/ecologia/hipertexto/07energ/190EnGeoterm.htm
- http://planeta.terra.com.br/educacao/br_recursosminerais/energiageotermica.html
- www.anp.gov.br
- www.petrobras.com.br
- www.termoasu.com.br
- www.tribunadonorte.com.br

Anexo 1

1 – Modelagem do poço e do gerador de vapor

1.1- Desenvolvimento do escoamento

O escoamento no interior de uma conduta limitada pelas suas paredes e as partículas de fluido que com ela estão em contato estão paradas (as partículas em contato com sua superfície assumem a sua velocidade segundo a hipótese de não escorregamento) vão-se desenvolver efeitos viscosos a partir da parede, que vão avançando em direção ao interior do escoamento.

O comprimento necessário ao desenvolvimento do escoamento designa-se por comprimento de entrada “Le” e também pelo número de Reynolds, como se pode constatar pela análise dimensional.

$$\frac{Le}{D} = f\left(\frac{\rho VD}{\mu}\right)$$

ρ - Massa específica (kg/m³)

V - Velocidade (m/s)

D – Diâmetro (m)

μ - viscosidade (Kg/m. s).

Le – comprimento de conduta (m)

Para regimes laminares a relação é linear com o número de Reynolds

$$\frac{Le}{D} = 0,06Re$$

Para regimes não-lineares para regimes turbulentos

$$\frac{Le}{D} = 4,4Re^{1/4}$$

1.2 – Perda de carga numa conduta de secção circular

A fórmula de Darcy-Weisback é uma das utilizadas na indústria, pois pode ser utilizada para qualquer tipo de líquido (fluido incompressível) e para tubulações de qualquer diâmetro e material.

$$H_p = f \frac{L}{D} \frac{v^2}{2g}$$

Onde: H_p – perda de carga distribuída (m)

L – comprimento do trecho reto do tubo (m)

D – diâmetro interno da tubulação (m)

v – velocidade média do escoamento (m/s)

f – coeficiente de atrito (adimensional)

g – aceleração da gravidade (m/s^2)

O coeficiente de atrito f é um coeficiente adimensional, do qual é função do Número de Reynolds e da rugosidade relativa. A rugosidade relativa é definida como k/D , onde k é a rugosidade da parede do tubo (dado conhecido) e D é o diâmetro do tubo. O coeficiente pode ser determinado pelo diagrama de Moody-Rouse ou também, pelas expressões mostradas logo abaixo:

Escoamento laminar

$$f = \frac{64\mu}{\rho v D} = \frac{64}{Re_d}$$

Escoamento turbulento

$$f = 0,316 Re_d^{-0,25} \quad \text{para } 4000 < Re_d < 10^5$$

Onde: f – fator de fricção

Re_d - número de Reynolds

1.3 - A equação de balanço de energia

Com a equação de balanço de energia entre um ponto a outro, pode-se obter o delta P (ΔP) de todo o processo.

$$P_1 + \rho \frac{V_1^2}{2} + \rho g Z_1 = P_2 + \rho \frac{V_2^2}{2} + \rho g Z_2 + \rho g h$$

A equação acima ta sendo mostrada de uma forma simplificada, outros termos pode também ser necessário ser implementado na mesma.

1.4- A equação de Transferência de calor

1.4.1-Lei de Fourier

A lei de Fourier é fenomenológica, ou seja, foi desenvolvida a partir da observação dos fenômenos da natureza em experimentos.

A quantidade de calor por condução, na unidade de tempo, em um material, é igual ao produto das seguintes quantidades:

$$q = -k.A.\frac{dT}{dx}$$

1.4.2- Condução de calor através e uma configuração cilíndrica

Para uma configuração cilíndrica a área é uma função do raio:

$$A = 2.\pi.r.L$$

Levando a equação anteriormente descrita na equação obtida pela lei de Fourier, obtemos:

$$q = -k(2.\pi.r.L)\frac{dT}{dR}$$

Integrando, obtense-se:

$$q = \frac{k.2.\pi.L}{\left(\ln \frac{r_2}{r_1}\right)}(T_1 - T_2) = \frac{\Delta T}{R}$$

Onde ,

$$R = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2.\pi.k.L}$$

Quando se utiliza uma associação de paredes cilíndricas utiliza-se:

$$q = \frac{(\Delta T)_{total}}{R_t} \quad \text{onde} \quad R_t = \sum_{i=1}^n R_i = R_1 + R_2 + \dots + R_n$$

Onde, ΔT_{total} - diferença da temperatura;

R – resistência da parede;
R_{total} – soma das resistências;
r₂ – raio externo
r₁-raio interno
k- condutividade térmica
L-comprimento da tubulação
T₁-temperatura interna da tubulação
T₂ – temperatura externa da tubulação

1.4.3- Convecção de calor

O calor transferido por convecção, na unidade de tempo, entre uma superfície e um fluido, pode ser calculado através da relação proposta por Issac Newton.

$$q = h.A.\Delta T$$

onde, q= fluxo de calor transferido por convecção(Kcal/h);

A= área de transferência de calor (m²);

ΔT = diferença de temperatura entre a superfície e a do fluido.

h= coef. De transferência de calor por convecção

O coef. de transferência por convecção ou coeficiente pelicular (h) é uma função complexa de uma série de variáveis relacionadas com as seguintes características:

- 1- Dimensões características (D)
- 2- Propriedades físicas do fluido ($\mu, \rho, c_p, K, \delta$)
 - a. μ - viscosidade;
 - b. ρ - massa específica;
 - c. c_p – calor específico;
 - d. K – condutividade térmica do fluido
 - e. δ - coef. de expansão volumetrica
- 3- Estado de movimento do fluido (V,g, ΔT)
 - a. V – velocidade do fluido;
 - b. g – aceleração da gravidade;

c. ΔT – diferença da temperatura

logo, h é uma função do tipo:

$$h=f(D, \mu, \rho, c_p, K, \delta, V, g, \Delta T)$$

1.4.4- Trocador de Calor

A troca de calor entre dois fluidos num trocador de calor, num determinado ponto do trocador, a taxa de transferência de calor pode ser expressa por:

$$dq = U \cdot \Delta T \cdot dA$$

q, U, ΔT variam ao longo do trocador de calor, já o U varia em consequência das modificações das propriedades físicas dos fluidos e do regime de escoamento, provocadas pela troca térmica ficando:

$$\int_0^A dA = \int_0^q \frac{dq}{U \Delta T}$$

Se a transferência de calor entre o trocador e as vizinhanças for desprezível, assim como as modificações de energia potencial e cinética, aplica-se os balanços globais de energia aos fluidos quente e frio.

Se os fluidos não estiverem sofrendo uma mudança de fase, e se for aceita a hipótese de os calores específicos serem constantes, obtém-se as seguintes expressões:

$$q = m_q C_{p,q} (T_{q,i} - T_{q,0}) \text{ e } q = m_f C_{p,f} (T_f - T_{f,0})$$

onde:

q – taxa de fluxo de calor

m_q - massa do fluido quente

m_f - massa do fluido frio

$C_{p,q}$ – calor específico do fluido quente.

$C_{p,f}$ – calor específico do fluido frio.

T-temperatura

q – quente

f – frio

i – saída

o – entrada

U – coef. global de transferência

Na zona de convecção e radiação, por termos a quantidade de massa (quantidade da água) que iria ser aquecida e a diferença de temperatura em cada zona e o calor específico não variou consideravelmente no nosso range de temperatura. Fez-se a utilização das seguintes equações para cada zona:

Zona de convecção:

$$q_{conv} = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Zona de radiação devido haver mudança de fase foi incrementado uma outra equação e a mesma ficou da seguinte forma:

$$q_{rad} = (m \cdot c_p \cdot \Delta T) + (m \cdot c_p \cdot ((hl \cdot (1 - y)) + (hv \cdot y)))$$

Para obter a vazão do gás necessário, para produzir a quantidade de calor requerida em todo o processo da zona de convecção e da zona de radiação, utilizou-se a seguinte equação:

$$V = \left(\frac{q_{rad} + q_{conv}}{efi \cdot P_{calor}} \right)$$

onde, efi – eficiência do queimador;

P_{calor} – poder calorífico do gás.

2 – Modelagem das correlações da equação do effects

Muitas propriedades físicas são dependentes da temperatura da substância. Para essas propriedades, uma correlação dependente da temperatura é utilizada no banco de dados, do qual as constantes das correlações e as temperaturas mínimas e máximas para as quais as correlações são válidas serão armazenadas no banco de dados.

Para cálculo das correlações utiliza-se as fórmulas das figuras 1 e 2.

properties of chemical 'PROPANE'		Temperature correlation T = temperature [K]
Name	PROPANE	
UN number	1978	
Chemical formula	C ₃ H ₈	
Molecular weight [kg/kmol]	44.096	
Melting point [K]	86	
Boiling point [K]	230.9	
Critical temperature [K]	369.7	
Triple point [K]	85.47	
Flash point [K]	169.5	
Solubility in water [kg/m ³]	0	
Density gas/vapour a_const.	0	$P.M/(R.T)/(1-a.(P.M/R.T))^b$
b_const.	1	P = pressure [N/m ²]
min temp	86	M = molecular weight
max temp	1500	R = universal gas constant
Density liquid a_const.	0.2204	density in kg/m ³
b_const.	0.2753	$a.b\sqrt{-(1-T/T_c)^{2/7}}$
min temp	85.3	in g/cm ³
max temp	369.7	T _c = critical temperature
Vapour pressure a_const.	36.007	$\log P_v = a+b/T+c.\log T+d.T+e.T^2$
b_const.	-1737.2	P _v in mmHg
c_const.	-11.666	
d_const.	0.0085187	
e_const.	0	
min temp	144.1	
max temp	323	
Viscosity gas/vapour a_const.	4.912	$a+b.T+c.T^2$
b_const.	0.2712	in micropoise
c_const.	-3.806e-05	
min temp	193	
max temp	1273	

Figura 1 – Calculo das correlações

properties of chemical 'PROPANE'			Temperature correlation T = temperature [K]
Viscosity liquid	a_const.	-3.372	$10^{(a+b/T+c.T+d.T^2)}$ in centipoise
	b_const.	313.5	
	c_const.	0.01034	
	d_const.	-2.026e-05	
	min temp	85.3	
	max temp	369.7	
Specific heat gas/vap	a_const.	-0.58	$a+b.T+c.T^2+d.T^3$ in cal/gmol.K
	b_const.	0.0699	
	c_const.	-3.29e-05	
	d_const.	6.54e-09	
	min temp	298	
	max temp	1500	
Specific heat liquid	a_const.	0.3326	$a+b.T+c.T^2+d.T^3$ in cal/g.K
	b_const.	0.002332	
	c_const.	-1.336e-05	
	d_const.	3.016e-08	
	min temp	85.3	
	max temp	353	
Heat of evaporation	deltaHv	101.8	$\text{deltaHv} \cdot ((T_c - T) / (T_c - \text{Temp0}))^n$ in cal/g deltaHv is heat of evaporation at Temp0 K T_c = critical temperature
	Temp0	230.9	
	n	0.38	
	min temp	85.3	
	max temp	369.7	
Heat of combustion	[J/kg]	4.6013e+07	
Surface tension liq.	a_const.	22	$a \cdot ((T_c - T) / (T_c - b))^c$ in dynes/cm a is surface tension at b K T_c = critical temperature
	b_const.	183	
	c_const.	1.1982	
	min temp	85.3	
	max temp	169.7	
Explosion limits	_lower [vol%]	2.1	
	_upper [vol%]	9.5	

Figura 2 - Calculo das correlações cont.

3- Modelagem da dispersão atmosférica

3.1 - Sistemas de coordenadas

No sistema considerado aqui, a origem se encontra no nível do solo, ou abaixo do ponto de emissão, com o eixo x estendendo-se horizontalmente na direção do vento médio. O eixo y está no plano horizontal perpendicular ao eixo x , e o eixo z se estende na direção verticalmente.

A figura 1 mostra a formação da nuvem e sua distribuição da concentração nas coordenadas verticais e horizontais.

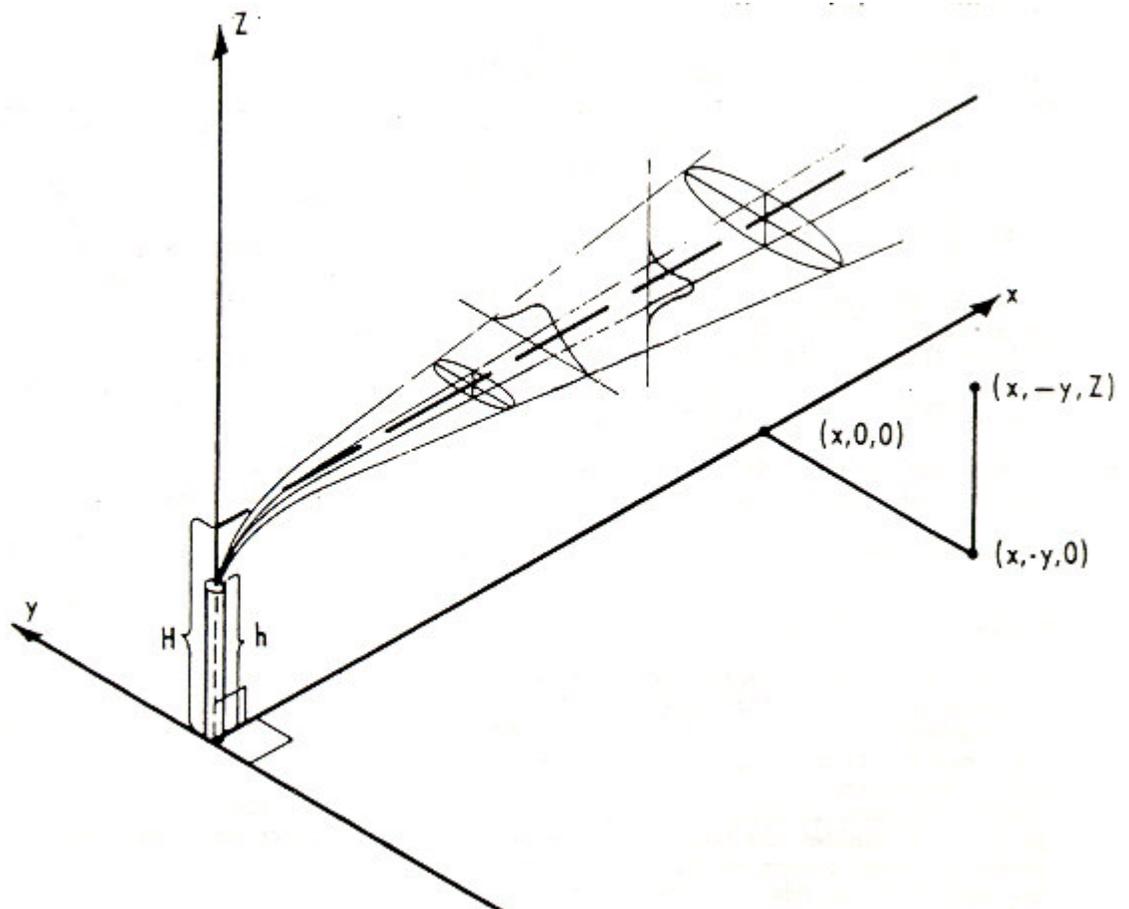


Figura 1- Distribuição da concentração nas coordenadas verticais e horizontais

3.1 - Equação da difusão

A equação demonstrada aqui é tida como a equação geral, onde alguns termos dependendo da simulação pode ser adicionado ou não.

A concentração x , do gás ou aerossóis (partículas com menos de 20 micro de diâmetro) para as coordenadas x, y e z de uma fonte contínua com uma altura de emissão efetiva. A notação usada para descrever essa concentração é $X(x, y, z; H)$, onde H é a altura do centro da pluma quando ela torna-se nivelada, e é o somatório das alturas físicas, h e a elevação da pluma ΔH . A equação a seguir descreve a distribuição da concentração.

$$X(x, y, z; H) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z u} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{Y}{\sigma_y}\right)^2\right] \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-H}{\sigma_z}\right)^2\right] + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z+H}{\sigma_z}\right)^2\right] \right\}$$

As seguintes considerações são feitas:

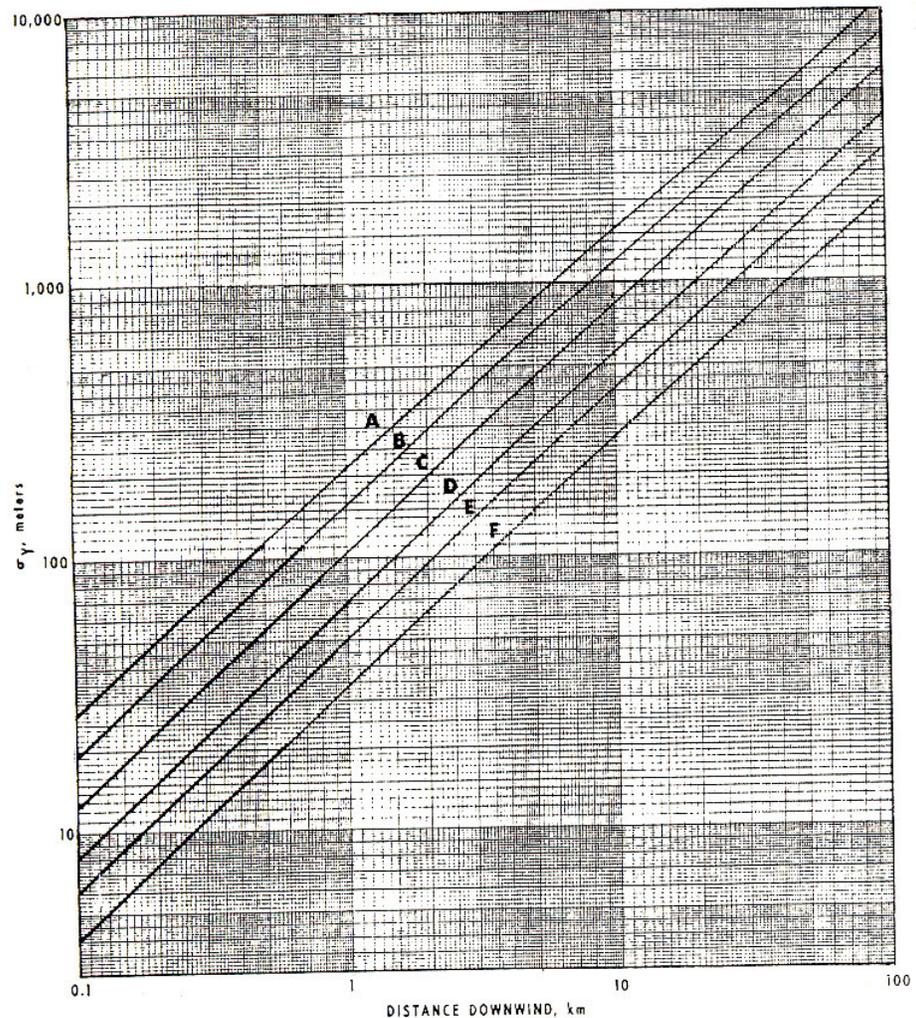
- A nuvem possui uma distribuição Gaussiana em ambas as direções no plano horizontal e vertical;
- Utilizou-se um desvio padrão da distribuição da concentração da nuvem no plano horizontal e vertical, σ_y e σ_z , respectivamente. Esses valores são obtidos através de gráficos (figura 2 e figura 3) após a definição da estabilidade (Tabela 1). A velocidade média do vento afetando a nuvem é u . A taxa de emissão uniforme de poluentes é Q ; e a reflexão total da nuvem ocorre na superfície da terra, por exemplo, não há deposição ou reação na superfície.

A categoria da estabilidade também é muito importante para obtenção dos desvios padrões, a mesma pode ser pega na tabela 1.

Surface Wind Speed (at 10 m), m·sec ⁻¹	Day			Night	
	Incoming Solar Radiation			Thinly Overcast or ≅3/8	
	Strong	Moderate	Slight	≅4/8 Low Cloud	Cloud
< 2	A	A-B	B		
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
> 6	C	D	D	D	D

Tabela 1 – Categorias da estabilidade

De posse da estabilidade utiliza-se às figuras 2 e 3 para obter os desvios das concentrações.



F

Figura 2 – Coeficiente da dispersão horizontal

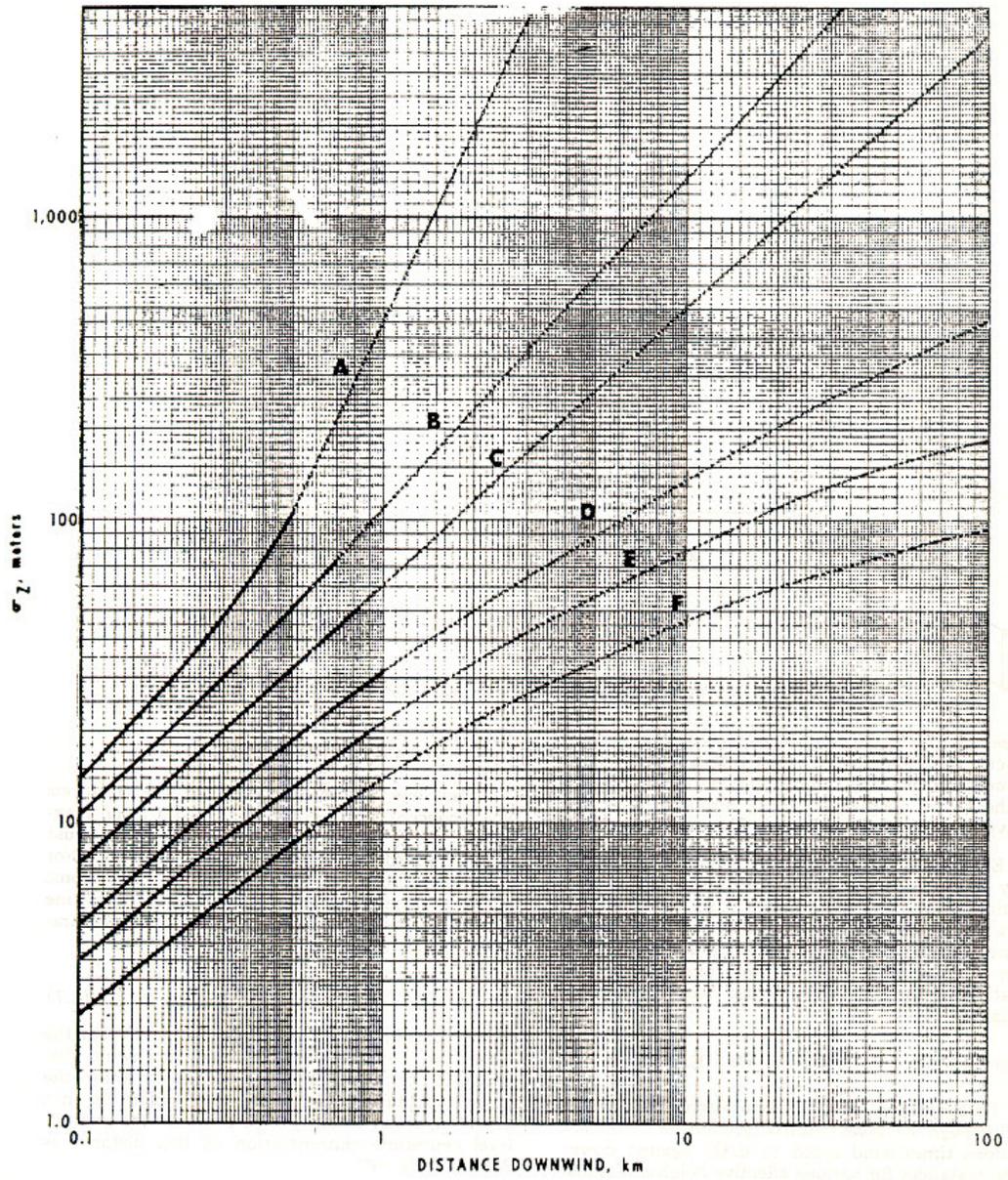


Figura 3 – Coeficiente da dispersão vertical

À distância de concentração máxima pode ser obtido na figura 4.

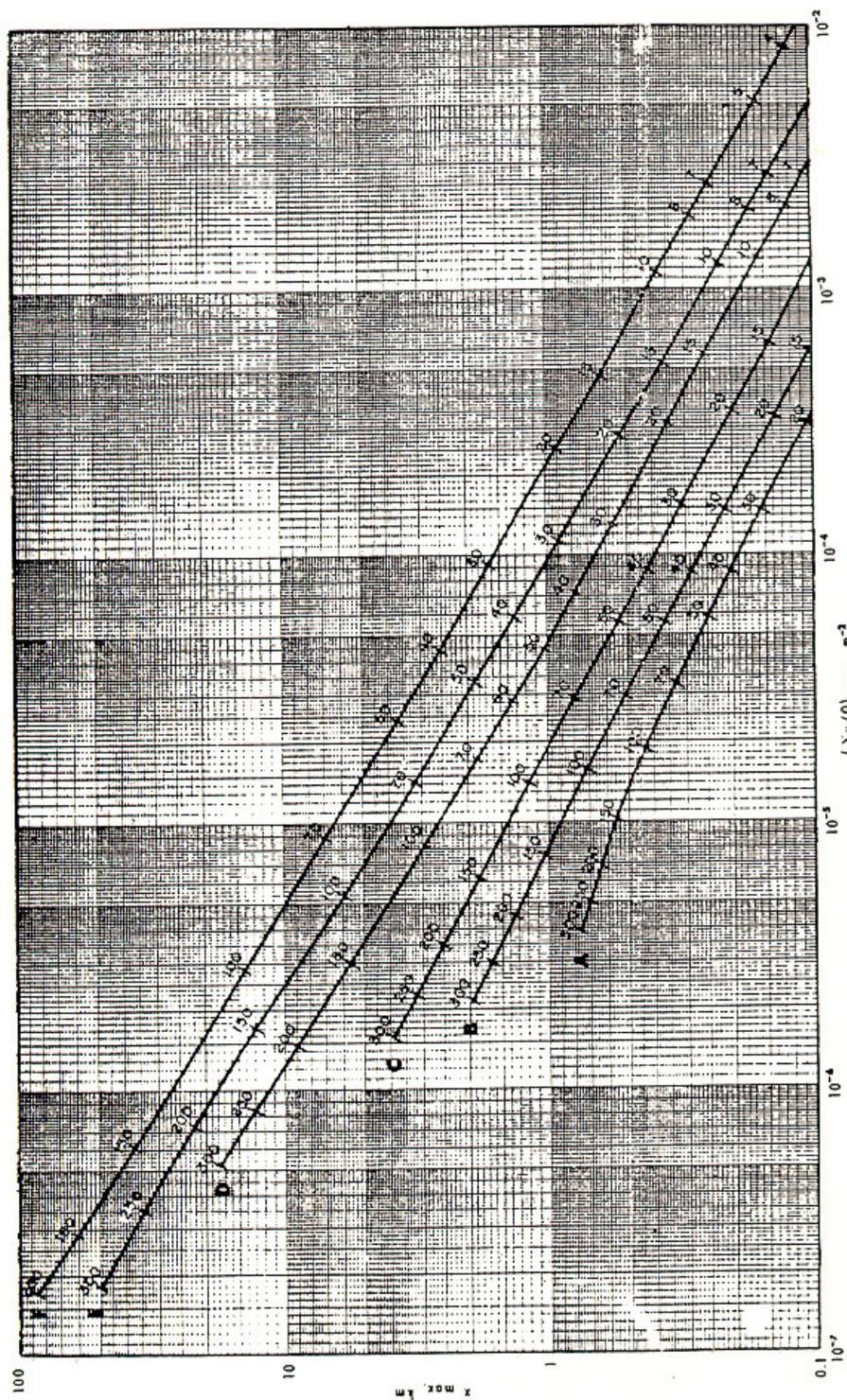


Figura 4 – Distancia da máxima concentração

Foram obtidas equações que correlacionasse de forma eficiente os gráficos mostrados anteriormente, para que a mesma fosse inserida no modelo proposto.

Anexo 2

1 - Descrição do Processo

Inicialmente a água utilizada para a geração do vapor é tratada, com a finalidade de deixá-la a mais pura possível fazendo a retirada de substâncias que vem por ventura causar incrustações, depósitos de sílicas nas paredes internas ao longo da tubulação do gerador, e com isso evitando interrupção da passagem da água evitando também uma super pressão nas paredes e uma provável explosão dessas tubulações. Outros controles devem ser feitos ou compostos retirados através de uma análise ou tratamento, como o pH, cloro livre, oxigênio, dióxido de carbono evitando assim corrosão na tubulação.

A primeira troca de calor em todo o processo ocorre junto ao trocador de calor. A água de entrada troca calor em contra-corrente com a água que sai da câmara de convecção, e em seguida essa água já pré-aquecida troca calor na câmara de convecção em fluxo cruzado com os gases de exaustão provenientes da combustão do gás natural que ocorre na câmara de radiação. Essa troca promove um aumento significativo da temperatura da água, mas a mesma ainda permanece em seu estado líquido. A água que sai da câmara de convecção trocará calor em contra-corrente para aquecer a água de entrada. Essa água passará pela câmara de radiação, elevando sua temperatura significativamente, onde todo o calor trocado com ela é proveniente da radiação fornecida pelo queimador, que não entra em contato direto com a tubulação.

A água na saída da zona de radiação está na forma de vapor saturado, pois é na mesma que há a mudança de fase da água do estado líquido para o de vapor. Esse vapor sai com um título de 0,8 (qualidade de 80% em peso), onde a temperatura de saída dependerá da pressão de saída do vapor, pois a mesma se encontra em equilíbrio termodinâmico com a outra fase.

Os processos na qual estamos avaliando a implantação da geotermal, também funcionam da mesma maneira descrita anteriormente, as únicas diferenças dizem respeito ao pré-aquecimento. Será implantado um poço para captação da energia geotermal além do trocador de calor para que a água passe por ele e consiga elevar a sua temperatura através do calor fornecido pela terra.

A água que entra nesse poço terá passado por um tratamento inicial, idêntico ao anteriormente citado e após a sua passagem pelo poço ela sairá com uma temperatura um pouco mais elevada que a de entrada e em seguida poderá ou não passar por um trocador de calor para que em seguida ocorra todo o processo de troca de calor, idêntico ao processo atual que foi descrito anteriormente.

Os passos a serem tomados no momento da simulação estão descritos nas figuras 4, 5, 6, 7 do Anexo1. Nelas são mostrados os procedimentos executados.

A figura 4 mostra da tela inicial do processo atual, onde serão inseridos os dados que serão utilizados para o calculo. Nos processo com a geotermal é utilizada como tela inicial uma idêntica à figura 4.

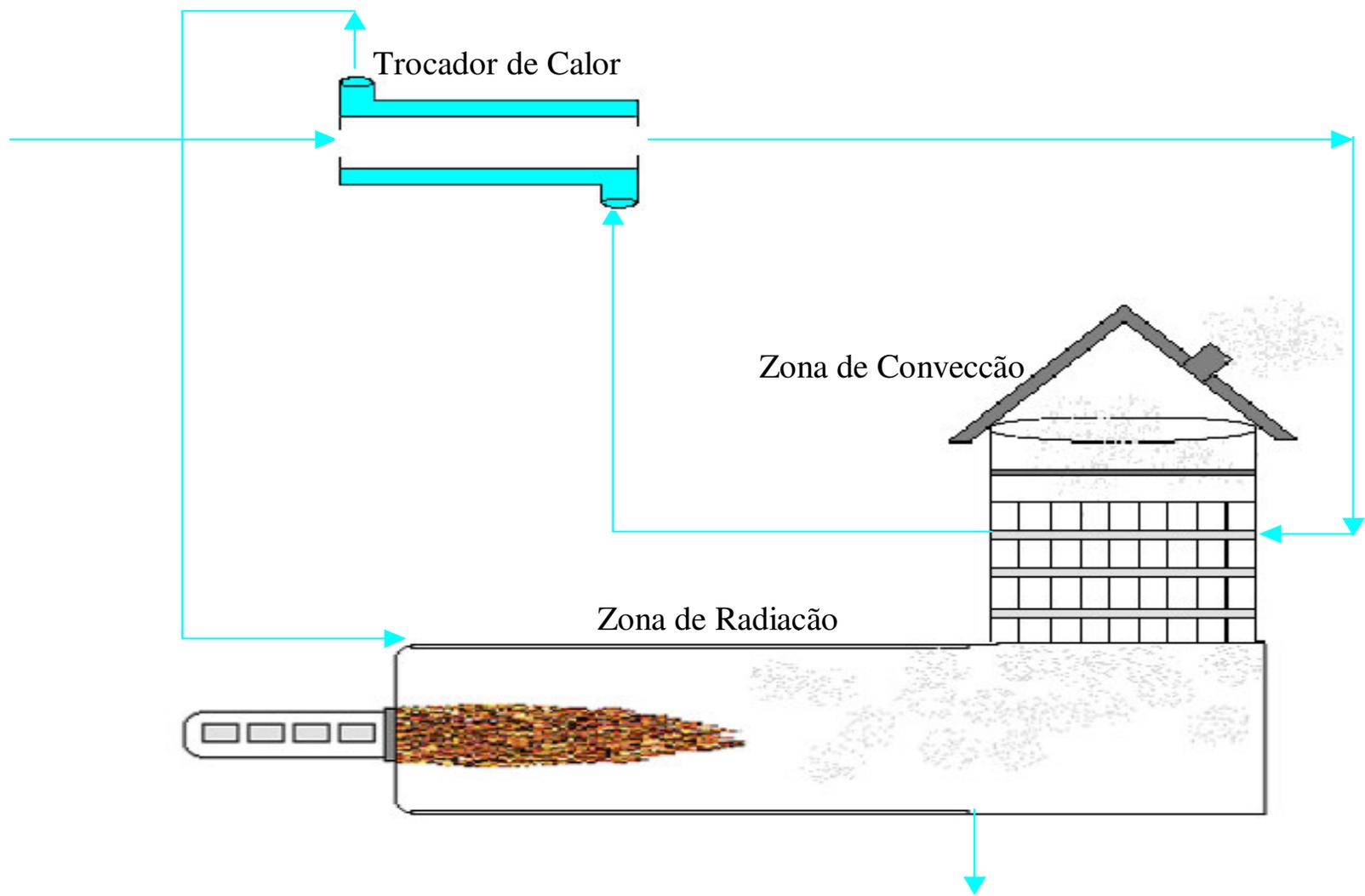


Figura 1 – Fluxograma simplificado do processo atual de geração de vapor

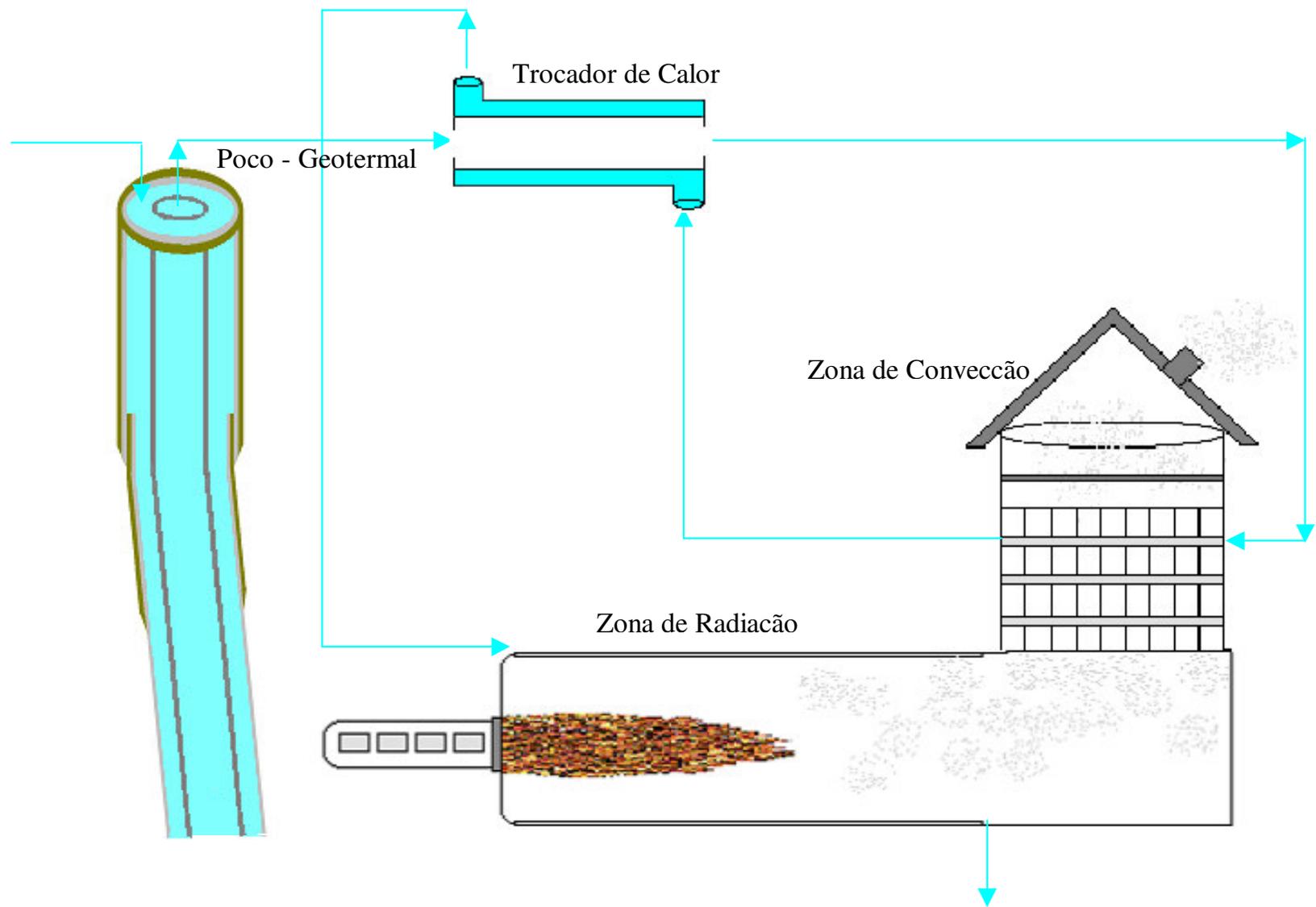


Figura 2 – Fluxograma simplificado do processo de geração de vapor utilizando a energia geotérmica

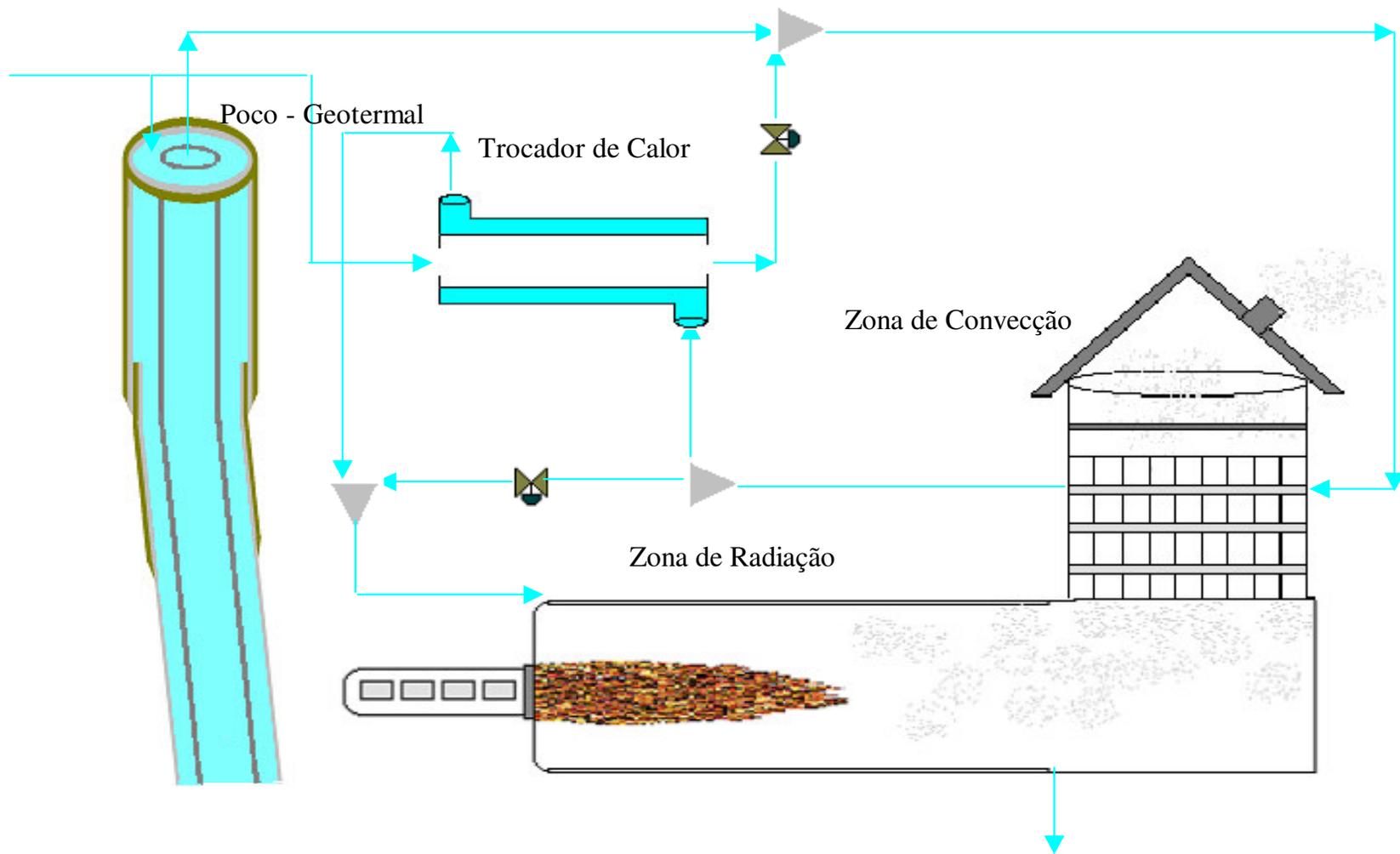


Figura 3 – Fluxograma simplificado do processo de geração de vapor utilizando a energia geotérmica

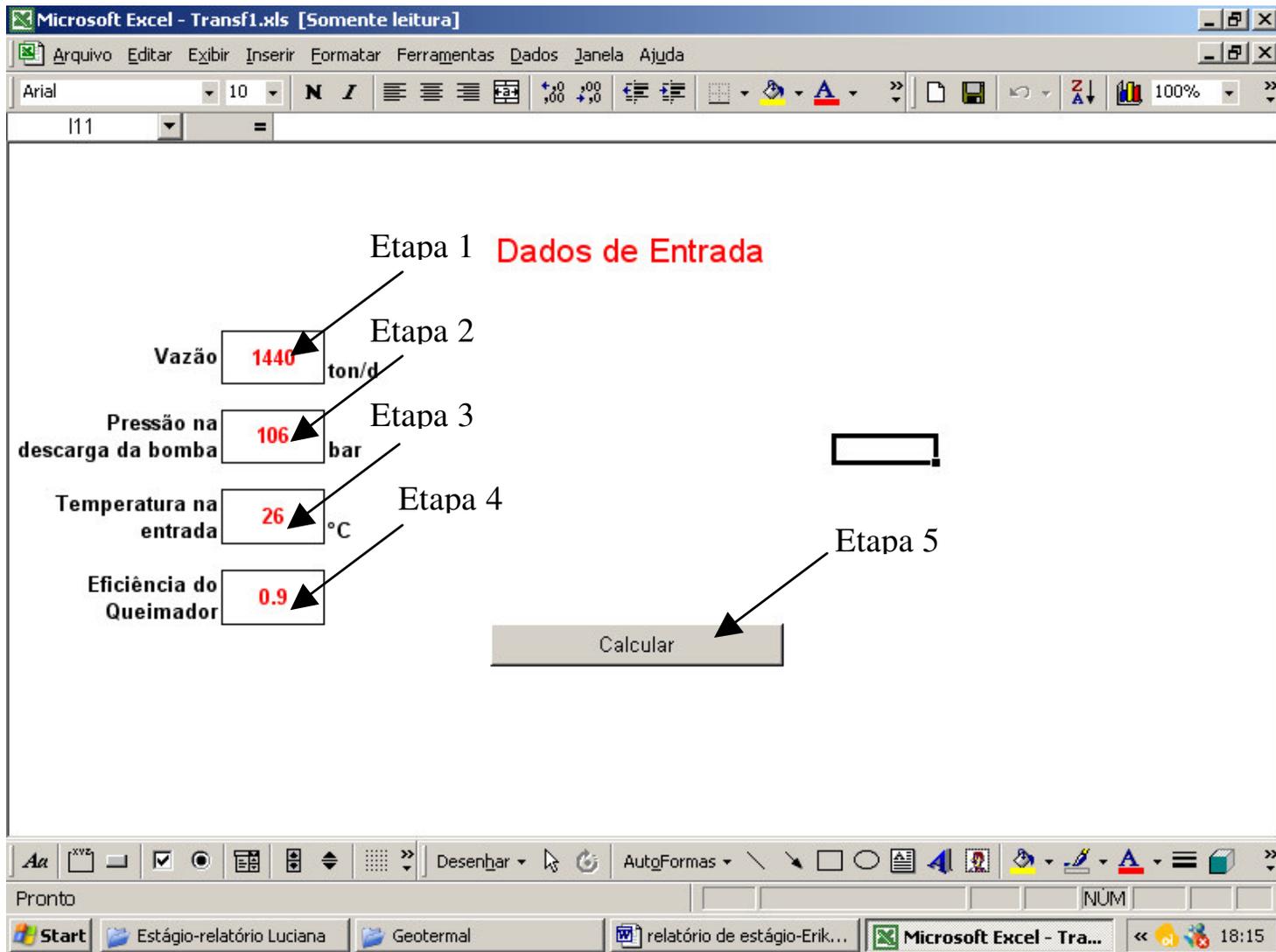


Figura 4 - Tela inicial para colocar alguns dados

Etapa 1 - inserir valor da vazão em toneladas por dia (ton/dia);

Etapa 2 - inserir valor da pressão, esse valor será o da pressão na descarga da bomba, que esta acoplada junto à entrada do poço em bar.

Etapa 3 – inserir a temperatura da água na entrada do gerador em °C.

Etapa 4 – inserir a eficiência do queimador, valor referente entre 0 e 1.

Etapa 5 – Clicar para iniciar a simulação, ao clicar nesse link, ele te levará a outra pagina, essa pagina terá os resultados da simulação.

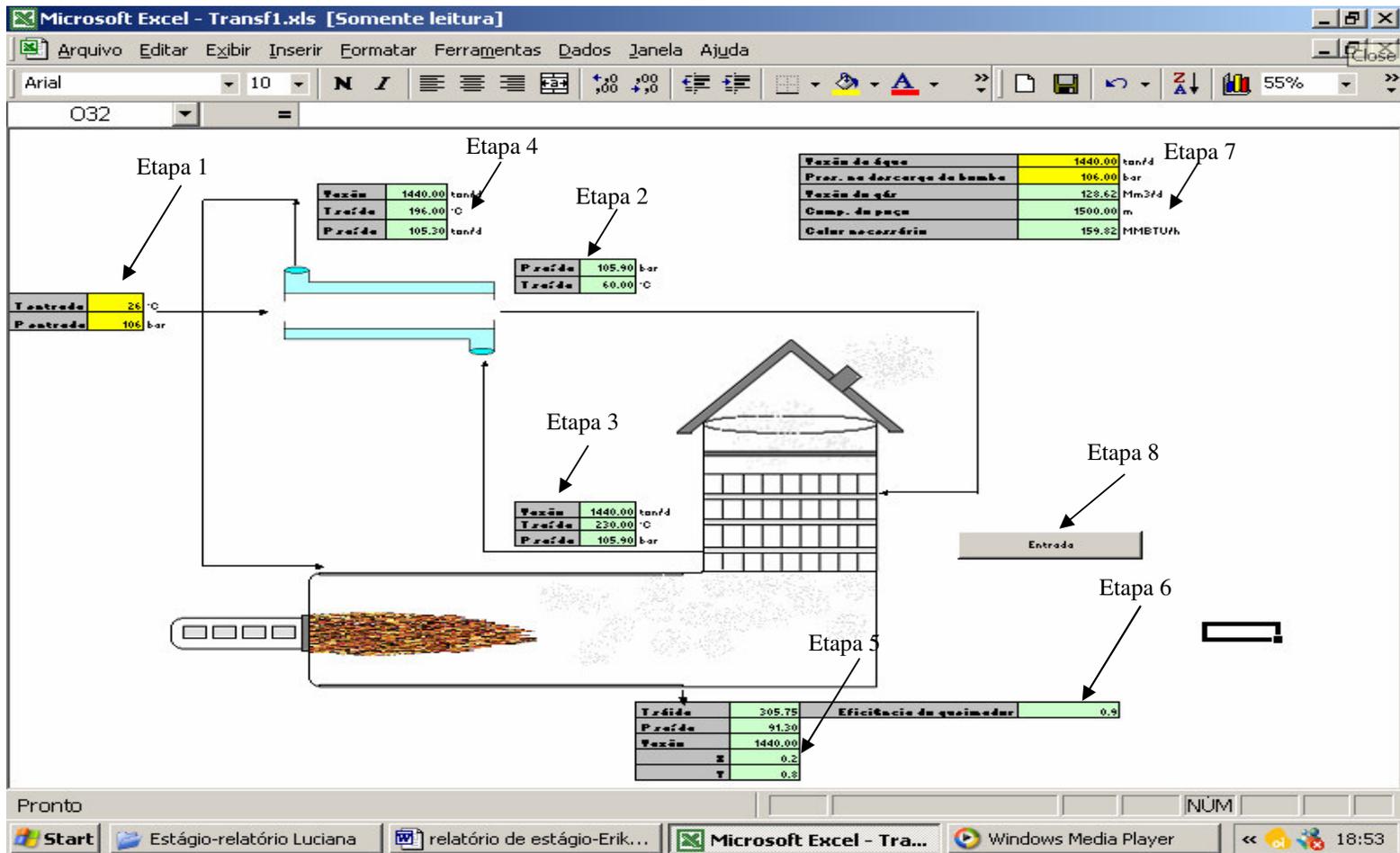


Figura 5 –Tela de resultados do simulador - processo atual, tela de obtenção dos dados de saída.

Etapa 1 - valores de temperatura em (°C) e pressão em (bar) que foram inseridas na tela anterior

Etapa 2 – valor de pressão em (bar) e temperatura em (°C) da água de entrada da zona de convecção e saída do trocador de calor após ter trocado calor em contracorrente com a água que está saindo da zona de convecção

Etapa 3 – valores de vazão em (ton/dia), pressão em (bar) e temperatura em (°C) da água após ter passado pela zona de convecção.

Etapa 4 – valores de vazão em (ton/dia), pressão em (bar) e temperatura em (°C) da água na saída do trocador de calor, após ter trocado calor com a água de entrada.

Etapa 5 – valores temperatura em (°C), vazão em (ton/dia), pressão em (bar), fração de vapor e do líquido na saída da zona de convecção.

Etapa 6 – valores da eficiência do queimador que foi inserido na tela anterior.

Etapa 7 – valores de vazão em (ton/dia) e pressão em (bar) na descarga da bomba, que foram inseridos na tela anterior e valores de vazão do gás em (Mm³) necessário, comprimento do poço em (m) e do calor calculado em MMBTU.

Etapa 8 - link pra voltar a tela inicial.

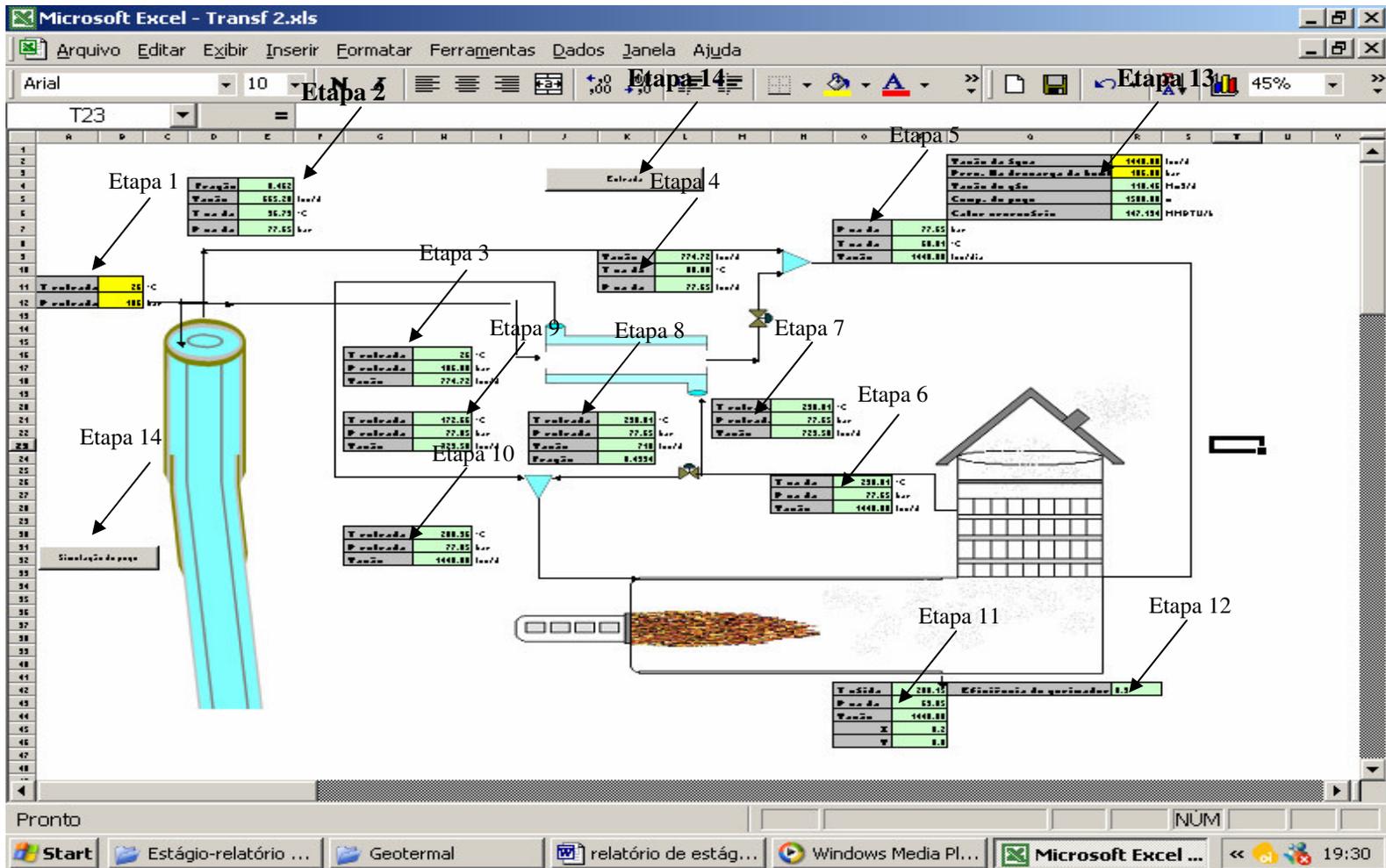


Figura 6 –Tela de resultados do simulador – geotermal (1), tela de obtenção dos dados de saída

Etapa 1 - valores de temperatura em (°C) e pressão em (bar) que foram inseridas na tela anterior

Etapa 2 – Valor da pressão em (bar), temperatura (°C), vazão em (ton/dia) e fração da água que passará pelo poço.

Etapa 3 – valores de temperatura (°C), pressão (bar) e vazão(ton/dia) da água que entrará no trocador de calor.

Etapa 4 - valore de pressão em (bar) e temperatura em (°C) da água de entrada da saída do trocador de calor após ter trocado calor em contra-corrente com a água que esta saída da zona de convecção

Etapa 5 – Valores de temperatura (°C), pressão (bar) e vazão (ton/dia) da água da mistura da água que saiu do poço e da que saiu do trocador de calor.

Etapa 6 – valores de vazão em (ton/dia), pressão em (bar) e temperatura em (°C) da água após ter passado pela zona de convecção.

Etapa 7 - valores de vazão em (ton/dia), pressão em (bar) e temperatura em (°C) da água que irá entrar no trocador de calor para trocar calor com a água da etapa 3.

Etapa 8 - valores de vazão em (ton/dia) que não passará pelo trocador de calor e de pressão em (bar) e temperatura em (°C) da água igual ao da etapa 7.

Etapa 9 – valores de vazão em (ton/dia), pressão em (bar) e temperatura em (°C) da água na saída do trocador de calor, após ter trocado calor com a água da etapa 3.

Etapa 10 - Valores de temperatura (°C), pressão (bar) e vazão (ton/dia) da água da mistura da água que não entrou no trocador de calor e da que saiu do trocador de calor, essa mistura irá entra na zona de radiação.

Etapa 11 – valores temperatura em (°C), vazão em (ton/dia), pressão em (bar), fração de vapor e do líquido na saída da zona de convecção.

Etapa 12 – valores da eficiência do queimador que foi inserido na tela anterior.

Etapa 13 – valores de vazão em (ton/dia) e pressão em (bar) na descarga da bomba, que foram inseridos na tela anterior e valores de vazão do gás em (Mm³) necessário, comprimento do poço em (m) e do calor calculado em MMBTU.

Etapa 14 – link pra voltar a tela inicial

Etapa 15 –link para ver a simulação do poço em cotas de 20 metros.

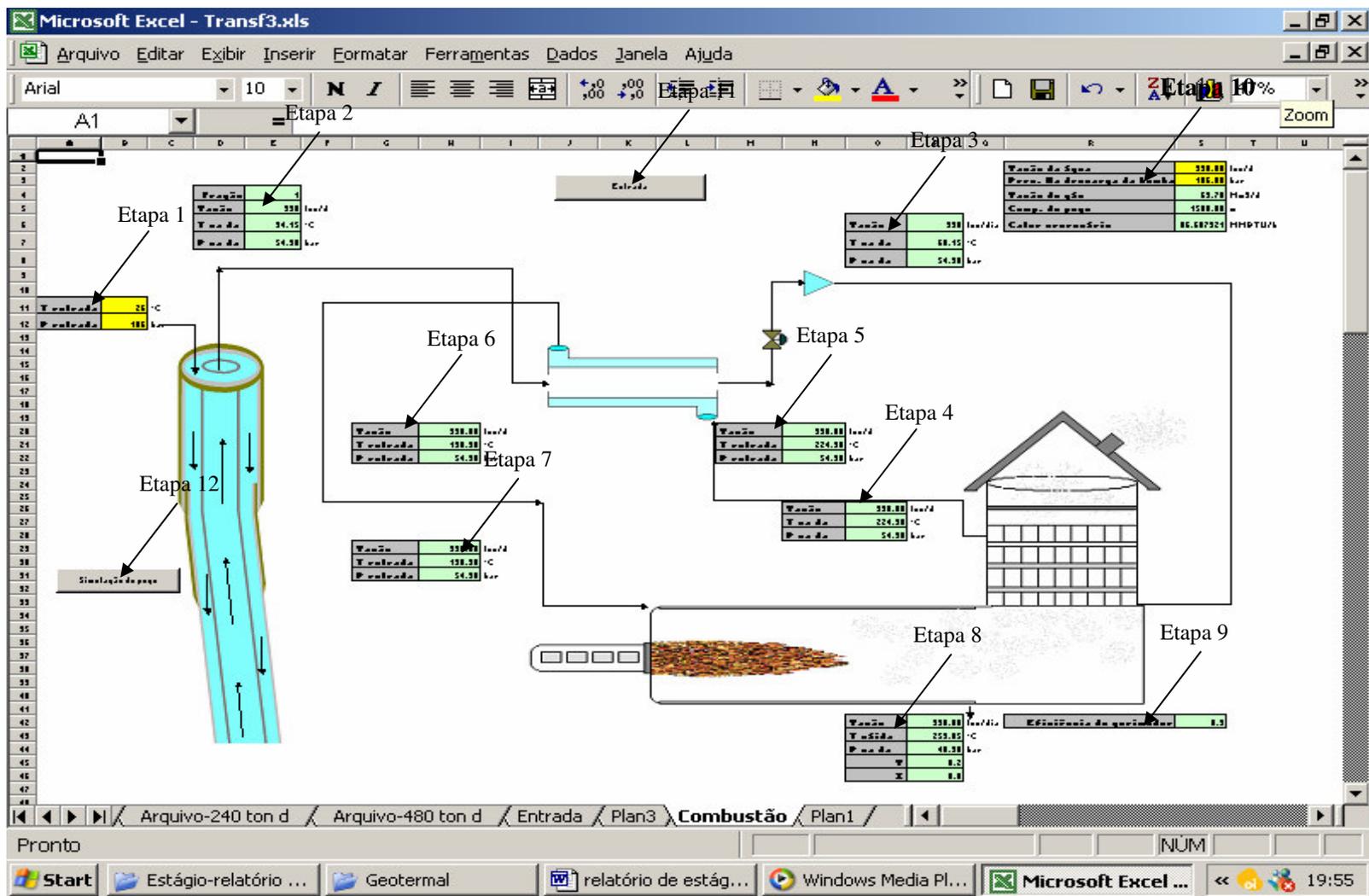


Figura 7 –Tela de resultados do simulador – geotermal (1), tela de obtenção dos dados de saída

Etapa 1 - valores de temperatura em (°C) e pressão em (bar) que foram inseridas na tela anterior

Etapa 2 – Valor da pressão em (bar), temperatura (°C), vazão em (ton/dia) e fração da água que passará pelo poço e entrará no trocador.

Etapa 3 - valore de pressão em (bar) e temperatura em (°C) da água de entrada da saída do trocador de calor após ter trocado calor em contra-corrente com a água que esta saída da zona de convecção e que posteriormente entrará na zona de convecção.

Etapa 4 – valores de vazão em (ton/dia), pressão em (bar) e temperatura em (°C) da água após ter passado pela zona de convecção.

Etapa 5 - valores de vazão em (ton/dia), pressão em (bar) e temperatura em (°C) da água que irá entrar no trocador de calor para trocar calor com a água da etapa 3.

Etapa 6 – valores de vazão em (ton/dia), pressão em (bar) e temperatura em (°C) da água na saída do trocador de calor, após ter trocado calor com a água da etapa 2.

Etapa 7 – valores de vazão em (ton/dia), pressão em (bar) e temperatura em (°C) , valores esses que são igual ao da etapa 6 e essa água entrará na zona de radiação.

Etapa 8 – valores temperatura em (°C), vazão em (ton/dia), pressão em (bar), fração de vapor e do líquido na saída da zona de convecção.

Etapa 9 – valores da eficiência do queimador que foi inserido na tela anterior.

Etapa 10 – valores de vazão em (ton/dia) e pressão em (bar) na descarga da bomba, que foram inseridos na tela anterior e valores de vazão do gás em (Mm³) necessário, comprimento do poço em (m) e do calor calculado em MMBTU.

Etapa 11 – link pra voltar a tela inicial

Etapa 12 –link para ver a simulação do poço em cotas de 20 metros.

Evolução do fluxo de calor no Processo Atual

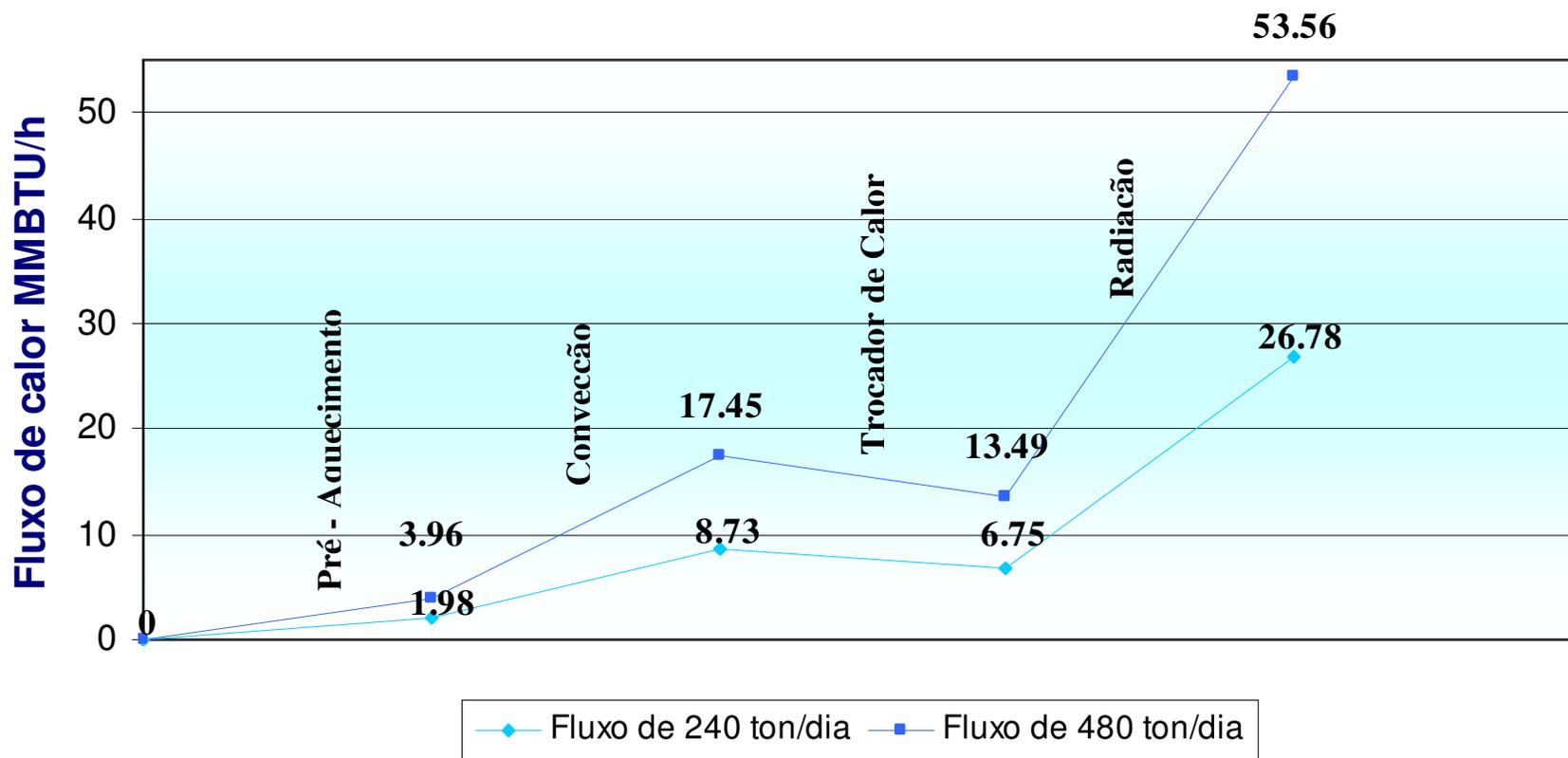


Figura 8 – Evolução do fluxo de calor nas vazões de 240 e 480 ton/dia para o processo atual.

Evolução do fluxo de calor no Processo com energia geotermal (geotermal 1)

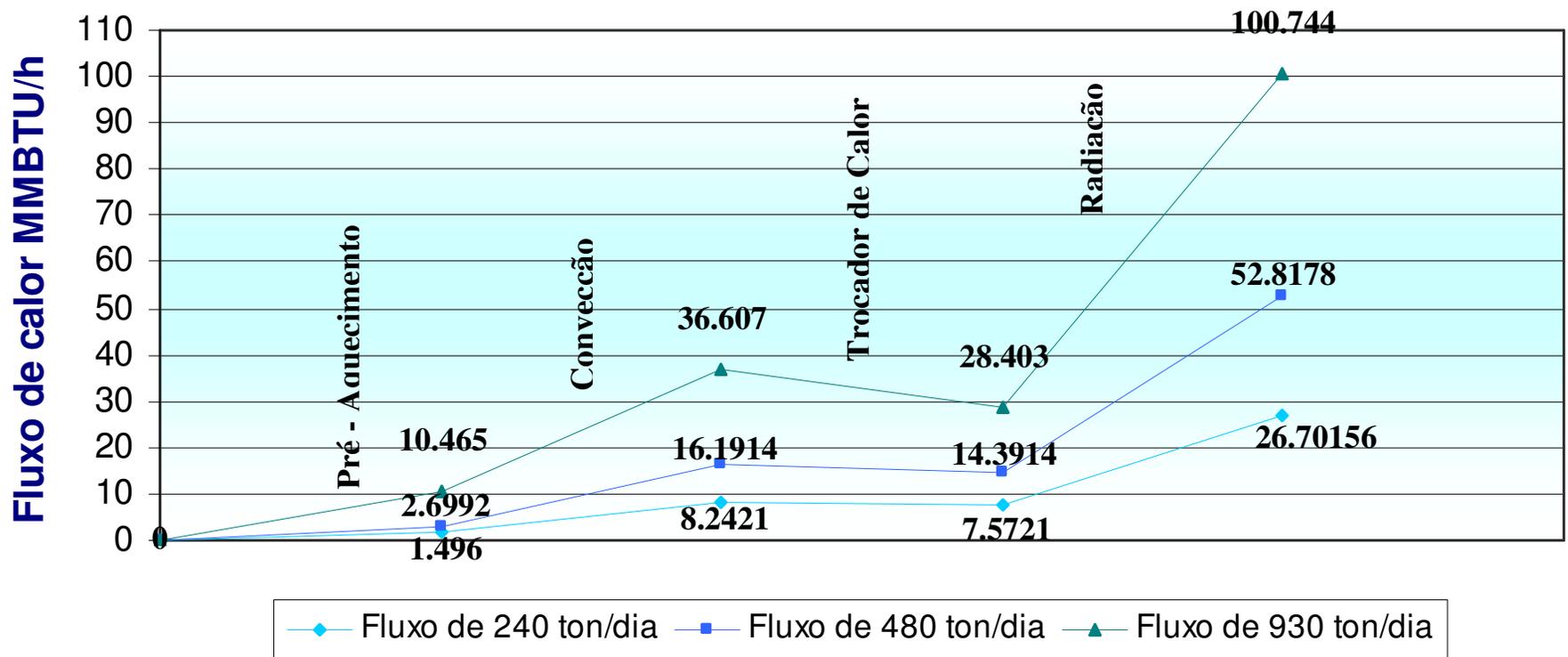


Figura 9- Evolução do fluxo de calor nas vazões de 240, 480 e 930 ton/dia para o processo da geotermal 1.

Evolução do fluxo de calor no Processo com energia geotermal (geotermal 2)

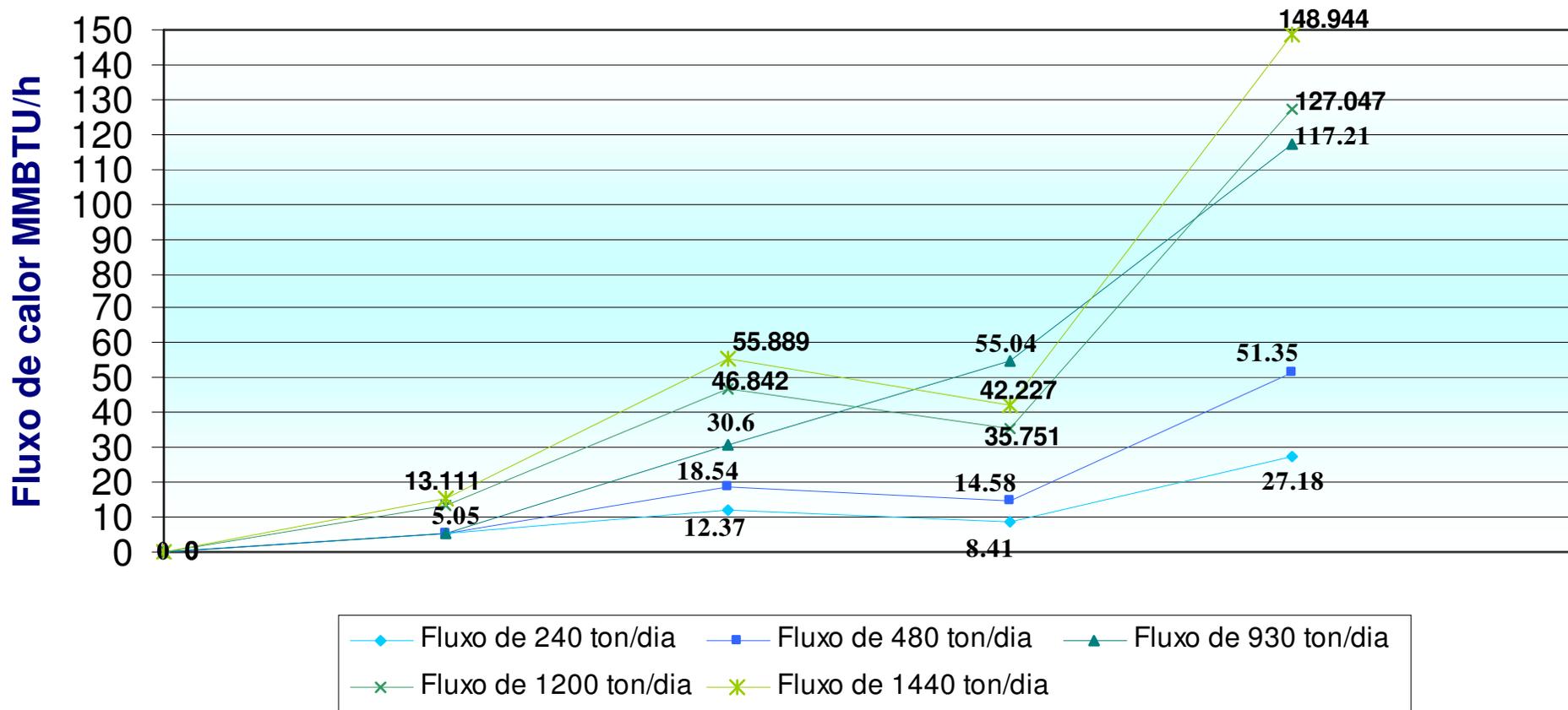


Figura 10– Evolução do fluxo de calor nas vazões de 240, 480, 930, 1200 e 1440 ton/dia para o processo da geotermal 2.

- Temperatura	: 15 a 60°C
- Dureza total (CaCO ₃)	: 0,0 ppm
- P.H.	: 8,5 a 9,5 (máx.) :7,5 a 8,0 (usual)
- Cloro livre	: 0,0 ppm (max.)
- Ferro (Fe)	: 2,0 ppm (max.)
- Alcalinidade total (CaCO ₃)	: 80 a 200 ppm
- Oxigênio livre (O ₂)	: 0,05 ppm (Max.)
- Dióxido de carbono (CO ₂)	: 0,0 ppm
- Turbidez	: 5 unidades Jackson
- Total de sólidos dissolvidos (DS)	: 3000 ppm (Max.) : 1000 ppm (max.) Usual
- Sulfito residual	: 20 a 40 ppm
- óleo/Graxa	: 0,0 ppm

Tabela 1 – Especificação da água para o gerador de vapor

Anexo 3

COMPARATIVO PREMISSAS VAPORDUTO - OESTE

			S48	S47	S46	S45	S44	S43	S42	S41	S40	S39	S38	S37	S36	S35	S34	S33	S32	S28	S27	S26	S25	S24	S23	S22	S20	S20A	S21	S19	S18	S17	S16	S16A	S15	S13	S12	S12A	S11	S10	S14	S7	S5	S6	S4	S3	S2	S1								
P1	0	A	340,00																																																					
P2	6	B	330,00																																																					
P3	12	C	325,00																																																					
P4	18	D	325,00																																																					
P5	24	E	324,17																																																					
P6	30	F	301,67																																																					
P7	36	G	328,33																																																					
P8	42	H	323,33																																																					
P9	48	I	332,50																																																					
P10	54	J	325,00																																																					
P11	60	K	322,50																																																					
P12	66	L	310,00																																																					
P13	72	M	315,83																																																					
P14	78	N	305,83																																																					
P15	84	O	340,00																																																					
P16	90	P	331,67																																																					
P17	96	Q	288,33																																																					
P18		R	278,33																																																					
P19		S	136,67																																																					
P20		T	130,00																																																					
P21		U	40,00																																																					
P22		V	40,00																																																					
P23		X	0,00																																																					
P24		Z	0,00																																																					
P25																																																								
P26																																																								
P27																																																								
P28																																																								
P29																																																								
P30																																																								
P31																																																								

Tabela 1 – Premissas vaporduto - Oeste

COMPARATIVO PREMISSAS VAPORDUTO - LEST

			S86	S85	S84	S83	S82	S81	S80	S79	S78	S77	S76	S75	S74	S73	S72	S71	S70	S69	S68	S67	S66	S65	S64	S63	S62	S60	S61	S59	S58	S56	S57	S55	S54	S53	S52	S51	S50	S49	S49A			
			BR5	BR5	BR5	BR5	BR5	BR4	BR4	BR4	BR4	BR3	BR2																															
P1	0	A	287,08																																									
P2	6	B	297,50																																									
P3	12	C	283,33																																									
P4	18	D	308,33																																									
P5	24	E	289,17																																									
P6	30	F	297,50																																									
P7	36	G	275,00																																									
P8	42	H	295,00																																									
P9	48	I	277,50																																									
P10	54	J	300,00																																									
P11	60	K	277,50																																									
P12	66	L	302,50																																									
P13	72	M	312,50																																									
P14	78	N	304,58																																									
P15	84	O	292,92	5,4	32,5	25,0	30,0	25,0	25,0																																			
P16	90	P	230,83	5,0	30,0	20,8	25,0	25,0	25,0																																			
P17	96	Q	180,00	4,2	25,0	20,8	25,0	20,0	20,0																																			
P18		R	110,83	4,2	25,0	16,7	20,0	15,0	15,0																																			
P19		S	50,83	3,3	20,0	12,5	15,0																																					
P20		T	32,50	2,5	15,0		15,0																																					
P21		U	0,00																																									
P22		V	0,00																																									
P23		X	0,00																																									
P24		Z	0,00																																									
P25																																												
P26																																												
P27																																												
P28																																												
P29																																												
P30																																												

Tabela 1 – Premissas vaporduto – Leste

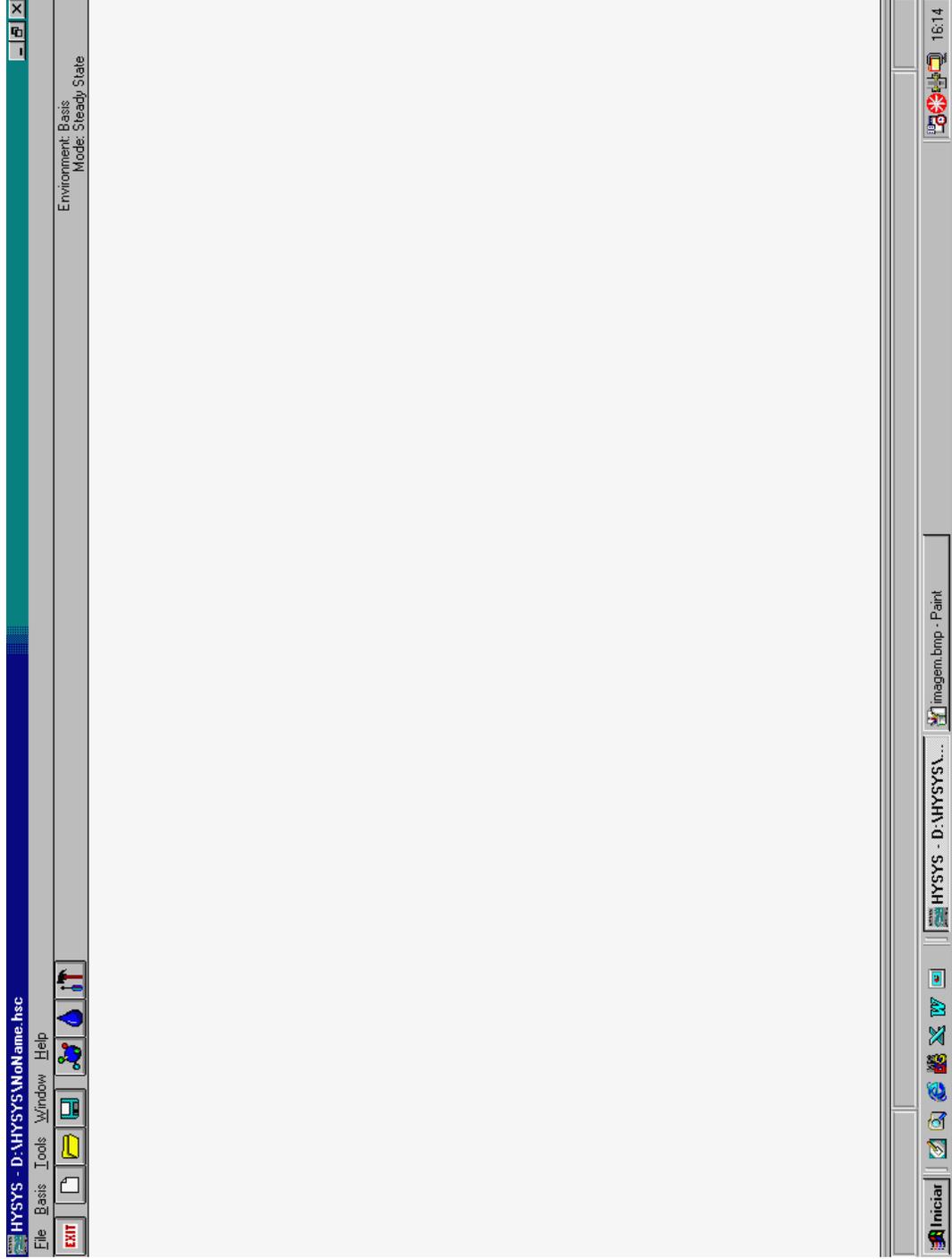


Figura 1 – Tela inicial do HYSYS

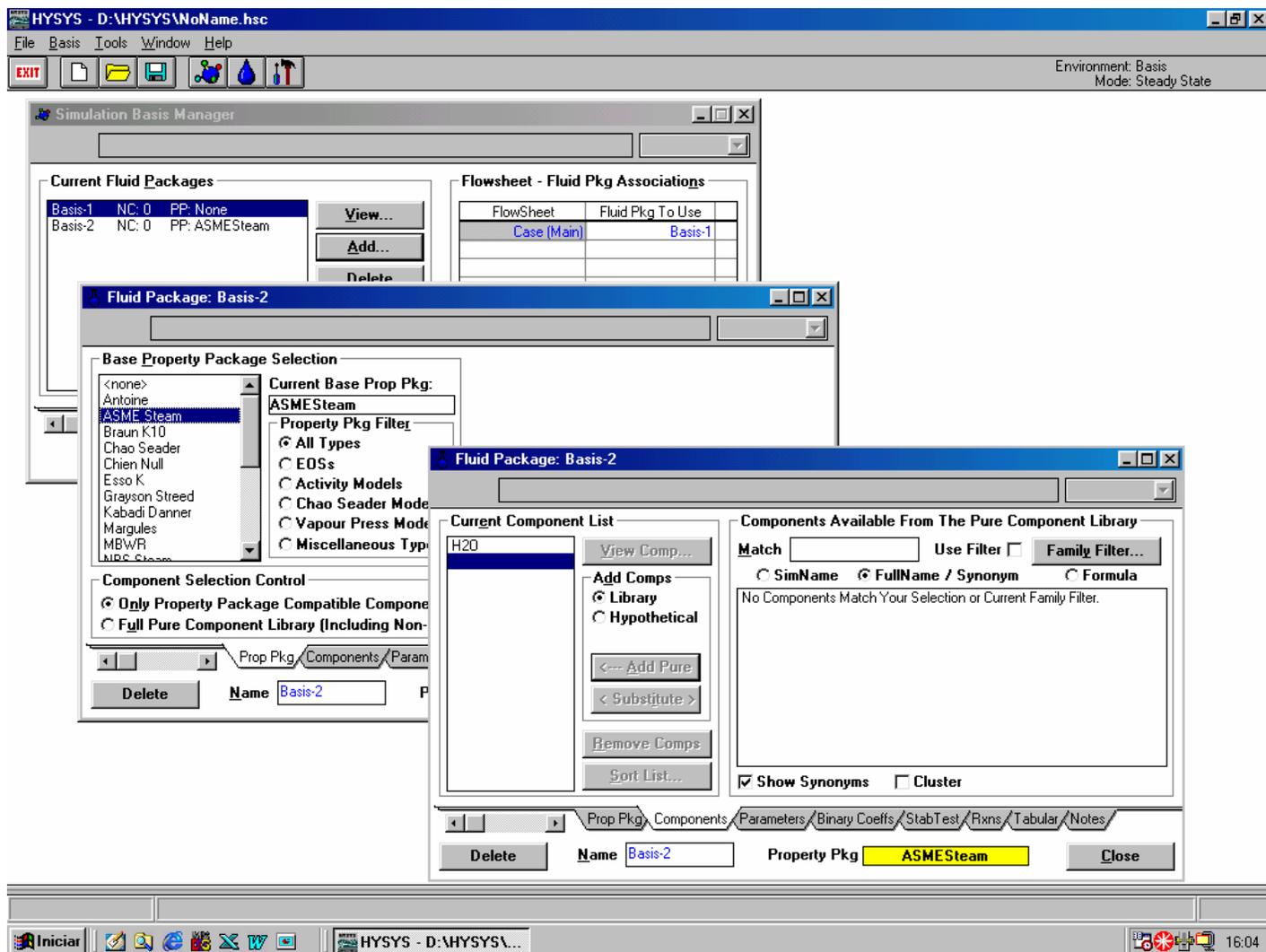


Figura 2 – Tela de escolha do pacote de equações e composições.

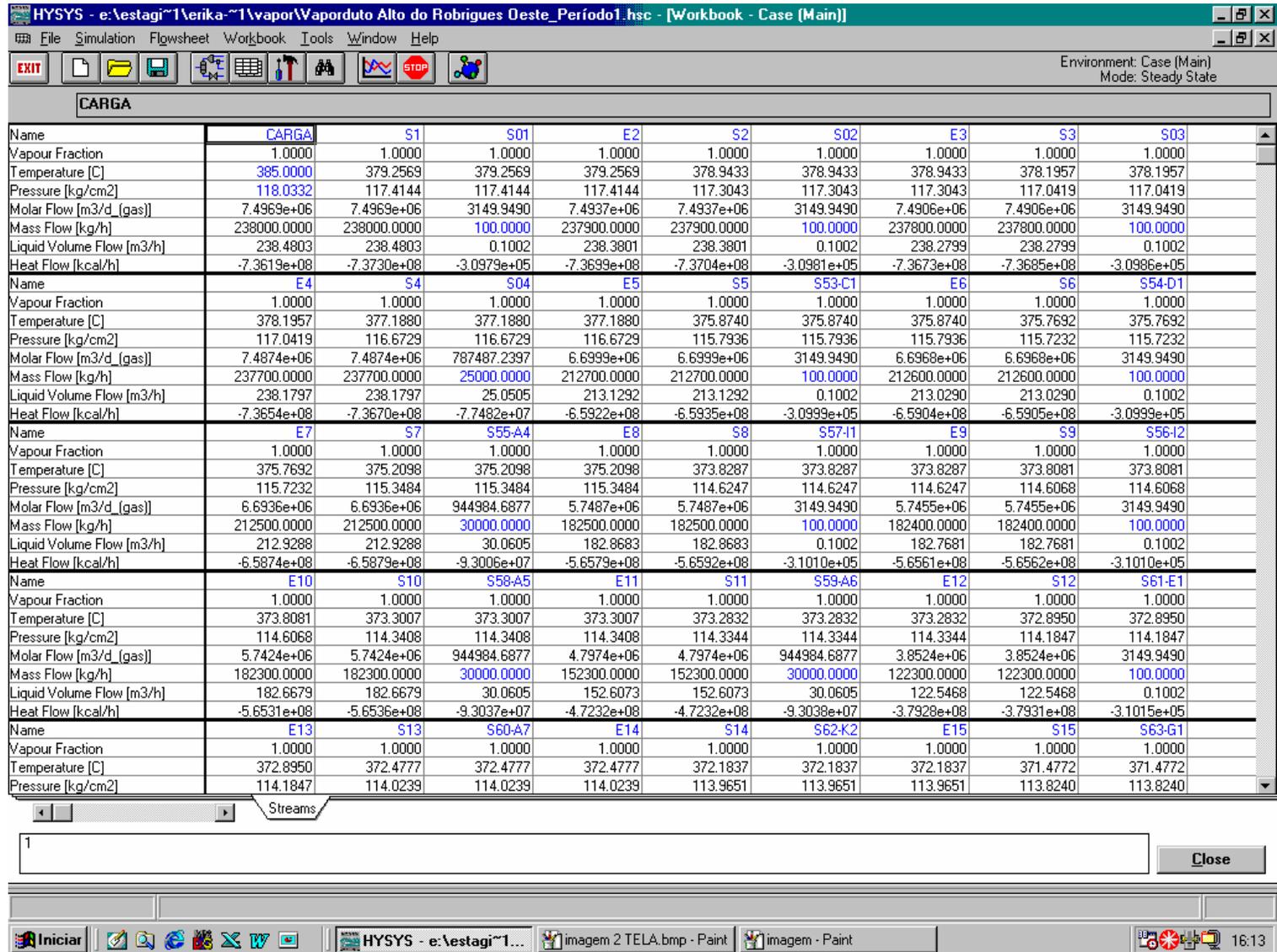


Figura 4 – Tela do Workbook com os dados de saída da simulação.

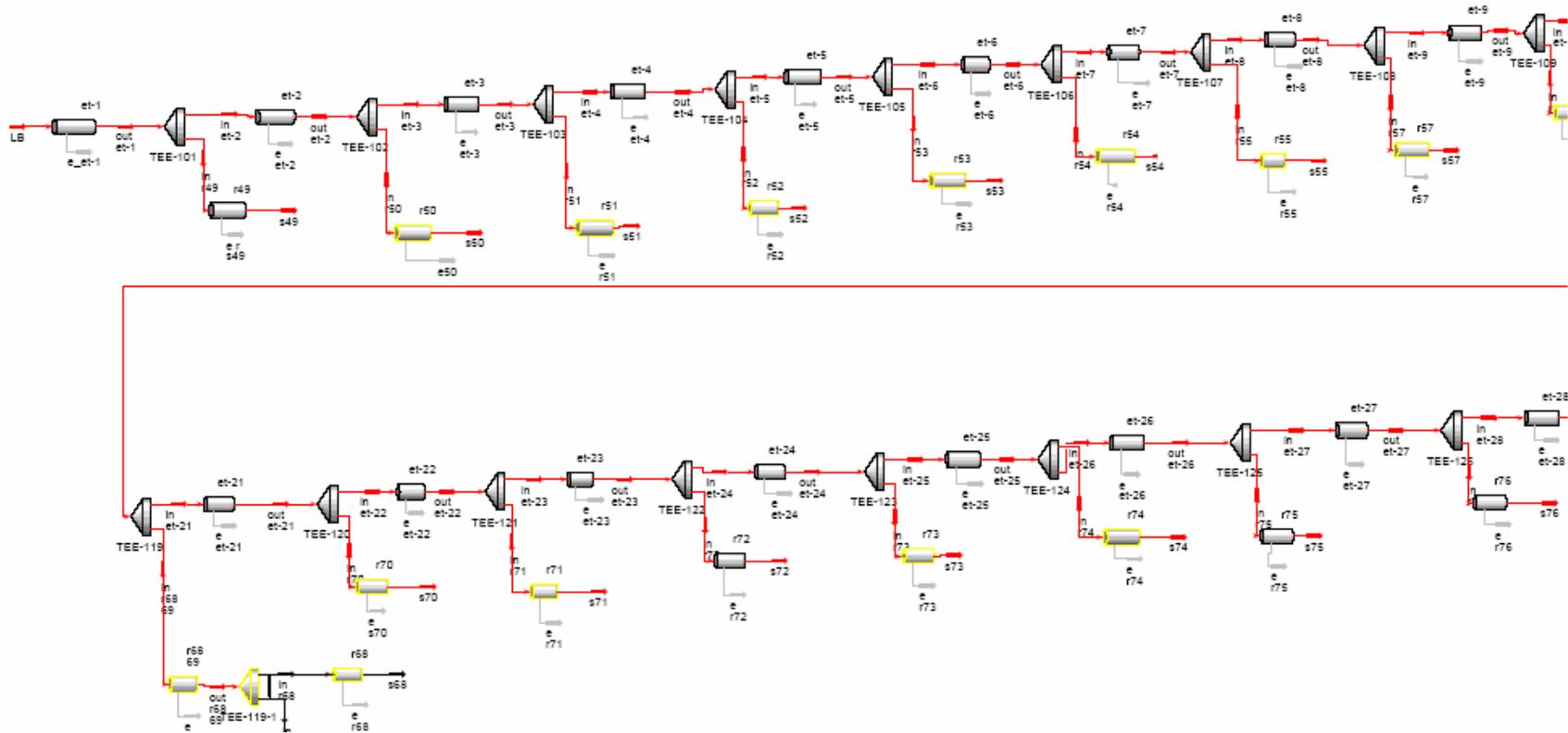


Figura 5 – Trecho inicial do Ramal Leste

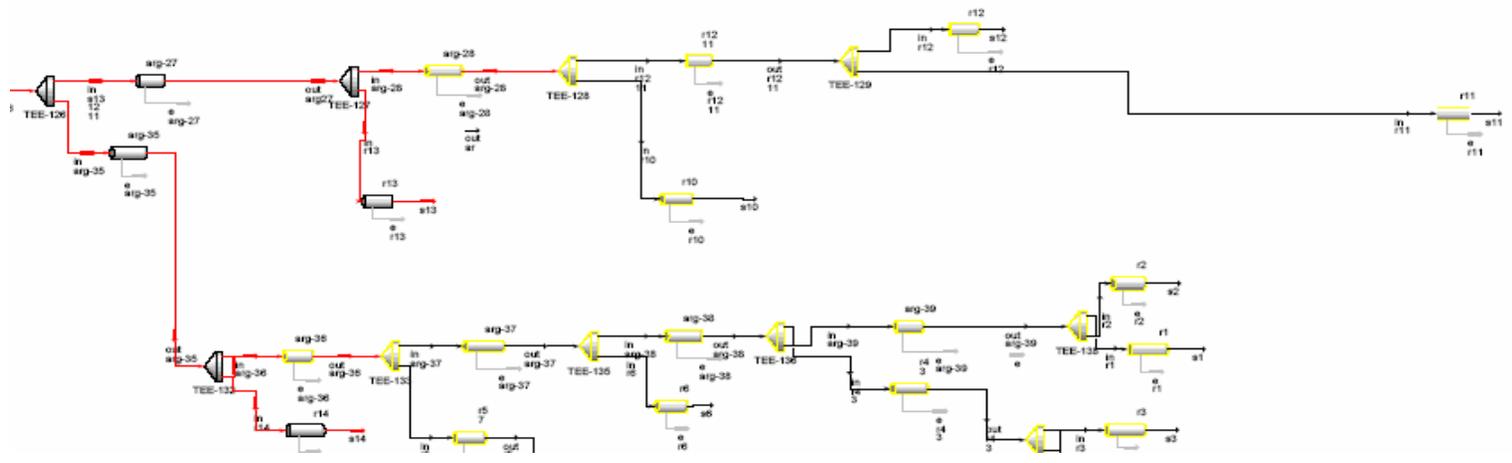
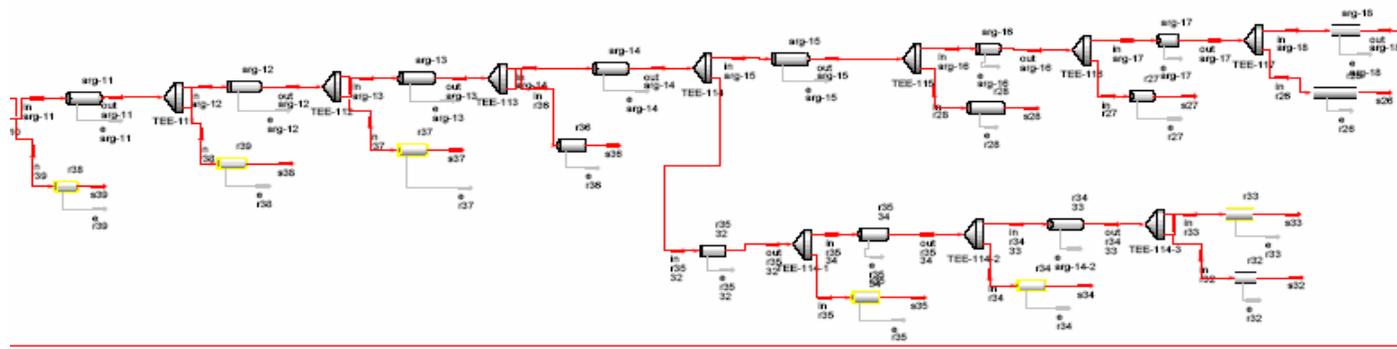


Figura 6 – Trecho final do Ramal Oeste

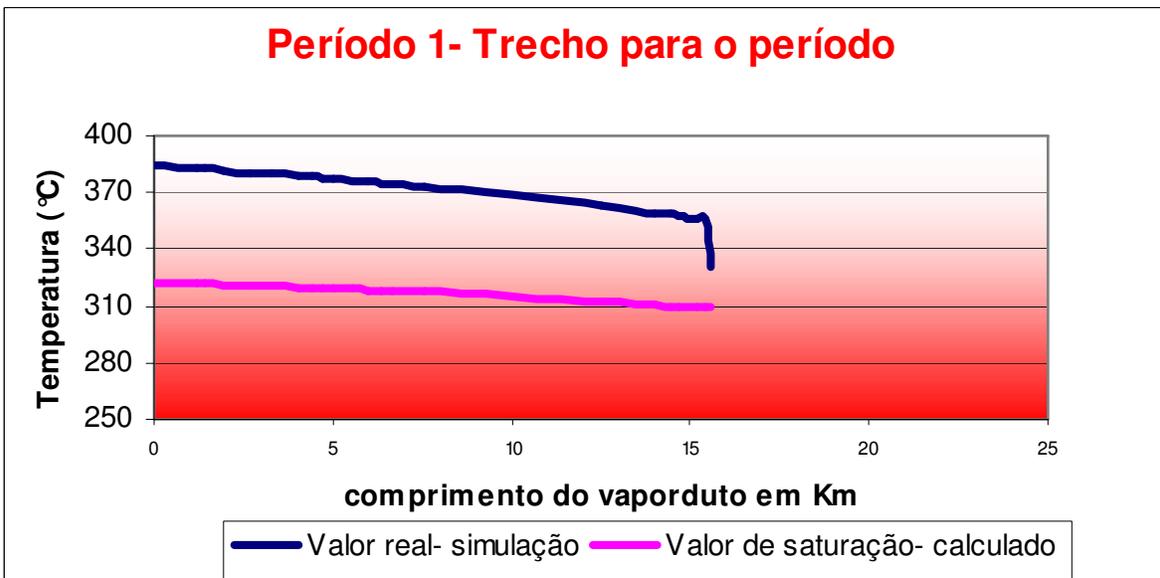
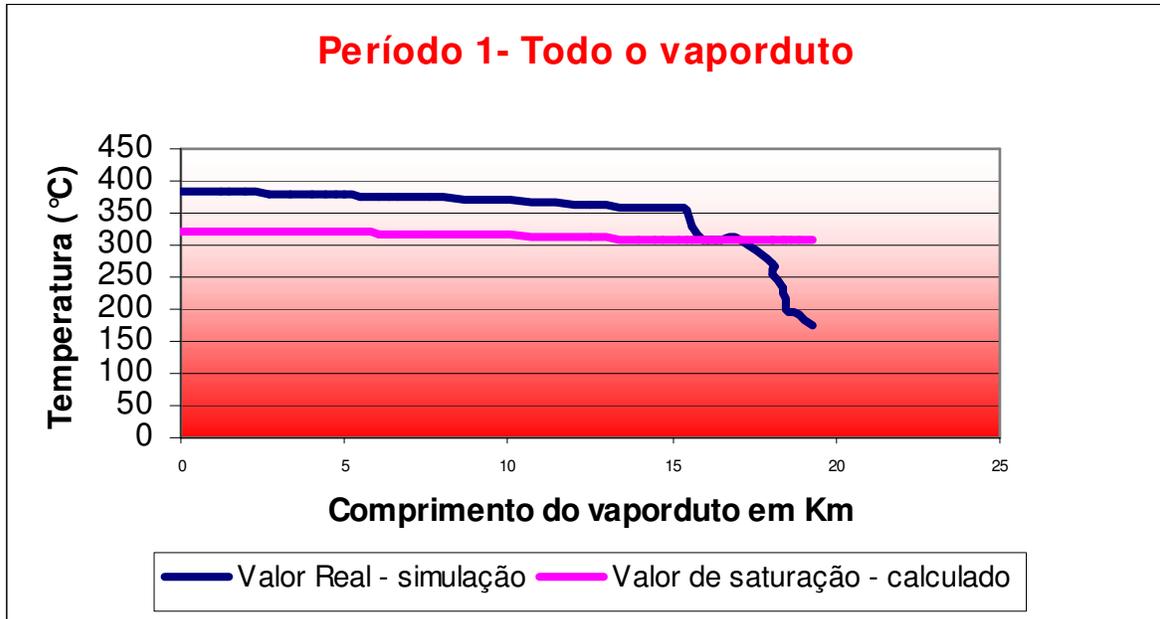


Figura 1 – Evolução do condensado para o período 1 no trama oeste.

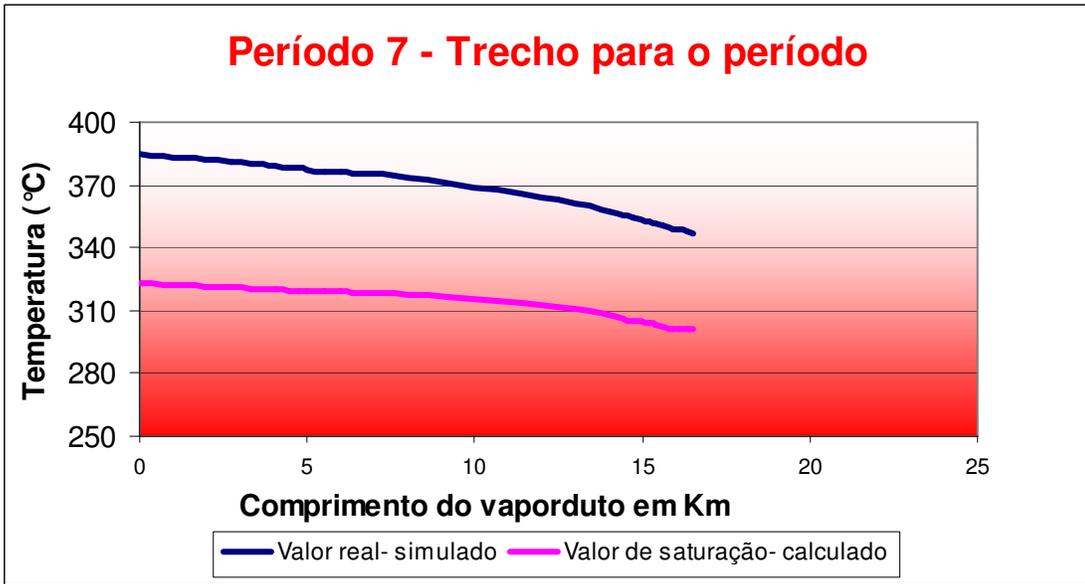
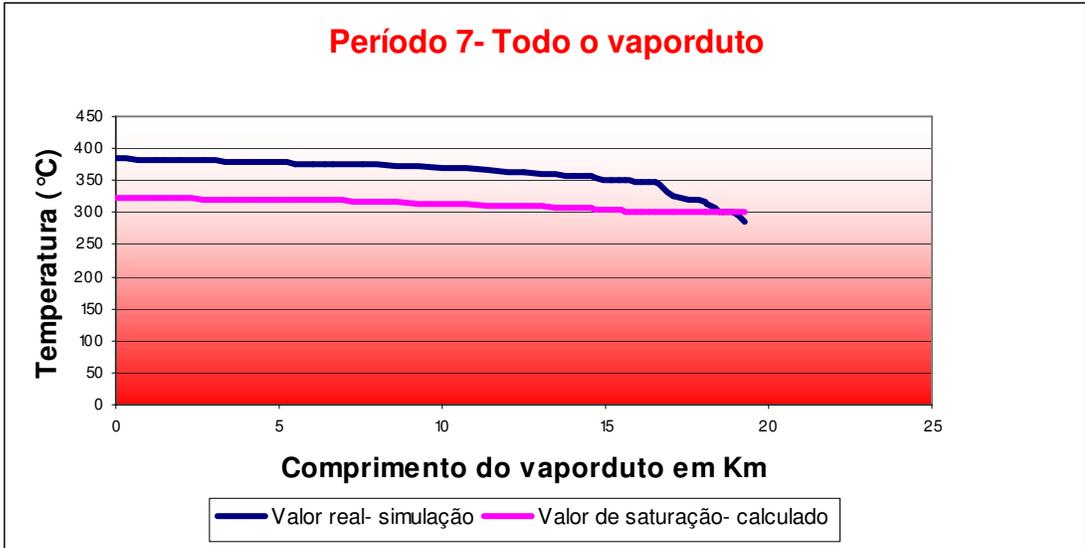


Figura 2 – Evolução do condensado para o período 7 no trama oeste.

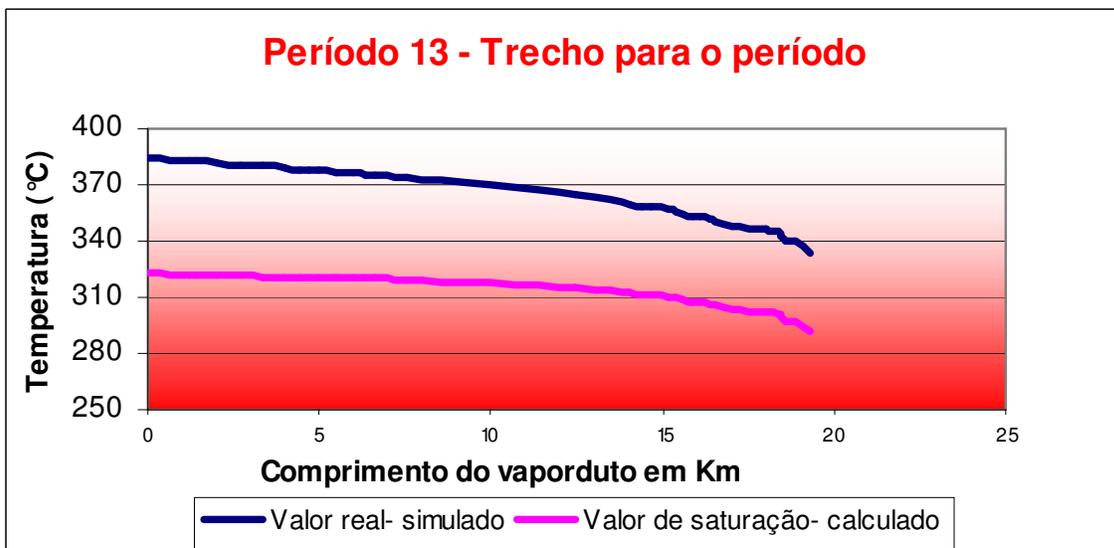
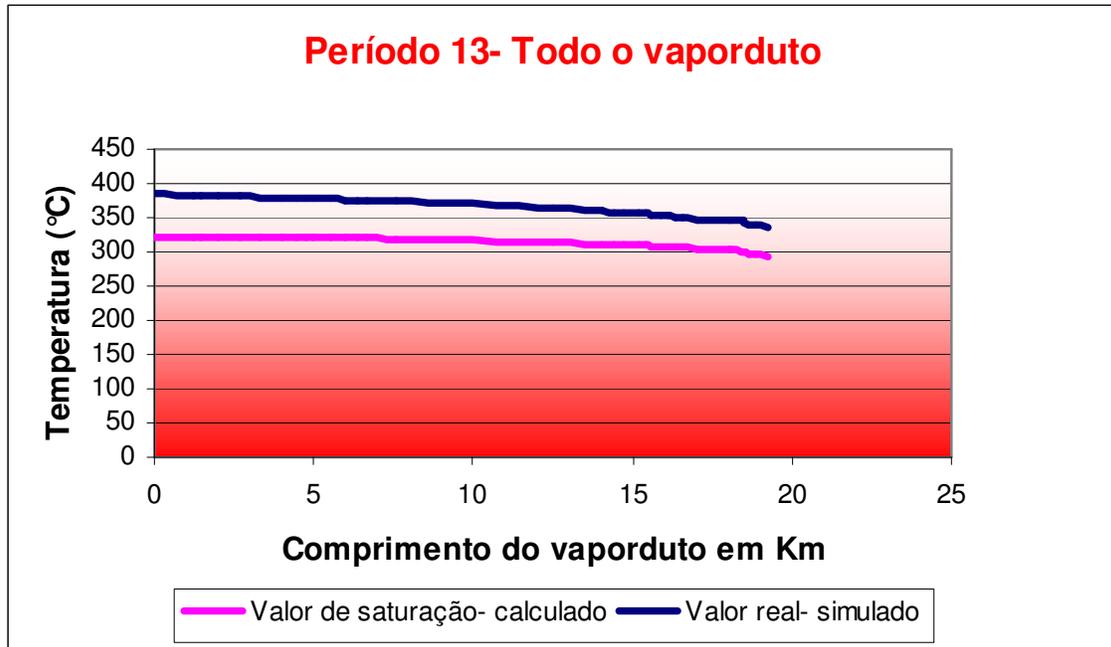


Figura 3 – Evolução do condensado para o período 13 no trama oeste

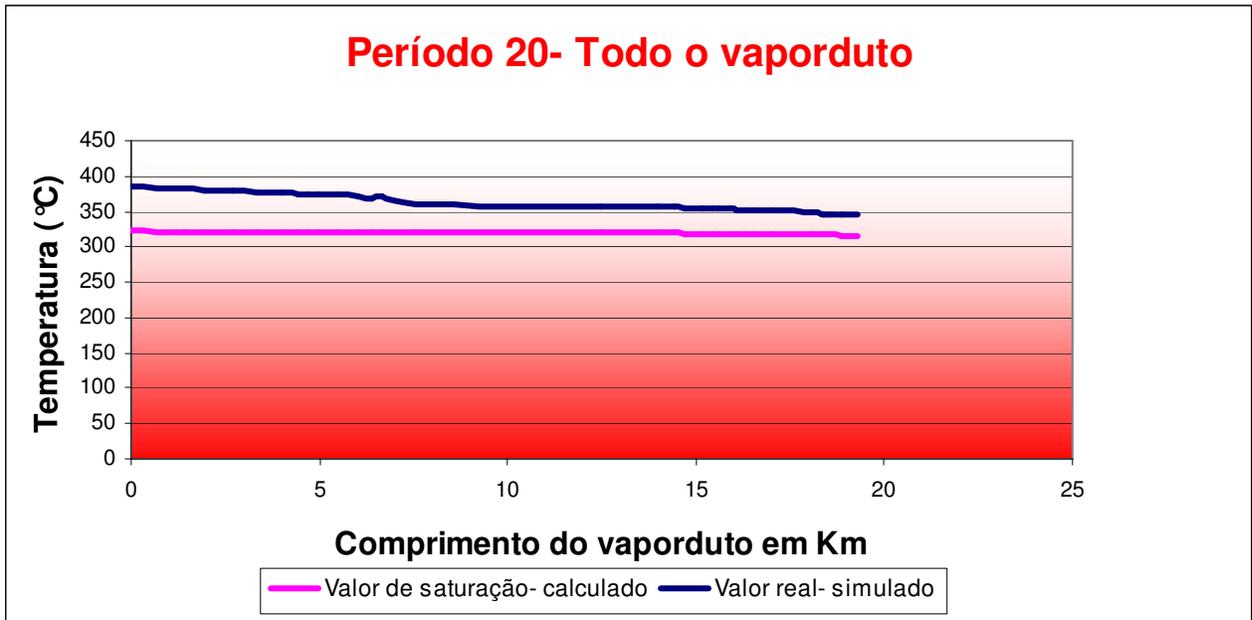


Figura 4 – Evolução do condensado para o período 20 no trama oeste

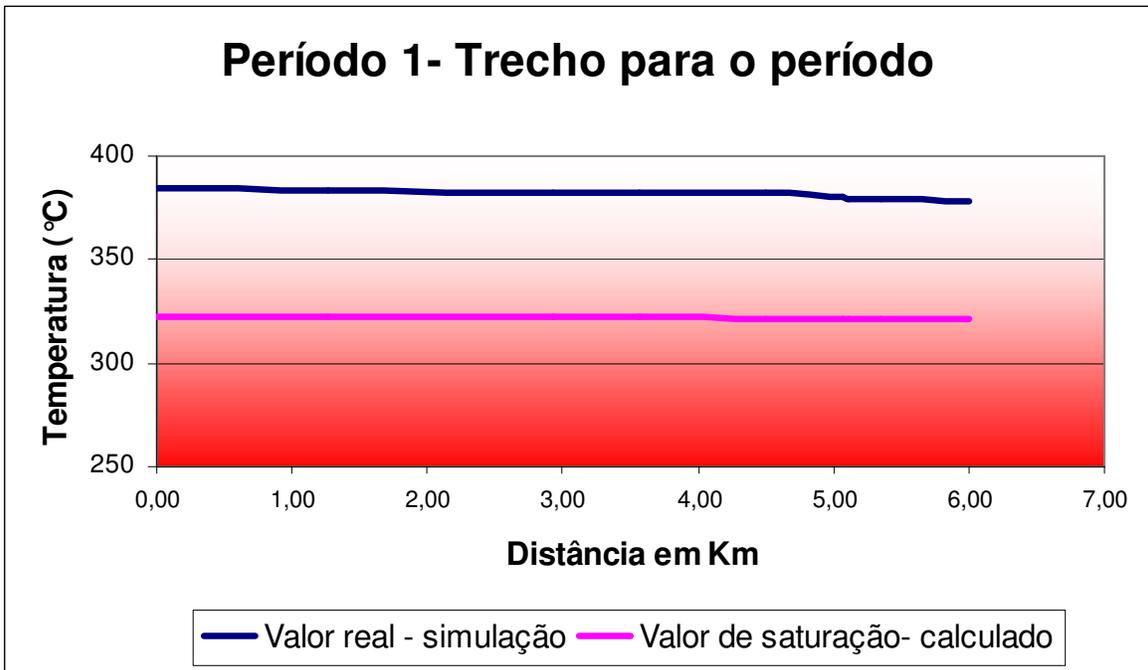
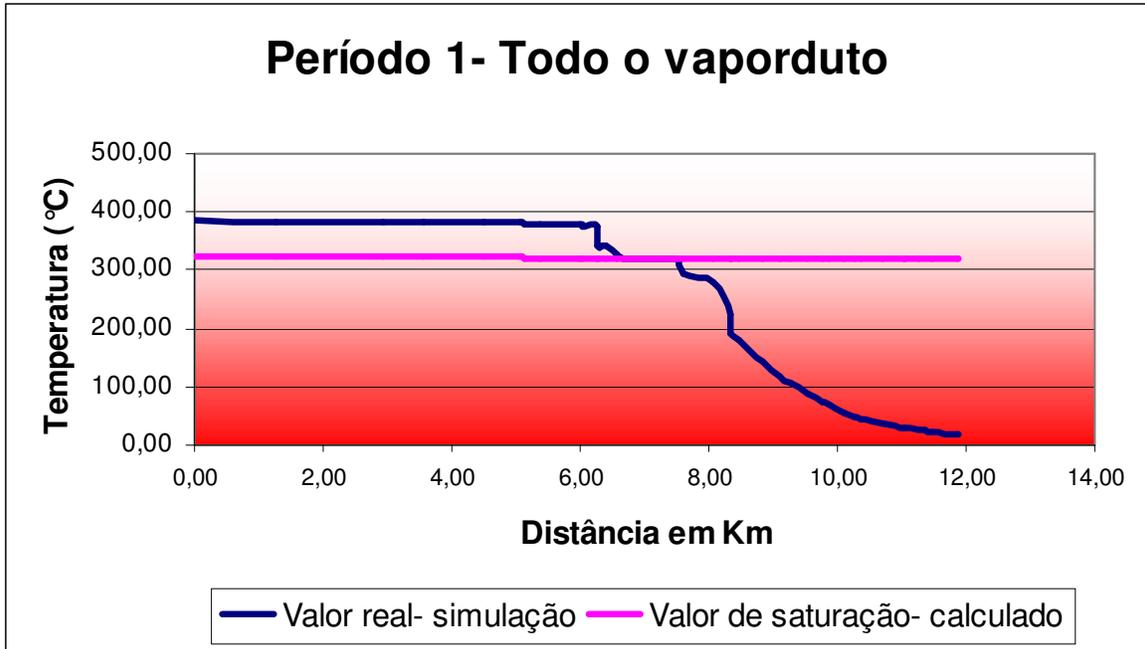


Figura 5 – Evolução do condensado para o período 1 no trama leste

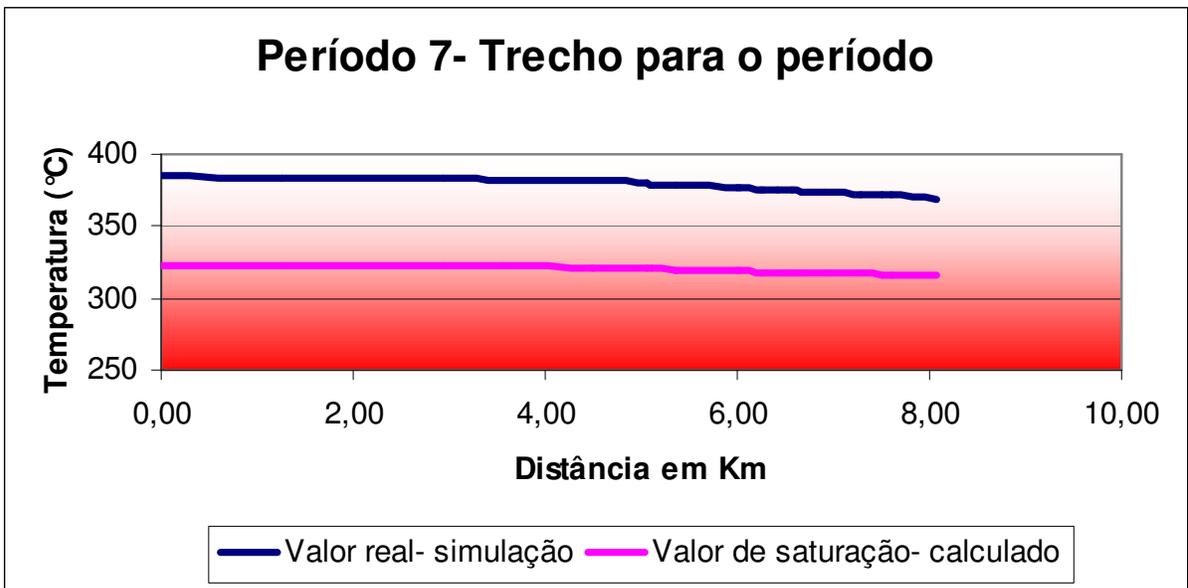
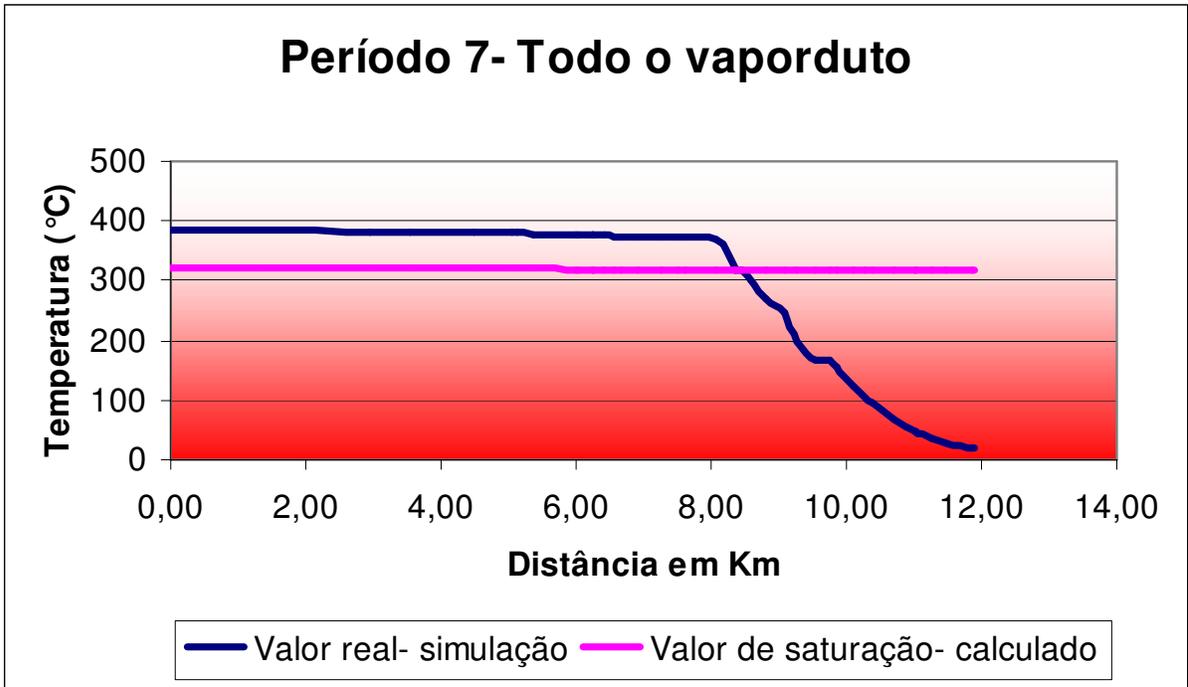


Figura 6 – Evolução do condensado para o período 7 no trama leste

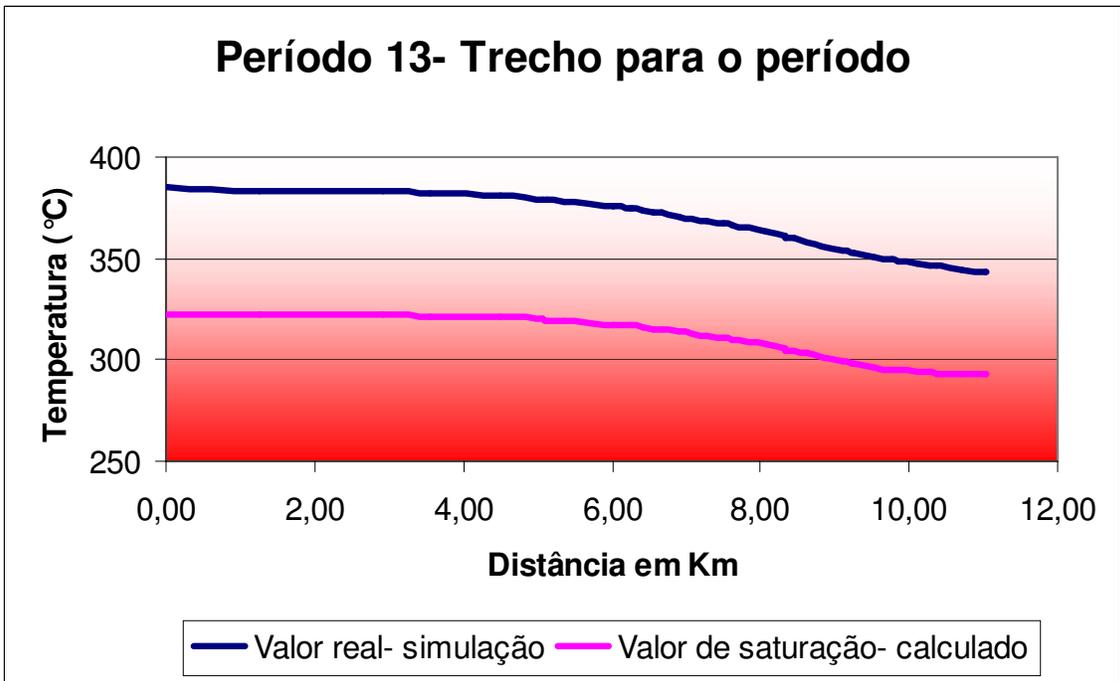
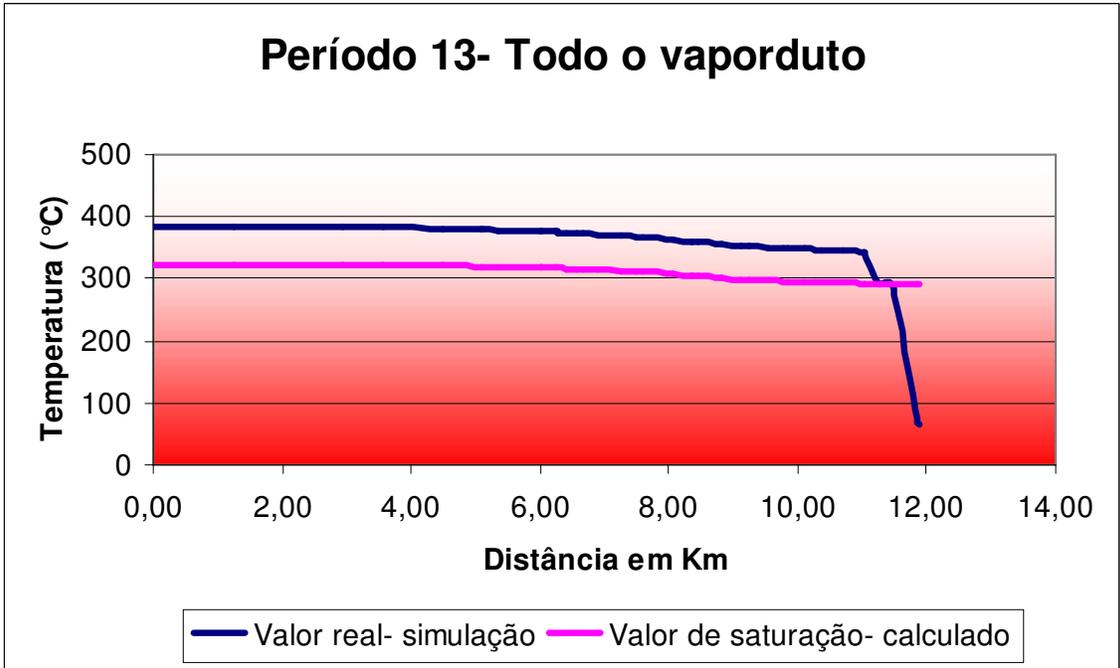


Figura 7 – Evolução do condensado para o período 13 no trama leste

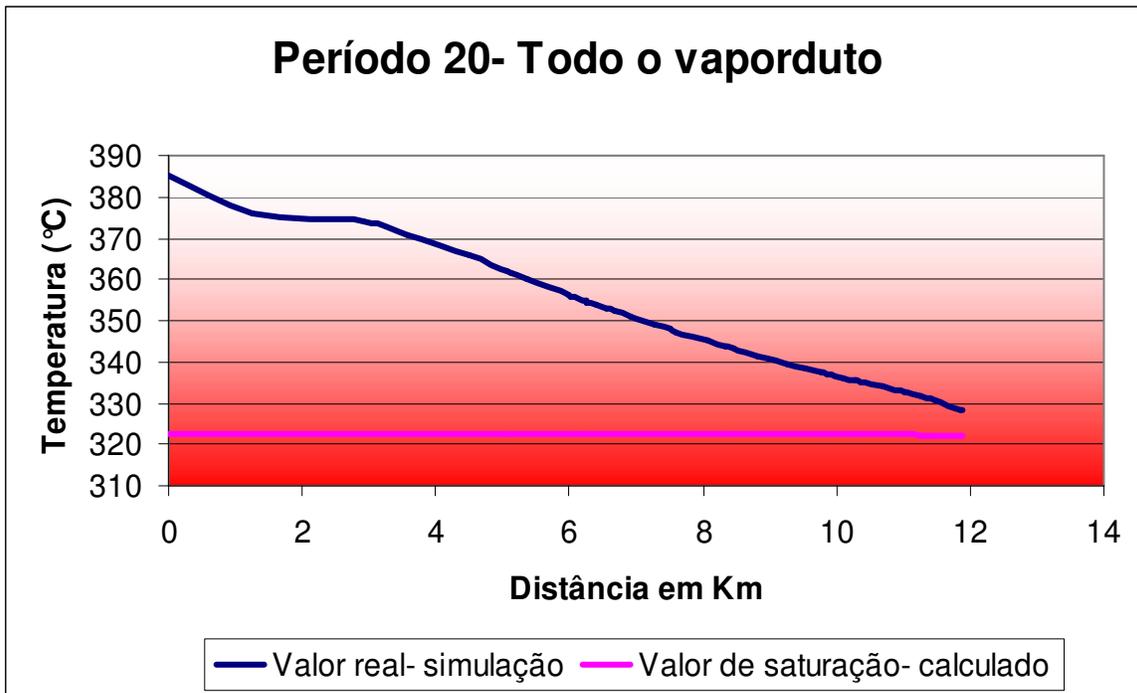


Figura 8 – Evolução do condensado para o período 20 no trama leste

Anexo 4

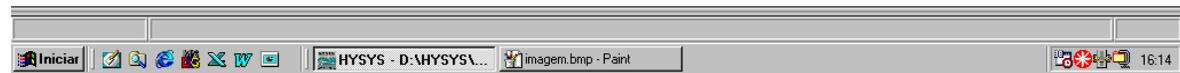
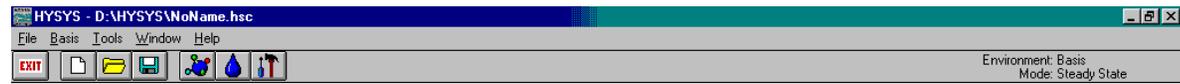


Figura 1 – Tela inicial do simulador Hysys

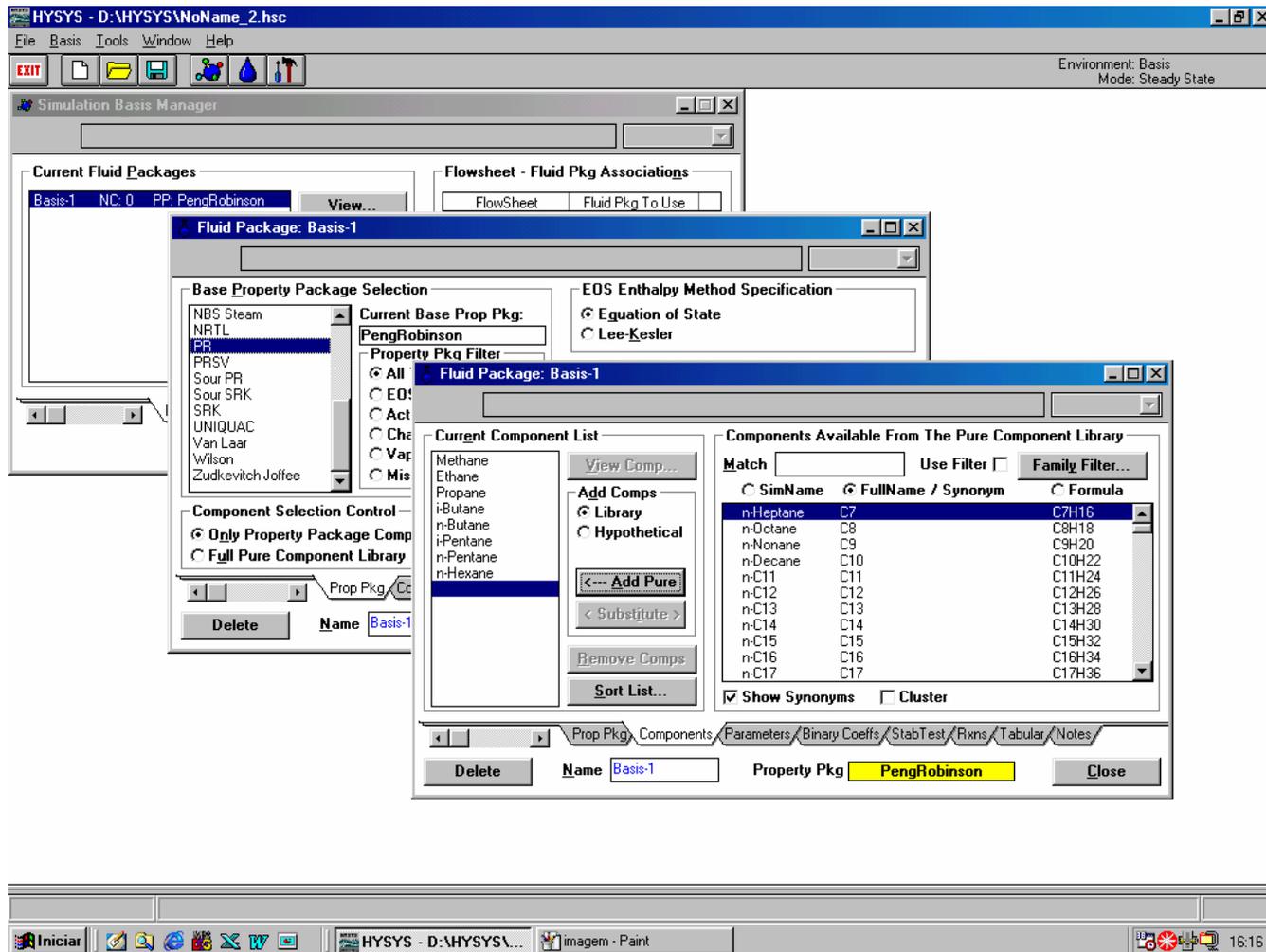


Figura 2- Tela de escolha do pacote de equações e adição dos compostos

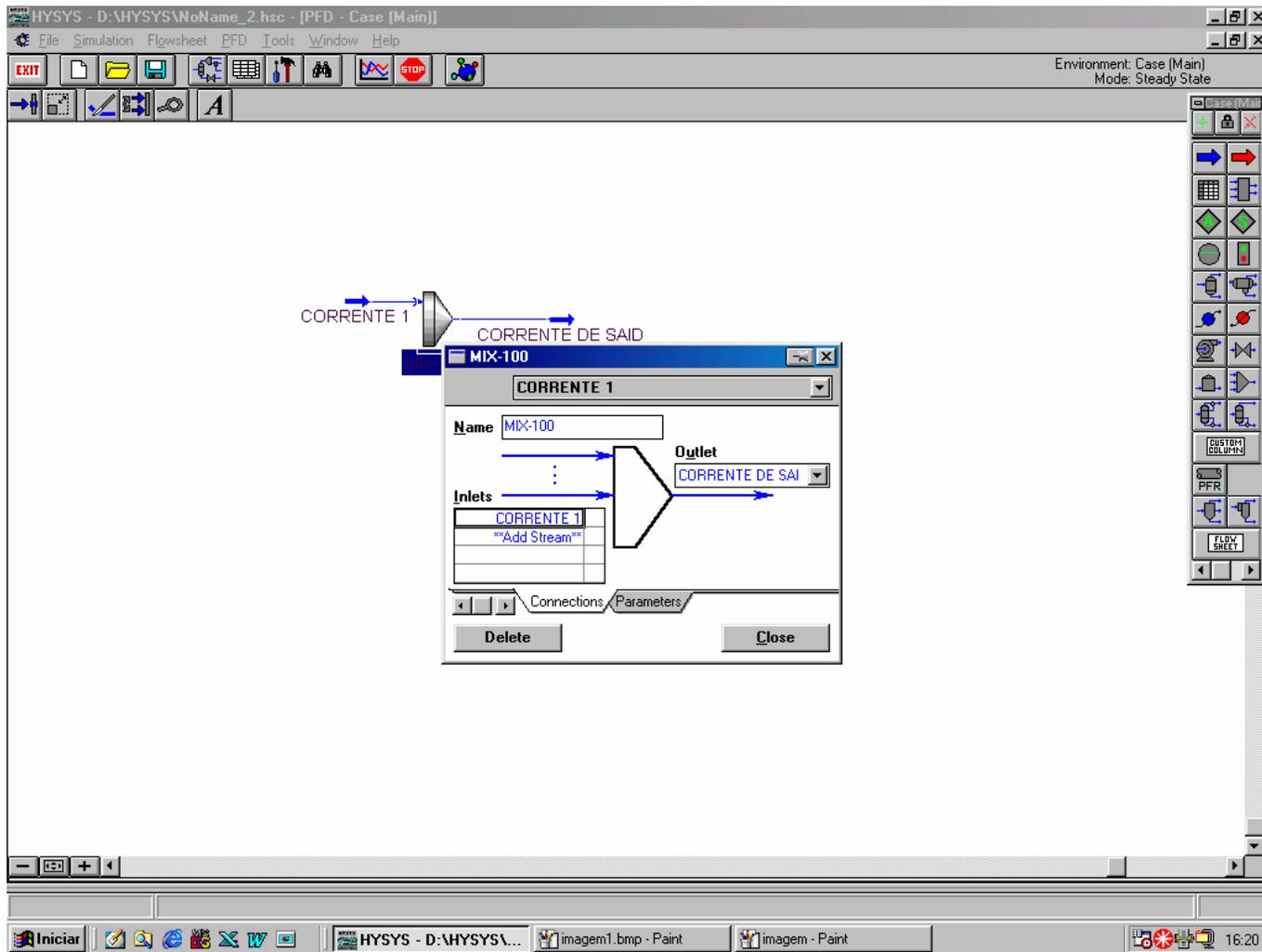


Figura 3 – Tela para construção da malha e para inserir as correntes

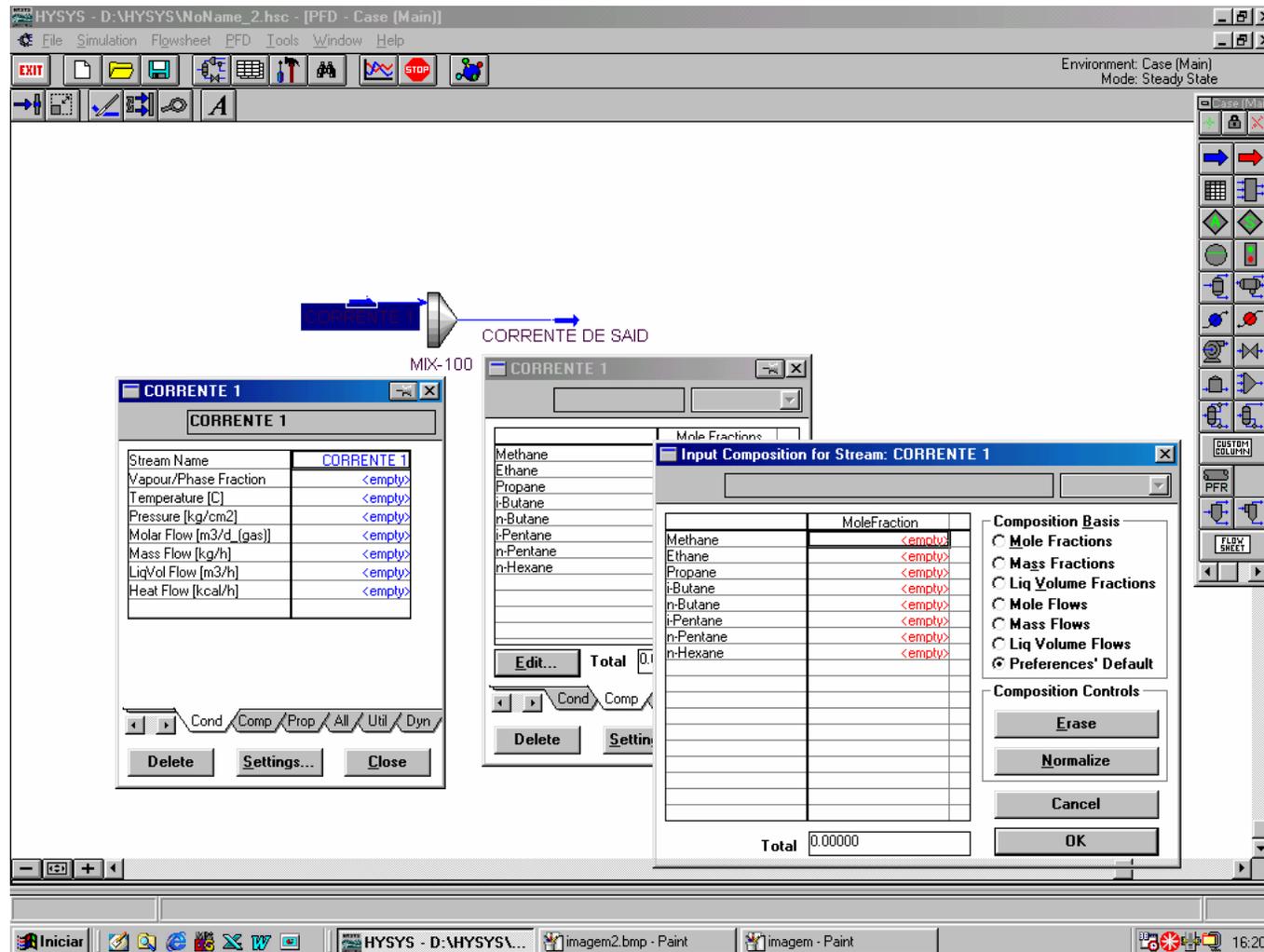


Figura 4 – Tela para inserir dados de alimentação e composição da mistura de óleo

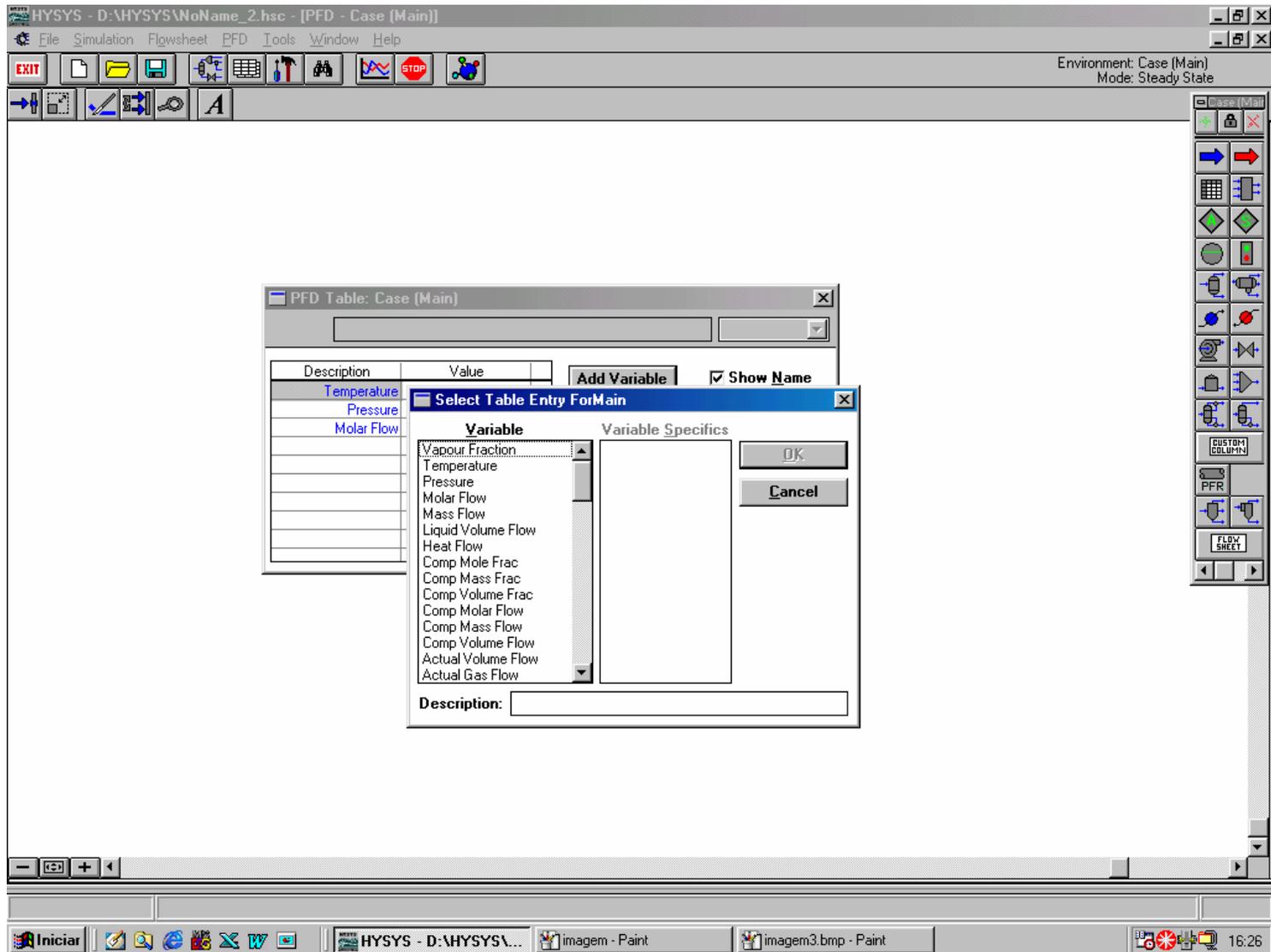


Figura 5 – Tela da escolha dos dados que se deseja obter na tabela de resultados.

VALORES OBTIDOS NOS SIMULADORES

Nome da substância	OLEO11
Peso Molecular (Kg/kmol)	27.981
Ponto de Fusão (K)	111.11
Ponto de Ebulição (K)	272.07
Temperatura Crítica (K)	312.07
Ponto Fush(K)	236.11
Solubilidade em água (Kg/m ³)	0
Limite de explosão	
Baixo (vol%)	1.9
Alto (vol%)	8.4

Densidade do gás (Kg/m3)

ρ_g	Temperatura (K)
1.3742	150.00
1.1429	299.92
1.1166	306.86
0.9818	348.30
0.9445	361.88
0.227	1500

Viscosidade do gas (μ P)

μ	Temperatura (K)
60	150.00
107	299.92
109	306.86
123	348.30
128	361.88
395	1500

Calor específico do Líquido (cal/g.K)

cP	Temperatura (K)
0.3943	85.00
0.4424	150.00
0.7818	299.92
0.825	306.86
0.8446	313.79
0.8446	314

Densidade do líquido (g/cm3)

ρ_L	Temperatura (K)
0.7136	85.00
0.6483	150.00
0.39314	299.92
0.35573	306.86
0.33547	313.79
0.33533	314

Viscosidade do Líquido (cP)

μ	Temperatura (K)
4.1485	85.00
0.5227	150.00
0.0575	299.92
0.0449	306.86
0.0388	313.79
0.0387	314

Tensão superficial

σ	Temperatura (K)
30.938	85.00
20.452	150.00
4.0755	299.92
3.3992	306.86
3.312	313.79
3.3094	314

Pressão de vapor (mmHg)

Pv	Temperatura (K)
19.212	150.00
3253.1	299.92
87728	306.86
94885	348.30
97318	361.88
97318	1500

Calor específico do gas (cal/gmol.K)

cP	Temperatura (K)
8.1013	150.00
12.691	299.92
13.025	306.86
14.208	348.30
15.163	361.88
33.46	1500

Calor de vaporização (cal/g)

h	Temperatura (K)
151.75	230.9
177.81	85.00
177.34	150.00
70.534	299.92
57.268	306.86
39.248	313.79
39.248	314

Tabela 1 – Dados da simulação com o HYSYS com composição obtida no HYSIM

CORRELAÇÃO DAS PROPRIEDADES	
Nome	ÓLEO11
<i>Peso molecular (Kg/Kmol)</i>	33,521
<i>Ponto de fusão (K)</i>	111,15
<i>Ponto de ebulição (K)</i>	314,03
<i>Temperatura Crítica (K)</i>	361,28
<i>Ponto triplo (K)</i>	90,5
<i>Ponto Flash (K)</i>	269,23
<i>Solubilidade em água (Kg/m3)</i>	0
<i>Densidade do gás (Kg/m3)</i>	
a	0,004241186
b	0,917019042
<i>Densidade do gás (Kg/m3)</i>	
a	0,203738464
b	0,243395057
<i>Densidade do gás (Kg/m3)</i>	
a	-952,9275096
b	17010,65258
c	425,7824191
d	-0,603541465
e	0,000303973
<i>Viscosidade do gás (microP)</i>	
a	13,18604343
b	0,30898081
c	0
<i>Viscosidade do líquido (cP)</i>	
a	-0,001081847
b	124,0516559
c	-0,005342574
d	0
<i>Calor específico do gás (cal/g.K)</i>	
a	6,575939301
b	0,01377967
c	3,59583E-05
d	0
<i>Calor específico do líquido (cal/gmol.K)</i>	
a	0,287156078
b	0,000663731
c	-7,1080E-07
d	7,57548E-09
<i>Calor de vaporização (cal/g)</i>	
n	0,296774545
<i>Delta Hv</i>	183,71
<i>Temp0</i>	230
<i>Calor de combustão (J/Kg)</i>	5,84534E+07
<i>Tensão superficial do líquido (dynes/cm)</i>	
a	39,79165652
b	41,01682026
c	0,999784271
<i>Limite de explosão</i>	
<i>Vol. (máx)</i>	1,9
<i>Vol. (min)</i>	8,4

Tabela 2 –

correlação obtida pela tabela de correlações e que serão inseridas no effects

Valores da

Simulações					
Situação	Altura(m)	Temp. do Gás (K)	Temp. do Amb. (K)	Vel do vento (m/s)	Dist. Horizontal (m)
1	14.8	300	300	1	25.5
2	7.4	300	300	1	25.5
3	3.7	300	300	1	25.5
4	1.9	300	300	1	25.5
5	1	300	300	1	25.5
6	14.8	310	310	1	25.5
7	7.4	310	310	1	25.5
8	3.7	310	310	1	25.5
9	1.9	310	310	1	25.5
10	1	310	310	1	25.5
11	14.8	300	300	5	25.5
12	7.4	300	300	5	25.5
13	3.7	300	300	5	25.5
14	1.9	300	300	5	25.5
15	1	300	300	5	25.5
16	14.8	310	310	5	25.5
17	7.4	310	310	5	25.5
18	3.7	310	310	5	25.5
19	1.9	310	310	5	25.5
20	1	310	310	5	25.5
21	14.8	290	290	1	25.5
22	7.4	290	290	1	25.5
23	3.7	290	290	1	25.5
24	1.9	290	290	1	25.5
25	1	290	290	1	25.5
26	14.8	290	290	5	25.5
27	7.4	290	290	5	25.5
28	3.7	290	290	5	25.5
29	1.9	290	290	5	25.5
30	1	290	290	5	25.5

Tabela 3 – Tabela das simulações realizadas no simulador EFFECTS com o modelo Flare Heat Radiation Flux (Chamberlain model)

INPUT

O

	Mass flow rate (Kg/s)	Height source (m)	Initial gas pressure (pa)	Initial temperature (K)	Tilt of hole axis (°)	Wind velocity at 10m height (m/s)	Ambient temperature (K)	Relative humidity (%)	Fraction CO2 atmosphere (Vol.%)	Horizontal distance (X-coordinate) (m)	Heat radiation flux (kW/m ²)	Safe distance (Q"=1 kW/m2) (m)	Surface Emissive Power flare (kW/m ²)	Angle between hole axis and flam axis (°)	Frustum lift-off height (m)
Simulação 1	37,8	14,8	101325	300	0	1	300	70	0,03	25,5	8,63	207,53	84,07	29,18	1,48
Simulação 2	37,8	7,4	101325	300	0	1	300	70	0,03	25,5	10,05	209,03	84,07	29,18	1,48
Simulação 3	37,8	3,7	101325	300	0	1	300	70	0,03	25,5	10,82	209,65	84,07	29,18	1,48
Simulação 4	37,8	1,9	101325	300	0	1	300	70	0,03	25,5	11,2	209,92	84,07	29,18	1,48
Simulação 5	37,8	1	101325	300	0	1	300	70	0,03	25,5	11,39	210,04	84,07	29,18	1,48
Simulação 6	37,8	14,8	101325	310	0	1	310	70	0,03	25,5	8,26	191,24	79,83	29,76	1,51
Simulação 7	37,8	7,4	101325	310	0	1	310	70	0,03	25,5	9,62	192,88	79,83	29,76	1,51
Simulação 8	37,8	3,7	101325	310	0	1	310	70	0,03	25,5	10,35	193,57	79,83	29,76	1,51
Simulação 9	37,8	1,9	101325	310	0	1	310	70	0,03	25,5	10,71	193,87	79,83	29,76	1,51
Simulação 10	37,8	1	101325	310	0	1	310	70	0,03	25,5	10,89	194,01	79,83	29,76	1,51
Simulação 11	37,8	14,8	101325	300	0	5	300	70	0,03	25,5	30,37	187,89	160,77	63,9	1
Simulação 12	37,8	7,4	101325	300	0	5	300	70	0,03	25,5	40	185,2	160,77	63,9	1
Simulação 13	37,8	3,7	101325	300	0	5	300	70	0,03	25,5	46,29	183,6	160,77	63,9	1
Simulação 14	37,8	1,9	101325	300	0	5	300	70	0,03	25,5	49,84	182,75	160,77	63,9	1
Simulação 15	37,8	1	101325	310	0	1	310	70	0,03	25,5	51,75	182,31	160,77	63,9	1
Simulação 16	37,8	14,8	101325	310	0	5	310	70	0,03	25,5	28,94	177,46	147,12	65,27	1,01
Simulação 17	37,8	7,4	101325	310	0	5	310	70	0,03	25,5	38	175,04	147,12	65,27	1,01
Simulação 18	37,8	3,7	101325	310	0	5	310	70	0,03	25,5	43,92	173,56	147,12	65,27	1,01
Simulação 19	37,8	1,9	101325	310	0	5	310	70	0,03	25,5	47,26	172,78	147,12	65,27	1,01
Simulação 20	37,8	1	101325	310	0	5	310	70	0,03	25,5	49,05	172,37	147,12	65,27	1,01
Simulação 21	37,8	14,8	101325	290	0	1	290	70	0,03	25,5	9,13	218,02	86,81	29,16	1,46
Simulação 22	37,8	7,4	101325	290	0	1	290	70	0,03	25,5	10,66	219,39	86,81	29,16	1,46
Simulação 23	37,8	3,7	101325	290	0	1	290	70	0,03	25,5	11,49	219,94	86,81	29,16	1,46
Simulação 24	37,8	1,9	101325	290	0	1	290	70	0,03	25,5	11,9	220,17	86,81	29,16	1,46
Simulação 25	37,8	1	101325	290	0	1	290	70	0,03	25,5	12,1	220,28	86,81	29,16	1,46
Simulação 26	37,8	14,8	101325	290	0	5	290	70	0,03	25,5	32,01	193,63	166,5	63,86	0,98
Simulação 27	37,8	7,4	101325	290	0	5	290	70	0,03	25,5	42,28	190,68	166,5	63,86	0,98
Simulação 28	37,8	3,7	101325	290	0	5	290	70	0,03	25,5	49,01	188,95	166,5	63,86	0,98
Simulação 29	37,8	1,9	101325	290	0	5	290	70	0,03	25,5	52,81	188,03	166,5	63,86	0,98
Simulação 30	37,8	1	101325	290	0	5	290	70	0,03	25,5	54,87	187,56	166,5	63,86	0,98

Tabela 4 - Resultados da simulação no EFFECTS com o modelo Flare Heat Radiation Flux (Chamberlain model)

Simulações				
Simulação	Temp. do Gás (K)	Temp. do Amb. (K)	Vel do vento (m/s)	Dist. Horizontal (m)
1	290	290	1	25.5
2	300	300	1	25.5
3	310	310	1	25.5
4	330	330	1	25.5
5	290	290	5	25.5
6	300	300	5	25.5
7	310	310	5	25.5
8	330	330	5	25.5

Tabela 5 – Tabela das simulações realizadas no simulador EFFECTS com o modelo Poolfire Heat Radiation Flux

	INPUT							OUTPUT						
	Combustion rate chemical	Pool diameter	Wind velocity at 10m height	Ambient temperatur	Relative humidity	Fraction CO2 atmosphere	Horizontal distance (X-coordinate)	Heat radiation flux	Safe distance (Q" =1 kW/m2)	Surface Emissive Power poolfire	Tilt	Flame temperature	View factor	Atmospheric transmissivity
Simulação 1	37.8	26.7	5	290	70	0.03	25.5	22.69	116.87	60.09	30.13	1014.6	0.47	0.81
Simulação 2	37.8	26.7	5	300	70	0.03	25.5	21.38	113.73	59.33	30.18	1011.4	0.47	0.77
Simulação 3	37.8	26.7	5	310	70	0.03	25.5	20.14	108.47	58.61	30.23	1008.3	0.47	0.73
Simulação 4	37.8	26.7	5	330	70	0.03	25.5	17.93	89.03	57.25	30.32	1002.4	0.47	0.66
Simulação 5	37.8	26.7	1	290	70	0.03	25.5	14.45	110.23	60.09	0	1014.6	0.3	0.81
Simulação 6	37.8	26.7	1	300	70	0.03	25.5	13.61	106.76	59.33	0	1011.4	0.3	0.77
Simulação 7	37.8	26.7	1	310	70	0.03	25.5	12.82	101.33	58.61	0	1008.3	0.3	0.73
Simulação 8	37.8	26.7	1	330	70	0.03	25.5	11.41	82.43	57.25	0	1002.4	0.3	0.66

Tabela 6 - Resultados da simulação no EFFECTS com o modelo Poolfire Heat Radiation Fluxo

