



# **CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS PARA APLICAÇÃO EM MODELOS DE ATENUAÇÃO ACÚSTICA DE EMULSÕES**

**Palavras-Chave:** Propriedades Termodinâmicas, Emulsões, Modelos Acústicos

**Autores:**

**Leonardo Martos Barbosa (Universidade Estadual de Campinas)**

**Prof. Dr. Luís Fernando Mercier Franco (orientador) (Universidade Estadual de Campinas)**

---

## **INTRODUÇÃO:**

Emulsões são dispersões coloidais nas quais um líquido está disperso em uma fase líquida contínua de um outro material (SCHRAMM, 2005). Emulsões são de suma importância na Engenharia Química, seja na área de alimentos, seja na área de óleo e gás (GALUS E KADZINSKA, 2015)

Embora termodinamicamente instáveis, a formação de emulsões pode ocorrer de forma espontânea, como por exemplo durante o processo de extração de petróleo (KOKAL, 2005). Durante a extração, o petróleo é submetido a agitação intensa promovendo dispersão dos fluidos que, quando em presença de compostos anfífilicos, presentes no petróleo, resulta na emulsificação do sistema.

Emulsões para a indústria petrolífera são altamente indesejáveis uma vez que dificultam o processo de separação do petróleo. A fase dispersa de uma emulsão configura-se em gotículas dispersas no seio de um outro líquido, chamado de fase contínua. Uma das técnicas mais usuais para a determinação do tamanho das gotículas é a técnica de espalhamento de luz, no entanto a concentração da emulsão não deve ser elevada e as gotas devem ser pequenas, fatos esses que dificultam a utilização de tal técnica (SCHRAMM, 1992). Outro problema é a dificuldade de obtenção de amostras diretas de petróleo, que não são translúcidas. Deste modo técnicas não intrusivas com aplicação em linha e caracterização em tempo real mostram-se necessárias (DUKHIN e GOETZ, 2010).

Desta forma técnicas relacionadas a espectroscopia do som apresentam grande potencial, sendo baseadas em modelos de atenuação acústica. Tal técnica, no entanto, mostra-se fortemente dependente de propriedades termofísicas, que podem ser calculadas através, por exemplo, das equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng Robinson.

Embora as propriedades termodinâmicas possam ser calculadas a partir dessas equações, nota-se que espécies que formam ligações de hidrogênio apresentam um comportamento termodinâmico não usual (KONTOGEOGRIS et al, 1996) que não é captado pelas equações até

então descritas, dessa maneira para o estudo de emulsões de água e óleo um novo tipo de equação mostra-se necessária. Uma equação cúbica com termo associativo mostra-se uma possível solução, através da junção da Soave-Redlich-Kwong com um termo associativo proveniente.

## METODOLOGIA:

Propriedades termodinâmicas podem ser calculadas através de uma equação de estado. As propriedades a serem calculadas são:

$$c_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p ; c_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v ; \alpha \text{ (Coeficiente de expansão térmica)} = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

As propriedades termodinâmicas foram calculadas através da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong e verificadas com as fornecidas pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). Cada propriedade foi calculada para as pressões de 100 bar e 600 bar, foram considerados dados igualmente espaçados entre as temperaturas de 300K e 550K. Através da temperatura crítica, da pressão crítica e do fator acêntrico dos compostos, descritos na Tabela 1, foi possível calcular as constantes  $a$  e  $b$ .

Tabela 1: Tabela referente às propriedades: temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico para as substâncias água e n-butano (KORETSKY, 2013).

Substância	Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (bar)	Fator Acêntrico
água	425.2	37.97	0.193
n-butano	647.3	221.2	0.344

Para o cálculo do  $C_p$  ideal foram utilizados os valores que podem ser visualizados na Tabela 2.

Tabela 2: Tabela referente as constantes que caracterizam o cálculo do  $C_p$  ideal (KORETSKY, 2013).

$C_p^{id} = (A + BT + CT^2 + DT^{-2} + ET^3)R$					
Composto	A	B X (10 <sup>3</sup> )	C X (10 <sup>6</sup> )	D X (10 <sup>-5</sup> )	E X (10 <sup>9</sup> )
água	3.470	1.45	0	0.121	0
n-butano	1.935	36.915	-11.402	0	0

As constantes da equação de Soave-Redlich-Kwong podem ser calculadas através das fórmulas abaixo:

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}$$

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c} \left[ 1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2$$

em que  $P_c$  é a pressão crítica,  $T_c$  é a temperatura crítica,  $R$  é a constante dos gases ideais,  $\omega$  é o fator acêntrico e  $T$  é a temperatura absoluta. Desse modo utilizou-se o método de Cardano para o cálculo das raízes da equação cúbica de Soave-Redlich-Kwong:

$$Pv^3 - RTv^2 - (bRT + b^2P - a)v - ab = 0$$

**Derivação da expressão para o coeficiente de compressibilidade isotérmica:**

$$Kt = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T} = \frac{1}{\left( \frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{(2v+b)a}{(v^2+bv)^2} \right) v}$$

**Derivação da expressão para o coeficiente de expansão térmica:**

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = -\frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v}{v \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T} = \frac{\left( \frac{a'(T)}{v(v+b)} - \frac{R}{v-b} \right)}{\left( \frac{v(2v+b)a'(T)}{v^2(v+b)^2} - \frac{RT}{(v-b)^2} \right)}$$

**Derivação da expressão para o  $C_v$ :**

$$\begin{aligned} u &= u^{id} + \lim_{v^* \rightarrow \infty} \int_{v^*}^v \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv = u^{id} + \lim_{v^* \rightarrow \infty} (a(T) - a'(T)T) \int_{v^*}^v \frac{1}{v(v+b)} dv \\ &= u^{id} + \frac{(a'(T)T - a(T)) \left( \ln \left( 1 + \frac{b}{v} \right) \right)}{b} \rightarrow \text{derivando em relação a } T \rightarrow \\ C_v &= C_v^{id} + \frac{\ln \left( 1 + \frac{b}{v} \right) a''(T)T}{b} \end{aligned}$$

**Derivação da expressão para o  $C_p$ :**

$$\begin{aligned} C_p &= C_v + T \left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = C_v + T * v * \alpha \left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_T \\ &= C_v + T * v * \alpha \left( \frac{R}{v-b} - \frac{a'(T)}{v(v+b)} \right) \end{aligned}$$

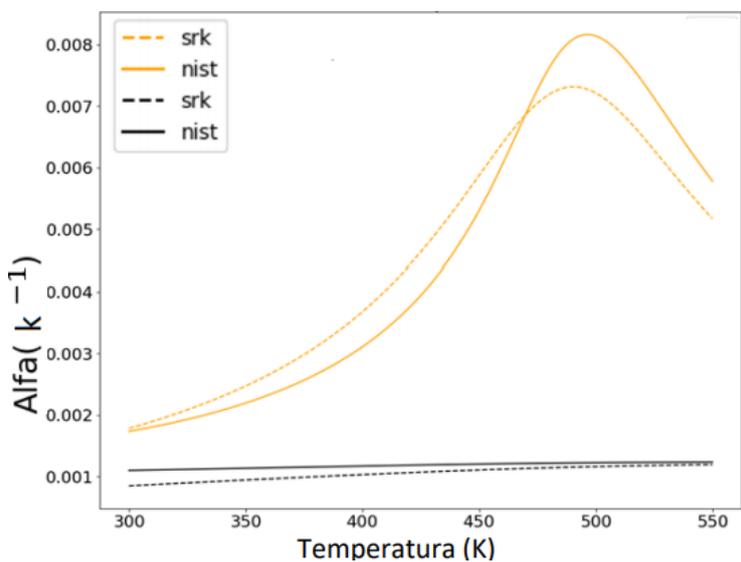
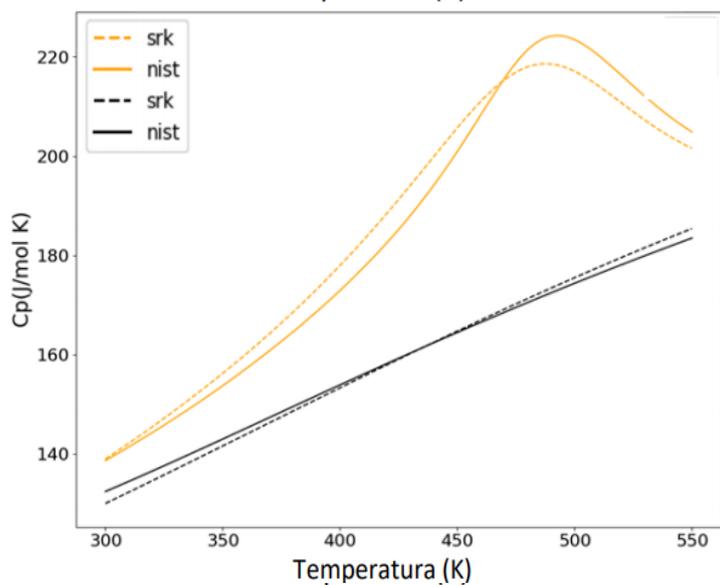
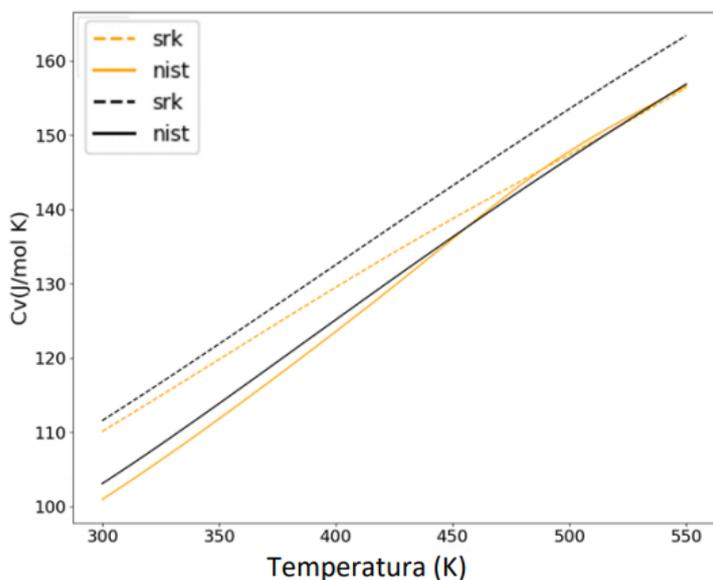
## RESULTADOS:

A partir da disposição de uma faixa de temperatura, dada as escolhas de isobáricas, realizou-se uma captura de 1000 estruturas de dados igualmente espaçadas, em termos da temperatura. Sobre cada estrutura aplicou-se a função correspondente pelo cálculo da propriedade termodinâmica em questão. Cada vetor de dados contém todas as informações necessárias para caracterizar um determinado estado do sistema.

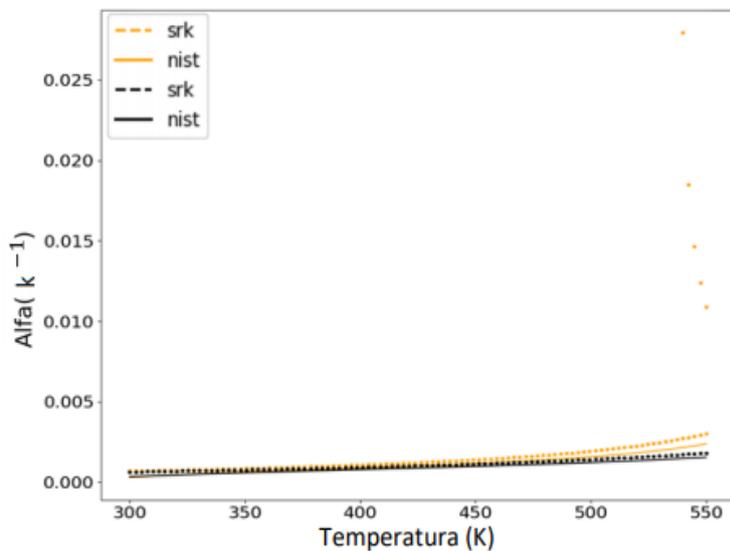
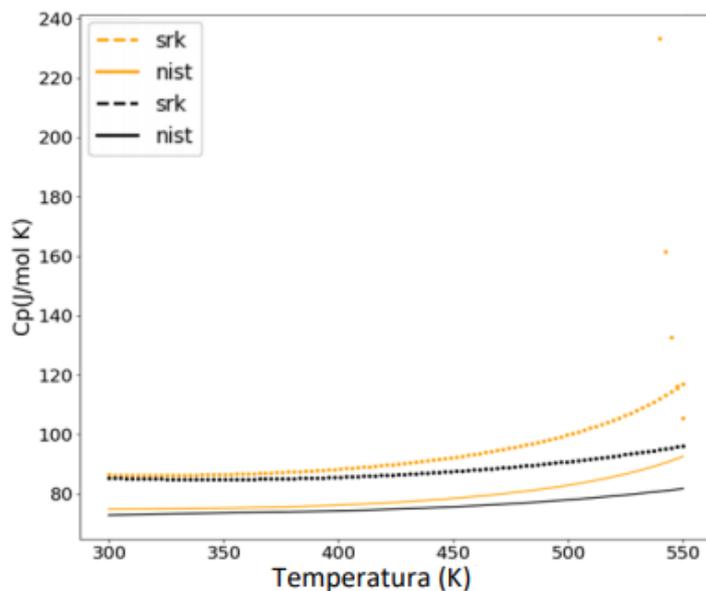
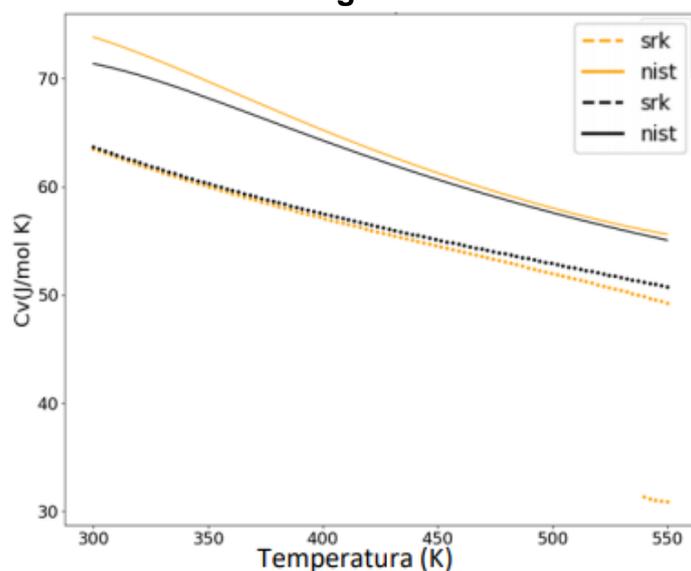
Os gráficos abaixo estão subdivididos em dois modos: curvas em amarelo simbolizam os dados verificados para uma pressão de 100 bar, curvas em preto simbolizam dados verificados para uma pressão de 600 bar; curvas contínuas representam dados fornecidos pelo NIST enquanto que

as discretas representam dados calculados através da Soave-Redlich-Kwong. As imagens da coluna a esquerda referem-se ao butano enquanto que as demais referem-se à água.

**Butano**



**Água**



## CONCLUSÕES:

Nota-se visualmente que, para o butano, as propriedades termodinâmicas apresentaram um comportamento condizente com o apresentado pelos dados do NIST a menos por variações translacionais nos eixos das abcissas e das ordenadas. Assim vê-se que valores absolutos para os dados se mantiveram próximos, qualitativamente, e padrões de crescimento e decrescimento ocorreram de maneira idêntica no quesito sequencial. Para a análise da água nota-se também um comportamento próximo aos dados do NIST, analisando de maneira qualitativa e visual. Mais uma vez variações translacionais nos eixos mostram-se como a maior diferença entre o comportamento das propriedades através do cálculo a partir da equação de Soave-Redlich-Kwong e aquele fornecido pelos NIST. No entanto nota-se a presença de dados díspares dos demais que se apresentam em todos os gráficos. Vê-se que a região em questão, 540-550 K, é, de acordo com os dados fornecidos pelo NIST, uma região próxima a passagem da fase líquida para a fase vapor, que ocorre numa temperatura de aproximadamente 584 K, a partir da equação de Soave-Redlich-Kwong, no entanto a passagem para a fase vapor se dá numa temperatura menor que 550 K. A passagem da fase líquida para o vapor é acompanhada de uma variação abrupta no volume, desse modo ocorrem variações no cálculo das propriedades termodinâmicas, resultando numa diferença local de comportamento. Esse comportamento de Soave-Redlich-Kwong era esperado justamente pela água ser uma molécula extremamente polar, de modo que as forças intermoleculares afetam fortemente suas propriedades, o que revela uma fragilidade da equação cúbica usada e a necessidade da aplicação à mesma de um termo associativo que possa levar em consideração tais forças de maneira mais eficaz, no caso a utilização da Cubic Plus Association

---

## BIBLIOGRAFIA

- DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. **Characterization of liquids, nano-and microparticulates, and porous bodies using ultrasound**. Elsevier, 2010.
- GALUS, S.; KADZINSKA, J. **Food applications of emulsion-based edible films and coatings**. Trends in Food Science & Technology, 273–283, 2015.
- KOKAL, S. L. **Crude oil emulsions: A state-of-the-art review**. SPE Production & facilities, Society of Petroleum engineers, 20, 5–13, 2005.
- KONTOGEORGIS, G. M., VOUTSAS, E. C., YAKOUMIS, I. V., & TASSIOS, D. P. **An Equation of State for Associating Fluids**. Industrial & Engineering Chemistry, 1996
- KORETSKY, D. M. **Engineering and Chemical Thermodynamics**, 2013
- SCHRAMM, L.L. **Emulsions, Foams, and Suspensions**, 2005
- SCHRAMM, L. L. **Petroleum Emulsions**, 1–49, 1992
- SOAVE, G. **Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state**. Chemical Engineering Science, 27(6), 1197–1203, 1972
- TESTER, J.; MODELL, M. **Thermodynamics and its Applications**, 1996