

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE  
MATERIAIS

ERICH TAKENORE TIUMAN

**INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA FORMAÇÃO E  
NO DECAIMENTO DE ESPUMAS**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2021

ERICH TAKENORE TIUMAN

**INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA FORMAÇÃO E  
NO DECAIMENTO DE ESPUMAS**

Influence of physical-chemical parameters on foam formation and decay

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do grau de “Mestre em Engenharia” – Área de Concentração: Engenharia Térmica.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto

Coorientador: Prof. Dr. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales

CURITIBA

2021



4.0 Internacional

Esta licença permite que outros façam download dos trabalhos e os compartilhem desde que atribuam crédito aos autores, mas sem que possam alterá-los de nenhuma forma ou utilizá-los para fins comerciais. O link sobre a imagem dá acesso a todos os termos da licença.



**Ministério da Educação**  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
**Campus Curitiba**



ERICH TAKENORE TIUMAN

## **INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA FORMAÇÃO E NO DECAIMENTO DE ESPUMAS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Área de concentração: Engenharia Térmica.

Data de aprovação: 30 de Julho de 2021

Prof Moises Alves Marcelino Neto, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Fabricio Soares Da Silva, Doutorado - Petróleo Brasileiro - Petrobras

Prof Paulo Henrique Dias Dos Santos, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 30/07/2021.

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais Sergio e Tania por me ensinarem tudo que sei hoje.

A minha noiva Cassia pelo suporte nesses últimos, quase, 9 anos.

Ao meu orientador Moisés por me inserir no mundo acadêmico desde a iniciação científica.

Ao meu coorientador Rigoberto pelo suporte ao longo da realização desse documento.

Aos meus colegas de laboratório que tanto me ajudaram para a conclusão desse trabalho.

Aos membros da banca examinadora pela disposição em avaliar o trabalho.

A UTFPR, ao PPGEM e ao NUEM.

À PETROBRAS pelo incentivo à pesquisa e apoio financeiro destinado ao projeto. À Agência Nacional do Petróleo – ANP – à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos para o Setor Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH-ANP/MCT – (PRH21/UTFPR) por terem incentivado e apoiado a realização desta pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Com o número de financiamento PRH-ANP-Gestão FINEP Ref.: 0431/19, FINEP Instrumento Contratual N° 0.1.19.0240.00.

“Você é o único representante do seu sonho na face da terra, se isso não fizer você  
correr, chapa, eu não sei o que vai”

Emicida

## RESUMO

TIUMAN, Erich T. INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA FORMAÇÃO E NO DECAIMENTO DE ESPUMAS. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

Espumas podem ser encontradas em diversas aplicações como indústria alimentícia e de higienização, ou ainda em aplicações da indústria petrolífera. Nesta última, o conhecimento da formação e do decaimento dessas estruturas é muito importante para que se possa dimensionar corretamente os equipamentos de separação óleo/gás/água. Nesses separadores, a formação de espumas pode gerar diversos problemas como *liquid carry-over*, *gas carry-under*, diminuição da capacidade e dificuldade para a medição de nível, o que motivou o presente estudo. Assim, nesse trabalho foi proposta a análise da influência de certos parâmetros físico-químicos como a temperatura (20-40°C), a pressão (1-10 bar) e os tipos de gases (nitrogênio e metano) na formação da coluna e na estabilidade da espuma formada em óleo mineral ISO14 + Lauriléter Sulfato de Sódio + Água. Para a realização dessa análise, foi projetado e montado um aparato experimental constituído por uma célula de formação de espuma transparente de 0,5 m de altura e 5 cm de diâmetro interno. Foram avaliados ainda parâmetros como espumabilidade, *foaminess* e a curva de colapso para realizar a caracterização da espuma formada. Além disso, foram propostos modelos simplificados de formação e decaimento de espuma por injeção de gás, baseados em modelos já disponíveis na literatura que foram validados com os resultados obtidos experimentalmente. Os resultados experimentais apresentaram boa concordância quando comparados à literatura, referentes ao comportamento da temperatura (maior temperatura, menor estabilidade), pressão (maior pressão, maior estabilidade) e tipo de gás injetado (dependência da solubilidade). Além disso, foram obtidos erros máximos de 26% (na altura) e 11% (fase de decaimento) para os modelos de formação e decaimento, respectivamente.

**Palavras-chave:** Espumas, Espumabilidade, *Foaminess*, Colapso, Parâmetros Físico-químicos.

## ABSTRACT

TIUMAN, Erich T. INFLUENCE OF PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS ON FOAM FORMATION AND DECAY. Dissertation (Master's Degree in Mechanical Engineering and Materials) – Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2021.

Foams can be found in various applications such as the food and cleansing industry, or even in oil industry applications. In the latter, knowledge of the formation and decay of these structures is very important in order to correctly size the equipment of gas/oil/water separation (three-phase). However, the formation of these foams can generate several problems such as liquid carry-over, gas carry-under, decreased capacity and difficulty in measuring level, which motivated this study. Thus, this study proposed to analyze the influence of certain physical-chemical parameters such as temperature (20-40°C), pressure (1-10 bar) and types of gases (nitrogen and methane) on column formation and stability of the foam formed in ISO14 mineral oil + Sodium Lauryl Ether Sulfate + Water. To carry out this analysis, an experimental apparatus was designed and mounted consisting of a transparent foaming cell with 0.5 m height and 5 cm internal diameter. Parameters such as foamability, foaminess and the collapse curve were also evaluated to characterize the formed foam. In addition, simplified models of foam formation and decay by gas injection were proposed, based on models already available in the literature, which were validated with the results obtained experimentally. The experimental results showed good agreement to the literature regarding the behavior of temperature (higher temperature, lower stability), pressure (higher pressure, higher stability) and type of injected gas (dependence on solubility). Furthermore, maximum errors of 26% (at height) and 11% (decay phase) were obtained for the formation and decay models, respectively.

**Keywords:** Foams, Foamability, Foaminess, Collapse, Physical-chemical parameters.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Separador gravitacional horizontal de óleo/gás/água com formação de espuma. .....	15
Figura 2. Ilustração de um sistema de espuma. ....	20
Figura 3. Ilustração do Método de Dispersão para formação de espumas. ....	21
Figura 4. Ilustração do Método de Condensação para a formação de espumas. ....	22
Figura 5. Ilustração pressão de Laplace.....	24
Figura 6. Ângulo de contato. ....	25
Figura 7. Ilustração representativa do fenômeno de Ostwald Ripening.....	26
Figura 8. Ilustração representativa do fenômeno de Creaming. ....	26
Figura 9. Ilustração representativa do Canal de Plateau.....	27
Figura 10. Ilustração representativa do gradiente de tensão superficial.....	28
Figura 11. Ilustração representativa do efeito Marangoni. ....	29
Figura 12. Ilustração representativa do efeito Marangoni em um filme de líquido. ....	29
Figura 13. Ilustração representativa da ruptura do filme de líquido.....	30
Figura 14. Ruptura de filme por partículas. (a) Partículas hidrofóbicas. (b) Partículas que podem se espalhar sobre a superfície. ....	31
Figura 15. Espumabilidade no método de condensação.....	33
Figura 16. Espumabilidade no método de dispersão. ....	34
Figura 17. Ilustração da avaliação do parâmetro foaminess.....	35
Figura 18. Decaimento lento de espuma 2M.....	36
Figura 19. Espumabilidade em função de temperatura. ....	40
Figura 20. Decaimento da espuma em função da temperatura.....	40
Figura 21. Fluxograma de equipamentos. ....	51
Figura 22 . Detalhe célula de formação de espuma. ....	53
Figura 23. Esboço do aparato experimental. ....	53
Figura 24. Concentração de espumante com relação a coluna de espuma formada.....	57
Figura 25. Ilustração da escala graduada para obtenção da altura da camada de espuma. .....	58
Figura 26. Esquema de geração de espuma através de injeção de gás. ....	59
Figura 27. Formação de camada de espuma com baixa velocidade superficial de gás. .	62
Figura 28. Formação de camada de espuma com média velocidade superficial de gás. 63	
Figura 29. Formação de camada de espuma com alta velocidade superficial de gás.....	64



Figura 30. Fluxograma para cálculo da camada de espuma. ....	67
Figura 31. Fluxograma para cálculo da curva de decaimento da espuma. ....	70
Figura 32. Ilustração do teste realizado para o ponto P5. ....	72
Figura 33. Ilustração do fenômeno de creaming. ....	73
Figura 34. Ilustração do formato poliédrico da espuma. ....	74
Figura 35. Ilustração do fenômeno de Ostwald Ripening. ....	74
Figura 36. Ilustração do fenômeno de bursting. ....	75
Figura 37. Verificação de repetibilidade dos experimentos. ....	76
Figura 38. Resultados experimentais para influência da temperatura com gás nitrogênio a 1 bar. ....	77
Figura 39. Resultados experimentais para influência da temperatura com gás metano a 1 bar. ....	77
Figura 40. Resultados experimentais para viscosidade da mistura (Lauriléter sulfato de sódio [2ml] + água [5ml] + óleo mineral [50ml]). ....	79
Figura 41. Resultados experimentais para influência da pressão com gás nitrogênio a 20°C. ....	81
Figura 42. Resultados experimentais para influência da pressão com gás metano a 20°C. ....	81
Figura 43. Resultados experimentais para influência do tipo de gás avaliados para temperaturas de 20, 25, 30, 35 e 40 °C. ....	83
Figura 44. Resultados experimentais para influência do tipo de gás avaliados para pressões de 1, 5 e 10 bar. ....	84
Figura 45. Resultados do modelo de formação para nitrogênio a 1 bar. ....	87
Figura 46. Resultados do modelo de formação para metano a 1 bar. ....	88
Figura 47. Resultados da regressão linear realizada para a variável FiM com relação a temperatura. ....	89
Figura 48. Resultados do modelo de formação ajustado para nitrogênio. ....	90
Figura 49. Resultados para o modelo de formação ajustado para metano. ....	91
Figura 50. Resultados de modelagem matemática para decaimento da coluna de espuma de nitrogênio a 1 bar. ....	95
Figura 51. Resultados de modelagem matemática para decaimento da coluna de espuma de metano a 1 bar. ....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo de trabalhos relacionados a propriedades físico-químicas das espumas. .....	47
Tabela 2. Resumo trabalhos sobre espumas relacionados a separadores de óleo/água/gás. .....	48
Tabela 3. Grade de teste. ....	55
Tabela 4. Parâmetros para predição da velocidade superficial mínima necessária para espumar.....	66
Tabela 5. Resultados quantitativos formação e decaimento de espuma: Temperatura. .	79
Tabela 6. Resultados quantitativos foaminess: Influência do tipo de gás. ....	85
Tabela 7. Resultados quantitativos modelagem de formação da coluna de espuma. ....	92
Tabela 8. Resultados quantitativos modelagem de formação da coluna de espuma ajustada. ....	93
Tabela 9. Resultados do ajuste do coeficiente C3 e raiz do erro quadrático médio. ....	94
Tabela 10. Incerteza de medição para altura da camada de espuma. ....	110
Tabela 11. Incertezas de medição para vazão de gás. ....	110
Tabela 12. Incertezas de equipamento e calibração para temperatura. ....	110
Tabela 13. Tabela de incertezas para temperatura para cada ponto experimental. ....	111
Tabela 14. Incertezas de equipamento e calibração para pressão.....	111
Tabela 15. Tabela de incertezas para pressão para cada ponto experimental.....	112

## LISTA DE SÍMBOLOS

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>	<i>Unidades</i>
$\phi$	Fração de vazio	-
$\sigma$	Tensão superficial	N/m
T	Temperatura	K
$\Gamma$	Superfície em excesso	mol/m <sup>2</sup>
R	Constante universal dos gases	J/mol.K
a	Atividade termodinâmica do soluto	-
$\pi$	Pressão de superfície	N/m <sup>2</sup>
$\sigma_0$	Tensão superficial do líquido puro	N/m
l	Espessura da camada da solução na qual o surfactante pode adsorver	m
c	Concentração de surfactante	mol/m <sup>3</sup>
D	Coefficiente de difusão	m <sup>2</sup> /s
$t_{0,5}$	Tempo necessário para reduzir a diferença pela metade	s
$\Delta p$	Pressão de Laplace	N/m <sup>2</sup>
r	Raio da bolha	m
$r_1, r_2$	Principais raios de curvatura	m
$S_r$	Solubilidade do gás na superfície de excesso	mol/L
$S_\infty$	Solubilidade do gás no <i>bulk</i>	mol/L
M	Massa molar	kg/mol
$\rho_g$	Densidade mássica do gás	kg/m <sup>3</sup>
H	Altura da camada de espuma	m
$\rho$	Densidade mássica do líquido	kg/m <sup>3</sup>
$\tau_d$	Tempo característico de drenagem	s
$\tau_c$	Tempo de vida do filme criticamente fino	s
$\Pi$	Espumabilidade	-
$v_f^c$	Volume constante de espuma para certa vazão de gás	m <sup>3</sup>
$v_l^{inf}$	Volume total de líquido quando a espuma drena completamente	m <sup>3</sup>
$\Sigma$	Foaminess	s
$Q_g$	Vazão de gás injetada no sistema	m <sup>3</sup> /s
$H_\infty$	Altura da camada de espuma em regime permanente	m
$\Omega$	Índice de espumação	-
j	Velocidade superficial do gás	m/s

$q_{pb}$	Fluxo volumétrico da fase líquida através dos canais de Plateau	$m^3/s$
Ca	Número capilar	-
Fr	Número de Froude	-
Re	Número de Reynolds	-
A	Área transversal da seção	$m^2$
$m_g$	Massa de gás no sistema	kg
t	Tempo	s
$\mu$	Viscosidade do fluido	$N.s/m^2$
$\rho_f$	Densidade da fase líquida	$kg/m^3$
g	Aceleração da gravidade	$m/s^2$
$v_{\infty}$	Velocidade terminal da bolha	$m/s$
$f(r^*)$	Função de raio adimensional	-
$\alpha_m$	Fração de vazão da espuma	-
n	Constante determinada experimentalmente	-
$\dot{m}_L$	Taxa de drenagem da espuma	kg/s
$m_0''$	Termo de proporcionalidade	$kg/m^2.s$
$C_4$	Constante empírica	-
$C_3$	Constante empírica	-
$U_d$	Velocidade nos canais de Plateau	$m/s$
K	Permeabilidade do meio poroso	$m^2$
$b(X)$	Incerteza sistemática	-
$U_k(X)$	Incerteza expandida	-
k	Fator de abrangência	-
$u_c$	Incerteza combinada	-
$s(X)$	Desvio padrão	-

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1	Objetivos .....	17
1.2	Estrutura da dissertação.....	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1	Espumas .....	19
2.2	Formação de espumas .....	20
2.2.1	Método de dispersão.....	20
2.2.2	Método de condensação.....	21
2.2.3	Atividade da superfície.....	22
2.2.4	Superfícies curvas.....	24
2.2.5	Ostwald Ripening .....	25
2.2.6	Creaming .....	26
2.2.7	Formato poliédrico .....	27
2.2.8	Drenagem.....	28
2.2.9	Ruptura de filme .....	30
2.3	Método para caracterização de espumas .....	32
2.3.1	Espumabilidade .....	32
2.3.2	Foaminess .....	34
2.3.3	Inclinação de colapso.....	35
2.4	Influência de parâmetros na formação de espumas.....	36
2.4.1	Temperatura.....	36
2.4.2	Tipo de gás .....	42
2.5	Modelagem matemática de formação e decaimento de espumas.....	43
2.6	Considerações do Capítulo.....	46
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL E TEÓRICA.....</b>	<b>50</b>
3.1	Aparato experimental .....	50
3.2	Procedimento experimental.....	54

3.3	Grade de testes .....	55
3.4	Seleção dos fluidos.....	56
3.5	Análise de incertezas .....	57
3.6	Modelagem matemática de formação de espuma .....	58
3.7	Modelagem matemática de decaimento de espuma .....	68
<b>4</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>71</b>
4.1	Análise de imagens.....	71
4.2	Verificação de repetibilidade .....	75
4.3	Dados experimentais: Temperatura.....	76
4.4	Dados experimentais: Pressão .....	80
4.5	Dados experimentais: Tipo de gás .....	82
4.6	Modelagem matemática: Formação .....	86
4.7	Modelagem matemática: Decaimento .....	94
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>98</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>101</b>
	<b>Apêndice A – Análise de incertezas .....</b>	<b>108</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Espumas são sistemas dispersos de pequenas bolhas de gás em fase contínua líquida ou sólida, que podem ou não ser estabilizadas por substâncias tensoativas ou surfactantes (DALTIM, 2011). Podem-se encontrar espumas em diversas situações do cotidiano, desde uma solução usada para higienização, até espumas utilizadas em extintores de incêndio. Porém, além de espumas desejadas, existem aquelas indesejadas, como as espumas que podem se formar em sistemas de refrigeração por compressão de vapor, ou durante um processo de produção de petróleo.

Espumas são sistemas coloidais, uma mistura heterogênea com pelo menos uma fase dispersa e uma fase contínua (J.J.BIKERMAN, 1973). Estas ainda podem ser subdivididas em dois grupos:

- Gases dispersos em sólidos, por exemplo: espuma de colchão;
- Gases dispersos em líquidos.

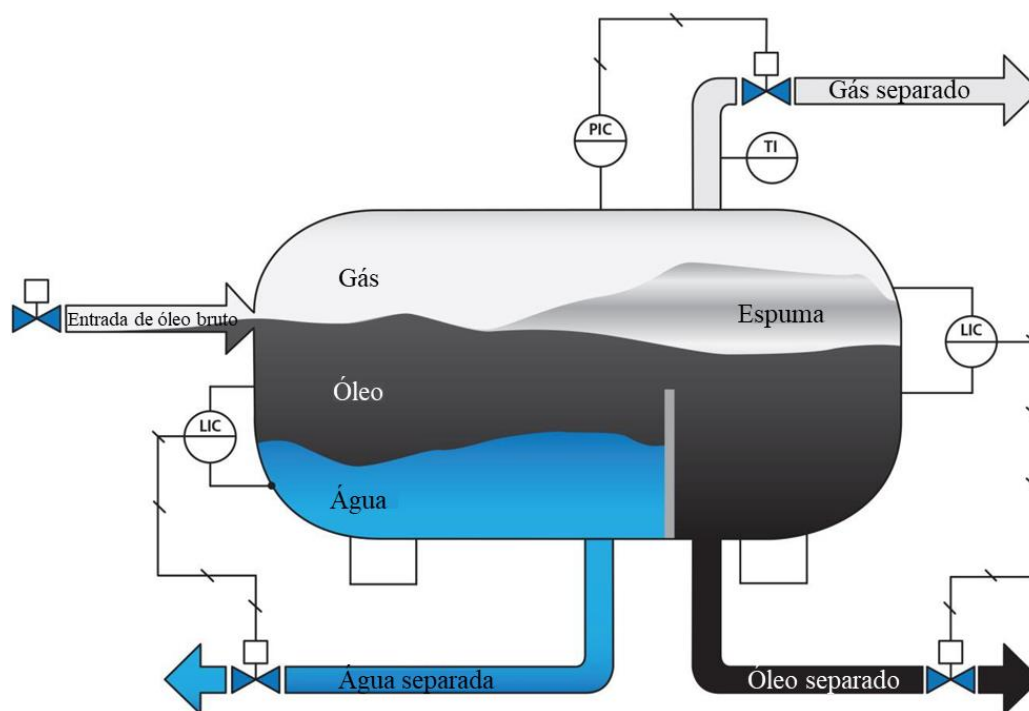
A estrutura de uma espuma é sempre composta por uma fase contínua, sendo essa líquida ou sólida, e uma fase descontínua gasosa. Caso haja conexão entre as bolhas de gás da estrutura, ou seja, a fase gasosa não seja completamente descontínua, pode-se chamar essa estrutura de esponja. Concentrando-se especificamente em gases dispersos em líquidos, pode-se ainda subdividir esse grupo em duas outras estruturas:

- Muito líquido e pouco gás: emulsão de gás;
- Pouco líquido e muito gás: espumas.

Uma espuma pode ser formada em um meio aquoso se bolhas de gás são injetadas mais rapidamente do que o sistema pode drená-las (JOHNSON et al., 2019). Estas estruturas podem ser formadas de diversas formas diferentes, por exemplo, pode-se injetar gás no líquido através de uma válvula, pode-se misturar o gás no líquido através de agitação, ou ainda pode-se gerar espumas através da queda de pressão em uma solução supersaturada (HUTZLER et al., 2011).

Na indústria do petróleo, a ocorrência de espumas pode ser benéfica, como a injeção de gás no aprimoramento da recuperação de óleo. Porém, pode ser prejudicial em outras etapas da produção de petróleo, como na separação das fases ilustrada pela Figura 1.

Figura 1. Separador gravitacional horizontal de óleo/gás/água com formação de espuma.



Fonte: Adaptado de Rotork Australia (2014)

A Figura 1 mostra um separador gravitacional horizontal, equipamento muito utilizado na indústria do petróleo para realizar a separação das fases óleo, água e gás. Separadores podem ser fabricados em formas vertical ou horizontal, sendo os separadores horizontais geralmente mais eficientes devido a uma maior área superficial da interface (THOMAS, 2004). Eles atuam através da entrada da mistura de óleo cru, água e gás, os quais irão colidir com defletores que irão provocar uma mudança brusca de velocidade e direção do fluido, além de uma queda de pressão na entrada. Essa queda de pressão ocorre devido à existência de pressões ótimas de trabalho, as quais maximizam a quantidade de óleo e minimizam o arraste de componentes pesados na fase gasosa. Esse fenômeno é mais conhecido como retificação (JAHN, 2012).

A força da gravidade atuará na separação entre as fases, onde os líquidos irão se concentrar na parte inferior do vaso, enquanto o gás desprendido irá ocupar a parte superior. Esse gás irá escoar até uma seção de separação secundária, onde irá passar por uma seção de aglutinação e coalescência para extrair qualquer névoa presente no fluido. Algumas gotas de líquido que ficarem na fase gasosa irão cair devido à ação da gravidade ao longo da seção voltando para a interface líquido/gás.



Pelo efeito de despressurização da corrente líquida, pequenas bolhas podem ser geradas como fase dispersa na fase líquida, que por ação da gravidade tendem a seguir de forma ascendente para a interface líquido-gás podendo distender a superfície óleo-gás promovendo a formação de espumas indesejadas.

Espumas podem ser formadas em separadores gravitacionais através do método de condensação: fase dispersa encontra-se inicialmente na solução, formação de espuma ocorre devido ao desprendimento do gás;

Este método pode ser correlacionado com a queda de pressão que ocorre na entrada de um separador gravitacional. Esta queda de pressão pode ocasionar o desprendimento de bolhas de gás da fase contínua podendo, então, dar origem à formação de espumas.

Considerando a formação de espumas devido a distensão da interface pela presença de bolhas de gás, o qual será estudo do presente trabalho, existem alguns fatores que podem influenciar na formação deste tipo de espuma, entre eles: temperatura, pressão, tipo de fluido contínuo, tipo de gás injetado, tipo de antiespumante utilizado, velocidade de injeção do gás, entre outros fatores. Logo, é necessário que sejam estudados estes fatores a fim de determinar quais podem influenciar, de forma primária, na formação da espuma por dispersão de gás.

Duas das propriedades da espuma que podem ser avaliadas são: a quantidade de espuma formada a partir de uma certa quantidade de líquido (espumabilidade) ou o tempo de decaimento de uma espuma após a formação desta estrutura (inclinação de colapso).

Apesar de espumas serem estruturas termodinamicamente instáveis, estas podem não colapsar devido à algumas propriedades intrínsecas como: elasticidade da superfície, drenagem viscosa e difusão de gás reduzida entre as bolhas. Essas propriedades podem dar origem a diversos problemas causados pela formação dessa estrutura em separadores gravitacionais como: a diminuição da capacidade dos separadores devido ao aumento do tempo de residência necessário para a separação completa e devido ao grande volume ocupado pela espuma. Além disso, a formação de espuma contribui na medição incorreta do nível das interfaces do separador, outro problema bastante recorrente. Também podem ocorrer problemas como *carry-over* de óleo na linha de gás, podendo ocasionar contaminação desta linha, além de calço hidráulico nos compressores de gás, ou até mesmo *carry-under* de gás na linha de óleo ocasionando, conseqüentemente, cavitação

nas bombas de óleo da linha (CHEN et al., 2018; POINDEXTER et al., 2002; SHABAN, 1995; ZAKI; POINDEXTER; KILPATRICK, 2002).

Na literatura, poucos são os trabalhos encontrados que tratam o assunto de formação de espuma diretamente em separadores. Até o presente momento, apenas o trabalho de Shaban (1995) trata especificamente da formação de espumas em separadores reais. Mas além disso, existem outros trabalhos que tratam da formação de espuma em geometrias mais simples, porém que tem como motivação a formação de espumas em separadores (BLÁZQUEZ et al., 2017; CHEN et al., 2018; FINK, 2015; FRAGA; SANTOS; MANSUR, 2012; POINDEXTER et al., 2002; REZENDE; BITTENCOURT; MANSUR, 2011; ZAKI; POINDEXTER; KILPATRICK, 2002). Todos os trabalhos citados estudam a influência de antiespumantes ou a influência de parafinas, asfaltenos e resinas na formação e no decaimento de espumas. Porém, outras propriedades como temperatura, pressão e tipo de gás injetado também são bastante importantes na formação e decaimento de espumas, dessa forma, investigar a ação dessas propriedades é um fator bastante interessante para o entendimento do comportamento dessas estruturas. Após a explanação das informações acima, dá-se, então, a importância de estudar a formação e o decaimento de espumas formadas através da injeção de gás, bem como a influência dos parâmetros físico-químicos apresentados.

## **1.1 Objetivos**

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de um estudo experimental e teórico para avaliar a influência de fatores físico-químicos na formação de espuma do tipo dispersão como: temperatura, pressão e o tipo de gás injetado.

Para avaliar o impacto de cada um dos parâmetros citados acima, um aparato experimental foi projetado e construído para medir a taxa de injeção de gás, bem como a altura da camada de espuma formada. Foram avaliados alguns parâmetros que influenciam na formação e decaimento da espuma, sendo esses variados dentro dos seguintes intervalos: temperatura (20-40°C), pressão (1-10 bar) e tipo de gás injetado (nitrogênio e metano). Com isso, pôde ser verificada a influência destes na espumabilidade e estabilidade da espuma de óleo mineral ISO14 + Lauriléter Sulfato de Sódio + Água.

Além disso, o presente trabalho tem como objetivo apresentar uma modelagem matemática simplificada que foi validada com os resultados experimentais obtidos

experimentalmente com o objetivo de auxiliar projetos futuros para uma menor dependência da utilização de bancadas para obtenção de resultados sobre espumas.

## **1.2 Estrutura da dissertação**

Este documento segue a seguinte estrutura:

- Revisão bibliográfica: onde serão apresentados conceitos referentes as estruturas da espuma, bem como serão apresentados trabalhos presentes na literatura relacionados ao tema da presente dissertação;
- Metodologia experimental e teórica: neste capítulo será apresentado o aparato experimental, a grade de teste e a metodologia utilizada para a obtenção dos resultados, além da descrição dos modelos matemáticos utilizados para a composição dos resultados teóricos obtidos;
- Resultados: serão apresentados e discutidos os resultados teóricos e experimentais obtidos de forma a esclarecer a influência de cada um dos parâmetros analisados na formação e no decaimento das espumas;
- Conclusão: por fim será apresentada uma conclusão sobre o trabalho apresentado, mostrando os principais resultados obtidos e indicando possíveis melhorias para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo reúne definições e conceitos encontrados na literatura que serão utilizados nesta dissertação de mestrado, além de uma revisão bibliográfica das principais variáveis que afetam a formação e decaimento de espumas. As seções 2.1 a 2.3 abordam uma fundamentação teórica, ou seja, uma explanação geral sobre espumas, formação, fenômenos físico-químicos e variáveis utilizadas para realizar a caracterização. Em seguida, nas seções 2.4 e 2.5, é realizada uma revisão bibliográfica de estudos de formação de espumas em separadores presentes na literatura. Além disso, são apresentados estudos de diversas áreas referentes ao tema abordado divididos em influência da pressão, da temperatura e do tipo de gás utilizado. Após isso, são apresentados trabalhos sobre o tema de modelagem matemática de formação e decaimento de espuma e por fim são feitas as conclusões do capítulo.

### 2.1 Espumas

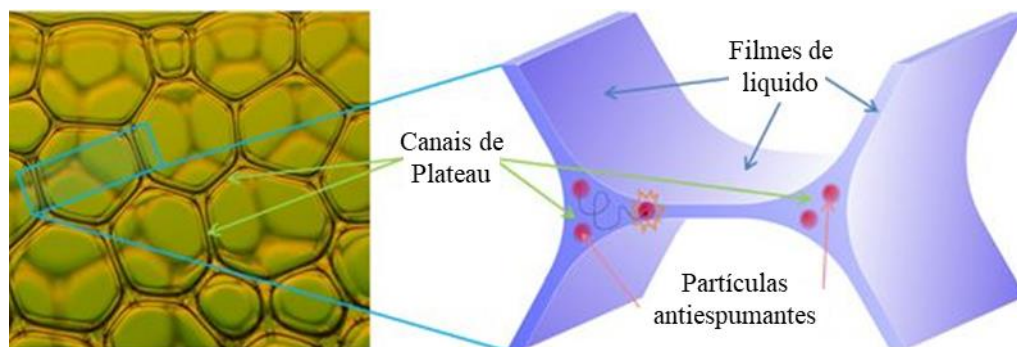
Espumas são dispersões coloidais nas quais o gás é disperso em uma fase contínua de líquido ou sólido. Embora as bolhas em uma espuma estável sejam poliédricas ao invés de possuir formato esférico, sua estrutura é comumente referida como “diâmetro” da bolha de gás. Esses diâmetros geralmente são maiores que 10  $\mu\text{m}$  e podem ainda ser maiores que 1000  $\mu\text{m}$  (SCHRAMM, 2005).

Quando a fase contínua é um líquido, uma espuma é composta por um meio líquido na parte inferior e um meio gasoso na parte superior. Espumas estáveis de formato poliédrico com filmes de líquido quase lineares são chamadas de espumas secas (SCHRAMM, 2005).

A Figura 2 mostra uma ilustração de um sistema de espuma onde pode-se observar em detalhes a estrutura da mesma. Essa região é composta por bolhas de gás encapsuladas em finas camadas de líquido chamadas de lamelas. No ponto em que as lamelas se encontram dá-se o nome de Canal de Plateau, ponto preferencial para a drenagem de líquido da espuma, além disso, a organização dos filmes é dada através de ângulos de 120° também chamados de ângulos de Steiner que são resultantes da equalização dos vetores de tensão superficial ou das forças de contração nos filmes de líquido (J.J.BIKERMAN, 1973).

Em espumas tridimensionais, as bolhas permanecem esféricas até uma fração de vazio de  $\phi=0,74$ . A partir deste ponto as bolhas esféricas começam a se distorcer e começam a obter um formato poliédrico (SCHRAMM, 2005).

Figura 2. Ilustração de um sistema de espuma.



Fonte: Adaptado de Yazhgur (2015)

Líquidos puros geralmente não formam espumas, a menos que exista algum material ativo na superfície. Esses materiais podem ser de diversas naturezas como partículas, polímeros e tensoativos.

## 2.2 Formação de espumas

O tipo de espuma abordado no presente trabalho pode ser formado através de dois principais métodos: dispersão e condensação. No primeiro método, a fase gasosa não está necessariamente presente (solubilizada) no meio líquido, sendo adicionada posteriormente e desta forma ocasionando a formação da espuma. Diferentemente, no segundo método, a fase gasosa já está presente no meio de forma diluída, e a partir do momento em que ocorre uma queda abrupta de pressão, esse gás se desprende do meio líquido e inicia-se a formação da coluna de espuma (J.J.BIKERMAN, 1973).

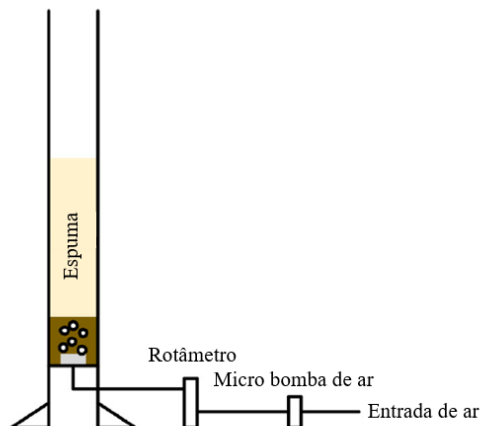
### 2.2.1 Método de dispersão

Também conhecido como método pneumático, esse tipo de ensaio consiste na formação de espuma através da injeção de gás através de um ou mais orifícios na parte inferior da célula de formação de espuma (CHEN et al., 2018).

Na Figura 3, pode-se observar uma ilustração do método de formação de espuma por dispersão. Neste método, a espuma é formada através da injeção de gás pela parte inferior da célula. Este gás é inserido na célula através de uma micro bomba e é insuflado através de uma pedra porosa posicionada na parte inferior do meio líquido. Com isso, bolhas de

gás são injetadas no sistema, as quais irão, posteriormente, distender a interface líquido/gás e conseqüentemente ocasionar a formação da coluna de espuma.

Figura 3. Ilustração do Método de Dispersão para formação de espumas.



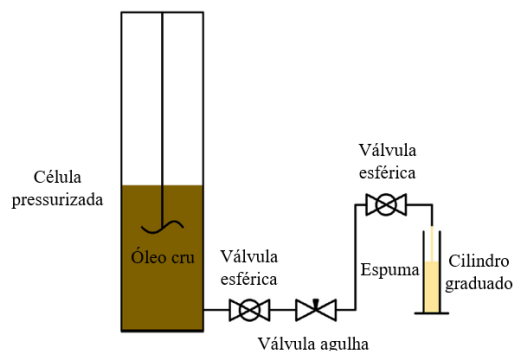
Fonte: adaptado de Chen *et al.* (2018)

### 2.2.2 Método de condensação

Este método tem a característica de que o gás, o qual irá formar a espuma, já está presente na fase líquida desde o início do ensaio. Neste tipo de método, o que ocasiona o desprendimento das bolhas de gás é a diminuição repentina da pressão do sistema, fazendo com que a solução inicialmente supersaturada da fase gasosa se torne instável e desprenda esta fase do meio de líquido. Desta forma, as bolhas irão novamente distender a interface e ocasionar a formação de uma coluna de espuma (CHEN *et al.*, 2018).

A Figura 4 ilustra o ensaio de formação de espuma através do método de condensação. Para isso, deve-se pressurizar o líquido juntamente ao gás a ser estudado em uma célula pressurizada. Para ocasionar a formação de espuma, deve-se descarregar essa mistura em um recipiente aberto a fim de observar a coluna de espuma ser formada através da distensão da interface líquido/gás. Isso irá ocorrer, como já explicado anteriormente, através da despressurização repentina do sistema, a qual acontece devido à presença das válvulas agulha e esféricas representadas na ilustração.

Figura 4. Ilustração do Método de Condensação para a formação de espumas.



Fonte: adaptado de Chen *et al.* (2018)

Existem diversos fenômenos que regem o comportamento das espumas em um sistema e geralmente esses fenômenos são bastante complexos e de difícil compreensão, logo serão apresentados na sequência alguns fenômenos físico-químicos básicos para o entendimento do comportamento dessas estruturas.

A partir do momento em que uma espuma é formada, algumas mudanças começam a acontecer (ASHLEY J. WILSON, 1989):

- As pequenas bolhas começam a se dissolver, enquanto as bolhas maiores crescem, esse fenômeno também é conhecido como *Ostwald Ripening*, fenômeno que será explicado nas seções 2.2.3, 2.2.4 e 2.2.5;
- As bolhas se agrupam, causando uma segregação na camada superior do *bulk* de líquido, ou também chamado de *creaming*, será explicado posteriormente na seção 2.2.6;
- As bolhas começam a se deformar entre si, atingindo um formato poliédrico, apresentado na seção 2.2.7;
- O líquido é drenado das bolhas para o *bulk*, seção 2.2.8;
- A lamela se rompe e as bolhas coalescem, seção 2.2.9.

### 2.2.3 Atividade da superfície

A presença de um surfactante é essencial para criar e estabilizar uma espuma. Surfactantes são componentes que diminuem a tensão superficial entre dois fluidos, eles são compostos por duas partes, a primeira, é uma parte hidrofílica, pois essa possui

afinidade com o meio líquido, enquanto que a outra parte é hidrofóbica e tem preferência por manter contato com o outro meio, normalmente gás. Esses componentes também tem a característica de se difundirem rapidamente na interface, além disso, são adsorvidos preferencialmente nessa região, o que traz as principais características desses componentes (ASHLEY J. WILSON, 1989).

A tensão superficial ainda pode variar com o tempo ou com a posição, porém tal variação só é possível de ocorrer caso os surfactantes estejam adsorvidos. A relação entre a tensão superficial, a superfície em excesso e a atividade do surfactante no meio líquido é dado pela equação de Gibbs (ASHLEY J. WILSON, 1989).

$$d\sigma = -RT\Gamma d \ln a \quad (1)$$

onde  $\sigma$  é a tensão superficial ou interfacial,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura,  $\Gamma$  é a superfície em excesso (adsorção) e  $a$  é a atividade termodinâmica do soluto.

A superfície em excesso é dada pela razão entre a concentração de surfactantes na superfície e a concentração de surfactantes de uma superfície virtual dentro do *bulk*. Além disso, uma diminuição da tensão superficial significa um aumento da pressão superficial e esta é dada pela seguinte equação (ASHLEY J. WILSON, 1989):

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (2)$$

onde  $\pi$  é a pressão de superfície e  $\sigma_0$  é a tensão superficial do líquido puro.

Durante a formação de uma espuma, a adsorção dos surfactantes na superfície deve ocorrer de forma rápida, pois só assim essa espuma consegue crescer e ganhar volume. Dessa forma, a espessura da camada da solução que pode prover a adsorção do surfactante é dada por (ASHLEY J. WILSON, 1989):

$$l = \frac{\Gamma}{c} \quad (3)$$

onde  $l$  é a espessura da camada da solução na qual o surfactante pode adsorver e  $c$  é a concentração de surfactante.

E o tempo necessário para que o processo de adsorção ocorra é dado por:



$$Dt_{0,5} = l^2 \quad (4)$$

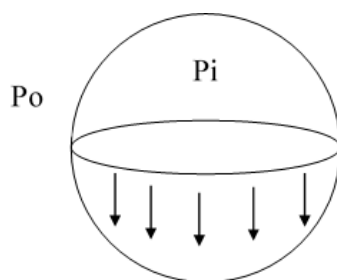
onde  $D$  é o coeficiente de difusão e  $t_{0,5}$  é o tempo necessário para reduzir a diferença de concentração através de difusão pela metade.

Os surfactantes ainda podem ser transportados de um ponto da superfície a outro, caso eles não estejam uniformemente distribuídos, e a esse fenômeno é dado o nome de Efeito Marangoni (ASHLEY J. WILSON, 1989).

#### 2.2.4 Superfícies curvas

Como na superfície de uma esfera de gás a tensão está puxando as duas metades da esfera uma contra a outra, deve existir uma força contrária, como representado pela Figura 5.

Figura 5. Ilustração pressão de Laplace.



Fonte: Autoria própria

Isso justifica o aumento da pressão interna dentro da esfera. Essa pressão é chamada de pressão de Laplace e é dada por (J.J.BIKERMAN, 1973):

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (5)$$

onde  $\Delta p$  é a pressão de Laplace e  $r$  é o raio da bolha.

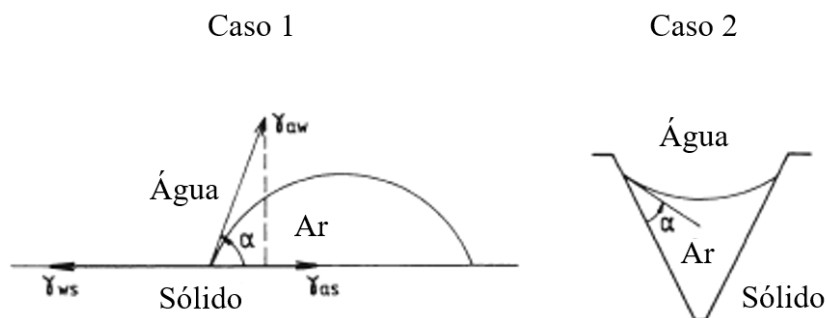
Porém essa pressão ainda pode ser escrita de forma mais geral para as outras superfícies curvas:

$$\Delta p = \frac{\sigma}{\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}} \quad (6)$$

em que  $r_1$  e  $r_2$  são os principais raios de curvatura.

A existência dessa pressão tem algumas consequências importantes. Entre essas consequências, está o fato pelo qual a bolhas se formam preferencialmente nas superfícies, caso elas sejam rugosas, representado pela Figura 6. A deformação da bolha está relacionada à pressão de Laplace. Uma deformação aumenta a pressão interna da bolha, e gera a quebra desta em bolhas menores, assim gerando bolhas mais “resistentes”, ou seja, é necessário cada vez mais força para que ocorra a quebra dessas bolhas menores. Como a nucleação espontânea das bolhas é apenas dada para bolhas de diâmetro máximo de 2 nm, logo a pressão de Laplace deveria ser extremamente elevada para que isso ocorresse, sendo assim, é muito improvável que uma bolha nucleie dentro do *bulk* de líquido, caso 1 apresentado na Figura 6. Porém em superfícies rugosas, caso 2 apresentado na Figura 6, a pressão de Laplace se torna negativa, uma vez que o raio de curvatura é negativo nessas regiões. Dessa forma, a pressão necessária para a nucleação de uma bolha é menor, possibilitando assim a formação dessas estruturas preferencialmente nas regiões da parede dos recipientes (ASHLEY J. WILSON, 1989).

Figura 6. Ângulo de contato.



Fonte: Adaptado de Wilson (1989)

### 2.2.5 Ostwald Ripening

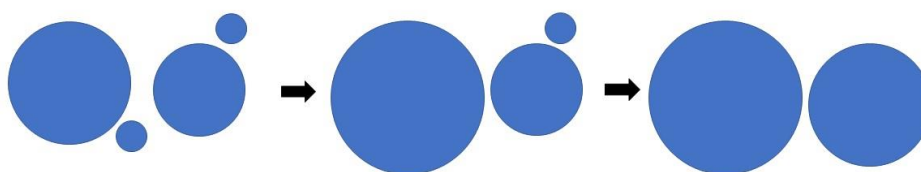
Se o líquido está saturado com gás, e existem bolhas, o gás presente nessas bolhas irá ter uma pressão maior do que a saturação. A equação mais geral em termos de solubilidade é dada por Kelvin (ASHLEY J. WILSON, 1989):

$$T \ln\left(\frac{S_r}{S_\infty}\right) = \frac{2\sigma M}{\rho_g r^2} \quad (7)$$

em que  $S_r$  é a solubilidade do gás na superfície em excesso,  $S_\infty$  é a solubilidade do gás no *bulk*,  $M$  é a massa molar e  $\rho_g$  é a densidade mássica do gás.

Conforme ilustrado na Figura 7, isso implica que o gás irá se dissolver no líquido preferencialmente quando as bolhas são menores. Caso existam grandes bolhas próximas as bolhas pequenas, as grandes irão crescer enquanto as pequenas desaparecem. Esse efeito ocorre com o intuito de diminuir a energia de superfície livre. Logo quanto menor o número de bolhas, menor a área superficial criada e dessa forma é minimizada a quantidade de energia livre de superfície do sistema (SCHRAMM, 2005).

Figura 7. Ilustração representativa do fenômeno de Ostwald Ripening.



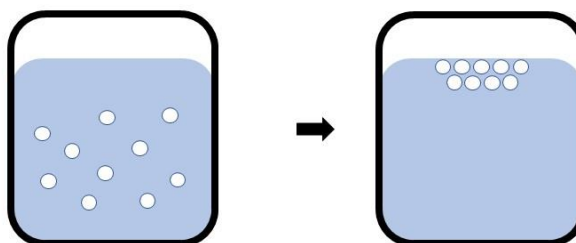
Fonte: Autoria própria.

Esse fenômeno também está ligado ao fenômeno de *bursting* que ocorre em espumas. Além da diminuição do líquido nas lamelas devido à difusão de líquido para os canais de Plateau, ainda existe o fenômeno de difusão de gás entre as bolhas que é dado por Ostwald Ripening. Quando a bolha aumenta devido à difusão de gás, sua pressão de Laplace diminui, e assim ela se torna menos estável. Logo o fenômeno de *bursting* se torna mais provável de ocorrer (J.J.BIKERMAN, 1973).

### 2.2.6 Creaming

As bolhas têm uma fluatibilidade muito grande, o que faz com que elas se agrupem na superfície do *bulk* de forma bastante rápida. Este fenômeno de agrupamento das bolhas na superfície é chamado de *creaming*, como ilustrado pela Figura 8. (SCHRAMM, 2005).

Figura 8. Ilustração representativa do fenômeno de Creaming.



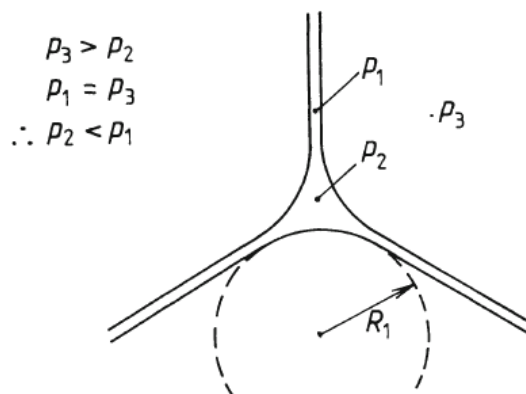
Fonte: Autoria própria

### 2.2.7 Formato poliédrico

A partir do momento que a coluna de espuma vai crescendo, as bolhas começam a deixar de serem esféricas. Isso se dá pelo fato de que as forças de fluviabilidade e o grande tamanho da bolha, ou seja, a baixa pressão de Laplace, faz com que as bolhas comecem a se deformar entre si, principalmente quanto mais elevada for a coluna de espuma. Além disso, a forma dessa espuma tende a ser um poliedro regular, uma vez que o fenômeno Ostwald Ripening ocorre anteriormente a essa etapa, e este tende a tornar as bolhas sempre do mesmo tamanho (SCHRAMM, 2005).

As lamelas de líquido entre as bolhas se encontram em um ângulo de  $120^\circ$  quando a bolha é observada de forma bidimensional. O posicionamento físico onde há o encontro dessas três bolhas é chamado canal de Plateau (ASHLEY J. WILSON, 1989), como pode ser visualizado na Figura 9.

Figura 9. Ilustração representativa do Canal de Plateau.



Fonte: Wilson (1989)

Neste canal, a pressão de Laplace é negativa e essa pressão é balanceada pela pressão devido à gravidade, em condições estáticas, gerando a seguinte relação:

$$r_1 = \frac{\sigma}{\rho g H} \quad (8)$$

onde  $H$  é a altura da espuma sobre o *bulk* de líquido do sistema e  $\rho$  é a massa específica do líquido.

Como a pressão nesse canal é sempre mais baixa que as demais pressões, o líquido tende a escoar para essa região devido à essa diferença de pressão. Desta forma, está se

torna uma região preferencial para o escoamento do líquido dos filmes (J.J.BIKERMAN, 1973).

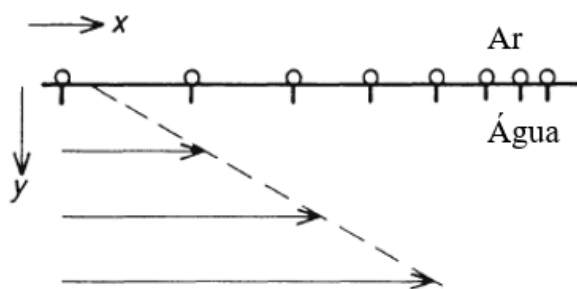
### 2.2.8 Drenagem

Antes de falar de drenagem em espumas, é importante compreender a existência do gradiente de tensão superficial.

As Figura 10 e Figura 11 representam um sistema água, ar e surfactante (representados pelos símbolos presentes na interface entre os dois fluidos).

Quando existe um escoamento de um líquido ao longo da superfície, representado pela ilustração da Figura 10, ocorre também um gradiente de tensão superficial representado pelas setas na direção horizontal, isso porque as moléculas de surfactantes são arrastadas junto ao escoamento (ASHLEY J. WILSON, 1989).

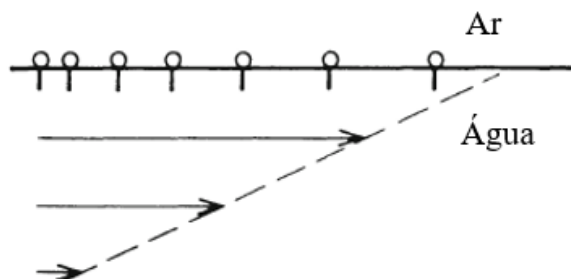
Figura 10. Ilustração representativa do gradiente de tensão superficial.



Fonte: adaptado de Wilson (1989)

Porém, devido ao efeito Marangoni essas moléculas de surfactantes tornam a se reorganizar para estabelecer uma distribuição uniforme de surfactantes na superfície, essa movimentação das moléculas surfactantes está representada pela Figura 11. (J.J.BIKERMAN, 1973).

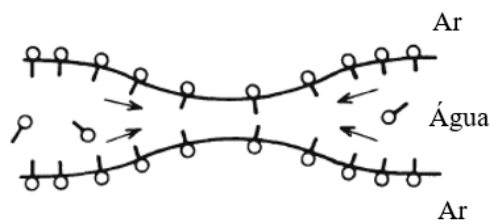
Figura 11. Ilustração representativa do efeito Marangoni.



Fonte: adaptado de Wilson (1989).

Esse efeito também é responsável por permitir que uma bolha permaneça estável por muito mais tempo. Esse efeito atua como uma força de restauração, onde um gradiente de tensão superficial gera um gradiente de surfactantes que irá atuar restaurando a superfície mais fina de um filme de líquido como apresentado pela Figura 12 (SCHRAMM, 2005).

Figura 12. Ilustração representativa do efeito Marangoni em um filme de líquido.



Fonte: adaptado de Wilson (1989).

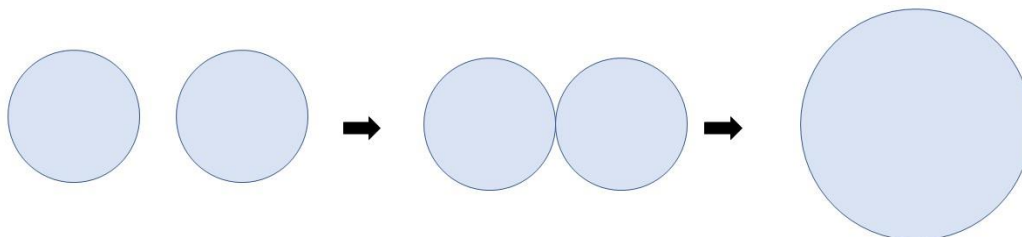
Em relação à drenagem de um filme de líquido, esse mecanismo atua da seguinte forma (ASHLEY J. WILSON, 1989):

- O líquido irá escoar para os canais de Plateau devido a diferença de pressão de Laplace encontrada;
- Após isso, o líquido vai ser drenado para o *bulk* através desses canais;
- Esse efeito de drenagem pode ser retardado caso a viscosidade do fluido encontrado nas lamelas seja muito grande, diminuindo assim a velocidade de escoamento;
- As lamelas são então drenadas até que o filme se torne demasiadamente pouco espesso neste ponto e o filme de líquido se rompa.

### 2.2.9 Ruptura de filme

Se o filme de líquido entre duas bolhas se rompe, essas irão coalescer, como apresentado pela Figura 13. Por isso, a estabilidade do filme de líquido é muito importante para que exista uma espuma estável. Existe uma certa diferença nos mecanismos causadores do rompimento do filme de líquido espesso e pouco espessos.

Figura 13. Ilustração representativa da ruptura do filme de líquido.



Fonte: Autoria própria.

Em filme espessos, caso ele obtenha um ponto de estreitamento, a superfície nesse ponto é ampliada o que gera um aumento local da tensão superficial e conseqüentemente uma menor concentração de surfactantes local. Com isso, devido à diferença de concentração de surfactantes, essas moléculas irão se reorganizar de forma a gerar uma distribuição regular de surfactantes. Assim, junto ao deslocamento dessas moléculas, líquido será arrastado para essa região gerando um mecanismo de restauração desse filme mais fino (STEVENSON, 2012).

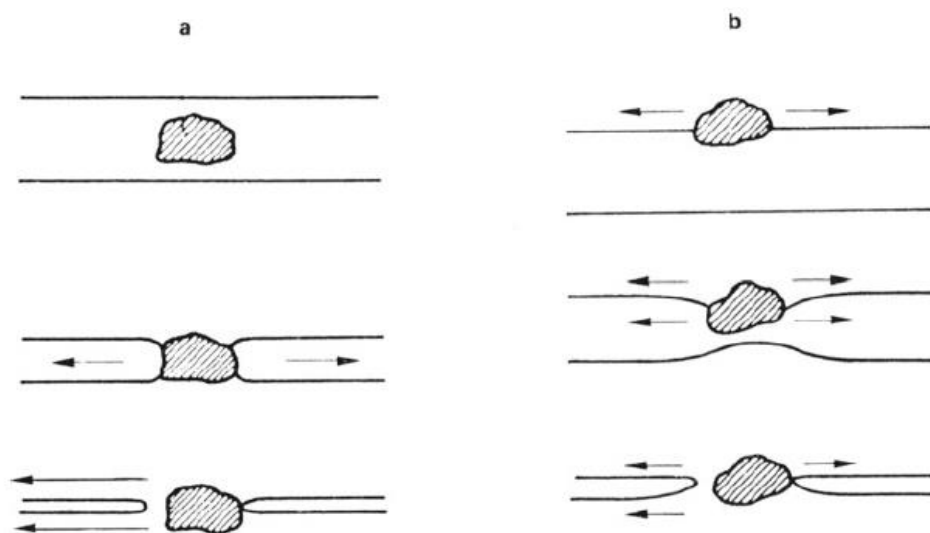
Esse mecanismo só existe devido à presença de surfactantes, caso contrário essa região se tornaria um ponto de ruptura do filme (ASHLEY J. WILSON, 1989).

Esse mecanismo também pode ocorrer no momento em que a superfície é esticada, fenômeno que ocorre durante a formação da espuma. Quando um filme de líquido é esticado, a área superficial dessa estrutura aumenta, ou seja, mais surfactante é adsorvido, conseqüentemente diminuindo a concentração de surfactantes no *bulk*, e como já demonstrado anteriormente, diminuindo também o excesso de superfície, logo a tensão superficial irá aumentar (ASHLEY J. WILSON, 1989).

Além disso, filmes espessos podem se romper devido à presença de partículas sólidas hidrofóbicas, essas muito utilizadas na prática como agentes antiespumantes (SHABAN, 1995).

Conforme ilustrado pela Figura 14, quando a partícula toca o filme de líquido, ela gera uma região de alta pressão de Laplace, caso o filme de líquido seja suficientemente fino, ou a partícula seja suficientemente grande para que isso ocorra. Com a geração dessa grande pressão de Laplace devido à curvatura da partícula em contato com esse filme de líquido, é gerada então uma diferença de pressão. Desta forma, uma região preferencial de escoamento é exibida, o que ocasiona o fluxo de líquido da região de alta pressão para a região de pressão mais baixa. Com isso, o filme vai sendo estreitado com o passar do tempo, e quando ele se torna estreito o suficiente, ele irá se romper ocasionando o fenômeno de quebra da bolha (ASHLEY J. WILSON, 1989).

Figura 14. Ruptura de filme por partículas. (a) Partículas hidrofóbicas. (b) Partículas que podem se espalhar sobre a superfície.



Fonte: Wilson (1989).

Para filmes pouco espessos, não existe uma teoria exata para entender sua estabilidade, porém sabe-se que quanto mais fino o filme de líquido, maior sua tendência de se romper e ocasionar o fenômeno de *bursting* (J.J.BIKERMAN, 1973).

Além disso, sabe-se que não necessariamente as bolhas se rompem quando a lamela atinge uma espessura crítica. Elas podem permanecer em um estado metaestável até que esse fenômeno ocorra, isso acontece em dois estágios:

- Afinamento da lamela devido à drenagem;
- Rompimento do filme de líquido devido a uma colisão molecular aleatória.



Assim, a vida de uma bolha não pode ser determinada apenas pela espessura da lamela, logo o tempo característica de ruptura pode ser determinado em função de dois tempos característicos (PILON; G. FEDOROV; VISKANTA, 2002):

- Tempo característico de drenagem  $\tau_d$ ;
- Tempo de vida do filme criticamente fino  $\tau_c$ .

### 2.3 Método para caracterização de espumas

Como já apresentado anteriormente, existem dois principais métodos para a formação de espumas: a condensação e a dispersão de gás. Porém, independentemente do método, algumas variáveis podem ser avaliadas de modo a caracterizar uma espuma. São três principais parâmetros que devem ser avaliados para essa caracterização (CHEN et al., 2018):

- Espumabilidade;
- *Foaminess* (específica para o método de dispersão);
- Inclinação de colapso.

#### 2.3.1 Espumabilidade

A espumabilidade representa a razão entre o volume de espuma formado e a quantidade de líquido que dá origem a essa coluna de espuma. Essa propriedade é dada pela seguinte equação:

$$\Pi = \frac{v_f^c}{v_l^{\text{inf}}} \quad (9)$$

onde  $\Pi$  é a espumabilidade,  $v_f^c$  é o volume constante de espuma para certa vazão de gás e  $v_l^{\text{inf}}$  é o volume total de líquido quando a espuma drena completamente.

Embora essa espumabilidade seja uma propriedade da espuma, ela é avaliada de formas diferentes dependendo do tipo de formação de espuma.

No método de formação de espuma por condensação, esta irá ser formada a partir do desprendimento do gás presente na fase líquida através de uma despressurização repentina. Assim, a avaliação da espumabilidade irá se dar através da medição inicial da coluna de espuma e da medição da coluna de líquido no momento em que toda a espuma tenha sido dispersa.

Da esquerda para a direita na Figura 15, pode-se ver a evolução da coluna de espuma ao longo do tempo durante uma avaliação pelo método de condensação. Inicialmente, vemos a coluna de espuma completa (destacada em vermelho) que irá decaindo com o tempo até o momento em que apenas líquido é encontrado. Através destes dois volumes, pode-se avaliar a espumabilidade do líquido em questão (CHEN et al., 2018).

Figura 15. Espumabilidade no método de condensação.

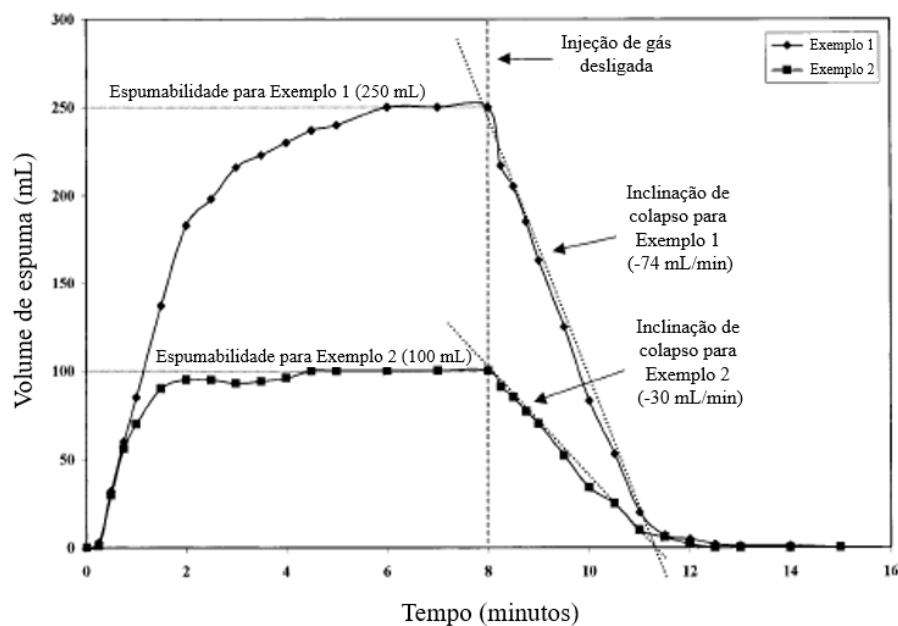


Fonte: Chen *et al.* (2018).

Já no método de formação de espuma por dispersão, a espumabilidade também é dada como a razão entre o volume da coluna de espuma e o volume de líquido ao final do decaimento. Porém neste caso, o gás não está presente na fase líquida inicialmente, logo ele irá ser adicionado pela parte inferior do *bulk* de líquido. Deste modo, a coluna de espuma que irá ser levada em consideração é aquela que pode ser considerada estável, uma vez que a coluna de espuma cresce ao longo da injeção de gás, até que atinja um ponto de estabilidade.

A Figura 16 mostra o volume de espuma ao longo do tempo, desde a formação até o decaimento. Como pode-se observar, temos dois exemplos, o primeiro deles mostra uma espuma com maior volume, enquanto o segundo mostra uma menor altura de coluna de espuma. Ambos iniciam em 0 mL e vão aumentando com o decorrer do tempo e com a injeção de gás. A espuma, então, vai aumentando de volume até que em certo ponto atinge seu máximo de volume e se torna estável, é neste ponto em que deve ser coletada a informação da altura do volume de espuma. A partir da informação dessa altura de coluna de espuma, e da altura de líquido inicialmente presente no sistema, pode-se então obter a espumabilidade através da equação apresentada anteriormente (POINDEXTER et al., 2002).

Figura 16. Espumabilidade no método de dispersão.



Fonte: adaptado de Poindexter *et al.* (2002).

### 2.3.2 *Foaminess*

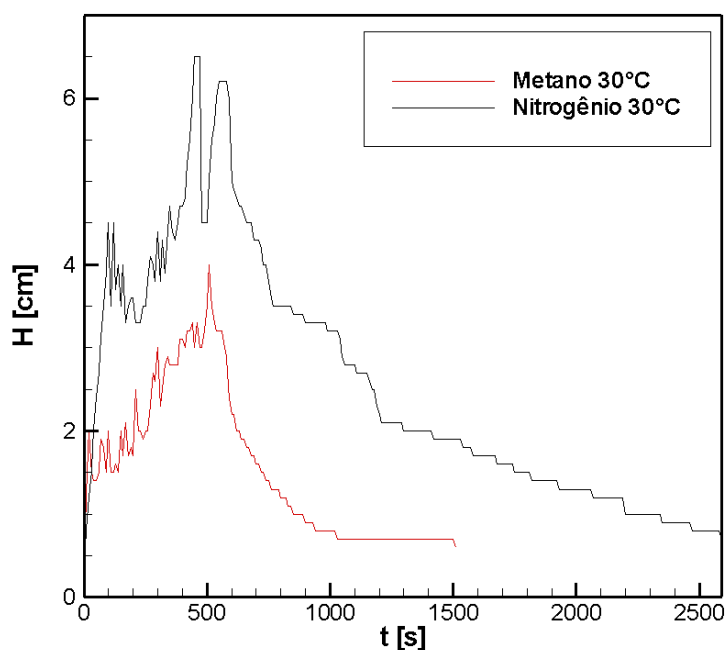
Esta propriedade está relacionada apenas ao método de formação de espumas por dispersão, uma vez que está mais relacionada ao gás que será injetado no experimento. *Foaminess* também pode ser utilizado para avaliar a influência do tipo de gás no volume de espuma formado. Ela é descrita pela seguinte equação Bikerman (1973):

$$\Sigma = \frac{v_f^c}{Q_g} \quad (10)$$

onde  $\Sigma$  é o *foaminess*,  $v_f^c$  é o volume da espuma no momento em que ela pode ser considerada constante e  $Q_g$  é a vazão de gás injetada no sistema.

Avaliar a influência do tipo de gás nesta propriedade é algo simples, a Figura 17 ilustra um teste realizado para esse caso:

Figura 17. Ilustração da avaliação do parâmetro foaminess.



Fonte: Autoria própria.

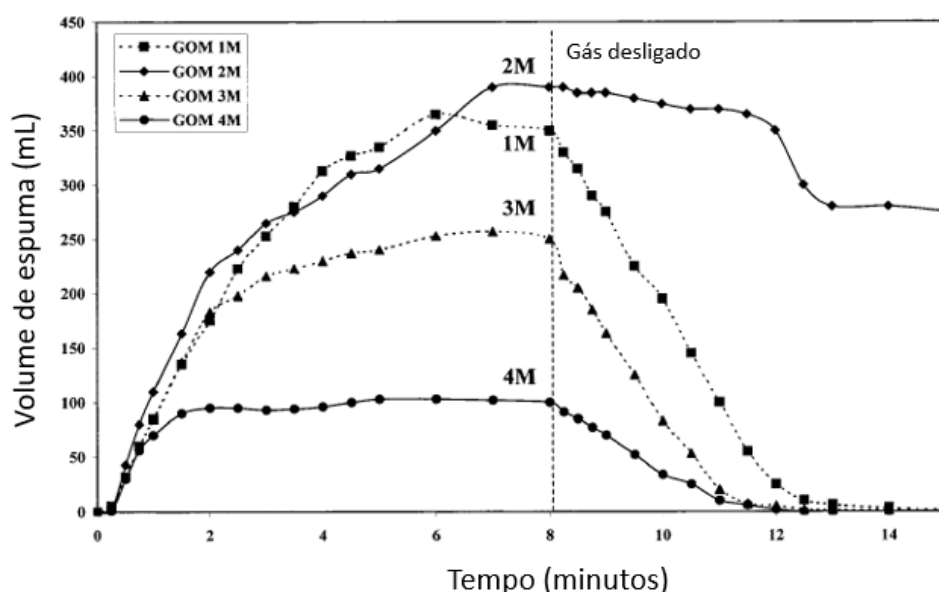
Neste teste, todos os parâmetros são mantidos constantes, inclusive a taxa de injeção de gás. A única variável existente nesse caso é o tipo de gás utilizado. Mesmo assim, é possível observar uma grande diferença entre a quantidade de espuma formada comparando os gases metano e nitrogênio. Calculando o parâmetro *foaminess*, é possível obter um maior valor para a espuma formada por nitrogênio quando comparada ao metano. Isso quer dizer que o gás nitrogênio tem a propriedade de formar mais espuma dadas as mesmas condições, ou seja, essa é uma forma qualitativa de observar a influência do tipo de gás na formação das espumas.

### 2.3.3 *Inclinação de colapso*

Por fim, ainda pode-se analisar a última propriedade citada a qual irá nos dar uma ideia do tempo de decaimento da espuma, ou seja, representa a estabilidade da espuma formada. Neste caso, não é necessária a divisão da avaliação deste parâmetro de acordo com o mecanismo de formação de espuma. Em ambos os tipos de formação, a inclinação de colapso será inicialmente medida a partir do momento em que há uma coluna de espuma estável e será avaliada até o momento em que ocorra o decaimento completo da espuma ou até que haja tempo suficiente para que seja avaliada a sua inclinação (POINDEXTER et al., 2002).

Essa propriedade poderia ser avaliada através do tempo, como pode-se observar na Figura 16, porém em alguns casos específicos, a espuma pode permanecer decaindo por horas ou até mesmo alguns dias como pode-se observar no tipo de óleo 2M da Figura 18. Logo, se torna mais prática a avaliação da estabilidade da espuma através de sua inclinação de curva.

Figura 18. Decaimento lento de espuma 2M.



Fonte: adaptado de Poindexter *et al.* (2002).

## 2.4 Influência de parâmetros na formação de espumas

Nessa seção, serão exibidos alguns trabalhos da literatura importantes para o entendimento da influência de alguns parâmetros como temperatura, pressão e tipo de gás injetado na formação de espumas. Por se tratar de uma literatura bastante escassa, serão apresentadas informações de espumas formadas por métodos de injeção e condensação, bem como informações sobre espumas formadas em diversos fluidos, de modo a enriquecer o entendimento da influência destes parâmetros na formação de espumas em geral.

### 2.4.1 Temperatura

Buckingham (1970) estudou a influência da temperatura em espumas de proteínas citoplasmáticas através de um aparato de formação de espumas por injeção de gás. Nesse estudo, a faixa de temperatura observada foi de 20 até 45°C e o parâmetro avaliado foi a força da espuma, que se trata da taxa inversa da queda de um peso perfurado através da

coluna de espuma. Foi observado que com o aumento da temperatura a força da espuma cai rapidamente, isso ocorre devido a dois principais fatores:

- Desnaturação das proteínas existentes;
- Diminuição da viscosidade devido ao aumento da temperatura.

O segundo fator pode ser explicado através das propriedades mostradas anteriormente, onde a diminuição da viscosidade aumenta o escoamento do líquido através dos canais de Plateau e diminui a estabilidade da espuma.

Kamath *et al.* (2008) estudaram a influência da temperatura em espumas formadas no leite através de um aparato de injeção de gás. A temperatura foi variada de 5 a 85°C e foram avaliados a espumabilidade e a estabilidade da espuma. Neste experimento, o aumento da temperatura gerou um aumento da espumabilidade, e de acordo com os autores isso se deve parcialmente devido à variação da viscosidade, o que permite um deslocamento mais rápido das proteínas que agem como surfactantes para a interface gás-líquido (KINSELLA, 1981; PATINO; DELGADO; FERNÁNDEZ, 1995). Além disso, o aumento da temperatura causa uma redução da tensão superficial também observado por Bertsch (1983), e essa diminuição da tensão superficial conduz a um aumento da espumabilidade.

Indrawati *et al.* (2008) avaliaram o efeito de alguns parâmetros na formação de espuma através de um agitador mecânico. Neste experimento, foi observado que a espumabilidade e a estabilidade da espuma foram elevadas em espumas formadas por *whey protein*. O primeiro pode ser explicado devido à diminuição da viscosidade devido ao aumento da temperatura, fato que também foi observado por Hailing e Walstra (1981), Mita *et al.* (1977) e Narsimhan e Wang (2005). Esses autores também observaram que em altas temperaturas, a viscosidade diminui ao mesmo tempo que o tamanho da bolha aumenta, logo, há um aumento no tamanho dos canais de Plateau favorecendo uma maior drenagem de líquido.

Fortkamp (2014) executou uma análise experimental e teórica da formação de espuma em misturas de óleo lubrificante e fluido refrigerante. Sua análise foi feita a partir do desprendimento de refrigerante e da formação de espuma por despressurização. Em uma de suas análises da formação de espuma com o refrigerante R-134a, o autor observou a influência da temperatura no experimento, onde a altura máxima da espuma era inversamente proporcional à temperatura devido a uma provável influência da

viscosidade, indo de encontro a observações de outros autores. Essa influência da temperatura está correlacionada com a variação da viscosidade que altera o comportamento do escoamento através dos canais de Plateau, gerando uma maior resistência viscosa nos casos de menor temperatura.

Kapetas *et al.* (2016) estudaram o efeito da temperatura em espumas através do método de formação de dispersão de gás. Foi observado uma diminuição da viscosidade e da tensão superficial do surfactante devido ao aumento da temperatura, o que já era esperado de acordo com a literatura existente. Além disso, foi observada uma queda da estabilidade da espuma devido ao aumento da temperatura, isso também já havia sido observado por Saint-Jalmes (2006). A velocidade de drenagem também aumentou consideravelmente com o aumento da temperatura. Novamente podendo ser explicado devido ao aumento do tamanho da bolha, assim como a diminuição da viscosidade que causam um aumento acelerado do escoamento através dos canais de Plateau. Outro fator interessante observado foi o aumento da permeabilidade do gás no filme de líquido devido ao aumento da temperatura, fato que também já havia sido observado por Farajzadeh, Krastev e Zitha (2009). Isso faz com que o tamanho das bolhas aumente, e consequentemente a velocidade de drenagem também aumente (SAINT-JALMES; LANGEVIN, 2002).

Jackman *et al.* (2018) verificaram o efeito da temperatura na espumabilidade utilizando um polímero termo responsivo. O aparato utilizado foi condizente com o método de formação de espuma através da injeção de gás. Neste experimento, foi observado que o aumento da temperatura aumenta a taxa de coalescimento das bolhas, e consequentemente aumenta a instabilidade da coluna de espuma a altas temperaturas. Porém, devido à presença do polímero termo responsivo, a altura da coluna de espuma foi menor devido ao aumento da temperatura, indicando neste caso que embora a viscosidade do fluido diminua com o aumento da temperatura, a partícula tem mais efeito sobre a espumabilidade do que a diminuição desta propriedade do *bulk*.

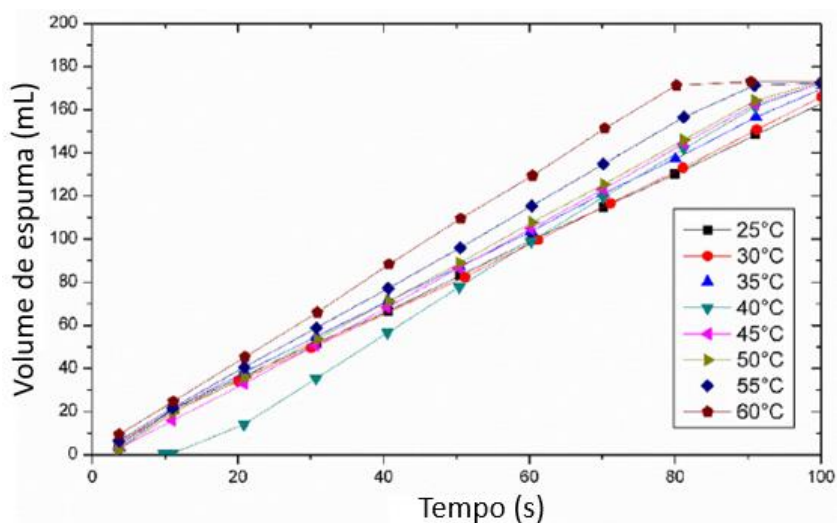
Delahaije, Lech e Wierenga (2019) estudaram o efeito da temperatura na formação e estabilização de espumas de ovalbumina. Neste estudo, a temperatura influenciou expressivamente a espumabilidade, da mesma forma em que influenciou a estabilidade da espuma. Isso se deve ao fato de que o aumento da temperatura diminui a viscosidade da ovalbumina, além de acelerar a difusão de gás entre as bolhas, logo isso irá causar um

aumento da espumabilidade, assim como observado por Phillips, Hawks e German (1995). Além disso, o aumento da temperatura também aumenta a taxa de ruptura das bolhas devido às flutuações na espessura do filme de líquido (VRIJ, 1966; VRIJ; OVERBEEK, 1968) e conseqüentemente ao aumento das rupturas das bolhas, há o aumento da coalescência que está ligado ao aumento da drenagem do filme de líquido, o qual é inversamente proporcional a viscosidade (DAMODARAN, 2006; HAILING; WALSTRA, 1981; YU; DAMODARAN, 1991). Logo com a drenagem mais acelerada, a estabilidade da espuma tende a ser menor.

Abd Rahim, Saaid e Umar (2019) estudaram a formação de espumas em diferentes temperaturas para melhorar o processo de recuperação de óleo. O processo de formação de espuma utilizado foi o de dispersão de gás através de um meio poroso. A variação de temperatura neste caso foi de 25 a 60°C. A Figura 19 mostra a evolução da coluna de espuma com o tempo para diversas temperaturas. Neste caso, pode-se observar um pequeno aumento do volume de espuma para maiores temperaturas, o que sugere uma melhora da espumabilidade com o aumento da temperatura. Além disso, a Figura 20 mostra o decaimento da coluna de espuma em função do tempo para várias temperaturas, o que pode ser observado é que a espuma possui uma menor estabilidade quando a temperatura é maior, devido à diminuição da viscosidade, o que vai de encontro com a literatura já abordada.

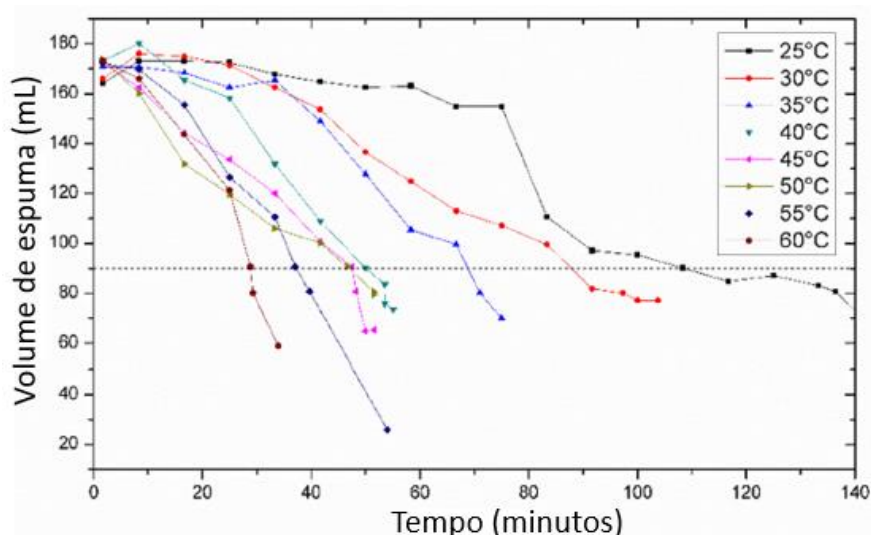


Figura 19. Espumabilidade em função de temperatura.



Fonte: adaptado de Rahim *et al.*, 2019.

Figura 20. Decaimento da espuma em função da temperatura.



Fonte: adaptado de Rahim *et al.*, 2019.

Maini e Ma (1986) estudaram a aplicação de agentes espumantes em altas temperaturas medindo a estabilidade da espuma em elevadas pressões. Neste experimento, o aparato utilizado era do tipo dispersão de gás, porém com pressão e temperatura controladas. Foi constatado que embora com pressões mais elevadas, a espuma tende a decair de forma mais acelerada com o aumento da temperatura, assim como é observado em espumas formadas a pressão ambiente. Ainda assim, na faixa dos 200°C, a estabilidade da espuma tende a aumentar quando há um aumento da pressão, embora os autores não tenham encontrado explicação para tal fato, eles indicaram que

esse aumento pode estar correlacionado com o aumento da pressão do componente não condensável, neste caso o nitrogênio.

Holt, Vassenden e Svorstol (1996) estudaram o efeito da pressão na estabilidade das espumas. Foram avaliadas as pressões entre 10 e 300 bar para diversas misturas líquidas com presença ou não de óleo. Era esperado, de acordo com a literatura escassa sobre o tema, que o aumento da pressão gerasse um aumento da estabilidade da espuma (BERNARD; HOLM; HARVEY, 1980; MAINI; MA, 1986; WANG, 1984). Foi observado que em experimentos onde foram avaliados compostos livres de óleo, o aumento da pressão gerou um aumento na força da espuma. Além disso, nas espumas com base de AOS (sulfonato de  $\alpha$ -olefina) a redução da pressão gerou uma redução da força da espuma, porém o espalhamento do óleo e o coeficiente de entrada não foram alterados com essa diferença de pressão, logo essa redução da força tem mais relação com os mecanismos que desestabilizam a espuma na ausência de óleo. Porém, ao contrário dos demais resultados, a força de espumas formadas por sulfobetaina fluorada aumentou com a diminuição da pressão do sistema, isso indica que a estabilidade de espumas na ausência de óleo, bem como as interações óleo-espuma variam diferentemente com a pressão dependendo do tipo de surfactante utilizado.

Szabries, Jaeger e Amro (2019) fizeram uma análise de espumas em altas pressões para aplicações de aprimoramento de recuperação de óleo. Neste experimento, foi utilizado um sistema de dispersão de gás, onde  $\text{CO}_2$  ou  $\text{N}_2$  era injetado no sistema. Quando observados os resultados, estes devem ser separados entre  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ , pois como já esperado através da literatura, estes trazem resultados bastante diferentes (SHOKROLLAHI; GHAZANFARI; BADAKHSHAN, 2014; SOLBAKKEN, 2015). Em espumas formadas por  $\text{N}_2$ , a estabilidade da espuma aumentou quando a pressão foi aumentada, desde a pressão atmosférica até a pressão de 15 bar, e isso se deve ao fato de que, em altas pressões as bolhas são cada vez menores, o que gera uma diminuição da velocidade de Oswald Ripening e da coalescência, assim como, o tamanho das bolhas se torna mais uniforme, e há um aumento da densidade e da viscosidade de ambas as fases, ou seja, uma redução da drenagem através dos canais de Plateau. Agora, considerando as espumas formadas através do  $\text{CO}_2$ , o comportamento destas se torna bastante complexo, porém foi observado que há um aumento da estabilidade da espuma com o aumento da pressão em uma faixa de 6,9 até 13,8 MPa assim como já havia sido observado por Wang (1984). Outros autores já haviam indicado a dependência da pressão em espumas

formadas por CO<sub>2</sub> (DU et al., 2008; LI; LI; WANG, 2016). Ainda foram observados por outros autores que em uma faixa de 5,5 até 13,8 MPa há uma diminuição da estabilidade da espuma com o aumento da pressão, utilizando um surfactante Chase CD1045. Liu, Grigg e Svec (2005) e Solbakken, Skauge e Arra (2013) mostraram que um aumento da pressão acima de 9 MPa gera uma diminuição na estabilidade da espuma de CO<sub>2</sub>. Ainda foi observado por Solbakken (2015) que a força da espuma quando definida pelo fator de redução de mobilidade diminui com o aumento da pressão na utilização de surfactantes AOS. Arra *et al.* (2014) concluíram que em geral espumas formadas por CO<sub>2</sub> são mais fortes que espumas formadas por N<sub>2</sub>.

Szabries *et al.* (2019) estudaram a estabilidade e a estrutura de espumas sobre altas pressões para produção de óleo. Novamente, o aparato utilizado foi o de dispersão de gás, porém agora com a possibilidade de atingir altas pressões e altas temperaturas. Foi observado nesse estudo que a altura de espumas e o tamanho médio das bolhas são significativamente mais constantes em altas pressões. Além disso, a estabilidade da espuma é aumentada com o aumento da pressão, o que pode ser explicado pelo aumento da convecção de Marangoni em altas pressões. Por fim, o estudo ainda mostra a influência do tipo de gás comparando espumas formadas por CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

#### **2.4.2 Tipo de gás**

Gregorian, Bafford e Duke (1983) estudaram a influência do gás na estabilidade das espumas. Foram avaliados seis diferentes gases: argônio, nitrogênio, clorodifluorometano, óxido nítrico, propano e sulfato de hexafluoreto. Foi constatado que, com exceção do óxido nítrico, a viscosidade das espumas aumenta com o aumento do fluxo de gás, porém não há relação com o tipo de gás injetado. Pode-se também observar um comportamento bastante distinto do óxido nítrico com relação aos demais gases, uma vez que a viscosidade deste decai rapidamente com o tempo e isso pode ser explicado devido à alta taxa de permeabilidade do gás resultando em um rápido crescimento da bolha. Também foi observado que a estabilidade da espuma está relacionada à taxa de injeção de gás, uma vez que essa decai conforme é aumentada a injeção. Foi levado em consideração também a premissa de que a difusão de gás entre as bolhas nas espumas é um processo de difusão ativada, ou seja, a solubilidade está relacionada à estabilidade da espuma.

Hartland, Bourne e Ramaswami (1993) estudaram o efeito do tipo de gás de quatro gases na formação de colunas de espuma através do método de injeção de gás. Com os testes, foi possível constatar que tanto a altura da coluna de espuma, quanto o tempo de decaimento da mesma são funções não apenas da taxa de injeção de gás, como também função da solubilidade do gás utilizado, ou seja, também é função do tipo de gás. Foi observado que espumas formadas por gases de solubilidade mais alta, como o CO<sub>2</sub>, decaem mais rapidamente do que gases com menor solubilidade, como é o caso do nitrogênio. Isso pode estar relacionado à maior velocidade de transferência de massa entre as grandes bolhas, devido à maior solubilidade do gás. Também foi observado que com menores taxas de injeção de gás, a espuma acaba decaindo mais rapidamente e colapsando de forma mais acelerada comparada a altas taxas de gás.

Pilon, Fedorov e Viskanta (2002) fizeram um estudo teórico da análise transiente da altura de coluna de espuma em espumas pneumáticas. Porém, durante o estudo eles fizeram uma comparação entre tipos de gases utilizados e a altura da coluna de espuma. Os gases comparados foram nitrogênio (JEELANI; RAMASWAMI; HARTLAND, 1990) e xenônio (HARTLAND; BOURNE; RAMASWAMI, 1993). Pôde-se observar uma grande influência do tipo de gás na coluna de espuma formada.

Farajzadeh, Vincent-Bonnieu e Bourada (2014) estudaram a influência da permeabilidade e solubilidade do gás em espumas. O aparato utilizado tem como princípio o método de injeção de gás. Foi observado que a taxa de drenagem da espuma aumenta com o aumento da solubilidade do gás, enquanto que o decaimento da espuma aumenta com o aumento da permeabilidade do gás. Também pôde-se observar que a contribuição para a estabilidade da espuma está correlacionada à taxa de transferência de massa entre uma bolha e outra através da difusão de gás. Quanto maior essa taxa de transferência, menor a estabilidade da espuma.

## 2.5 Modelagem matemática de formação e decaimento de espumas

O primeiro modelo de predição da camada de espuma em regime permanente como função da velocidade superficial do gás foi proposto por Bikerman (1938). Ele apresentou um modelo onde a espessura da camada de espuma até o regime permanente cresce linearmente com a seguinte função:

$$H_{\infty} = \Omega j \quad \text{se } j \leq j_{cr} \quad (11)$$

onde  $\Omega$  é uma constante chamada de índice de espumação,  $H_\infty$  é a altura em regime permanente e  $j$  a velocidade superficial do gás.

Mais tarde, foi observado que a transição para a altura da camada de espuma em regime permanente era constante e não abrupta em  $j = j_{cr}$ , dessa forma o índice de espumação não era constante, mas sim crescia de acordo com o aumento da velocidade superficial do gás.

Jeelani, Ramaswami e Hartland (1990) propuseram um modelo para a espessura da camada de espuma em regime permanente. A espessura da camada de espuma foi expressa como função das propriedades termofísicas da fase líquida, do tempo de coalescência e da porosidade média da espuma. O tempo de coalescência e a porosidade média da espuma foram determinados experimentalmente. Com esse modelo, pôde-se obter bons resultados comparados aos encontrados experimentalmente para espumas aquosas estabilizadas com glicerinas e surfactantes, porém devido à necessidade de informações experimentais bastante específicas o modelo se torna bastante difícil de ser utilizado.

Hrma (1990) desenvolveu um modelo para predição da camada de espuma em regime permanente. O comportamento da espuma foi dividido em dois principais limites de injeção de gás:

- O fluxo limite  $j_m$ , o qual seria a mínima velocidade superficial de gás necessária para ocasionar a formação de espuma;
- E o fluxo crítico  $j_{cr}$ , o qual seria a velocidade superficial de gás necessária para gerar o colapso da camada de espuma.

Assim pode-se dividir a formação de espuma em três diferentes regimes:

- $j < j_m$ , não haverá fluxo de gás suficiente para ocasionar a formação de espuma;
- $j = j_m$ , a espuma começará a ser formada e irá ser gerada a primeira camada dessa estrutura;
- $j_m < j \leq j_{cr}$ , a espuma irá crescer linearmente até atingir a altura de regime permanente onde irá permanecer constante.

A partir do último regime, a espuma irá se quebrar e terá uma estrutura diferente devido ao aumento de turbulências encontrada dentro do sistema.

Bhakta e Ruckenstein (1997) modelaram o problema de drenagem e coalescência de espuma baseado na conservação local de massa da fase líquida. Utilizando um modelo unidimensional da equação de drenagem em termos de porosidade da espuma em uma altura  $z$  e tempo  $t$  de acordo com a seguinte expressão:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (\phi q_{pb}) \quad (12)$$

onde  $q_{pb}$  é o fluxo volumétrico da fase líquida através dos canais de Plateau.

Este modelo consegue prever a espessura variável dos filmes e determinar quando haverá rompimento dos mesmos e coalescimento das bolhas. Como resultado, foi obtido um modelo capaz de descrever o comportamento de espumas de maneira geral.

Pilon, Fedorov e Viskanta (2001) modelaram a altura em regime permanente de espumas pneumáticas. O trabalho teve como objetivo desenvolver um modelo capaz de prever a altura da camada de espuma em regime permanente em função de diversas propriedades termofísicas. Como resultado deste modelo, foi possível encontrar a seguinte correlação para a espessura de espuma em regime permanente em função de alguns números adimensionais:

$$\frac{H_{\infty}}{r_0} = \frac{2905}{Ca} \left( \frac{Fr}{Re} \right)^{1.80} \quad (13)$$

onde  $H_{\infty}$  é a espessura da espuma em regime permanente,  $r_0$  é a o raio da bolha,  $Ca$  é o número capilar,  $Fr$  é o número de Froude e  $Re$  o número de Reynolds.

Porém, o modelo deve ser aplicado apenas para líquidos com alta viscosidade em que são injetados nitrogênio, ar ou argônio através de um meio poroso para condições específicas apresentadas. O máximo erro apresentado foi de 35% e isso se deve ao fato de que as propriedades termofísicas não puderam ser calculadas para todos os pontos e o raio da bolha não é constante para todas elas, ou seja, essa simplificação utilizada pode ter conduzido a erros maiores.

Em um trabalho seguinte, Pilon, Fedorov e Viskanta (2002) modelaram a formação de espumas pneumáticas transientes desde o momento de injeção de gás até a camada de espuma atingir o regime permanente. Este modelo é baseado na conservação de massa e em modelos de escoamento nos canais de Plateau. Este trabalho foi comparado com

resultados experimentais de Jeelani, Ramaswami e Hartland (1990) e conseguiu bons resultados para baixas velocidades superficiais de gás. Porém, devido às hipóteses simplificadoras o modelo acaba falhando para médias e altas velocidades superficiais de gás. Tais hipóteses, como a de que as bolhas não irão colapsar no topo da espuma, deixam de ser válidas a médias e altas vazões de gás devido ao aumento de turbulência do sistema. Mesmo assim, os resultados apresentados são bastante satisfatórios para o primeiro caso, mostrando que apenas um detalhamento maior de algumas hipóteses pode conduzir a criação de uma modelagem mais completa capaz de prever os demais casos abordados.

Com relação aos modelos de decaimento de espumas, Sarma, Pandit e Khilar (1988) propuseram um modelo de drenagem de espumas levando em consideração a drenagem do filme de líquido e a difusão de gás entre as bolhas. Este modelo mostrou-se qualitativamente aceitável quando comparado a resultados experimentais, ou seja, o comportamento do modelo seguiu a tendência dos pontos experimentais. Narsimhan (1991) propôs um modelo para a drenagem de espumas no qual eram avaliados o perfil de fração de vazio da espuma ao longo do tempo, bem como a interface espuma-líquido. Este modelo leva em consideração um formato dodecaédrico para as bolhas e assume que todas possuem o mesmo tamanho. Quando comparado a dados experimentais, o modelo mostrou-se coerente.

Dedhia, Ambulgekar e Pandit (2004) estudaram o efeito de vibrações ultrassônicas na drenagem de espumas estáticas. Além disso, desenvolveram um modelo para drenagem que faz analogia com meios porosos. Mais à frente, Fortkamp (2014) propôs um modelo simplificado para o decaimento de espumas baseado no modelo de Dedhia, Ambulgekar e Pandit (2004), porém com algumas mudanças devido ao método de formação de espuma. Com base nas curvas experimentais, foi obtida uma equação para o modelo de drenagem que considera a taxa de vazão de líquido da espuma através dos canais de Plateau. Dessa forma, pôde-se obter o comportamento da drenagem apenas com alguns parâmetros físicos da espuma, bem como com o ajuste de dois coeficientes baseados nas observações experimentais.

## **2.6 Considerações do Capítulo**

Neste capítulo, foi abordada a revisão bibliográfica utilizada nesta dissertação de mestrado, bem como a definição de conceitos essenciais para a compreensão do trabalho, no qual os estudos mais pertinentes com relação ao assunto foram abordados. Vários

artigos foram apresentados, onde cada um deles demonstrou um pouco sobre cada um dos temas que serão avaliados durante o presente trabalho, entre os temas estão: teoria sobre espumas, influência de temperatura, pressão, do tipo de gás e modelagem matemática da formação e do decaimento de espumas. Porém, os trabalhos não abordam de forma tão aprofundada a formação de espumas em óleos, além disso, não há nenhum trabalho que reúna informações sobre a influência de todos os parâmetros, aqui abordados, em um único trabalho e de forma conjunta. A seguir, a Tabela 1 e a Tabela 2 apresentam os principais trabalhos discutidos nessa seção.

Tabela 1. Resumo de trabalhos relacionados a propriedades físico-químicas das espumas.

<i>Autor</i>	<i>Método de formação de espuma</i>	<i>Material</i>	<i>Conclusão</i>
<b><i>Variável investigada: temperatura</i></b>			
Buckingham (1970)	Injeção de gás	Proteínas citoplasmáticas	Redução da viscosidade
Kamath <i>et al.</i> (2008)	Injeção de gás	Leite	Redução da tensão superficial
Indrawati <i>et al.</i> (2008)	Agitador mecânico	<i>Whey Protein</i>	Redução da viscosidade
Fortkamp (2014)	Despressurização	Óleo refrigerante	Redução da viscosidade
Kapetas <i>et al.</i> (2015)	Injeção de gás	Sulfonato de alfa-olefina	Redução de viscosidade e tensão superficial
Jackman <i>et al.</i> (2018)	Injeção de gás	Polímero termo responsivo	Redução da estabilidade
Delahaije <i>et al.</i> (2019)	Injeção de gás	Proteína	Redução da viscosidade
Rahim <i>et al.</i> (2019)	Injeção de gás	Óleo cru	Redução da estabilidade
<b><i>Variável investigada: pressão</i></b>			
Maini e Ma (1986)	Injeção de gás	Diversos compostos	Aumento da estabilidade
Holt <i>et al.</i> (1996)	Injeção de gás	Sulfonato de alfa-olefina	Estabilidade se comporta diferente com o aumento da pressão
Szabries <i>et al.</i> (2018)	Injeção de gás	Solução aquosa de surfactantes	Estabilidade se comporta diferente com o aumento da pressão
Szabries <i>et al.</i> (2019)	Injeção de gás	Solução aquosa de surfactantes	Aumento da estabilidade a altas pressões
<b><i>Variável investigada: tipo de gás</i></b>			



Gregorian <i>et al.</i> (1983)	Injeção de gás	Diversos gases	Influência da taxa de solubilidade
Hartland <i>et al.</i> (1993)	Injeção de gás	Diversos gases	Influência da taxa de injeção e da solubilidade
Farajzadeh <i>et al.</i> (2014)	Injeção de gás	Diversos gases	Influência da taxa de injeção e da solubilidade

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2. Resumo trabalhos sobre espumas relacionados a separadores de óleo/água/gás.

<i>Autor</i>	<i>Método de formação de espuma</i>	<i>Material</i>	<i>Variável analisada</i>
Shaban (1995)	Despressurização	Óleo cru	Concentração de antiespumante
Poindexter <i>et al.</i> (2002)	Injeção de gás	Óleo cru	Densidade, viscosidade, tensão superficial, asfaltenos e resinas
Zaki, Poindexter e Kilpatrick (2002)	Injeção de gás	Óleo cru sintético	Viscosidade, asfaltenos e resinas
Rezende, Bittencourt e Mansur (2011)	Despressurização	Óleo cru	Antiespumante
Fraga, Santos e Mansur (2012)	Despressurização	Óleo cru	Antiespumante
Blázquez <i>et al.</i> (2017)	Despressurização	Óleo cru	Antiespumante
Chen <i>et al.</i> (2018)	Despressurização/ Injeção de gás	Óleo cru/ Óleo mineral	Componentes ácidos e saturação de gás

Fonte: Autoria própria.

Como pode-se observar, existem lacunas na literatura referentes a trabalhos de espumas que abordem o tema da influência de parâmetros físico-químicos na formação e no decaimento de espumas de óleo mineral. Também há carência na literatura de investigações de processos de formação e decaimento de espuma aplicadas em

separadores óleo/água/gás, visto que a maioria dos trabalhos aqui apresentados possuem materiais distintos para a formação de espumas e/ou não avaliam a influência de propriedades termofísicas.

Logo, a relevância deste trabalho está em avaliar, de forma mais conjunta, a influência dos parâmetros físico-químicos na formação e no decaimento de espumas de óleo mineral com a presença de aditivo espumante. Além disso, serão avaliados de forma agregada todos os fatores aqui abordados, ou seja, temperatura, pressão e tipo de gás injetado, de forma a produzir uma análise mais completa da influência de cada um destes parâmetros na formação de espuma através do método de dispersão, ou injeção de gás, para a mistura aqui apresentada.

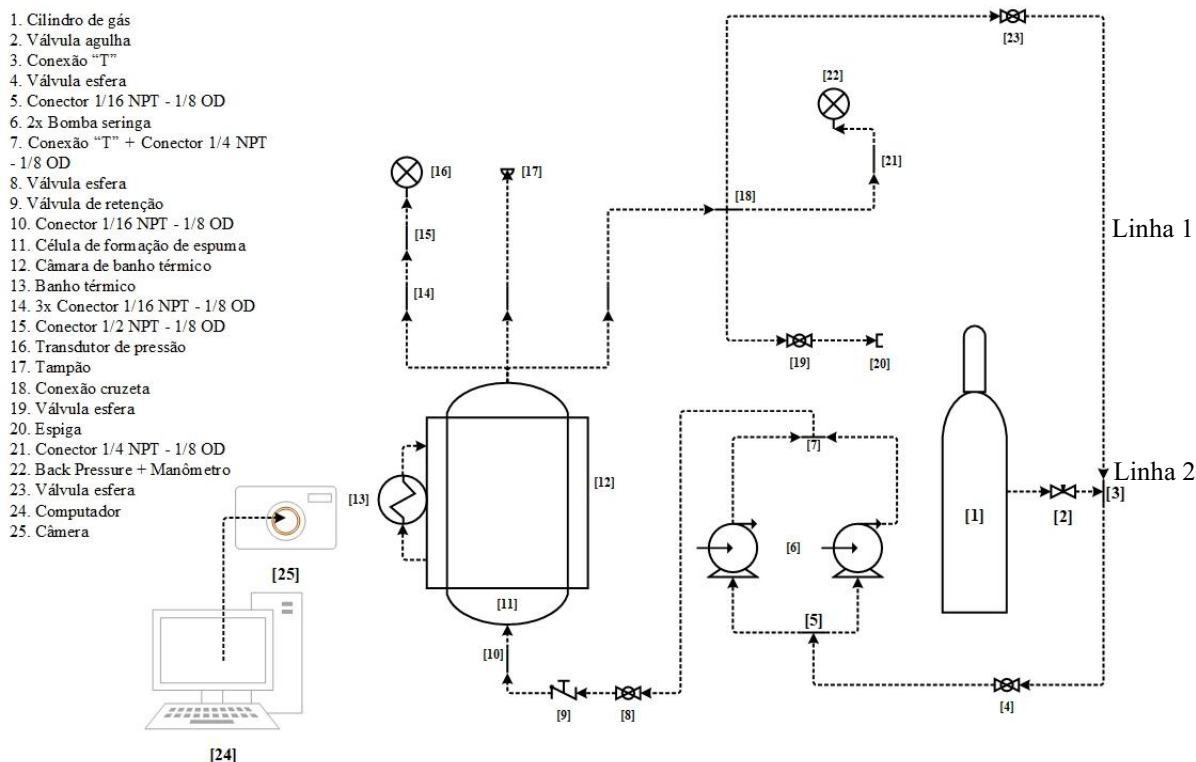
### **3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL E TEÓRICA**

A metodologia experimental aplicada ao trabalho foi realizada com o intuito de obter relações entre os parâmetros analisados (temperatura, pressão e tipo de gás utilizado) e a formação e a estabilidade da coluna de espuma. Os dados desejados foram obtidos através do projeto e montagem de um aparato experimental, composto por uma célula de formação de espumas e diversos outros equipamentos que proporcionaram o controle das demais variáveis. Esse capítulo será apresentado primeiramente através da apresentação do aparato experimental, após isso será apresentado o procedimento experimental aplicado para obtenção dos resultados, a grade de teste utilizada, a seleção dos fluidos para realização do experimento e a análise de incertezas. Ainda serão apresentadas as modelagens de formação e decaimento de espumas.

#### **3.1 Aparato experimental**

A Figura 21 ilustra um desenho esquemático do aparato projetado para a formação de espumas utilizando o método de dispersão. A seguir, serão apresentados os equipamentos pertencentes a este aparato.

Figura 21. Fluxograma de equipamentos.



Fonte: Autoria Própria.

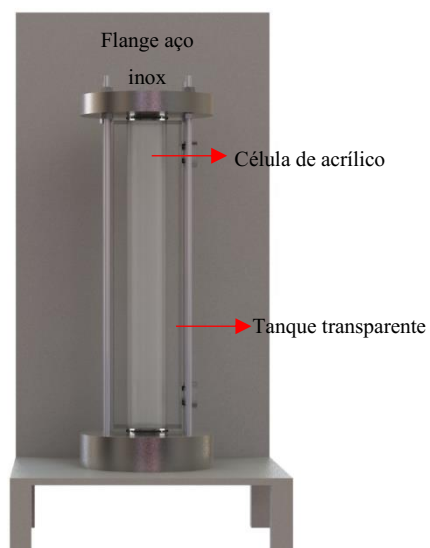
O cilindro do gás (1) utilizado durante o experimento possui duas funções principais, realizar a pressurização da célula de formação de espuma (11) e efetuar a injeção de gás na parte inferior do meio poroso de modo a criar a coluna de espuma para a avaliação. Partindo do cilindro do gás (1) existem duas linhas. A primeira linha tem a função apenas de pressurizar a célula (11) até a pressão escolhida para iniciar o teste. A segunda linha tem papel fundamental no experimento, uma vez que será ela que irá determinar o modo de formação da espuma. Para que ocorra a injeção do gás de forma constante e a uma vazão controlada, foi necessário a utilização de duas bombas seringas em paralelo (6) conectadas através de um módulo pneumático que realizou a comunicação destes equipamentos. Com o controle de vazão de gás realizado, o próximo passo é escoar este gás através da célula (11) passando anteriormente por um meio poroso que dará início ao processo de formação de bolhas de gás que distende a interface líquido gás para que ocorra a formação da espuma desejada. Essa espuma foi formada dentro de uma célula (11) composta de flanges de aço inox conectados por um tubo de acrílico de 500 mm de

comprimento (detalhes na Figura 22). Este comprimento foi estabelecido para que a espuma tenha espaço suficiente para crescer sem qualquer barreira física que bloqueie este fenômeno. No flange superior, a célula está instrumentada com um transdutor de pressão (16) de modo a aferir a pressão interna da mesma. E também possui uma linha de serviço (17), usada para injetar o óleo a ser testado no interior da célula de testes.

Como os experimentos de formação de espuma foram realizados a pressão constante, uma válvula *Back-Pressure* (22) foi utilizada para alcançar essa finalidade. Após a pressurização da célula, manteve-se a pressão interna constante de modo que o teste seja realizado na pressão desejada, porém como se trata de um experimento onde foi injetado gás continuamente para dentro desta célula de teste, o gás excedente deve escoar para fora a fim de garantir a pressão constante do sistema.

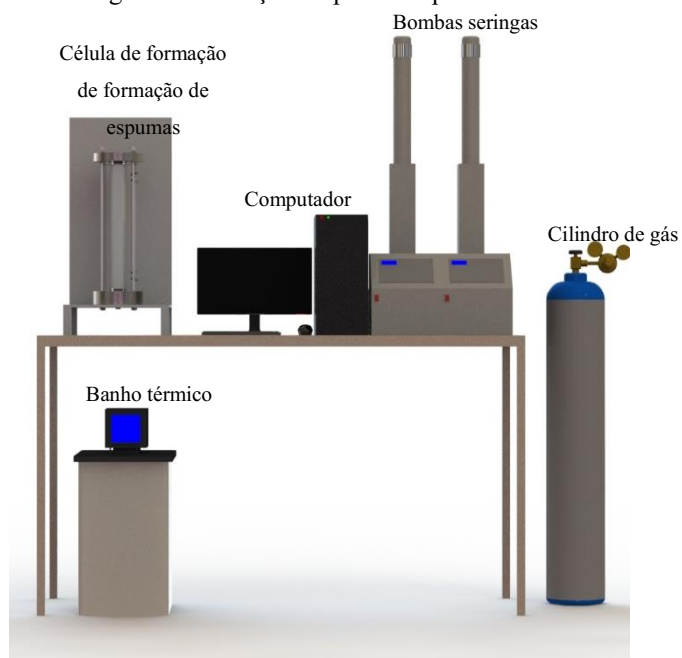
Além do que já foi citado, o aparato experimental ainda conta com um banho térmico (13) para o controle da temperatura da célula de formação de espumas (11), que está inserida num tanque transparente (12). Uma câmera (25) conectada a um computador (24) foi usada para a aquisição das imagens. Por fim, ainda foi utilizada uma câmera de alta velocidade para captação de imagens referentes a fenômenos físicos da formação e decaimento de espumas que serão abordados mais à frente na seção de análise de imagens. A Figura 23 ilustra um esboço do aparato experimental.

Figura 22 . Detalhe célula de formação de espuma.



Fonte: Autorial própria

Figura 23. Esboço do aparato experimental.



Fonte: Autorial própria.

### 3.2 Procedimento experimental

Antes do início dos experimentos, foi necessário fazer a injeção da mistura óleo [50 ml] + lauriléter sulfato de sódio [2 ml] + água [5 ml] através da linha de injeção na parte superior da célula de testes, porém para que a mistura fosse homogênea, foi necessário um processo de agitação inicial através de um agitador magnético durante 5 minutos. Em seguida, a célula foi pressurizada com o gás de teste até a pressão de interesse, com isso pôde-se avaliar a influência da pressão nos testes. Após isso ser realizado, deve-se ocorrer o tempo de estabilização da mistura gás-líquido na célula. Este tempo deverá ser grande o suficiente para que o gás seja solubilizado no líquido a ser avaliado, e para que todo o sistema se encontre em equilíbrio. Ao mesmo tempo em que isso ocorre, o banho térmico deve ser ligado na temperatura desejada, e espera-se que o sistema entre em equilíbrio térmico. Neste momento, a aquisição de imagens deve ser iniciada, ela irá possibilitar a verificação da altura da coluna de espuma formada, bem como o tempo de decaimento desta após o desligamento da injeção de gás. Para que a pressão não oscile durante o experimento, deve-se regular a válvula *Back-Pressure* para a pressão de interesse. Logo, esse equipamento irá regular a pressão sempre que esta ultrapassar da pressão estabelecida. Com todos esses parâmetros ajustados, deve-se então iniciar a injeção de gás que causará a formação da coluna de espuma desejada. Para isso, deve-se ajustar a vazão necessária nas bombas seringas. A injeção de gás deve ocorrer até o momento em que a altura da coluna de espuma se torne estável. A partir deste momento, pode-se medir a espumabilidade do fluido através da equação (9). Com isso, deve-se desligar a injeção de gás e iniciar a contagem do tempo para o decaimento completo da espuma. Com o tempo determinado e as medições intermediárias de volume de espuma, pode-se plotar uma curva de decaimento na qual será analisada a inclinação de colapso para determinar a estabilidade da espuma formada. Para a obtenção dos pontos de altura (H) que dão origem aos gráficos citados anteriormente, foi utilizada uma régua graduada acoplada a célula de formação de espuma. A cada intervalo de tempo de 10 em 10 segundos a câmera realizada a aquisição de uma imagem que registrava a altura da camada de espuma durante a execução do experimento. Através da obtenção dessas imagens e uma análise realizada posteriormente foi possível plotar todos os gráficos de formação e decaimento disponíveis no presente trabalho.

### 3.3 Grade de testes

A grade de testes, Tabela 3, foi desenvolvida com o intuito de avaliar os parâmetros desejados, como a influência da pressão, temperatura e tipo de gás. Os testes serão comparados com aqueles realizados em outras condições, de modo a tentar verificar a influência de tais parâmetros na espumabilidade e na estabilidade da espuma formada.

Tabela 3. Grade de teste.

<i>Nitrogênio</i>			<i>Metano</i>				
T	P	Gás	T	P	Gás		
<b>Temperatura</b>							
<b>P1</b>	20°C	1 bar	N <sub>2</sub>	<b>P16</b>	20°C	1 bar	CH <sub>4</sub>
<b>P2</b>	25°C	1 bar	N <sub>2</sub>	<b>P17</b>	25°C	1 bar	CH <sub>4</sub>
<b>P3</b>	30°C	1 bar	N <sub>2</sub>	<b>P18</b>	30°C	1 bar	CH <sub>4</sub>
<b>P4</b>	35°C	1 bar	N <sub>2</sub>	<b>P19</b>	35°C	1 bar	CH <sub>4</sub>
<b>P5</b>	40°C	1 bar	N <sub>2</sub>	<b>P20</b>	40°C	1 bar	CH <sub>4</sub>
<b>Pressão</b>							
<b>P6</b>	20°C	1 bar	N <sub>2</sub>	<b>P21</b>	20°C	1 bar	CH <sub>4</sub>
<b>P7</b>	20°C	5 bar	N <sub>2</sub>	<b>P22</b>	20°C	5 bar	CH <sub>4</sub>
<b>P8</b>	20°C	10 bar	N <sub>2</sub>	<b>P23</b>	20°C	10 bar	CH <sub>4</sub>

Fonte: Autoria Própria

A Tabela 3 mostra todos os 16 pontos experimentais que serão utilizados para a realização dos ensaios experimentais. Essa tabela é dividida em 2 principais colunas, onde é avaliada a influência do tipo de gás. Isso é feito a partir da repetição de todos os pontos experimentais para ambos os gases, para que se possa comparar a influência de tal parâmetro. Além disso, a tabela é dividida em duas principais partes. A primeira, dos pontos P1 até P5 e P16 até P20, é responsável pela determinação da influência da temperatura, para isso são mantidos todos os parâmetros constantes com exceção da temperatura. Da mesma forma, variando apenas o parâmetro de pressão, pontos P6 até P8 e P21 até P23, a segunda parte da tabela é responsável por indicar a influência da pressão na formação e na estabilidade da espuma. Para estes pontos foram utilizadas as temperaturas de 20°C, pois esta temperatura permitia uma maior resistência mecânica da bancada utilizada para os testes, porém pontos de maior temperatura poderiam ter sido escolhidos para aumentar a velocidade de decaimento da espuma, pois, como pode-se



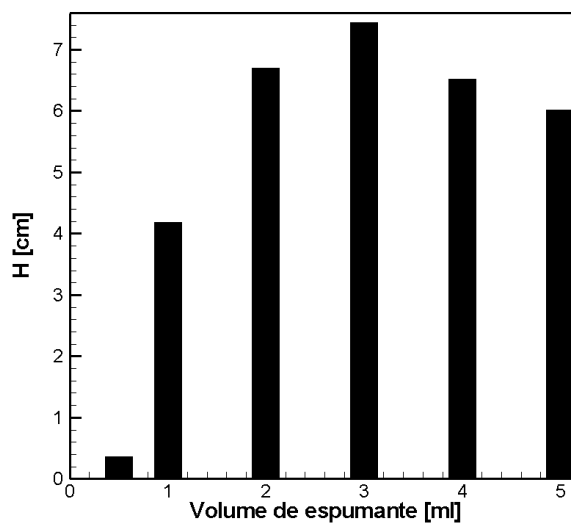
observar na seção de resultados, estes pontos acabaram elevando muito o tempo de decaimento de espuma devido ao conjunto de pressão elevada e temperatura baixa.

A escolha dos pontos experimentais aqui apresentados foi realizada com base na escassez de informações presente na literatura em relação à formação e ao decaimento de espumas que tem como base óleo mineral na avaliação da influência de temperatura, pressão e tipo de gás injetado. Além disso, por se tratar de um trabalho que tem como motivação a formação de espuma em separadores da indústria do petróleo, foram escolhidas as faixas de medição de temperatura e pressão com base no que é encontrado na prática nesses equipamentos e considerando as limitações físicas da bancada. Ainda, o gás metano foi escolhido como comparação, uma vez que é o gás mais comum encontrado na etapa de separação.

### **3.4 Seleção dos fluidos**

A princípio, seriam realizados testes apenas com o óleo mineral ISO14 puro, porém devido ao procedimento experimental adotado, e devido às limitações da vazão de gás da bancada, não se verificou a formação de espuma apenas com esse óleo puro. Dessa forma, diversos outros óleos foram testados (óleos de motor, óleos de direção hidráulica, outros óleos minerais) sem sucesso. Assim, fez-se necessária a utilização de um aditivo espumante diluído em água. Foram testados alguns aditivos espumantes, e foi selecionado aquele que obteve melhor resultado: Lauriléter Sulfato de Sódio, um dos aditivos espumantes mais comuns utilizados pela indústria. Para obtenção das concentrações, foram realizados alguns testes na bancada experimental para definir qual seria a concentração micelar crítica (CMC) de Lauriléter Sulfato de Sódio para a mistura. Além disso, deve-se saber que para todas as concentrações aqui testadas foram utilizados 5 ml de água para diluição, existem diversos outros trabalhos que utilizaram água como agente de diluição do aditivo espumante (HUTZLER et al., 2011; MANNHARDT; NOVOSAD; SCHRAMM, 2000; OSAMA AL, 2015; SIMJOO et al., 2013; TRETER et al., 2010). Como pode-se observar na Figura 24, o volume de espumante que estaria na CMC seria o de 3 ml, porém isso traria uma porcentagem de aditivos (Lauriléter Sulfato de Sódio + água) de 14%, e como a diferença de altura entre as concentrações de 2 e 3 ml não é tão significativa, optou-se pela utilização do volume de 2 ml, uma vez que a porcentagem de aditivos ficaria em 12% em comparação à mistura.

Figura 24. Concentração de espumante com relação a coluna de espuma formada.

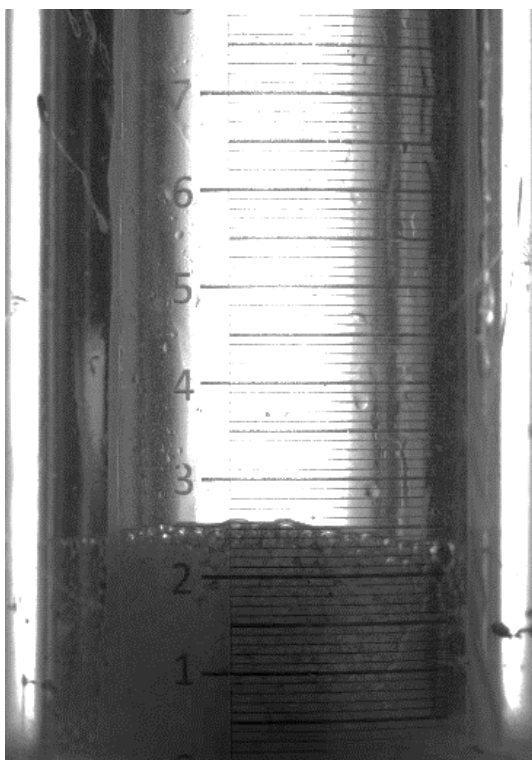


Fonte: Autoria Própria

### 3.5 Análise de incertezas

Para monitorar e controlar os parâmetros físicos dos experimentos, foram utilizados alguns instrumentos de medição. Durante o experimento são utilizados um transdutor de pressão para medição da pressão da célula, um sensor PT100 para medição de temperatura e uma bomba seringa para verificação da taxa de injeção de gás. Ainda, para obtenção dos resultados, é medida a altura da coluna de espuma ao longo do tempo através da utilização de uma escala graduada fixada ao tubo da célula de ensaio, conforme ilustrado através da Figura 25:

Figura 25. Ilustração da escala graduada para obtenção da altura da camada de espuma.



Fonte: Autoria própria.

Cada um dos aparelhos aqui citados possuem uma incerteza de medição atribuída que interfere no resultado obtido através do ensaio. Porém, não existem equações que correlacionem volume de líquido, pressão, temperatura e vazão de gás à altura da camada de espuma, logo não é possível correlacionar as incertezas de medição ao resultado obtido através do experimento para altura da coluna de espuma. Dessa forma, as incertezas calculadas no presente trabalho são apresentadas separadamente. Os cálculos e as explicações de como essas incertezas são realizadas estão descritos no Apêndice A.

### 3.6 Modelagem matemática de formação de espuma

Nesta seção, é apresentada uma abordagem baseada no trabalho de Pilon, Fedorov e Viskanta (2002) que desenvolveram um modelo matemático para a predição da espessura da camada de espuma em função do tempo para o caso de espumas formadas por injeção de gás (ensaio pneumático).

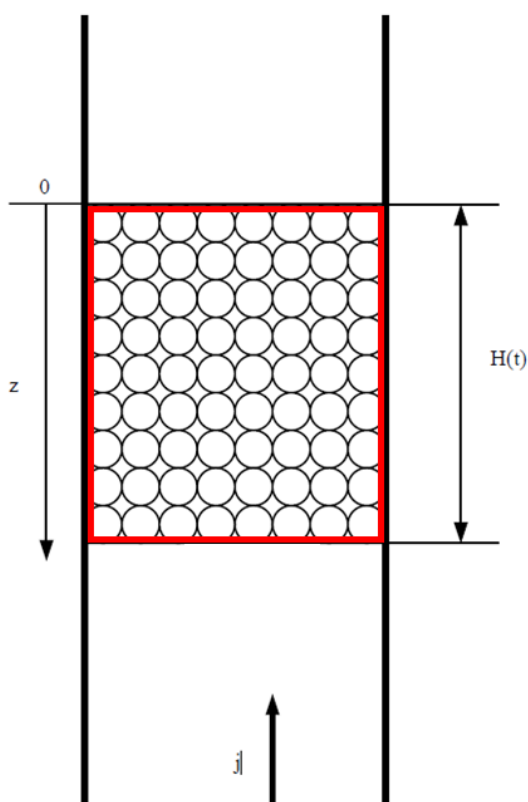
O modelo é baseado nas seguintes hipóteses:

- O problema é unidimensional e transiente;
- Os efeitos de parede são desprezíveis;

- A espuma é isotérmica;
- Durante a formação transiente, não haverá *bursting* na superfície da espuma.

A Figura 26 ilustra o diagrama esquemático do problema e a geometria:

Figura 26. Esquema de geração de espuma através de injeção de gás.



Fonte: Adaptado de Pilon, Fedorov e Viskanta (2002)

Na Figura 26 temos um compartimento circular para a formação da coluna de espuma com área transversal igual a  $A$ . No tempo  $t=0$ , gás é injetado no sistema pela parte inferior do compartimento a uma velocidade superficial constante  $j$ . Sendo  $j$  maior que a velocidade mínima necessária para a formação de espuma, também conhecida como  $j_m$ .  $H(t)$  é a altura da coluna de espuma em qualquer instante de tempo  $t$ . O sistema de coordenadas escolhido tem sua origem localizada na parte superior da espuma e tem como direção de crescimento a coordenada  $z$ . O volume de controle é delimitado pelo quadrado vermelho e indica a porção de espuma formada no compartimento, como apresentado pela Figura 26.

A espuma irá crescer até um momento onde atingirá o regime permanente, neste momento a altura ficará estável até que seja cessada a injeção de gás, assim irá ser chamada de  $H_\infty$  a altura em regime permanente. O tempo para que isso aconteça será chamado de  $\tau$ .

Assim, de acordo com as hipóteses feitas anteriormente, aplicando a conservação da massa na fase gasosa no volume de controle, tem-se:

$$\frac{dm_g(t)}{dt} = \rho_g j A \quad \text{se } t \leq \tau \quad (14)$$

onde  $\rho_g$  é a massa específica da fase gasosa,  $j$  é a velocidade superficial do gás,  $A$  é a área da seção transversal do compartimento,  $m_g$  é a massa de gás do sistema e  $t$  é o tempo.

Também pode-se escrever a massa total de gás retido na espuma como função da porosidade da seguinte forma:

$$m_g(t) = \int_0^{H(t)} \rho_g \phi(z,t) A dz \quad (15)$$

Ainda sabemos que a porosidade média da espuma será dada pela seguinte equação:

$$\bar{\phi}(t) = \frac{1}{H(t)} \int_0^{H(t)} \phi(z,t) dz \quad (16)$$

onde  $H(t)$  é a altura da coluna de espuma em função do tempo,  $\bar{\phi}(t)$  é a porosidade média da espuma e  $\phi(z,t)$  é a porosidade em função da posição e do tempo, obtida através da correlação apresentada por Pilon, Fedorov e Viskanta (2002).

Agora, considerando que a massa específica do gás é constante e a área transversal da seção também permanece constante, pode-se reescrever a equação (15) da seguinte forma:

$$m_g(t) = \rho_g A \int_0^{H(t)} \phi(z,t) dz \quad (17)$$

Realocando o termo da equação (16) temos:

$$\bar{\phi}(t)H(t) = \int_0^{H(t)} \phi(z,t) dz \quad (18)$$

Substituindo (18) em (17) obtemos a seguinte expressão:

$$m_g(t) = \rho_g A \bar{\phi} H(t) \quad (19)$$

Realocando os termos de (19), obtemos a seguinte expressão para a altura da camada de espuma em função do tempo:

$$H(t) = \frac{m_g(t)}{\rho_g A \bar{\phi}} \quad (20)$$

Porém, ainda pode-se integrar a equação (14) da seguinte forma:

$$\int dm_g(t) = \int_0^t \rho_g j A dt \quad (21)$$

Logo obtem-se:

$$m_g(t) = \rho_g j A t \quad (22)$$

Substituindo a expressão encontrada da equação (22) em (20), obtém-se:

$$H(t) = \frac{\rho_g j A t}{\rho_g A \bar{\phi}} \quad (23)$$

Simplificando:

$$H(t) = \frac{j t}{\bar{\phi}} \quad (24)$$

Ou ainda:

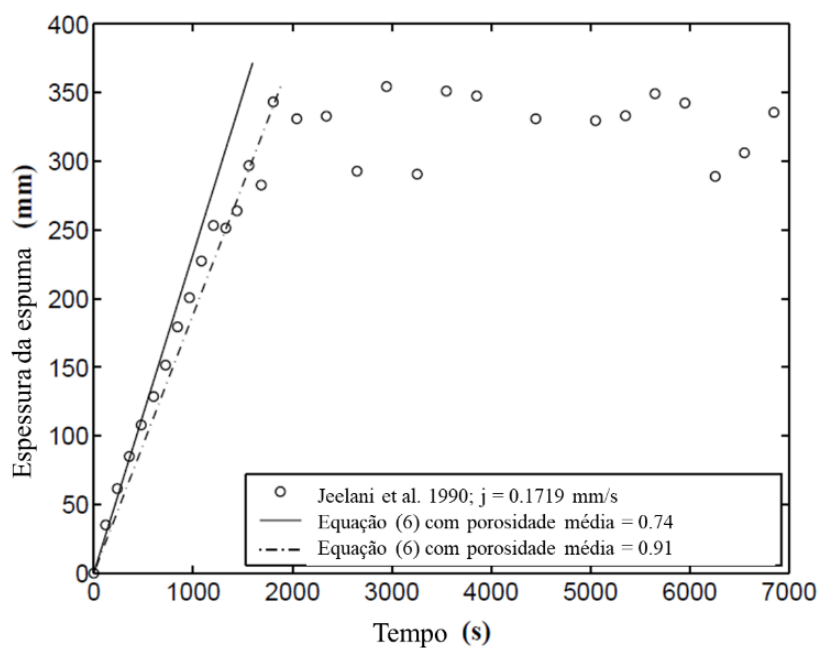
$$H(t) = \frac{j t}{\bar{\phi}} \text{ se } t \leq \tau \quad (25)$$

Essa é a opção mais simples que se pode encontrar pra calcular a altura da camada de espuma em função do tempo para espumas formadas através da injeção de gás. Porém,

sabe-se que as espumas crescem até que encontrem o regime permanente onde podem ocorrer três principais fenômenos:

Para baixas velocidades superficiais de gás, a espuma chegará ao platô e permanecerá constante a partir de então como ilustrado pela Figura 27.

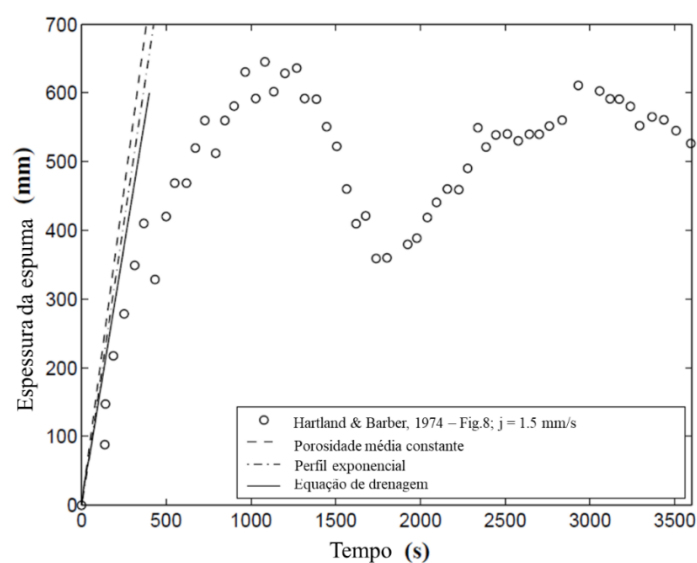
Figura 27. Formação de camada de espuma com baixa velocidade superficial de gás.



Fonte: Adaptado de Pilon, Fedorov e Viskanta (2002)

Para médias velocidades superficiais de gás, a espuma crescerá até um tamanho crítico e a partir de então começará a flutuar por essa espessura ao longo do tempo como mostra a Figura 28.

Figura 28. Formação de camada de espuma com média velocidade superficial de gás.

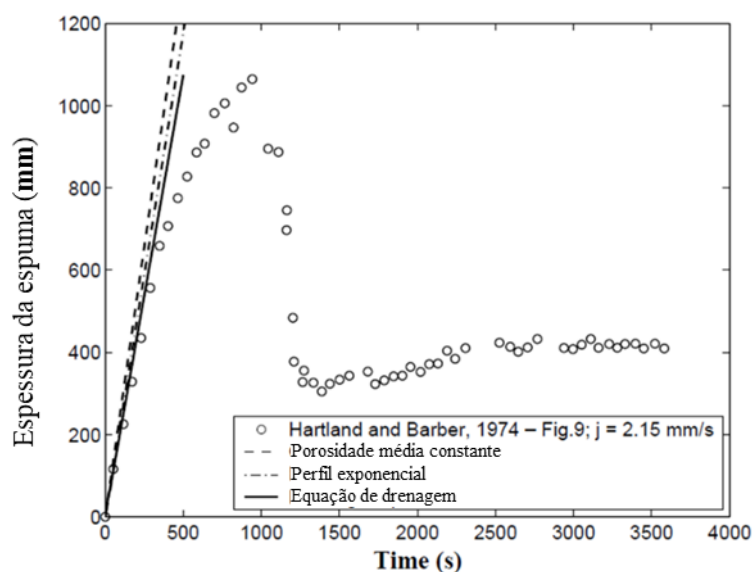


Fonte: Adaptado de Pilon, Fedorov e Viskanta (2002)

Em último caso, pode-se ainda ter espumas formadas através de alta velocidade superficial de gás. Neste caso, a espuma irá crescer até uma espessura crítica onde a partir desta irá decair e chegar a uma condição de *Froth* (uma estrutura bastante similar a espuma, porém mais leve e mais aerada), ou seja, irá permanecer constante, porém a uma altura de coluna de espuma menor da atingida anteriormente, como mostra a Figura 29.



Figura 29. Formação de camada de espuma com alta velocidade superficial de gás.



Fonte: Adaptado de Pilon, Fedorov e Viskanta (2002)

As definições de velocidade superficial baixa, média e alta são correlacionadas a estabilidade da altura da camada de espuma em regime permanente de acordo com Pilon, Fedorov e Viskanta (2002) como ilustrado por Figura 27, Figura 28 e Figura 29 apresentadas anteriormente.

O modelo exibido anteriormente é capaz de prever a altura inicial da coluna de espuma para todos os casos aqui mostrados, porém este modelo tem como limitação a predição da espessura de espuma formada ao atingir o platô. Contudo, a única opção viável para a predição correta dessa altura de espuma é que a velocidade superficial de injeção de gás seja pequena, fenômeno indicado pela Figura 24, onde a espuma cresce linearmente e se mantém constante durante o platô. Isso é devido a uma das hipóteses assumidas no modelo: a de que não existe *bursting* de bolhas na interface espuma-gás, ou seja, todas as bolhas formadas continuam presas à espuma. Porém, considerando velocidades superficiais de gás médias ou altas, o fenômeno de turbulência que está associado a essa propriedade não permite que isso aconteça gerando, deste modo, os fenômenos apresentados nas Figura 28 e Figura 29.

A partir disso, focado apenas no modelo de baixa velocidade superficial baixa, ainda é necessário calcular o tempo crítico, ou seja, o momento em que a espuma deixa de crescer e alcança o seu platô. Isso deverá ser feito a partir da seguinte correlação descrita por Pilon, Fedorov e Viskanta (2002).

$$\tau = \frac{\bar{\phi} H_{\infty}}{j} \quad (26)$$

onde  $\tau$  é o tempo crítico,  $H_{\infty}$  é a espessura da camada de espuma no platô e  $j$  é a velocidade superficial do gás.

Porém para se definir  $H_{\infty}$  devemos usar outra correlação apresentada em Pilon e Viskanta (2004).

$$H_{\infty} = 2905 \frac{\sigma}{r^{2,6}} \frac{[\mu_f (j_g - j_m)]^{0,8}}{(\rho_f g)^{1,8}} \quad (27)$$

onde  $H_{\infty}$  é a altura da coluna de espuma em regime permanente,  $\sigma$  é a tensão superficial do fluido,  $r$  é o raio da bolha que foi estimado através da utilização de imagens da coluna de espuma formada e um *software* para obtenção do raio médio de bolha dessa estrutura,  $\mu_f$  é a viscosidade do fluido,  $j_g$  é a velocidade superficial do gás,  $j_m$  é a velocidade superficial do gás para início da formação de espuma,  $\rho_f$  é a massa específica da fase líquida e  $g$  a gravidade.

Ainda sabemos que:

$$\text{Re} = \frac{\rho_c (j - j_m) r_0}{\mu} \quad (28)$$

Onde  $\rho_c$  é a massa específica do líquido,  $j_m$  é a mínima velocidade superficial de gás para iniciar a espuma,  $g$  é a aceleração da gravidade e  $\sigma$  é a tensão superficial do líquido.

Todas as informações necessárias são obtidas a partir do fluido utilizado para compor o meio de formação de espuma, ou seja, dependendo do líquido a ser utilizado pode-se calcular todas as informações necessárias. Porém, a velocidade superficial mínima necessária para ocasionar a espuma é um parâmetro bastante complicado de ser encontrado e para isso existe uma correlação apresentada por Pilon e Viskanta (2004) que pode ser utilizada neste caso.

Esta correlação é dada da seguinte forma.

$$j_m = v_{\infty} f(r^*) \alpha_m (1 - \alpha_m)^{n-1} \quad (29)$$

onde  $v_\infty$  é a velocidade terminal da bolha,  $f(r^*)$  é uma função de raio adimensional  $r^*$  e do regime de escoamento,  $\alpha_m$  é a fração de vazio da espuma e  $n$  é uma constante determinada experimentalmente.

As informações necessárias para o cálculo deste parâmetro estão apresentadas na Tabela 4.

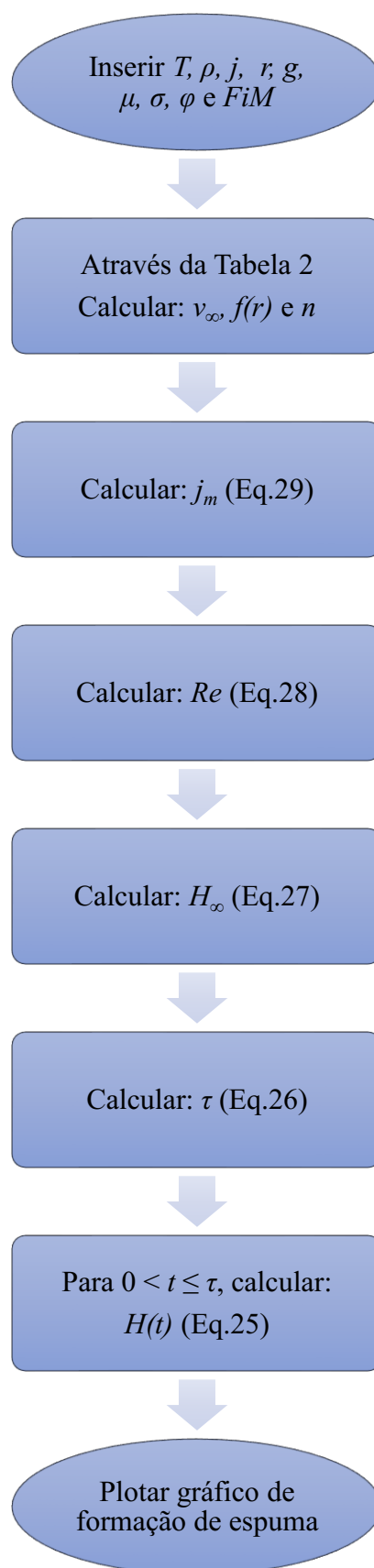
Tabela 4. Parâmetros para predição da velocidade superficial mínima necessária para espumar.

Regime	Velocidade terminal $v_\infty$	F(r)	Parâmetro (n)	Critério de transição
Viscoso	$\frac{2(\rho_f - \rho_g)gr^2}{9\mu_f}$	1	3	$N_\mu \leq N_{\mu t}$ $Re_\infty \ll 1$
	$\frac{8\Delta\rho}{3\rho_f v_\infty^2} = \frac{24}{Re_\infty} (1 + 0,1 Re_\infty^{0,75})$	$\left[ \frac{1 + \psi(r^*)}{1 + \psi(r^*)(1 - \alpha)^{9/7}} \right]$	3	$N_\mu \leq N_{\mu t}$ $Re_\infty > 1$
Bolha distorcida	$\sqrt{2} \left[ \frac{(\rho_f - \rho_g)g\sigma}{\rho_f^2} \right]^{1/4}$	1	1,75	$N_\mu > N_{\mu t}$
<i>Churn</i> turbulento	$\sqrt{2} \left[ \frac{(\rho_f - \rho_g)g\sigma}{\rho_f^2} \right]^{1/4}$	1	1/4	$r < [\sigma/(\rho_f - \rho_g)g]^{1/3}$

Fonte: Adaptado de Pilon *et al.* (2004).

A partir de todas as informações necessárias, é possível realizar o cálculo da espessura de camada de espuma seguindo o seguinte fluxograma:

Figura 30. Fluxograma para cálculo da camada de espuma.



Fonte: Autoria própria.

O modelo apresentado neste capítulo consiste de uma abordagem inicial para a predição da altura de espuma formada à baixas velocidades superficiais de injeção de gás em óleo mineral + lauriléter sulfato de sódio + água. Os pontos experimentais abordados no presente trabalho vão de encontro à proposta do modelo (velocidades superficiais dentro da faixa apropriada para utilização do modelo), logo foi possível calibrar o modelo de forma coerente a fim de obter resultados satisfatórios.

### 3.7 Modelagem matemática de decaimento de espuma

O modelo de drenagem desenvolvido nessa seção é baseado no modelo apresentado por Fortkamp (2014), trazendo algumas modificações. Como o modelo original se tratava de um decaimento de espumas formadas através do método de condensação (formação de espuma decorrente de despressurização), algumas propriedades variam ao longo do tempo como pressão, solubilidade de gás, massa específica da mistura, entre outros. Porém, como o presente trabalho é desenvolvido a partir do método de formação de espumas pneumático, não é necessário considerar tais variações de propriedades, dessa forma o modelo a ser desenvolvido nessa seção terá algumas modificações.

Com base em observações visuais do decaimento de espumas, a taxa de drenagem pode ser modelada como sendo diretamente proporcional à altura da espuma dada a seguinte expressão (FORTKAMP, 2014):

$$\dot{m}_L = m_0'' A \left[ \exp\left( C_4 \frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (30)$$

onde  $\dot{m}_L$  é a taxa de drenagem da espuma,  $m_0''$  é o termo de proporcionalidade,  $A$  é a área transversal da seção,  $C_4$  é uma constante empírica,  $t$  o tempo e  $\tau$  o tempo característico.

Porém, ainda pode-se escrever o tempo de proporcionalidade da seguinte forma:

$$m_0'' = C_3 \bar{\rho} \sqrt{g H_f} \quad (31)$$

onde  $C_3$  é uma constante empírica (equivalente a um coeficiente de descarga ou vazão, ou seja, relacionado à velocidade de drenagem da espuma),  $\bar{\rho}$  a massa específica média da espuma,  $g$  a gravidade e  $H_f$  a altura de espuma.

A variável  $\tau$  serve para adimensionalizar o tempo na função exponencial e esta variável pode ser definida como a razão entre a altura característica e a velocidade característica que será definida mais adiante:

$$\tau = \frac{H_c}{U_D} \quad (32)$$

Porém, a altura característica pode ser definida como a altura inicial de líquido  $H_L$  (FORTKAMP, 2014).

Para definir a velocidade característica, ou seja, a velocidade superficial do líquido nos canais de Plateau, Fortkamp (2014) utilizou uma analogia com meios porosos determinando tal velocidade a partir da Lei de Darcy para escoamentos em baixas velocidades. Dessa forma, segundo Kaviany (1995):

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{\mu_L}{K} U_D \quad (33)$$

onde  $\frac{dP}{dz}$  é o gradiente de pressão hidrostático,  $\mu_L$  a viscosidade do líquido e  $K$  a permeabilidade do meio poroso.

Supondo que a espuma esteja em equilíbrio mecânico, o gradiente de pressão hidrostático pode ser escrito da seguinte forma:

$$\frac{dP}{dz} = -\bar{\rho}g \quad (34)$$

Ainda pode-se escrever a massa específica média da seguinte forma:

$$\bar{\rho} = (1 - \phi)\rho_L + \phi\rho_g \quad (35)$$

onde  $\phi$  é a fração de vazio,  $\rho_L$  é a massa específica do líquido e  $\rho_g$  a massa específica do gás.

Das equações (33), (34) e (35), pode-se obter uma expressão para a velocidade superficial do líquido nos canais de Plateau:

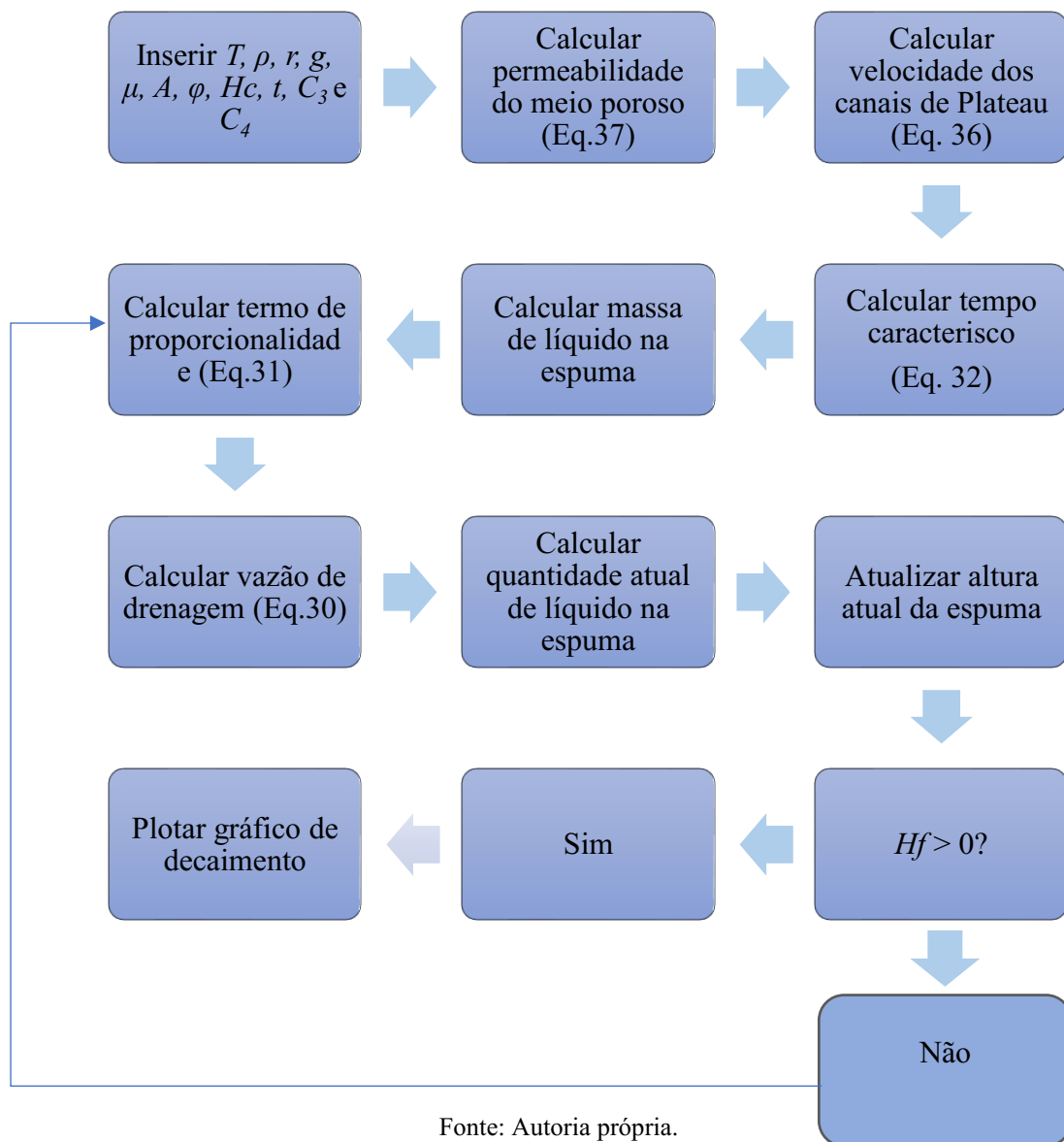
$$U_D = \bar{\rho}g \frac{K}{\mu_L} \quad (36)$$

Ainda é necessário obter uma correlação para a permeabilidade da espuma. Assim, pode-se utilizar o modelo de Carman-Kozeny (KAVIANY, 1995):

$$K = \frac{(1-\phi)^3 4r^2}{180\phi^2} \quad (37)$$

Para se obter a curva de decaimento da espuma, deve-se seguir o seguinte fluxograma:

Figura 31. Fluxograma para cálculo da curva de decaimento da espuma.



## 4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos tanto para a parte experimental, conforme grade de testes apresentada da seção 3.3, quanto os resultados obtidos através dos modelos matemáticos para formação e decaimento das espumas.

Inicialmente, foram realizados testes para validar a metodologia utilizada e para verificar a repetibilidade do procedimento experimental. Após isso, foram realizados testes de modo a comparar a influência da temperatura na formação e no decaimento das espumas através do método de injeção de gás. Posteriormente, foram realizados testes variando a pressão, afim de verificar a influência deste parâmetro na formação e decaimento das espumas. Por fim, a grade de testes foi repetida completamente para o gás metano, para que fosse possível avaliar a influência do tipo de gás injetado.

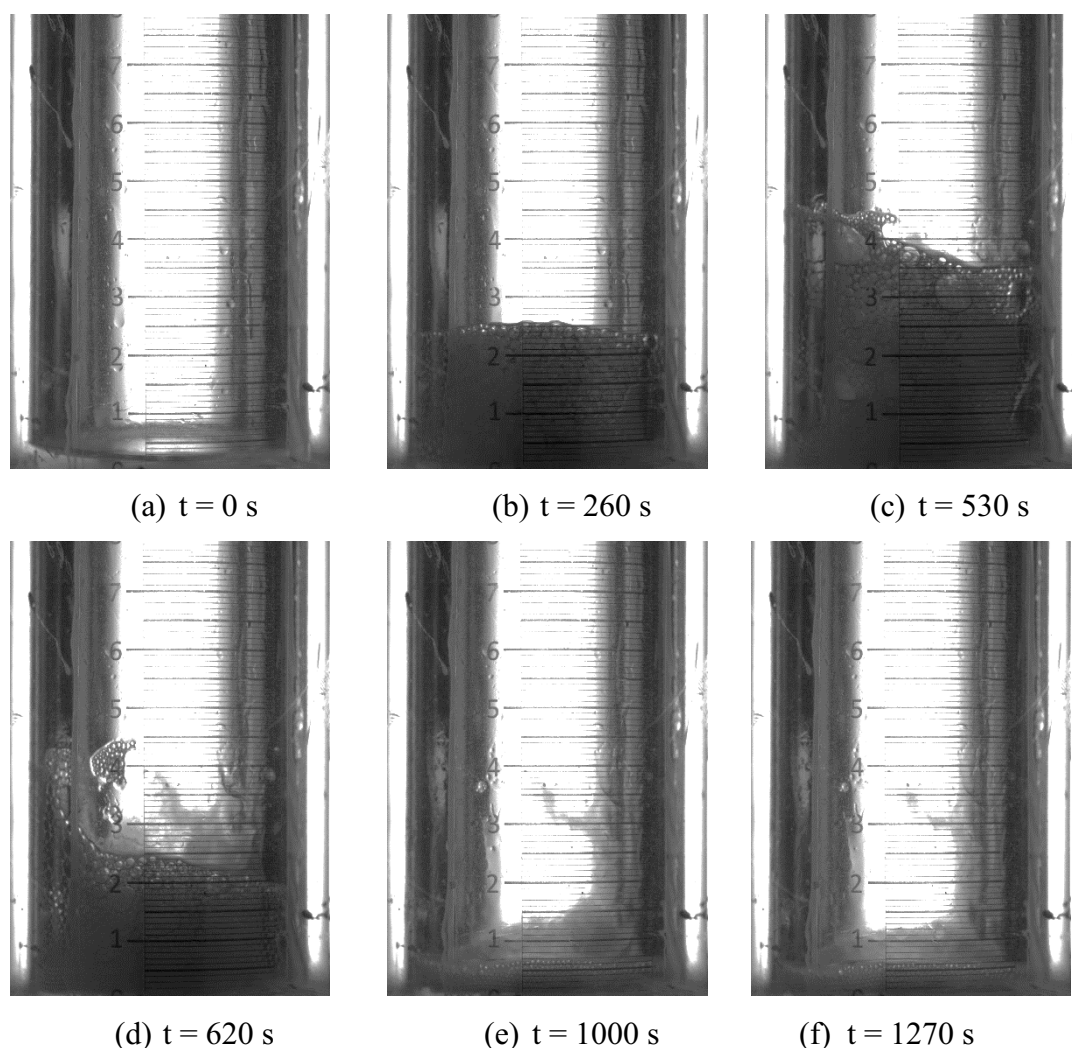
Para obtenção dos resultados através da modelagem matemática de formação e decaimento de espumas, foram realizadas diversas simulações utilizando o *software* MATLAB. Os resultados experimentais foram utilizados para calibrar os modelos matemáticos de forma a apresentar um resultado mais coerente possível.

### 4.1 Análise de imagens

Para obtenção dos gráficos apresentados nas próximas subseções foram utilizadas imagens obtidas experimentalmente onde era possível avaliar a altura da coluna de espuma em um instante de tempo. A sequência de imagens a seguir ilustra o teste realizado para o ponto P5:



Figura 32. Ilustração do teste realizado para o ponto P5.



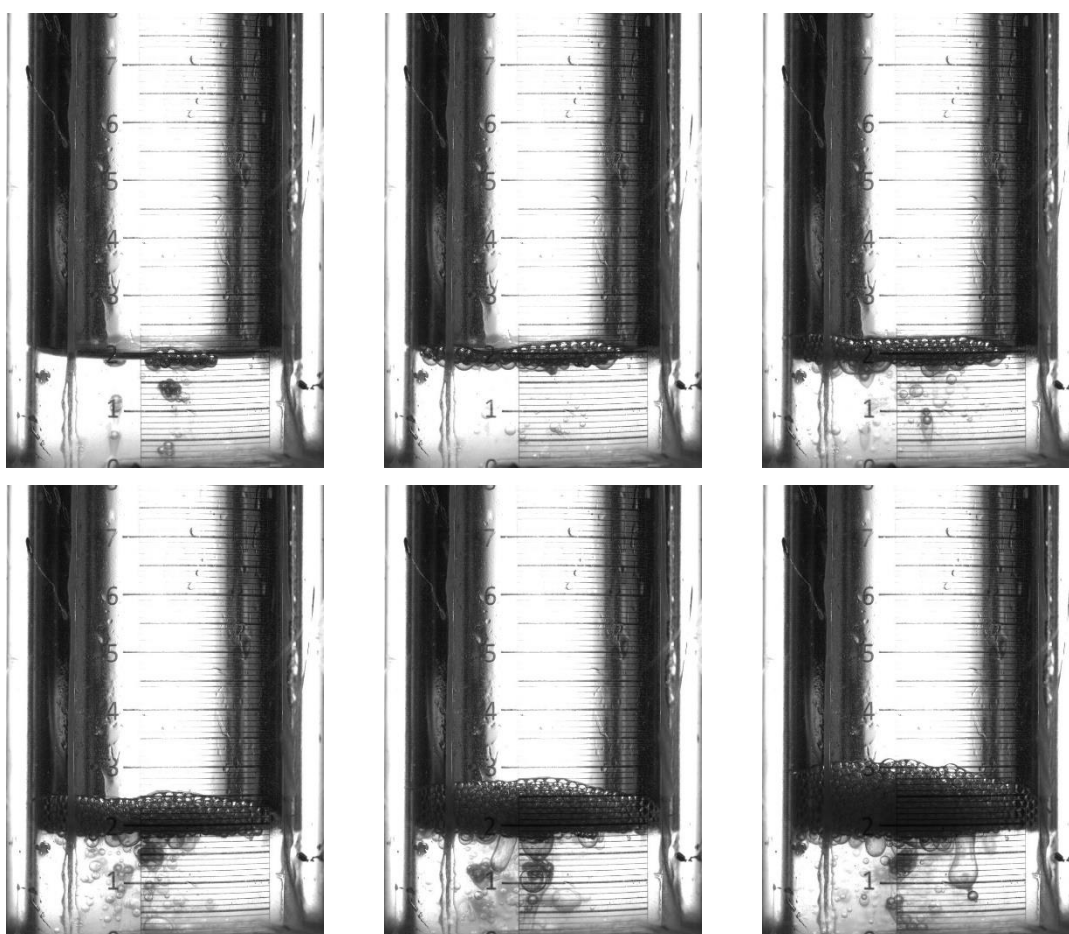
Fonte: Autoria própria.

As imagens ilustradas pela Figura 32 foram realizadas a partir da repetição do ponto experimental P5 utilizando uma câmera de alta velocidade. Isso foi realizado apenas com o intuito de visualizar alguns fenômenos típicos da formação e do decaimento de espumas. As imagens utilizadas para a construção dos gráficos de coluna de espuma foram realizadas utilizando uma câmera GoPro HERO5 Black, porém devido à qualidade das imagens obtidas, optou-se pela utilização das imagens da câmera de alta velocidade para ilustração dos detalhes. A câmera de alta velocidade não foi utilizada para todos os pontos devido a indisponibilidade da mesma durante todo o período de obtenção dos resultados experimentais, bem como a limitação de armazenamento deste equipamento. Por se tratar de um teste longo, não havia a possibilidade da utilização desta câmera para obtenção de todos os dados.

Todos os fenômenos citados na seção 2.2 foram observados durante os testes e serão aqui apresentados em forma de imagens. Além disso eles serão utilizados para a discussão dos resultados posteriormente. Também foram observados alguns outros fenômenos decorrentes da formação e do decaimento de espuma com a utilização da câmera de alta velocidade.

A Figura 33 apresenta o fenômeno de *creaming*. Tal fenômeno é necessário para a formação da camada de espuma. Ele representa a aglomeração das bolhas na interface líquido gás nos instantes iniciais da execução dos experimentos.

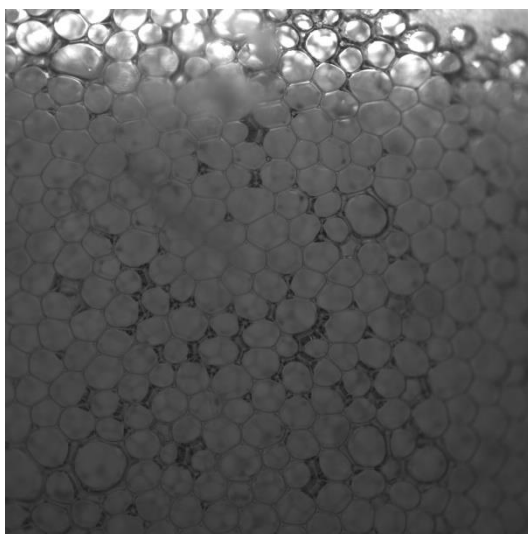
Figura 33. Ilustração do fenômeno de *creaming*.



Fonte: Autoria própria.

Também foi observado o formato poliédrico das espumas, como consequência da deformação entre as bolhas devido ao aumento da camada de espuma, a Figura 34 ilustra tal fenômeno:

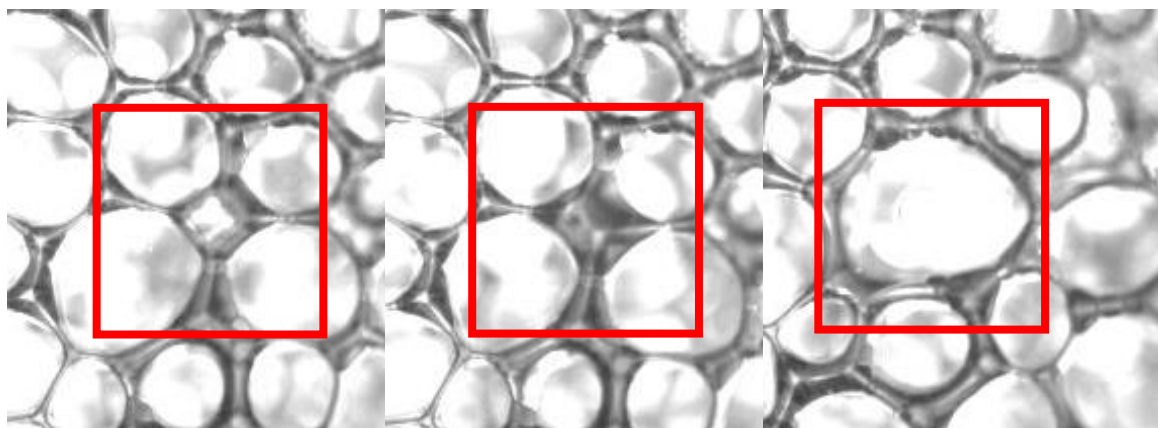
Figura 34. Ilustração do formato poliédrico da espuma.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 35 apresenta o fenômeno de drenagem de líquido através dos Canais de Plateau, a coalescência de bolhas e o fenômeno de *Ostwald Ripening*:

Figura 35. Ilustração do fenômeno de Ostwald Ripening.

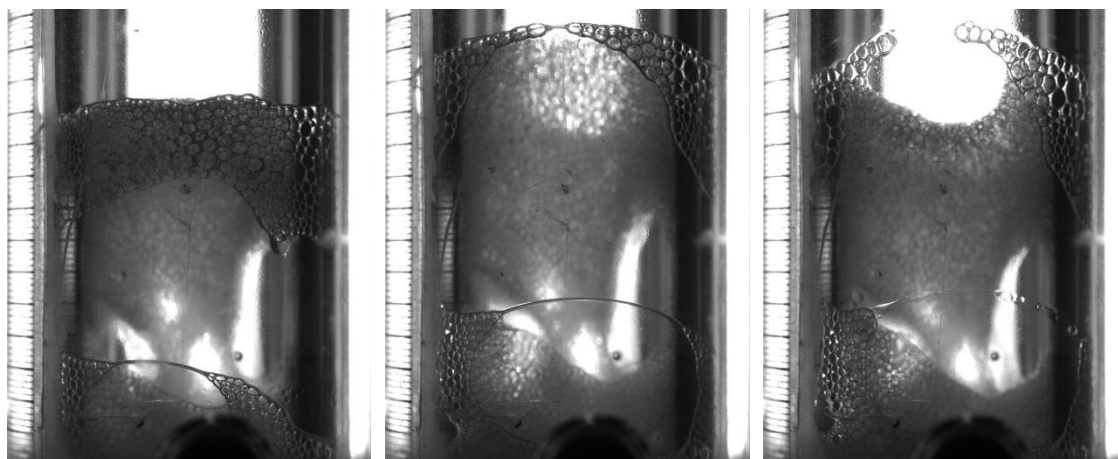


Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar através da sequência de imagens que houve uma aglomeração de líquido através dos canais de Plateau e conseqüentemente a coalescência de bolhas, ocasionando a formação de uma bolha maior. Quando isso acontece para diversas bolhas dentro de uma estrutura de espuma, esse fenômeno é chamado de *Ostwald Ripening*.

Por fim, pode-se observar através da sequência de imagens na Figura 36 a ocorrência do fenômeno de *bursting* ou rompimento de filme:

Figura 36. Ilustração do fenômeno de bursting.



Fonte: Autoria própria.

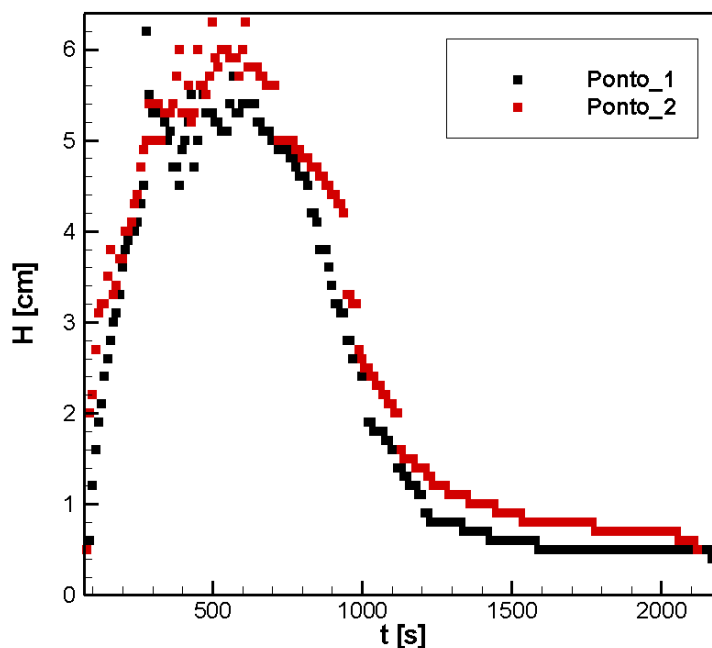
Todos os fenômenos aqui ilustrados foram observados durante a execução dos experimentos. Eles serão utilizados para explicar alguns comportamentos da formação e do decaimento da espuma, bem como serão utilizados para discussões sobre os resultados apresentados.

#### 4.2 Verificação de repetibilidade

Para a verificação de repetibilidade do experimento, dois pontos experimentais idênticos foram realizados. Todos os parâmetros de pressão (1 bar), temperatura (35°C), tipo de gás injetado (N<sub>2</sub>) e composição da mistura foram mantidos constantes (ponto experimental P4). Para execução de cada teste, foram realizados os mesmos procedimentos de limpeza na bancada, bem como a mistura foi executada da mesma forma e utilizando o mesmo tempo de agitação para minimizar quaisquer diferenças devido ao procedimento. Ambos os testes foram realizados com a mistura utilizada para toda a grade experimental de 50 ml de óleo mineral ISO14 + 2 ml de lauriléter sulfato de sódio + 5 ml água.

A Figura 37 apresenta os resultados obtidos através dos testes realizados para o ponto P4:

Figura 37. Verificação de repetibilidade dos experimentos.



Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado, os dois testes apresentaram resultados semelhantes, indicando que há uma repetibilidade na metodologia experimental utilizada.

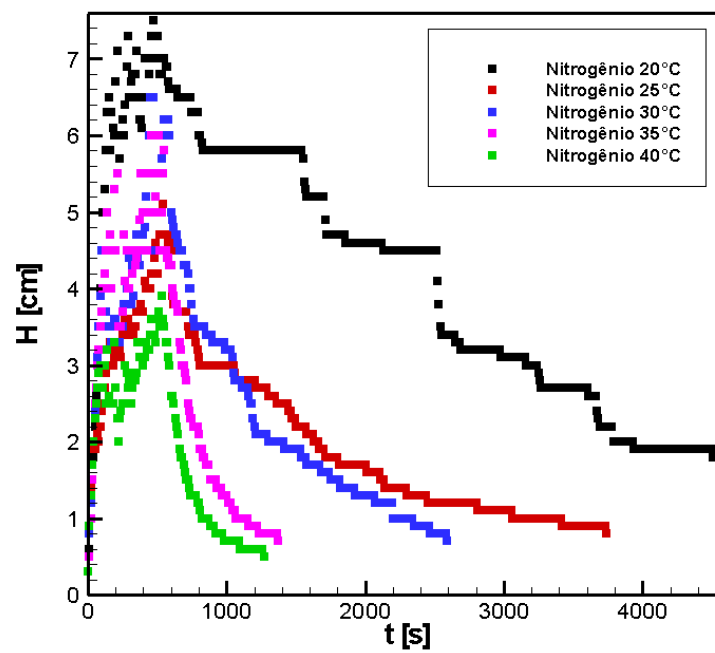
Existem algumas diferenças entre as espumas formadas quando se compara o Ponto\_1 ao Ponto\_2, porém essas diferenças se dão devido à aleatoriedade da formação e do decaimento de espuma devido às próprias características físicas dessa estrutura. Dessa forma, é possível a realização do experimento seguindo a metodologia sugerida.

#### 4.3 Dados experimentais: Temperatura

A fim de avaliar a influência do parâmetro temperatura na formação e decaimento das espumas, alguns testes foram realizados variando este parâmetro entre 20 e 40°C. Além disso, foram calculados os parâmetros de espumabilidade, inclinação de colapso e tempo de colapso para que fosse possível a avaliação desses pontos experimentais e uma futura discussão sobre os resultados obtidos.

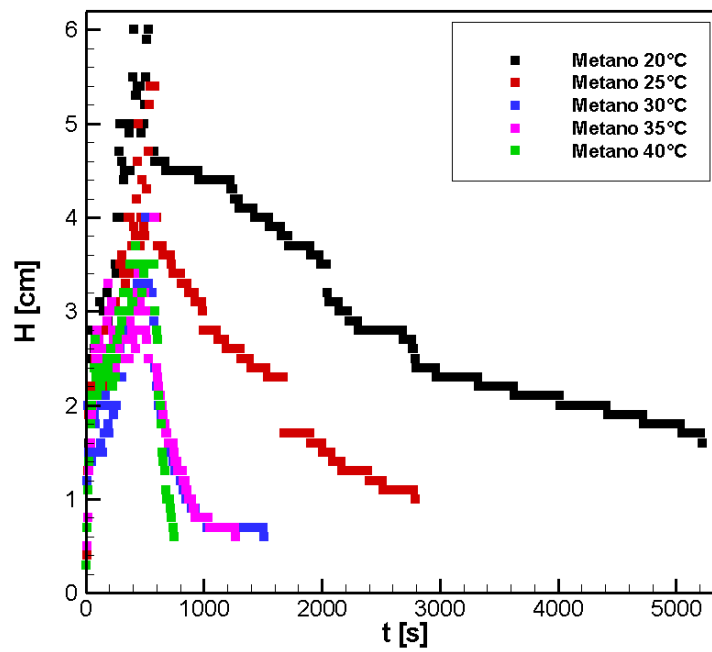
A Figura 38 e Figura 39 apresentam os resultados experimentais obtidos para a formação e decaimento de espumas para nitrogênio e metano, respectivamente:

Figura 38. Resultados experimentais para influência da temperatura com gás nitrogênio a 1 bar.



Fonte: Autoria própria.

Figura 39. Resultados experimentais para influência da temperatura com gás metano a 1 bar.

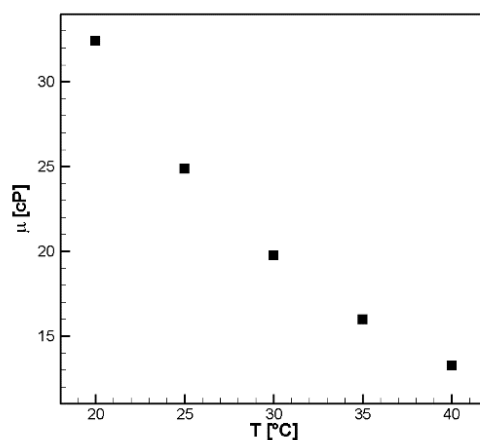


Fonte: Autoria própria.

Avaliando os gráficos de forma qualitativa, pode-se observar uma tendência bem clara do aumento da velocidade de decaimento conforme o aumento da temperatura para ambos os gases. Esse comportamento era esperado, pois diversos outros autores haviam verificado anteriormente tal comportamento (ABD RAHIM; SAAID; UMAR, 2019; BUCKINGHAM, 1970; DELAHAIJE; LECH; WIERENGA, 2019; FARAJZADEH; KRASSTEV; ZITHA, 2009; FORTKAMP, 2014; INDRAWATI et al., 2008; JACKMAN et al., 2018; KAPETAS et al., 2016). Embora os autores citados acima tenham utilizado uma composição diferente para a formação da coluna de espuma, muitos dos resultados podem ser comparados com o presente trabalho devido às propriedades físicas da espuma.

Essa diminuição da estabilidade da coluna de espuma formada pode ser explicada por diversos fenômenos que ocorrem na estrutura da espuma devido a um aumento de temperatura. Porém o mais comum é devido a diminuição da viscosidade como consequência ao aumento da temperatura. Essa diminuição da viscosidade gera um aumento na velocidade de escoamento através dos canais de Plateau, consequentemente o filme de líquido entre as bolhas tende a se tornar mais fino de forma mais acelerada, o que acaba colaborando para fenômenos como *bursting* e coalescência de bolhas. Esses fenômenos estão diretamente relacionados ao colapso da espuma, por isso há um aumento da velocidade de decaimento, ou seja, uma diminuição da estabilidade da espuma. Para corroborar com a análise aqui apresentada, a viscosidade da mistura foi avaliada através da utilização de um viscosímetro Brookfield LVDV-II+P. Os resultados obtidos serão apresentados graficamente a seguir:

Figura 40. Resultados experimentais para viscosidade da mistura (Lauriléter sulfato de sódio [2ml] + água [5ml] + óleo mineral [50ml]).



Fonte: Autoria própria.

Para avaliar os resultados de forma quantitativa foram calculados os parâmetros de espumabilidade, inclinação de colapso e tempo de colapso da espuma. Estes dados serão apresentados na Tabela 5:

Tabela 5. Resultados quantitativos formação e decaimento de espuma: Temperatura.

<i>Ponto Experimental</i>	<i>Espumabilidade</i>	<i>Inclinação de colapso</i>	<i>Tempo de colapso [s]</i>
Nitrogênio			
<i>P1</i>	22,63	-0,0012	1990
<i>P2</i>	13,83	-0,0019	960
<i>P3</i>	17,33	-0,0044	530
<i>P4</i>	16,87	-0,0144	160
<i>P5</i>	10,57	-0,0138	160
Metano			
<i>P16</i>	16,77	-0,0010	2240
<i>P17</i>	15,03	-0,0019	810
<i>P18</i>	9,83	-0,0119	190
<i>P19</i>	9,47	-0,0090	160
<i>P20</i>	10,53	-0,0279	60

Fonte: Autoria própria.



Através dos resultados apresentados pela Tabela 5, pode-se avaliar dois principais pontos. Primeiramente, há uma tendência da redução da espumabilidade, tanto para nitrogênio quanto para metano, com exceção dos pontos P2 e P20. Essa redução de espumabilidade devido ao aumento da temperatura, pode ser explicada também devido ao aumento da velocidade de escoamento através dos canais de Plateau. Isso acontece, pois o crescimento de uma coluna de espuma é uma competição entre os fenômenos que fazem essa estrutura crescer (por exemplo *creaming*) e forças que agem no crescimento da espuma (como empuxo) e aqueles que fazem a espuma decair (por exemplo *bursting*, coalescência de bolhas e velocidade de drenagem) e a força gravitacional. Com o aumento da temperatura e conseqüentemente um aumento da velocidade de drenagem, as forças relacionadas ao decaimento da espuma acabam se sobressaindo, dessa forma a espuma acaba não crescendo tanto quanto para temperaturas mais baixas o que vai de encontro com o que foi observado por Fortkamp (2014).

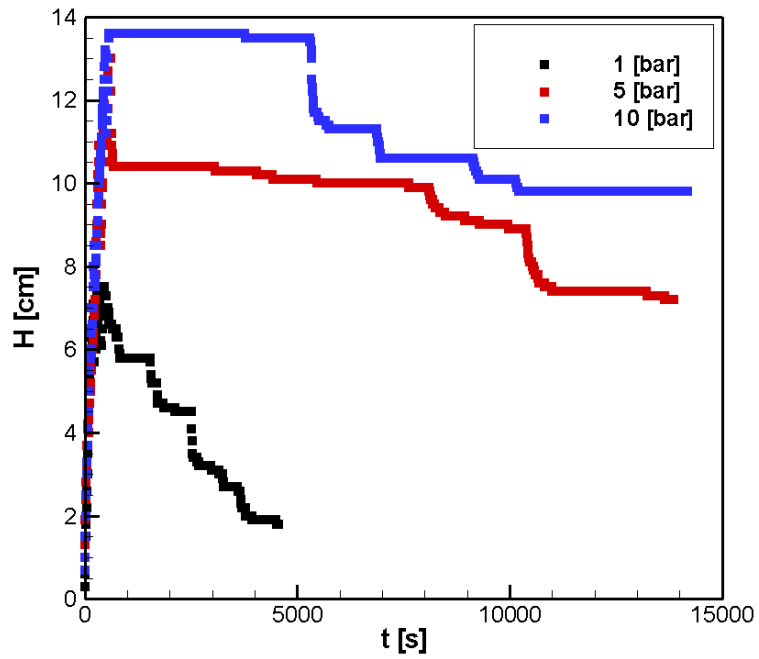
Além disso, pode-se observar que tanto a inclinação de colapso, quanto o tempo de colapso tendem a aumentar para maiores temperaturas. Isso vai de encontro com o que foi observado qualitativamente através dos gráficos, ou seja, quanto maior a temperatura, menor a estabilidade da espuma, fato que também foi observado por diversos outros autores na literatura.

Por fim, podemos observar claramente através dos gráficos apresentados que existem alguns “degraus” durante a fase de decaimento da espuma, principalmente para temperaturas mais baixas. Esses “degraus” ocorrem devido a estabilização de bolhas grandes na estrutura. Quanto maiores as bolhas, maior é o degrau apresentado, isso porque o volume de espuma cai consideravelmente quando há o colapso de uma dessas bolhas grandes.

#### **4.4 Dados experimentais: Pressão**

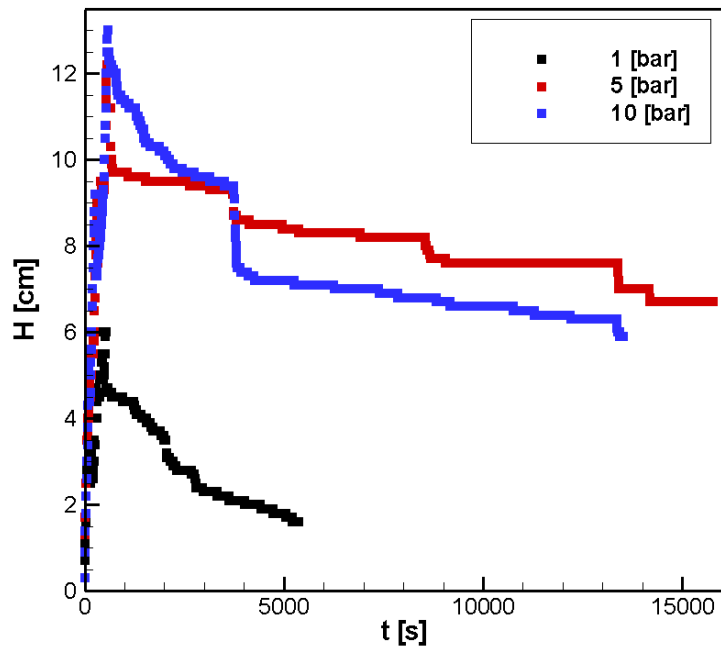
A influência do parâmetro pressão também foi avaliada através dos ensaios pneumáticos de formação e decaimento de espuma. Nesse caso foram realizados 6 testes para ambos os gases e pressões variando entre 1 e 10 bar. A Figura 41 e a Figura 42 apresentam os resultados obtidos através dos experimentos:

Figura 41. Resultados experimentais para influência da pressão com gás nitrogênio a 20°C.



Fonte: Autoria própria.

Figura 42. Resultados experimentais para influência da pressão com gás metano a 20°C.



Fonte: Autoria própria.

A influência de tal parâmetro é bastante controversa na literatura, pois além da influência da pressão no sistema, o tipo de gás influencia também no comportamento da espuma durante seu decaimento.

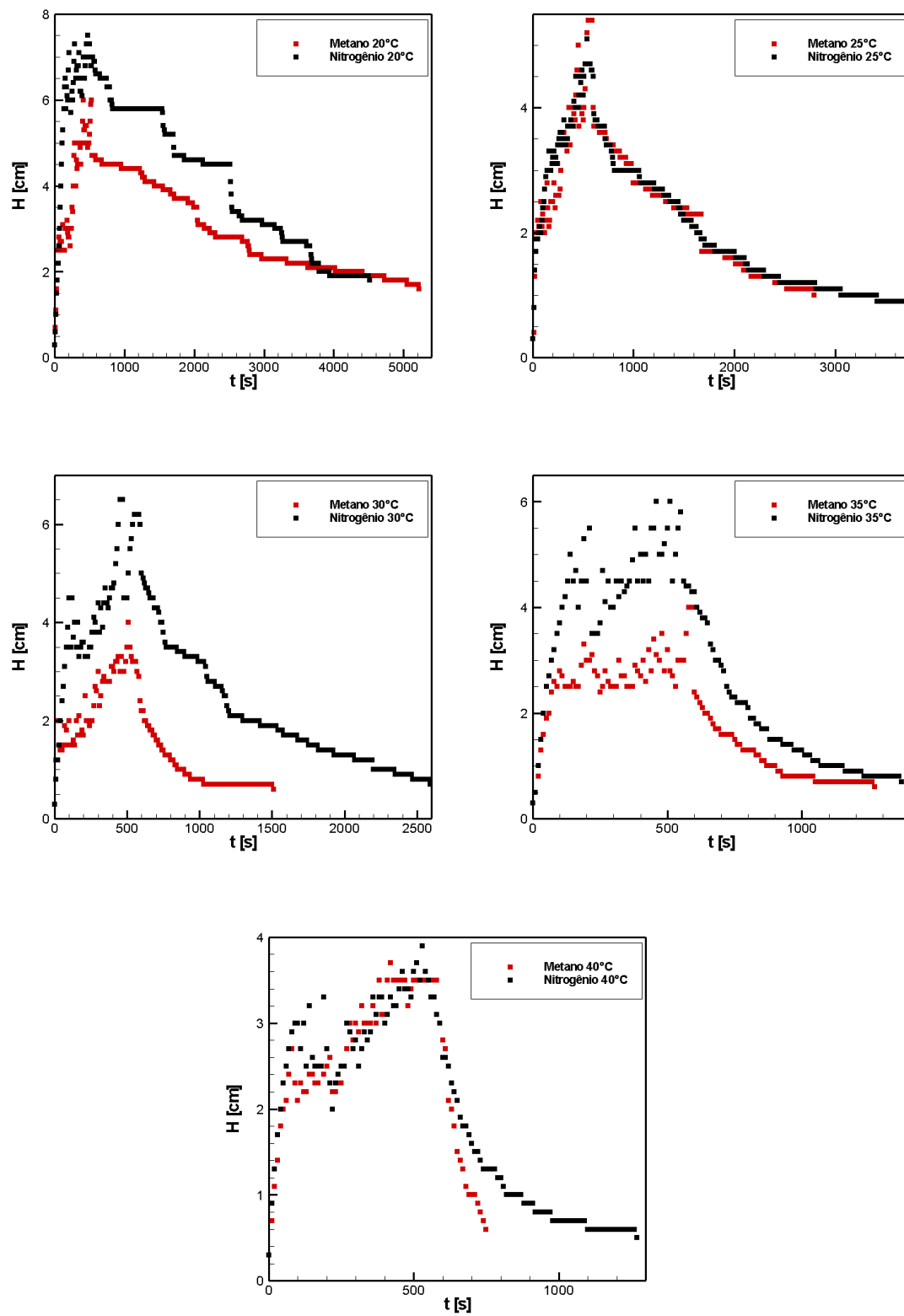
Para espumas formadas por nitrogênio, pode-se observar um aumento claro da estabilidade com o aumento da pressão. Isso pode ser explicado devido aos fenômenos atrelados à pressão na estrutura da espuma. Entre esses fenômenos pode-se destacar a diminuição das bolhas que formam a espuma, essa diminuição provoca o aumento da estabilidade, pois como já se sabe que bolhas menores possuem maior vida antes do colapso. Além disso, uma estrutura composta por bolhas menores e mais uniformes tende a ser mais estável, isso porque alguns fenômenos como *Ostwald Ripening* e coalescência de bolhas se tornam menos acelerados. Ainda, pode-se atrelar tal aumento de estabilidade à diminuição dos tamanhos dos canais de Plateau. Devido a uma diminuição das bolhas presentes na estrutura, os canais de Plateau, conseqüentemente, possuem menores dimensões, dessa forma o escoamento através desses canais se torna mais lento o que gera uma diminuição da velocidade de decaimento da espuma, ou seja, um aumento significativo de sua estabilidade.

Porém, avaliando a espuma formada por metano, temos um comportamento um pouco diferente. Pode-se observar um aumento da estabilidade entre 1 e 5 bar, onde claramente a estabilidade da espuma aumenta com o aumento da pressão. Porém quando elevamos a pressão de 5 para 10 bar, pode-se observar uma diminuição dessa estabilidade. Um comportamento semelhante a esse já havia sido observado na literatura (SZABRIES; JAEGER; AMRO, 2019) para espumas de CO<sub>2</sub>. Tal fato pode ser explicado devido a um aumento da solubilidade do gás com o aumento da pressão, nesse caso a espuma tenderia a decair mais rapidamente, pois parte do gás presente nessa estrutura iria se solubilizar ao líquido, fazendo com que alguns fenômenos como *Ostwald Ripening* e coalescência de bolhas se tornem mais acelerados, causando assim uma diminuição de estabilidade.

#### **4.5 Dados experimentais: Tipo de gás**

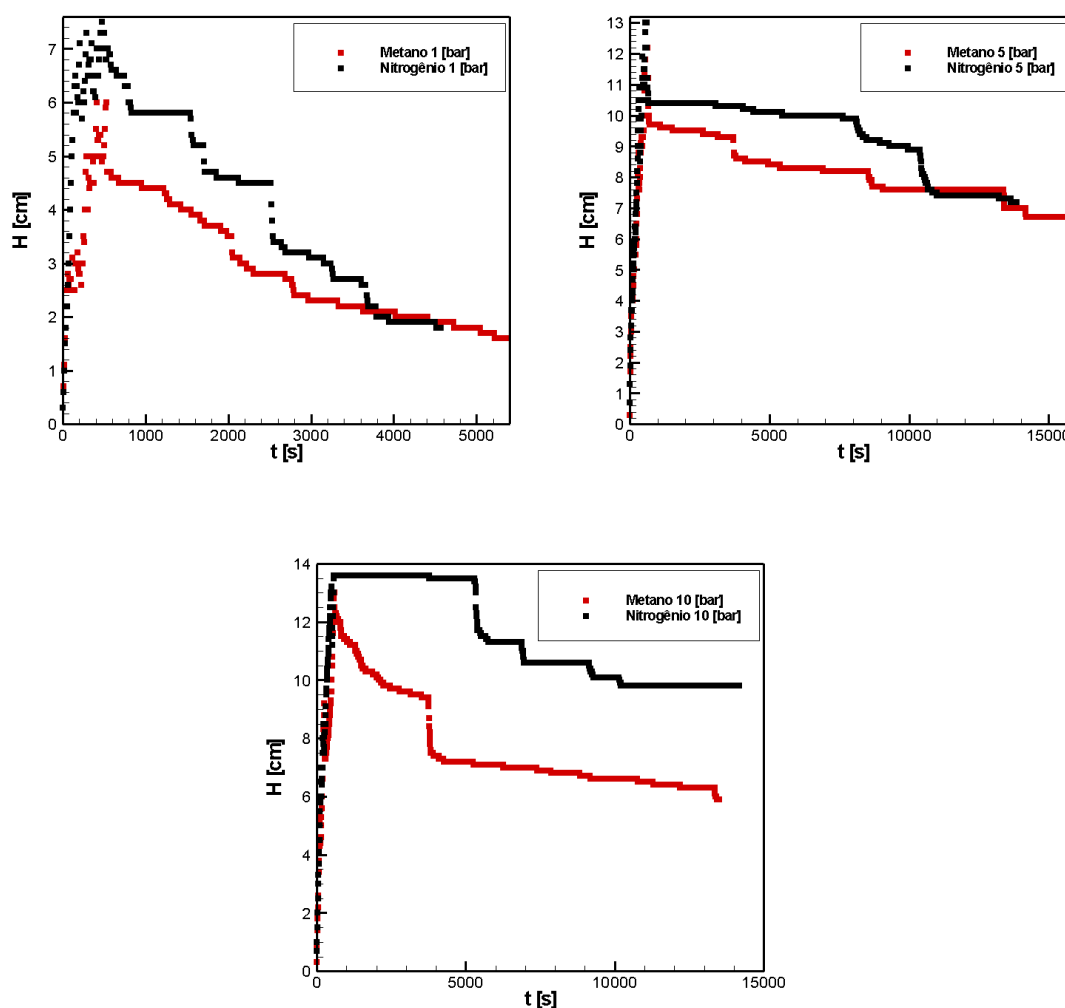
Por fim, foi avaliado a influência do tipo de gás injetado na formação e no decaimento das espumas. Para isso, todos os pontos experimentais foram realizados tanto para nitrogênio quanto para metano. A Figura 43 e a Figura 44 apresentam os resultados obtidos.

Figura 43. Resultados experimentais para influência do tipo de gás avaliados para temperaturas de 20, 25, 30, 35 e 40 °C.



Fonte: Autoria própria.

Figura 44. Resultados experimentais para influência do tipo de gás avaliados para pressões de 1, 5 e 10 bar.



Fonte: Autoria própria.

Como se pode observar claramente, há uma grande tendência de que espumas de metano cresçam menos e decaiam mais rapidamente em comparação com o nitrogênio para todos os casos, com exceção do ponto de 25°C ou P2. Isso pode ser explicado devido à maior solubilidade do metano. Esta característica do gás acaba influenciando em diversos fenômenos responsáveis pela formação e decaimento da espuma. Primeiramente, gases com maior solubilidade irão potencializar fenômenos como *Ostwald Ripening* e coalescência de bolhas. Isso porque a transferência de massa gasosa acaba acelerando esses processos. O aumento desses fenômenos irá causar uma diminuição do tamanho da coluna de espuma, pois há uma maior concorrência entre as forças de crescimento e decaimento desta estrutura. Além disso, tais fenômenos irão acelerar o processo de decaimento da espuma, pois irão aumentar o tamanho das bolhas, fazendo com que canais

de Plateau assumam uma maior forma e conseqüentemente haja uma aceleração da velocidade de escoamento através dessas regiões. Ainda, o aumento dos fenômenos citados anteriormente, irão contribuir para um fenômeno de *bursting* mais proeminente o que irá acelerar o decaimento da espuma formada. Tal comportamento já foi observado por Hartland, Bourne e Ramaswami (1993), onde gases com maior solubilidade tendiam a formar menores colunas de espuma e acelerar o processo de decaimento, dessa forma os resultados aqui apresentados vão de encontro aos exibidos na literatura.

Ainda, pode-se avaliar a influência do tipo de gás através do cálculo de *foaminess*, essa variável representa a quantidade de espuma formada pela razão de gás injetado, ou seja, quanto maior o *foaminess* mais espuma um certo tipo de gás consegue formar utilizando uma mesma vazão de injeção. Os resultados do cálculo de *foaminess* estão apresentados na Tabela 6:

Tabela 6. Resultados quantitativos foaminess: Influência do tipo de gás.

<i>Ponto experimental</i>	<i>Volume de espuma em regime permanente [m<sup>3</sup>]</i>	<i>Vazão de gás [ml/min]</i>	<i>Foaminess [s]</i>
<b>Nitrogênio</b>			
<b>P1</b>	139,21	50	1,6705E+08
<b>P2</b>	87,38	50	1,0485E+08
<b>P3</b>	107,99	50	1,2959E+08
<b>P4</b>	105,24	50	1,2629E+08
<b>P5</b>	68,13	50	8,1760E+07
<b>P6</b>	139,21	50	1,6705E+08
<b>P7</b>	225,02	50	2,7002E+08
<b>P8</b>	245,83	50	2,9500E+08
<b>Metano</b>			
<b>P16</b>	104,65	50	1,2559E+08
<b>P17</b>	94,44	50	1,1333E+08
<b>P18</b>	63,81	50	7,6577E+07
<b>P19</b>	61,65	50	7,3985E+07
<b>P20</b>	67,94	50	8,1525E+07
<b>P21</b>	104,65	50	1,2559E+08
<b>P22</b>	223,05	50	2,6766E+08
<b>P23</b>	226,59	50	2,7191E+08

Fonte: Autoria própria.

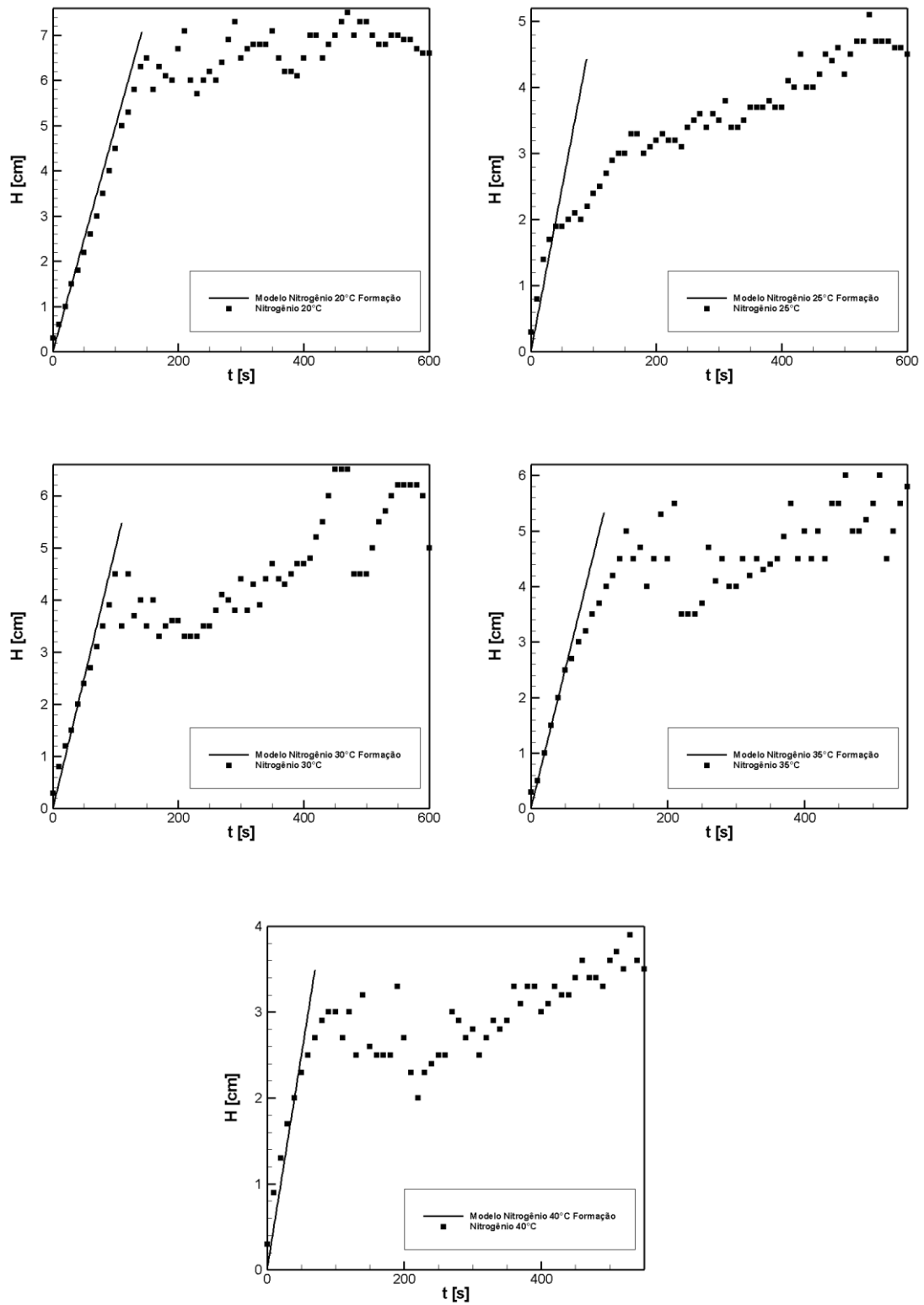
Utilizando a tabela apresentada, pode-se observar que com exceção do ponto P2 e P17, os demais pares correspondentes comparando nitrogênio e metano, ou seja, P1 e

P16, P3 e P18, e assim por diante, todos os pontos de nitrogênio possuem maior *foaminess*. Isso quer dizer que os resultados quantitativos aqui apresentados vão de encontro com a análise gráfica feita anteriormente, e só reforça o fato de que espumas formadas por metano tendem a crescer menos que aquelas formadas pelo gás nitrogênio.

#### **4.6 Modelagem matemática: Formação**

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos através da modelagem matemática baseada em Pilon, Fedorov e Viskanta (2002). Este modelo depende de uma variável ajustada experimentalmente chamada máxima fração de vazio para início da espumação (FiM). A seguir serão apresentados os resultados onde esta variável foi ajustada independentemente para cada resultado, e posteriormente serão apresentados os resultados após uma regressão linear dos pontos obtidos. As Figura 45 e Figura 46 apresentam os resultados onde a variável foi ajustada independentemente.

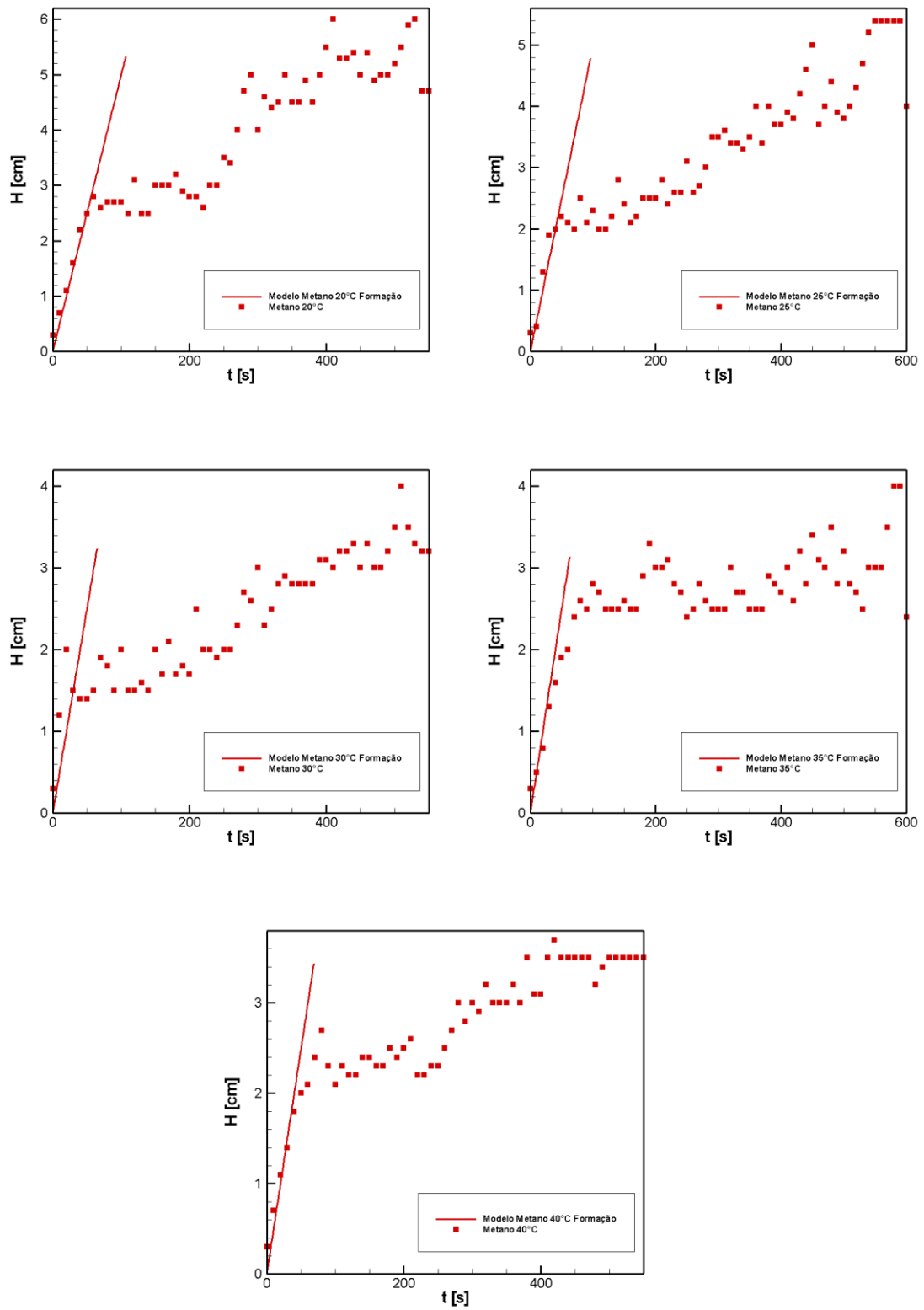
Figura 45. Resultados do modelo de formação para nitrogênio a 1 bar.



Fonte: Autoria Própria.



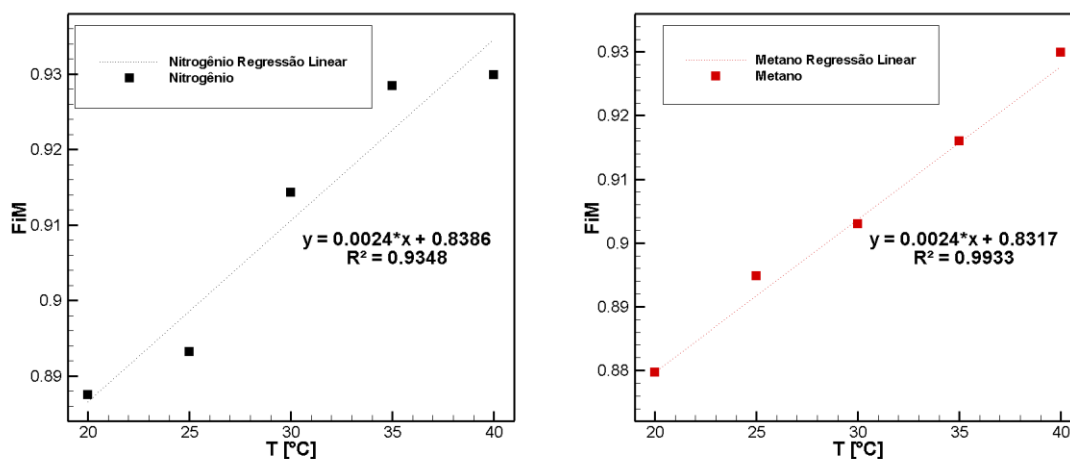
Figura 46. Resultados do modelo de formação para metano a 1 bar.



Fonte: Autoria Própria.

Para ajuste das curvas de formação da coluna de espuma, foi realizada uma regressão linear a partir dos resultados obtidos através da modelagem matemática, de forma a tornar a variável FiM dependente da temperatura. A Figura 47 ilustra a regressão linear realizada:

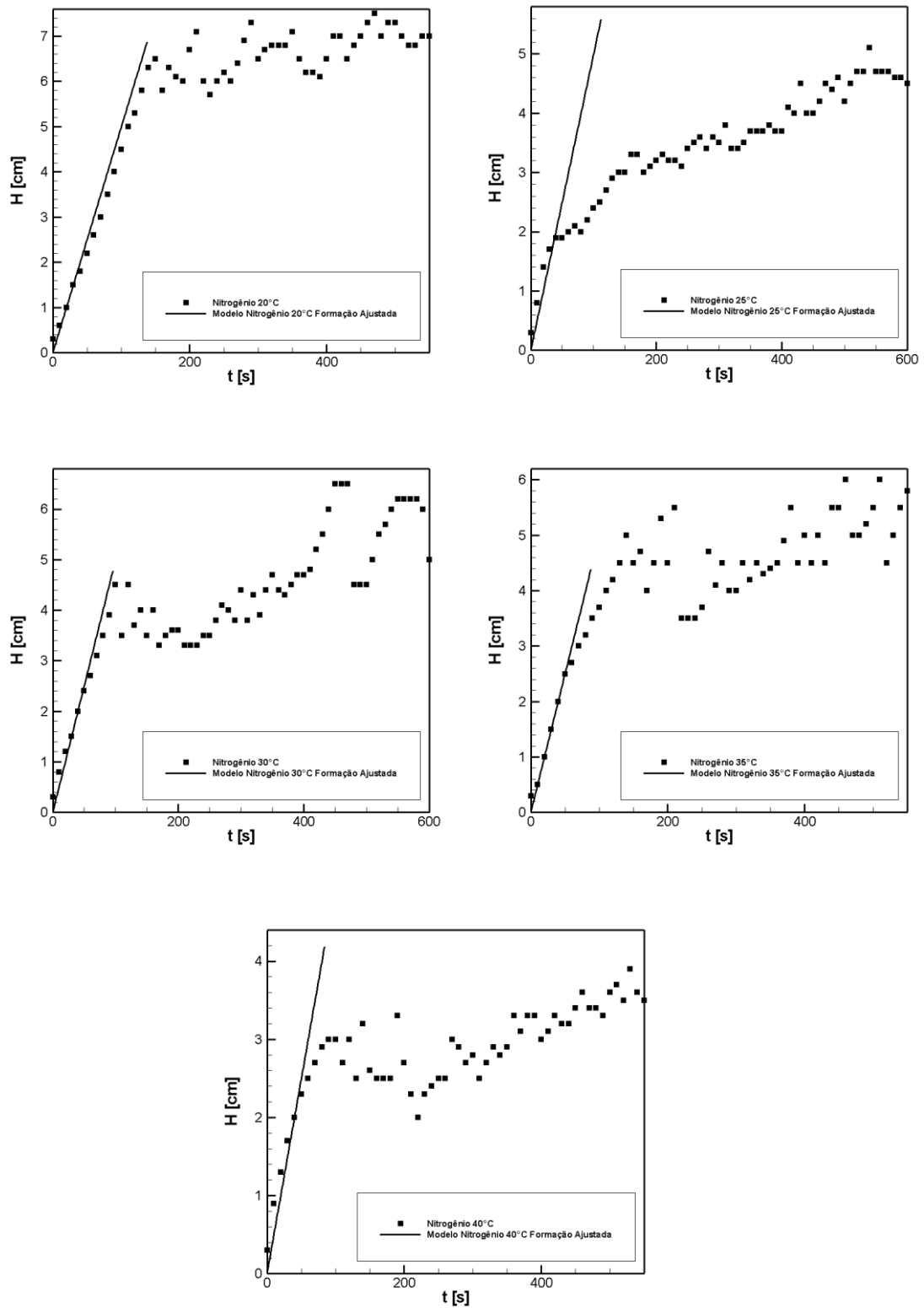
Figura 47. Resultados da regressão linear realizada para a variável FiM com relação a temperatura.



Fonte: Autoria própria.

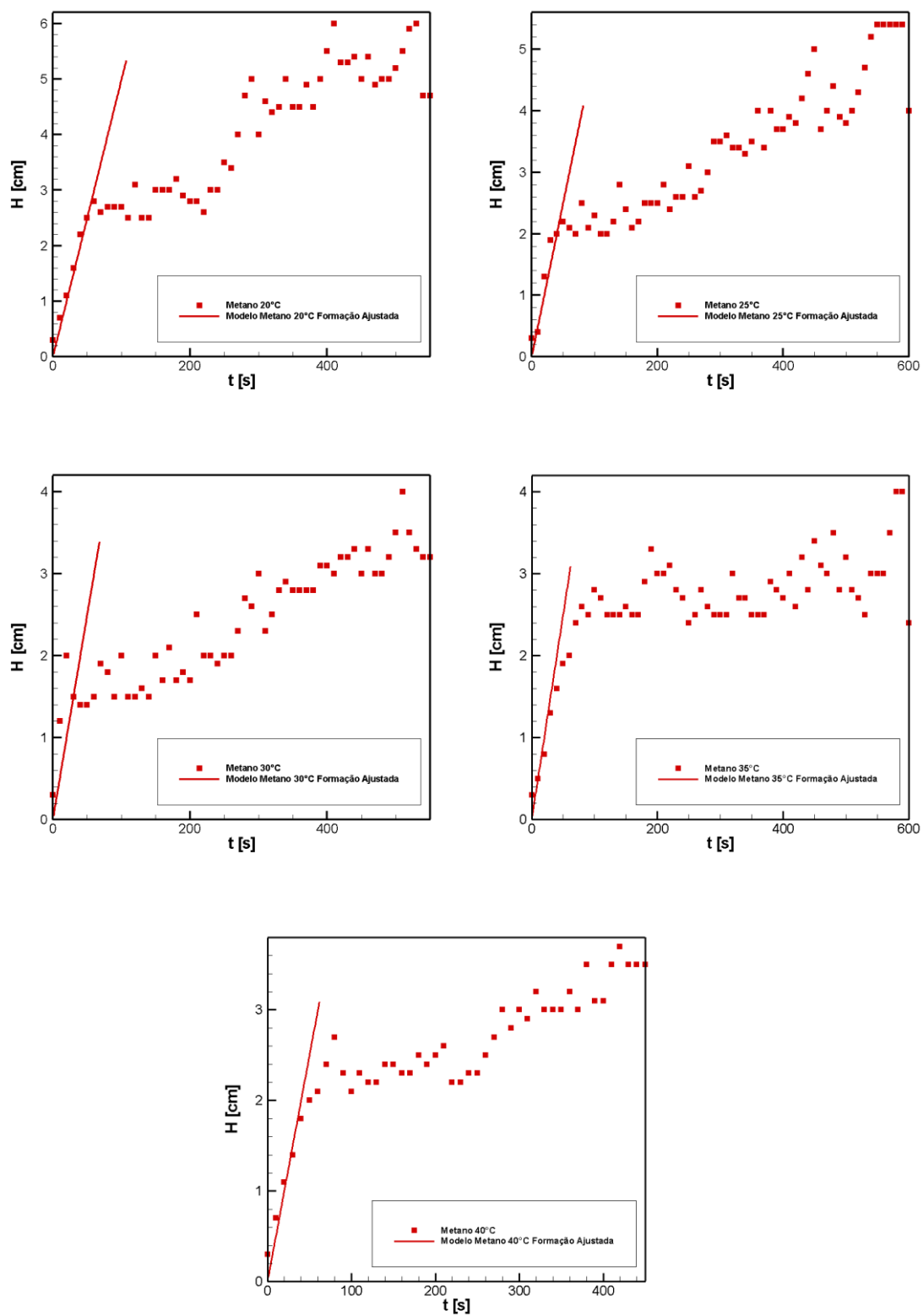
Os resultados obtidos através do ajuste da variável FiM são apresentados através das Figura 48 e Figura 49.

Figura 48. Resultados do modelo de formação ajustado para nitrogênio.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 49. Resultados para o modelo de formação ajustado para metano.



Fonte: Autoria Própria.

Pode-se observar através dos diversos resultados aqui apresentados que há uma pequena diferença entre os resultados de modelagem de formação ajustados independentemente e os resultados ajustados através de uma regressão linear da máxima fração de vazio para início da espumação. Essa diferença está ilustrada através das Tabela 7 e Tabela 8 com os resultados dos desvios em função da altura e do tempo para ambos os casos:

Tabela 7. Resultados quantitativos modelagem de formação da coluna de espuma.

	<i>Temperatura</i>	<i>FiM</i>	<i>Altura experimental</i>	<i>Altura modelo</i>	<b><i>Erro altura</i></b>	<i>Tempo experimental</i>	<i>Tempo modelo</i>	<b><i>Desvio Tempo</i></b>
<b>Nitrogênio</b>								
<i>P1</i>	20	0,8875	7,09	7,083	<b>0,095%</b>	210	142	<b>32%</b>
<i>P2</i>	25	0,8932	4,45	4,440	<b>0,235%</b>	430	89	<b>79%</b>
<i>P3</i>	30	0,9143	5,50	5,487	<b>0,235%</b>	430	110	<b>74%</b>
<i>P4</i>	35	0,9285	5,36	5,337	<b>0,421%</b>	380	107	<b>72%</b>
<i>P5</i>	40	0,9299	3,47	3,492	<b>0,627%</b>	450	70	<b>84%</b>
<b>Metano</b>								
<i>P16</i>	20	0,8797	5,33	5,337	<b>0,139%</b>	400	107	<b>73%</b>
<i>P17</i>	25	0,8948	4,81	4,789	<b>0,443%</b>	540	96	<b>82%</b>
<i>P18</i>	30	0,9030	3,25	3,242	<b>0,235%</b>	420	65	<b>85%</b>
<i>P19</i>	35	0,9160	3,14	3,143	<b>0,082%</b>	190	63	<b>67%</b>
<i>P20</i>	40	0,9299	3,46	3,442	<b>0,524%</b>	380	69	<b>82%</b>

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8. Resultados quantitativos modelagem de formação da coluna de espuma ajustada.

	<i>Temperatura</i>	<i>FiM</i>	<i>Altura experimental</i>	<i>Altura modelo</i>	<b><i>Erro altura</i></b>	<i>Tempo experimental</i>	<i>Tempo modelo</i>	<b><i>Erro Tempo</i></b>
<b>Nitrogênio</b>								
<i>P1</i>	20	0,8866	7,09	6,884	<b>2,909%</b>	210	138	<b>34%</b>
<i>P2</i>	25	0,8986	4,45	5,587	<b>25,547%</b>	430	112	<b>74%</b>
<i>P3</i>	30	0,9106	5,50	4,789	<b>12,933%</b>	430	96	<b>78%</b>
<i>P4</i>	35	0,9226	5,36	4,390	<b>18,104%</b>	380	88	<b>77%</b>
<i>P5</i>	40	0,9346	3,47	4,190	<b>20,753%</b>	450	84	<b>81%</b>
<b>Metano</b>								
<i>P16</i>	20	0,8797	5,33	5,337	<b>0,139%</b>	400	107	<b>73%</b>
<i>P17</i>	25	0,8917	4,81	4,090	<b>14,961%</b>	540	82	<b>85%</b>
<i>P18</i>	30	0,9037	3,25	3,392	<b>4,369%</b>	420	68	<b>84%</b>
<i>P19</i>	35	0,9157	3,14	3,093	<b>1,506%</b>	190	62	<b>67%</b>
<i>P20</i>	40	0,9277	3,46	3,093	<b>10,615%</b>	380	62	<b>84%</b>

Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar que o ajuste da variável FiM com relação aos dados experimentais nos traz um resultado interessante com relação ao desvio na altura da camada de espuma formada, porém os erros com relação ao tempo necessário para alcançar a altura máxima ainda são bastantes altos. Isso acontece devido à formulação da modelagem matemática ser simplificada, dessa forma alguns fenômenos que ocorrem durante a etapa da formação da espuma, como exemplo *bursting* na parte superior da coluna, não são levados em consideração, assim o modelo atinge o regime permanente muito antes do que acontece durante o procedimento experimental. Além disso, o tipo de espuma formada através do experimento vai de encontro com o que é classificado no artigo de Pilon, Fedorov e Viskanta (2002) como espuma do tipo 2, ou seja, uma espuma que possui oscilações entre o valor total de altura em regime permanente. Como o modelo considera que a formação da coluna de espuma é apenas uma etapa linear, isso também está atrelado ao erro no tempo observado, fato que também foi observado por Pilon, Fedorov e Viskanta (2002). Por fim, pode-se dizer que o modelo tem uma boa correlação aos dados experimentais quando observados os valores máximos de altura de espuma em regime permanente, bem como possui uma boa convergência com relação ao comportamento das alturas de espuma com o aumento da temperatura, onde o modelo consegue captar este comportamento de diminuição da camada de espuma devido à redução de viscosidade.

#### 4.7 Modelagem matemática: Decaimento

Nesta seção serão apresentados os resultados da modelagem matemática de decaimento de espuma baseada em Fortkamp (2014). Devido à diferença do tipo de espuma formada, a modelagem apresentada por Fortkamp foi simplificada para que pudesse ser aplicada para a formação de espuma do tipo injeção de gás como apresentada anteriormente na seção 3.7.

Neste modelo, dois coeficientes  $C_3$  e  $C_4$  precisavam ser ajustados. Porém o coeficiente  $C_4$  não influencia de forma significativa no modelo de decaimento para espumas de injeção de gás, dessa forma foi utilizado o valor apresentado por Fortkamp (2014) ( $5,0 \times 10^{-3}$ ) para a obtenção dos resultados. Para obtenção do coeficiente  $C_3$  foram realizadas simulações matemáticas para cada um dos pontos experimentais de modo a otimizar tal coeficiente. Para cada simulação era avaliado a raiz do erro quadrático médio. A aquisição do coeficiente  $C_3$  otimizado era dada pelo menor erro adquirido. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos de  $C_3$  bem como o desvio RMSE e RMSE normalizado.

Tabela 9. Resultados do ajuste do coeficiente  $C_3$  e raiz do erro quadrático médio.

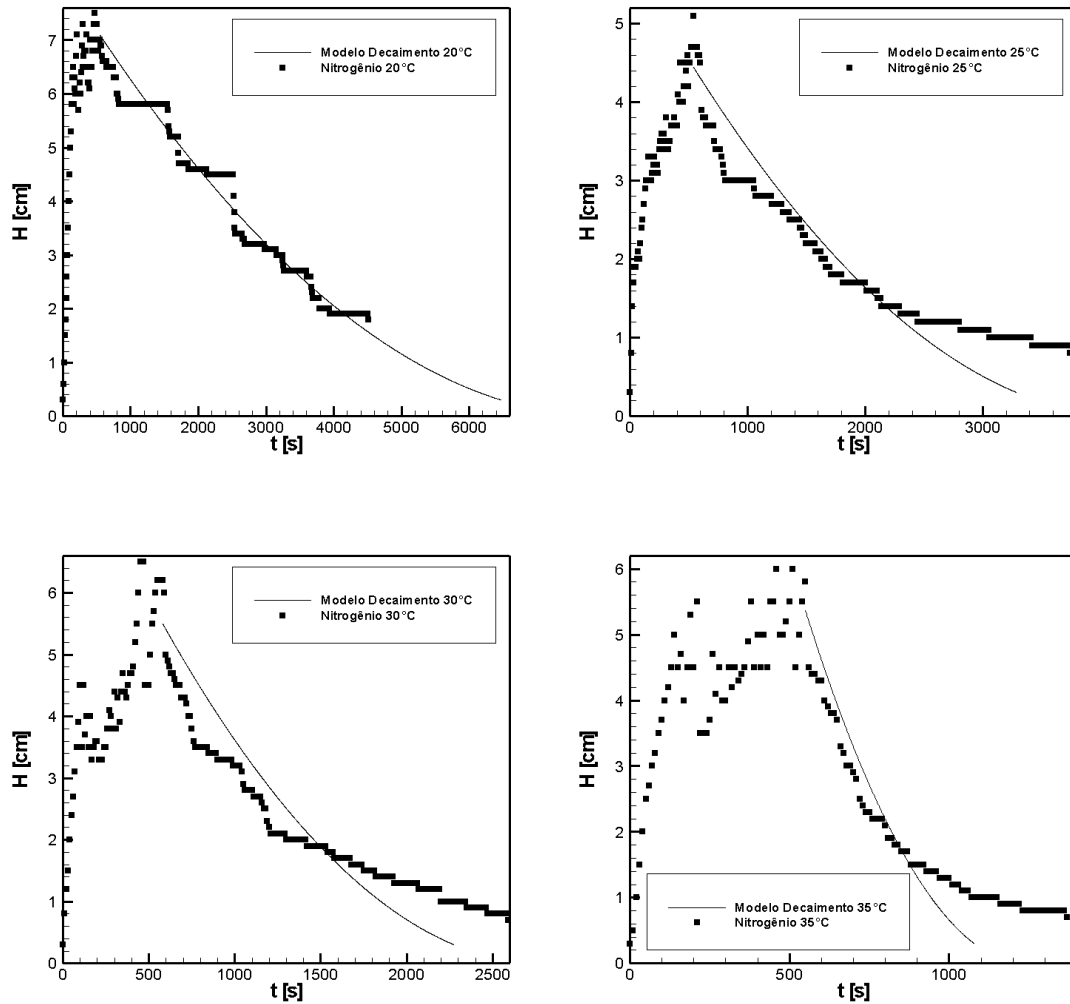
	<i>Temperatura</i>	<i>C<sub>3</sub></i>	<i>Erro RMSE</i>	<i>Erro RMSE normalizado</i>
<b>P1</b>	20	3,40E-06	0,2731	4%
<b>P2</b>	25	5,40E-06	0,3834	8%
<b>P3</b>	30	1,01E-05	0,5351	9%
<b>P4</b>	35	3,19E-05	0,4418	8%
<b>P5</b>	40	2,85E-05	0,2355	7%
<b>P16</b>	20	2,50E-06	0,3552	6%
<b>P17</b>	25	6,50E-06	0,4849	10%
<b>P18</b>	30	2,22E-05	0,2589	7%
<b>P19</b>	35	2,80E-05	0,3885	11%
<b>P20</b>	40	7,40E-05	0,1979	6%
			Erro médio	7%

Fonte: Autoria própria.

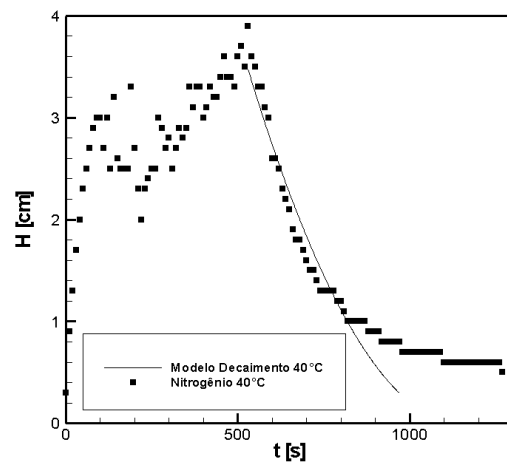
Pode-se observar que o desvio médio do RMSE normalizado é de 7%, o que indica uma boa correlação entre a modelagem matemática e os pontos experimentais utilizados. O coeficiente  $C_3$  não foi globalizado assim como os demais coeficientes, pois além da diferença de temperatura e do tipo de gás, essa variável está relacionada principalmente à vazão de líquido através dos canais de Plateau. Apesar da modelagem estar levando em considerações tais variáveis, o coeficiente  $C_3$  ainda tem como função corrigir os erros apresentados pelo modelo, fato que também foi observado por Fortkamp (2014). Os

resultados obtidos através da modelagem matemática e do ajuste de coeficiente são apresentados na Figura 50 e na Figura 51.

Figura 50. Resultados de modelagem matemática para decaimento da coluna de espuma de nitrogênio a 1 bar.

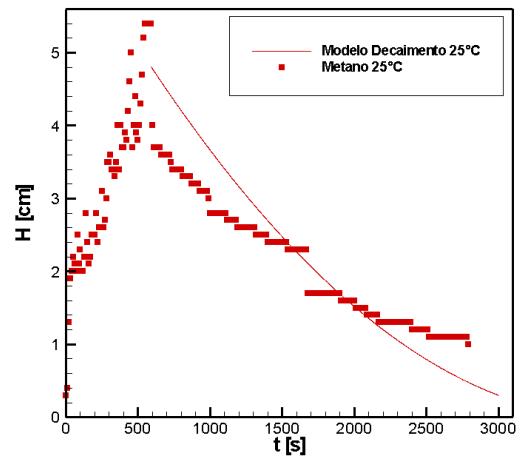
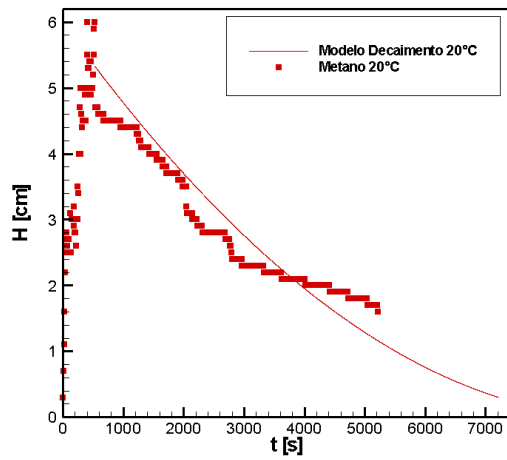


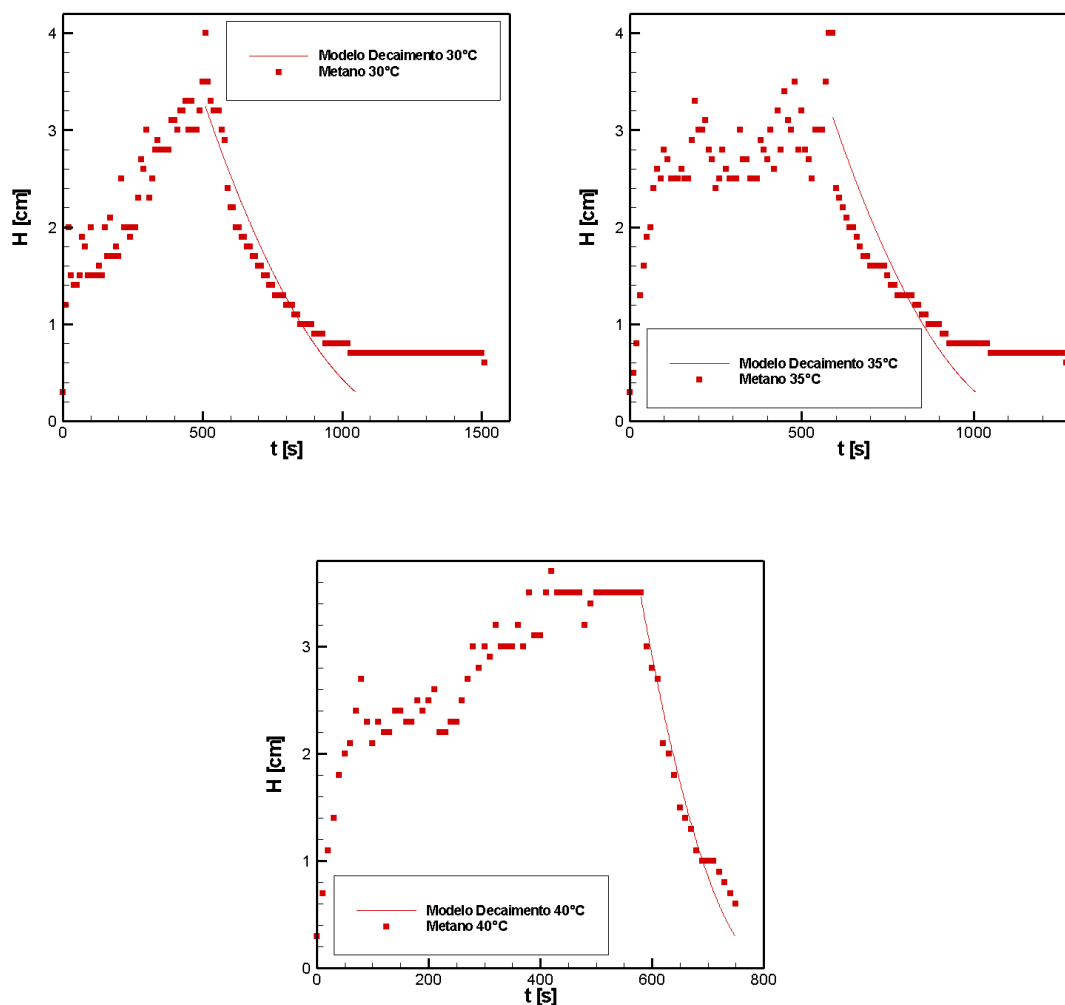




Fonte: Autoria própria.

Figura 51. Resultados de modelagem matemática para decaimento da coluna de espuma de metano a 1 bar.





Fonte: Autoria própria.

Como pode-se observar, o modelo de decaimento se assemelha, em seu comportamento, aos resultados obtidos experimentalmente. É possível observar também que geralmente o modelo prevê um decaimento mais acelerado da espuma, isso porque na alimentação dos modelos algumas hipóteses simplificadoras são utilizadas. Além disso, pode-se observar que o ajuste da variável  $C_3$  consegue manter uma boa correlação entre os pontos experimentais e o modelo matemático, porém isso indica que o modelo ainda é carente de algumas correções para depender menos dessa variável de ajuste. A partir de uma análise gráfica dos resultados, bem como a análise relacionada ao RMSE, pode-se dizer que os resultados aqui demonstrados são satisfatórios.

## 5 CONCLUSÃO

Esta dissertação apresentou um estudo sobre a influência de parâmetros físico-químicos na formação e decaimento de espumas formadas por uma mistura predominantemente composta de óleo mineral, através do método de injeção de gás. Foram realizados testes variando a temperatura (20 a 40°C), a pressão (1 a 10 bar) e o tipo de gás injetado (nitrogênio e metano). No total, foram realizados 16 pontos experimentais que contribuem para complementação da literatura de espumas de óleos minerais. Além disso, foram obtidas imagens e medições da altura da camada de espuma *versus* tempo para a avaliação dos resultados aqui obtidos.

A partir dos resultados experimentais obtidos, pôde-se observar que, com relação à temperatura, espumas formadas predominantemente por óleo mineral ISO14, possuem comportamentos semelhantes àquelas encontradas para outras misturas na literatura, ou seja, o aumento da temperatura acelera o decaimento dessas estruturas. Esse aumento de temperatura influencia diversos outros fenômenos presentes na formação e decaimento de espumas, como a aceleração do fenômeno de *Ostwald Ripening* e conseqüentemente uma aceleração do processo de *bursting*. Mas além disso, o aumento da temperatura gera principalmente a diminuição da viscosidade do fluido, o qual está diretamente relacionado ao aumento da velocidade de escoamento através dos canais de Plateau e conseqüentemente à aceleração do processo de decaimento das espumas.

Já com relação à pressão, também pôde-se correlacionar o comportamento encontrado com aqueles observados anteriormente na literatura, onde o aumento da pressão ocasiona um aumento da estabilidade da espuma, principalmente para o gás nitrogênio, isso porque o aumento da pressão ocasiona a formação de bolhas menores, fenômeno que está atrelado a uma diminuição dos processos de *Ostwald Ripening*, além da diminuição dos canais de Plateau que conseqüentemente geram uma diminuição da velocidade de escoamento e aumento da estabilidade. Ainda, pôde-se observar a inversão de comportamento da curva de decaimento para espumas formadas a 10 bar com injeção do gás metano, devido ao aumento da solubilidade do gás, fato que também já foi observado anteriormente para outros gases de alta solubilidade.

Por fim, considerando o tipo de gás injetado, observou-se que há uma influência, e esta está correlacionada à solubilidade do gás, parâmetro que está diretamente correlacionado aos fenômenos existentes na formação e decaimento de espumas como

*Ostwald Ripening*, *bursting* e coalescência de bolhas. Fazendo analogia com trabalhos anteriores, também pôde-se observar uma boa correlação entre os resultados obtidos. Embora a natureza física e química do fluido formador da espuma no presente trabalho seja bastante diferente daqueles encontrados na literatura abordada, o comportamento da estrutura de espuma é semelhante, o que possibilita essa comparação direta com os resultados obtidos.

Dois modelos matemáticos simplificados foram apresentados no presente trabalho. Embora ambos os modelos possuam hipóteses restritivas, visto que foi necessário o ajuste de coeficientes empíricos, estes modelos conseguiram captar o comportamento tanto de formação quanto de decaimento das espumas. Diversas simulações para otimização dos coeficientes foram realizadas de modo a encontrar valores ótimos dos coeficientes para cada teste. Além disso, foram realizadas regressões dos melhores resultados de formação de espuma para que fosse possível encontrar um FiM em função da temperatura do experimento. Apesar dos resultados obtidos nos modelos serem promissores, os mesmos ainda possuem margem para melhoria. Dessa forma, um modelo com melhores equações de fechamento pode ser desenvolvido para otimização dos resultados.

Embora os modelos tragam resultados satisfatórios, ainda existem limitações relacionadas a estes. Com relação ao modelo de formação, diversos fenômenos físicos não são levados em consideração de modo a tornar o modelo simplificado, porém isso ocasiona uma perda com relação aos resultados obtidos. Como pôde-se observar através dos resultados obtidos, as curvas de formação de espuma através da utilização desse modelo são sempre lineares, o que não representa exatamente a realidade para casos onde a espuma demora a estabilizar sua altura em regime permanente. Dessa forma, a utilização de hipóteses mais realísticas poderia gerar melhores resultados relacionados ao tempo, principal limitação do modelo apresentado. Com relação ao modelo de decaimento, este é muito dependente das variáveis empíricas apresentadas. Isso se dá, novamente, devido às hipóteses simplificadoras adicionadas. Dessa forma, uma modelagem mais complexa dos fenômenos poderia gerar melhores resultados para as curvas de decaimento sem a necessidade da calibração do modelo através dessas variáveis empíricas.

Devido ao caráter pioneiro, o desenvolvimento deste trabalho apresentou algumas dificuldades que devem ser superadas futuramente. A seguir, são feitas algumas sugestões que têm como objetivo auxiliar trabalhos futuros inseridos nessa linha de pesquisa:

1. Construir um aparato experimental que possa avaliar maiores faixas de pressão e temperatura, de modo a aumentar o número de possibilidades para medições de resultados experimentais;
2. Medir a temperatura, se possível, dentro da célula de formação de espuma, de alguma forma que não seja gerado um ponto preferencial para a formação dessa estrutura;
3. Usar sensores para avaliar a altura da coluna de espuma de forma automatizada, bem como o tempo entre os pontos experimentais, de forma a minimizar erros devido à presença de um operador;
4. Realização de imagens em mais condições, de modo a poder explorar esclarecimentos referentes à estrutura da espuma;
5. Modelo matemático mais complexo, levar em consideração mais parâmetros para uma maior completeza dos resultados obtidos e, conseqüentemente, depender menos dos coeficientes ajustados empiricamente;
6. Avaliação de antiespumantes existentes no mercado compatíveis com a mistura avaliada durante o presente trabalho. Avaliar tanto a influência do tipo de antiespumante, bem como a influência da concentração dessas substâncias.
7. Utilização de outros tipos de óleo para adquirir um modelo universal para a indústria do Petróleo.

**REFERÊNCIAS**

- AARRA, M. G. et al. Properties of N<sub>2</sub>- and CO<sub>2</sub>-foams as a function of pressure. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 116, p. 72–80, abr. 2014.
- ABD RAHIM, N. S.; SAAID, I. M.; UMAR, A. A. Evaluation of foam performance at different temperature for enhanced oil recovery process. **World Journal of Engineering**, v. 16, n. 3, p. 412–418, 10 jun. 2019.
- ASHLEY J. WILSON. **Foams: Physics, Chemistry and Structure**. London: Springer London, 1989.
- BERNARD, G. C.; HOLM, L. W.; HARVEY, C. P. Use of Surfactant to Reduce CO<sub>2</sub> Mobility in Oil Displacement. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 20, n. 04, p. 281–292, 1 ago. 1980.
- BERTSCH, A. J. Surface tension of whole and skim-milk between 18 and 135 °C. **Journal of Dairy Research**, v. 50, n. 3, p. 259–267, 1 ago. 1983.
- BHAKTA, A.; RUCKENSTEIN, E. Decay of standing foams: drainage, coalescence and collapse. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 70, p. 1–124, jul. 1997.
- BIKERMAN, J. J. The unit of foaminess. **Transactions of the Faraday Society**, v. 34, p. 634, 1938.
- BLÁZQUEZ, C. et al. Crude Oil Foams: Testing and Ranking of Antifoams with the Depressurization Test. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 2, p. 1285–1294, 16 fev. 2017.
- BUCKINGHAM, J. H. Effect of pH, concentration, and temperature on the strength of cytoplasmic protein foams. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 21, n. 9, p. 441–445, set. 1970.
- CHEN, J. et al. Foaming of crude oil: Effect of acidic components and saturation gas. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 553, p. 432–438, set. 2018.
- DALTIN, D. **Tensoativos química, propriedades e aplicações**. [s.l: s.n.].
- DAMODARAN, S. Protein Stabilization of Emulsions and Foams. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 3, p. R54–R66, 31 maio 2006.

DEDHIA, A. C.; AMBULGEKAR, P. V.; PANDIT, A. B. Static foam destruction: role of ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, n. 2, p. 67–75, abr. 2004.

DELAHAIJE, R. J. B. M.; LECH, F. J.; WIERENGA, P. A. Investigating the effect of temperature on the formation and stabilization of ovalbumin foams. **Food Hydrocolloids**, v. 91, p. 263–274, jun. 2019.

DU, D.-X. et al. Effect of Water Solubility on Carbon Dioxide Foam Flow in Porous Media: An X-ray Computed Tomography Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 16, p. 6298–6306, 1 ago. 2008.

FARAJZADEH, R.; KRASSTEV, R.; ZITHA, P. L. J. Gas Permeability of Foam Films Stabilized by an  $\alpha$ -Olefin Sulfonate Surfactant. **Langmuir**, v. 25, n. 5, p. 2881–2886, 3 mar. 2009.

FARAJZADEH, R.; VINCENT-BONNIEU, S.; BOURADA BOURADA, N. Effect of Gas Permeability and Solubility on Foam. **Journal of Soft Matter**, v. 2014, p. 1–7, 30 nov. 2014.

FINK, J. **Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids**. [s.l: s.n.].

FORTKAMP, F. P. **Análise experimental e teórica da formação de espuma em misturas óleo-refrigerante**. [s.l: s.n.].

FRAGA, A. K.; SANTOS, R. F.; MANSUR, C. R. E. Evaluation of the efficiency of silicone polyether additives as antifoams in crude oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 5, p. 4149–4156, 5 jun. 2012.

GREGORIAN, R.; BAFFORD, R.; DUKE, M. Influence of Foaming Gas on Foam Stability. **Textile Research Journal**, v. 53, n. 5, p. 267–270, 2 maio 1983.

HAILING, P. J.; WALSTRA, P. Protein-stabilized foams and emulsions. **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 15, n. 2, p. 155–203, 29 out. 1981.

HARTLAND, S.; BOURNE, J. R.; RAMASWAMI, S. A study of disproportionation effects in semi-batch foams—II. Comparison between experiment and theory. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 9, p. 1723–1733, 1993.

HOLT, T.; VASSENDEN, F.; SVORSTOL, I. **Effects of Pressure on Foam Stability; Implications for Foam Screening**. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium.

**Anais...**Society of Petroleum Engineers, 4 abr. 1996Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/35398-MS>>

HRMA, P. Model for a steady state foam blanket. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 134, n. 1, p. 161–168, jan. 1990.

HUTZLER, S. et al. Evaluation of a steady-state test of foam stability. **Philosophical Magazine**, v. 91, n. 4, p. 537–552, fev. 2011.

INDRAWATI, L. et al. Effect of processing parameters on foam formation using a continuous system with a mechanical whipper. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 1, p. 65–74, set. 2008.

J.J.BIKERMAN. **Foams**. [s.l: s.n.].

JACKMAN, M. et al. Effect of temperature on foamability using a thermoresponsive polymer. **AIP Advances**, v. 8, n. 7, p. 075320, jul. 2018.

JAHN, F. **INTRODUÇÃO À EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS**. [s.l.] Elsevier, 2012.

JEELANI, S.; RAMASWAMI, S.; HARTLAND, S. Effect of binary coalescence on steady-state height of semi-batch foams. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 68, p. 271–277, 1990.

JOHNSON, P. et al. Foamability of soft porous media using compression. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 579, p. 123569, out. 2019.

JÚNIOR, A. A. G.; SOUSA, A. R. DE. **Fundamentos de Metrologia Científica e Industrial**. [s.l.] MANOLE, 2008.

KAMATH, S. et al. The influence of temperature on the foaming of milk. **International Dairy Journal**, v. 18, n. 10–11, p. 994–1002, out. 2008.

KAPETAS, L. et al. Effect of temperature on foam flow in porous media. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 229–237, abr. 2016.

KAVIANY, M. **Principles of Heat Transfer in Porous Media**. New York, NY: Springer New York, 1995.

KINSELLA, J. Functional properties of proteins: Possible relationships between structure and function in foams. **Food Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 273–288, dez. 1981.



LI, S.; LI, Z.; WANG, P. Experimental Study of the Stabilization of CO<sub>2</sub> Foam by Sodium Dodecyl Sulfate and Hydrophobic Nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 5, p. 1243–1253, 10 fev. 2016.

LIU, Y.; GRIGG, R. B.; SVEC, R. K. **CO<sub>2</sub> Foam Behavior: Influence of Temperature, Pressure, and Concentration of Surfactant**. All Days. **Anais...SPE**, 16 abr. 2005Disponível em: <[https://onepetro.org/SPEOKOG/proceedings/05POS/All-05POS/Oklahoma City, Oklahoma/88873](https://onepetro.org/SPEOKOG/proceedings/05POS/All-05POS/Oklahoma%20City,%20Oklahoma/88873)>

MAINI, B. B.; MA, V. Laboratory Evaluation Of Foaming Agents For High-Temperature Applications — I. Measurements Of Foam Stability At Elevated Temperatures And Pressures. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 25, n. 06, 1 nov. 1986.

MANNHARDT, K.; NOVOSAD, J. J.; SCHRAMM, L. L. Comparative Evaluation of Foam Stability to Oil. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 3, n. 01, p. 23–34, 1 fev. 2000.

MITA, T. et al. Physicochemical studies on wheat protein foams. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 59, n. 1, p. 172–178, mar. 1977.

NARSIMHAN, G. A model for unsteady state drainage of a static foam. **Journal of Food Engineering**, v. 14, n. 2, p. 139–165, jan. 1991.

NARSIMHAN, G.; WANG, Z. Stability of thin stagnant film on a solid surface with a viscoelastic air–liquid interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 1, p. 296–302, nov. 2005.

OSAMA AL, A. B. Foamability and Foam Stability of Several Surfactants Solutions: The Role of Screening and Flooding. **Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology**, v. 06, n. 04, 2015.

PATINO, J.; DELGADO, D.; FERNÁNDEZ, J. Stability and mechanical strength of aqueous foams containing food proteins. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 99, n. 1, p. 65–78, jun. 1995.

PHILLIPS, L. G.; HAWKS, S. E.; GERMAN, J. B. Structural Characteristics and Foaming Properties of  $\beta$ -Lactoglobulin: Effects of Shear Rate and Temperature. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, n. 3, p. 613–619, 1 mar. 1995.

PILON, L.; FEDOROV, A. G.; VISKANTA, R. Steady-State Thickness of Liquid–Gas

Foams. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 242, n. 2, p. 425–436, out. 2001.

PILON, L.; G. FEDOROV, A.; VISKANTA, R. Analysis of transient thickness of pneumatic foams. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 6, p. 977–990, mar. 2002.

PILON, L.; VISKANTA, R. Minimum superficial gas velocity for onset of foaming. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 2, p. 149–160, fev. 2004.

POINDEXTER, M. K. et al. Factors Contributing to Petroleum Foaming. 1. Crude Oil Systems. **Energy & Fuels**, v. 16, n. 3, p. 700–710, maio 2002.

REZENDE, D. A.; BITTENCOURT, R. R.; MANSUR, C. R. E. Evaluation of the efficiency of polyether-based antifoams for crude oil. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 76, n. 3–4, p. 172–177, mar. 2011.

SAINT-JALMES, A. Physical chemistry in foam drainage and coarsening. **Soft Matter**, v. 2, n. 10, p. 836, 2006.

SAINT-JALMES, A.; LANGEVIN, D. Time evolution of aqueous foams: drainage and coarsening. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 40, p. 9397–9412, 14 out. 2002.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions**. [s.l.] Wiley, 2005.

SHABAN, H. I. A study of foaming and carry-over problems in oil and gas separators. **Gas Separation & Purification**, v. 9, n. 2, p. 81–86, jun. 1995.

SHOKROLLAHI, A.; GHAZANFARI, M. H.; BADAKHSHAN, A. Application of foam floods for enhancing heavy oil recovery through stability analysis and core flood experiments. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 92, n. 11, p. 1975–1987, nov. 2014.

SIMJOO, M. et al. Foam stability in the presence of oil: Effect of surfactant concentration and oil type. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 438, p. 148–158, dez. 2013.

SITA RAM SARMA, D. S. .; PANDIT, J.; KHILAR, K. C. Enhancement of stability of aqueous foams by addition of water-soluble polymers—measurements and analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 124, n. 1, p. 339–348, jul. 1988.

SOLBAKKEN, J. S. **Experimental Studies of N<sub>2</sub>- and CO<sub>2</sub>-Foam Properties in Relation to Enhanced Oil Recovery**. [s.l.: s.n.].

SOLBAKKEN, J. S.; SKAUGE, A. .; AARRA, M. G. **Supercritical CO<sub>2</sub>-Foam - The Importance of CO<sub>2</sub> Density on Foams Performance**. All Days. **Anais...SPE**, 2 jul. 2013Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEEORC/proceedings/13EORC/All-13EORC/Kuala Lumpur, Malaysia/177106>>

STEVENSON, P. **Foam Engineering**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.

SZABRIES, M. et al. **Foam stability and foam structure under high pressure for tertiary oil production**Application Report. [s.l.: s.n.].

SZABRIES, M.; JAEGER, P.; AMRO, M. M. Foam Analysis at Elevated Pressures for Enhanced Oil Recovery Applications. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 5, p. 3743–3752, 16 maio 2019.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. [s.l.] Interciência, 2004.

TRETER, J. et al. Foam-forming properties of *ilex paraguariensis* (mate) saponin: foamability and foam lifetime analysis by weibull equation. **Química nova**, v. 33, p. 1440–1443, 2010.

VRIJ, A. Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin, free liquid films. **Discussions of the Faraday Society**, v. 42, p. 23, 1966.

VRIJ, A.; OVERBEEK, J. T. G. Rupture of thin liquid films due to spontaneous fluctuations in thickness. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 12, p. 3074–3078, 1 jun. 1968.

WANG, G. C. **A Laboratory Study of CO<sub>2</sub> Foam Properties and Displacement Mechanism**. All Days. **Anais...SPE**, 15 abr. 1984Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEIOR/proceedings/84EOR/All-84EOR/Tulsa, Oklahoma/66638>>

YU, M. A.; DAMODARAN, S. Kinetics of protein foam destabilization: evaluation of a method using bovine serum albumin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, n. 9, p. 1555–1562, 1 set. 1991.

ZAKI, N. N.; POINDEXTER, M. K.; KILPATRICK, P. K. Factors Contributing to

Petroleum Foaming. 2. Synthetic Crude Oil Systems. **Energy & Fuels**, v. 16, n. 3, p. 711–717, maio 2002.

## Apêndice A – Análise de incertezas

De acordo com Albertazzi e Souza (2008), é impossível medir sem cometer erros de medição devido a diversos fatores que na prática dificilmente acontecem isoladamente e muito menos em conjunto. Entre eles estão:

- Sistema de medição perfeito
- Ambiente controlado e perfeitamente instável
- Operador perfeito
- Grandeza sob medição com valor único, perfeitamente definido e estável

Logo, como não há possibilidade de medir de forma perfeita, deve-se ao menos quantificar esses erros para tornar o resultado obtido o mais confiável possível.

Pode-se dividir os erros em duas parcelas: sistemáticos (referentes ao valor médio do erro de medição) e aleatórios (parcela não previsível nas variações de medição). Esses erros podem ser ditos como a diferença entre o valor que é medido e o valor verdadeiro. Em um experimento, o que importa é o valor verdadeiro da medição, dessa forma é necessário entender o conceito de incerteza de medição.

A incerteza sistemática,  $b(x)$ , pode ser definida através da variabilidade de um parâmetro, de dados do fabricante e de um processo de calibração. Essa incerteza pode ser calculada da seguinte forma:

$$b(X) = \frac{U_k(X)}{k} \quad (38)$$

onde  $b(X)$  é a incerteza sistemática,  $U_k(X)$  é a incerteza expandida e  $k$  é o fator de abrangência

A incerteza de medição vem da incerteza padrão que está relacionada ao desvio padrão de uma distribuição normal e é usada para caracterizar quantitativamente a intensidade da componente aleatória do erro de medição. A incerteza-padrão é então obtida através de uma série de medições repetidas do mesmo mensurando. Pode-se escrever o desvio padrão de uma população infinita da seguinte forma:

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}} \quad (39)$$

Porém na prática não é possível executar infinitas medições de um mesmo mensurando, deste modo é introduzido o conceito de desvio padrão de n amostras:

$$s(X) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (40)$$

Porém, incertezas podem vir de diversas fontes, e não necessariamente apenas haverá uma fonte de erro, logo é necessário introduzir o conceito de incerteza combinada para esses casos:

$$u_c^2(X) = b^2(X) + s^2(X) \quad (41)$$

Contudo, o resultado final da medição deve ser apresentado em função da incerteza expandida,  $U_k(X)$ , a qual pode ser obtida através da multiplicação entre a incerteza combinada,  $u_c(X)$ , e o fator de abrangência,  $k$ , conforme a equação a seguir:

$$X = X \pm u_c(X) \cdot k = X \pm U_k(X) \quad (42)$$

O fator de abrangência,  $k$ , é uma função do tipo da distribuição de probabilidade do parâmetro  $X$ , da confiabilidade desejada e da quantidade de medições realizadas. No presente trabalho, todos os dados foram apresentados com um nível de confiabilidade igual a 95%, ou seja, um fator de abrangência igual a 1,96.

### **Incerteza dos parâmetros medidos**

Altura da camada de espuma:

O instrumento utilizado para realizar a medição da altura da camada de espuma foi uma régua fixada ao tubo de acrílico. Para avaliar as incertezas referentes a essa medição, foram levadas em consideração a incerteza relacionada a resolução, ou seja, a menor divisão da régua dividida por 2 valor dado como 0,5 mm. Utilizando a equação de incerteza combinada apresentada anteriormente, obteve-se o resultado exibido na Tabela 10.

Tabela 10. Incerteza de medição para altura da camada de espuma.

	[mm]	k	u	$U_k(95\%)$
<b><i>Incerteza leitura</i></b>	0,5	1,96	0,26	0,5 mm

Fonte: Autoria própria.

Vazão de gás:

Para medição da vazão de gás, foram utilizadas bombas seringas *Teledyne ISCO* 260D. Neste caso, a única incerteza levada em consideração é a mencionada pelo fabricante. Assim, a incerteza relacionada a essa componente está ilustrada pela Tabela 11.

Tabela 11. Incertezas de medição para vazão de gás.

<b><i>Vazão</i></b>	<b><i>Incerteza equipamento (U%)</i></b>	<b><i>Incerteza equipamento (u%)</i></b>	<b><i>u</i></b>	<b><i>U<sub>k</sub></i></b>
<b><i>50 ml/min</i></b>	0,5	0,26	0,13 ml/min	0,25 ml/min

Fonte: Autoria própria.

Temperatura:

Para o cálculo da incerteza de medição, foram levadas em consideração diversas parcelas de incerteza. Como a célula utilizava um PT100 como equipamento para medição desta variável, foi utilizado um termômetro de referência, com uma curva de calibração, para o cálculo das incertezas. Além disso, foram calculados os desvios padrão para cada um dos pontos da grade de teste relacionados à temperatura, e com isso foi calculada a incerteza combinada completa. As Tabelas 12 e 13 ilustram os resultados encontrados.

Tabela 12. Incertezas de equipamento e calibração para temperatura.

<b><i>Incerteza equipamento (Padrão)</i></b>	<b><i>0,09°C</i></b>
<b><i>Incerteza calibração (Curva)</i></b>	<b><i>0,06°C</i></b>

Fonte: Autoria própria.

Tabela 13. Tabela de incertezas para temperatura para cada ponto experimental.

<b><i>Pontos experimentais</i></b>	<b><i>Desvio Padrão</i></b>	<b><i>u</i></b>	<b><i>U<sub>k</sub>(95%)</i></b>
<b><i>P1</i></b>	0,073	0,13	0,26°C
<b><i>P2</i></b>	0,078	0,13	0,26°C
<b><i>P3</i></b>	0,058	0,12	0,24°C
<b><i>P4</i></b>	0,063	0,12	0,24°C
<b><i>P5</i></b>	0,062	0,12	0,24°C
<b><i>P16</i></b>	0,078	0,13	0,26°C
<b><i>P17</i></b>	0,069	0,13	0,25°C
<b><i>P18</i></b>	0,060	0,12	0,24°C
<b><i>P19</i></b>	0,069	0,13	0,25°C
<b><i>P20</i></b>	0,078	0,13	0,26°C

Fonte: Autoria própria.

Pressão:

Da mesma forma que a temperatura, para a pressão foram utilizadas as incertezas do equipamento YOKOGAWA EJX510A, da curva de calibração e os desvios padrão dos pontos, assim foram obtidos os seguintes exibidos nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14. Incertezas de equipamento e calibração para pressão.

<b><i>Incerteza equipamento (Padrão)</i></b>	<b><i>0,004 bar</i></b>
<b><i>Incerteza calibração (Curva)</i></b>	<b><i>0,020 bar</i></b>

Fonte: Autoria própria.



Tabela 15. Tabela de incertezas para pressão para cada ponto experimental.

<b><i>Pontos experimentais</i></b>	<b><i>Desvio Padrão</i></b>	<b><i>u</i></b>	<b><i>U<sub>k</sub>(95%)</i></b>
<b><i>P6</i></b>	0,0040	0,021	0,04 bar
<b><i>P7</i></b>	0,0084	0,022	0,04 bar
<b><i>P8</i></b>	0,0074	0,022	0,04 bar
<b><i>P21</i></b>	0,0045	0,021	0,04 bar
<b><i>P22</i></b>	0,0120	0,024	0,05 bar
<b><i>P23</i></b>	0,0205	0,029	0,06 bar

Fonte: Autoria própria.