

## **ESTUDO DA MINIMIZAÇÃO DE ERRO NAS MEDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE EMULSÕES POR TITULAÇÃO KARL- FISCHER UTILIZANDO-SE PROJETO DE EXPERIMENTOS**

Anderson Paulo de Paiva

[andersonppaiva@unifei.edu.br](mailto:andersonppaiva@unifei.edu.br)

José Henrique de Freitas Gomes

[ze\\_henriquefg@yahoo.com.br](mailto:ze_henriquefg@yahoo.com.br)

Pedro Paulo Balestrassi

[pedro@unifei.edu.br](mailto:pedro@unifei.edu.br)

Pedro José Papandréa

[pedro.papandrea@gmail.com](mailto:pedro.papandrea@gmail.com)

Natalia de Cassia Moreira

[nataliamoreira90@yahoo.com.br](mailto:nataliamoreira90@yahoo.com.br)

*Resumo. O objetivo principal deste trabalho é estudar a eficiência da titulação Karl-Fischer como procedimento de medição de concentração de emulsões do tipo água em óleo (petróleo), bem como avaliar o melhor conjunto de parâmetros e respectivos níveis de funcionamento do equipamento de medição de concentração. Tal determinação pressupõe a identificação dos fatores que minimizem o erro de medição do equipamento e do processo.*

*Palavras-chave: Titulação Karl-Fischer, DOE, Emulsões W/O.*

### **1. INTRODUÇÃO**

A medida de determinação do conteúdo de água existente no petróleo é muito importante, tanto para a indústria petrolífera quanto para outras aplicações, como alimentos, medicamentos, etc. Entretanto, uma questão peculiar a ser respondida é sobre

a exatidão do método de Titulação Karl-Fischer, quando utilizado para determinação da concentração das emulsões de petróleo.

Através da Metodologia de Projeto de Experimentos (DOE) e a análise de incerteza em medições, procurou-se estudar os fatores que possivelmente contribuiriam para a obtenção de uma medida mais confiável de concentração, bem como seus níveis ótimos.

O objetivo principal deste trabalho é, portanto, estudar a eficiência da titulação Karl-Fischer como procedimento de medição de concentração de emulsões do tipo água em óleo (petróleo), bem como avaliar o melhor conjunto de parâmetros e respectivos níveis de funcionamento do equipamento de medição de concentração. Tal determinação pressupõe a identificação dos fatores que minimizem o erro de medição do processo.

Por que o processo de medição de concentrações em emulsões de petróleo é importante?

Existem muitas razões que justificam a necessidade de se identificar o teor de água presente nos óleos, mas especificamente, no petróleo. O petróleo é uma *commodity* e como tal, necessita de uma medida de garantia da sua qualidade. A concentração de água é uma delas. Uma medição precisa do teor de água no óleo é uma maneira preventiva de se evitar o pagamento de água como se fosse petróleo. Além disso, a presença de altos teores de água (0,5%) em derivados de petróleo tais como os lubrificantes, pode ser danosa a equipamentos e veículos que deles se utilizem (Pal, 1993), provocando e acelerando o processo de corrosão de tanques e tubulações.

## 2. MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO

O Karl-Fischer Columétrico é um equipamento utilizado para a medição de concentração de água em misturas, e, não especificamente emulsões de petróleo. Segundo o manual do equipamento utilizado na pesquisa, a sua calibração é feita com uma solução de 1 mg de água em Metanol, apresentando como medida de reprodutividade um coeficiente de variação para as medições de concentração abaixo de 0,3%; entretanto, não se sabe qual é o grau de repetitividade ou a reprodutividade

fornecido pelo equipamento quando a substância analisada for uma emulsão de petróleo. A pergunta principal que se deseja responder com este trabalho é se existe um erro (típico) na medição de concentração de emulsões de petróleo quando se emprega o método de análise por titulação Karl-Fischer. Se existir, é possível minimizá-lo? Acredita-se que a metodologia de Projeto de Experimentos possa colaborar para a identificação de parâmetros que melhorem o desempenho deste procedimento de medição.

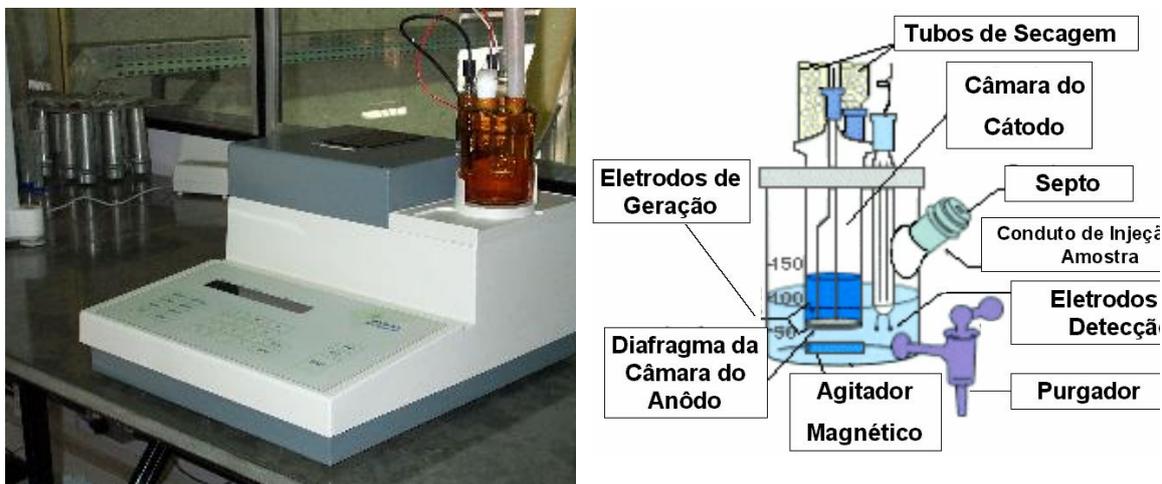
Uma prática muito difundida é a homogeneização das amostras de emulsão de petróleo através do excesso de trituração. Contudo, este procedimento pode causar uma excessiva redução do tamanho das gotas de água presentes na matriz de petróleo. Dessa forma, é possível que a Distribuição do Tamanho de Gota (DTG) influencie a exatidão e a precisão das medidas de concentração de água em petróleo. O objeto de estudo desta pesquisa é uma emulsão do tipo água em óleo (W/O). Todo o petróleo utilizado nos experimentos é óleo cru, °API 20,6.

## 2.1 TITULAÇÃO KARL-FISCHER

O método de Titulação Karl-Fischer tem sido utilizado com sucesso para a medição de concentração de água em uma amplitude que vai desde algumas partes por milhão até teores relativamente altos (Pal, 1993). Neste método, a amostra da emulsão é dissolvida em Metanol anidro e é titulada com o reagente Karl-Fischer, formado por uma mistura de Iodina, Dióxido de Enxofre, Piridina e Metanol anidro. A Iodina presente reage com a água, consumindo-a completamente.

Na titulação coulométrica, que será utilizada pela presente pesquisa, a Iodina é gerada eletroliticamente na Câmara Catódica, que contém o íon de Iodo. Enquanto houver água presente no vaso de titulação, Iodina será gerada. Tão logo toda a água tenha reagido, um pequeno excesso de Iodina aparecerá na Câmara Anódica. Este excesso é detectado por um eletrodo duplo de platina (fig. (1)) e a produção de Iodina é, então, interrompida. Segundo a Lei de Faraday, a quantidade de Iodina produzida é proporcional à corrente elétrica gerada.  $I_2$  e  $H_2O$  reagem na proporção de 1 para 1. Portanto, 1 mol de água (18 g) é equivalente a  $2 \times 96.500$  coulombs, ou 10,72

coulombs/1 mg de água. A quantidade total de água presente é, então, determinada medindo-se o consumo total energia elétrica.



**Figura 1. Representação do processo Titulação Karl-Fischer Columétrico.**

A figura (1) é uma representação esquemática do equipamento de titulação presente em muitos modelos de aparelhos de Titulação Karl-Fischer Columétrico. O septo é o orifício através do qual se introduz a amostra. Tal amostra passa pelo septo pela ação de uma seringa que contém a amostra coletada. Os tubos de secagem são recipientes nos quais se mantém certa quantidade de sílica utilizada para absorver os vapores de água que porventura existam no interior do vaso de titulação. Sem este componente, o vapor de água poderia condensar-se e cair dentro da câmara anódica, aumentando o teor de água da amostra injetada e causando um erro de leitura. Para aumentar a precisão das leituras, equipamentos modernos de Titulação Karl-Fischer dispõem de procedimentos de pré-titulação. Esta função permite que a água presente no vaso de titulação seja consumida, antes que a amostra seja injetada. A câmara do Catodo é a parte do vaso de titulação que comporta os reagentes que geram a Iodina. O Anodo é a parte do vaso no qual ocorre a reação de consumo da água pela Iodina. Uma barra de agitação mantém os reagentes armazenados na Câmara do Anodo em constante movimentação, para dificultar a impregnação de asfaltenos nas paredes do vaso. Um

diafragma no fundo da Câmara do Catado permite a passagem da Iodina gerada para reagir com a água da amostra que é disposta no Anolyte.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O objetivo deste trabalho é encontrar os parâmetros de funcionamento do equipamento de Titulação por Karl-Fischer (Karl-Fischer Columétrico DL37 METTLER TOLEDO), e seus níveis, que proporcionem a maior eficiência de leitura. A eficiência de leitura é medida através da comparação entre a concentração gerada e a concentração fornecida pelo Karl-Fischer. Quanto menor for esta diferença, tanto melhor.

De acordo com Montgomery (2001), para se estudar a influência dos parâmetros de titulação na minimização de erros de leitura, será adotado um fatorial completo 24 com 2 réplicas, de acordo com o disposto na tab. (1).

Tabela 1. Parâmetros e Níveis utilizados.

Fator	Símbolo	Nível (-1)	Nível (+1)
Procedimento	X1	A: (2627 rpm, por 115 s)	B: (15.000 rpm, por 240 s)
Taxa Final de Titulação	X2	0,1 µg de água	0,5 µg de água
Taxa de Geração de Iodina	X3	3 µg/s	7 µg/s
Volume da Amostra	X4	2 gotas	20 gotas

Se ficar evidenciado que fatores qualitativos são significativos no processo de medição de concentração, só será possível a determinação de um modelo de regressão de primeira ordem para a análise.

### **3.1 Taxa Final de Titulação e Taxa de Geração de Iodina**

De acordo com o Manual para o Karl-Fischer Columétrico DL37 METTLER TOLEDO (1999), a Taxa Final de Titulação (X2) é a taxa de consumo de água (em  $\mu\text{g/s}$ ), parâmetro que pode ser fixado como fim da operação de Titulação. Quando se atinge este valor o equipamento interrompe o fornecimento de energia e o consequente funcionamento da célula de geração de Iodina. Por exemplo, quando a Taxa Final de Titulação de uma operação for fixada em  $0,3 \mu\text{g/s}$ , significa que quando o sensor duplo de platina (figura 1) detectar um consumo  $0,3 \mu\text{g}$  de água por segundo, interromperá a titulação. Quanto menor for o valor deste parâmetro, mais tempo será gasto para se completar a titulação.

A Taxa de Geração de Iodina (X2) define a geração de Iodina. Os valores podem ser ajustados de 0 a 9; no valor 0 nenhuma Iodina é gerada enquanto que no valor 9, ocorre máxima geração de Iodina. Os níveis baixos conduzem a tempos de titulação menores. Com altos valores, a produção de Iodina será muito rápida e o tempo de titulação muito curto, podendo causar o que se denomina *Over-titration*.

### **3.2 Procedimentos de Geração de Emulsão**

Para se avaliar o erro de medição do processo de titulação, dois procedimentos de homogeneização serão adotados para se gerar as emulsões de concentração conhecidas. O “Procedimento A” utilizará como parâmetros uma rotação de 2627 rpm e um tempo de agitação de 115 s. Como esta pesquisa se propõe a avaliar a eficiência do equipamento de titulação Karl-Fischer na medição de concentrações de emulsões de petróleo, será realizado um estudo da incerteza de medição proveniente da geração. Isto é necessário para se evitar que se transfira um erro da geração da emulsão para a leitura do equipamento.

Em contraposição a este procedimento calculado, será utilizada a super-trituração das amostras, doravante denominado “Procedimento B” e a homogeneização da mistura água e óleo (petróleo) consistirá em triturar a mistura por 240 segundos, utilizando-se rotações da ordem de 15.000 rpm.

### 3.3 Incerteza Padrão Combinada e Expandida

Como se deseja avaliar a magnitude dos erros de medição de concentrações é necessário previamente se avaliar a incerteza associada à geração das emulsões, evitando-se transferir para o processo um erro associado às pesagens das massas de água e óleo. Como a concentração é uma razão entre massas, sua incerteza deve ser o resultado das incertezas das parcelas da razão combinadas. De acordo com Paiva (2008), a Incerteza Padrão Combinada de várias fontes de variação, pode ser dada por:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) = [c_i u(x_i)]^2 = \sum_{i=1}^n u_i^2(y) \quad (1)$$

**A concentração (C) de cada uma das  $i$  emulsões geradas, pode ser definida como:**

$$C_i = \frac{MA}{(MA + MO)} \quad (2)$$

O procedimento de geração de emulsões é realizado adicionando-se duas massas calculadas: uma de água e outra de petróleo.

Procurou-se gerar emulsões de concentração aproximadamente igual a 20%; todavia, massas diferentes de água e óleo foram utilizadas em sua construção. Isto torna cada uma das 32 emulsões geradas nesta fase, amostras independentes, ou seja, cada uma delas terá sua própria incerteza padrão (combinada e expandida). Como as medições das massas de cada uma das 32 emulsões não foram repetidas, não é possível avaliar fontes de incerteza do tipo “A”, uma vez que não há como se calcular desvio-padrão amostral. Assim, só existe um tipo de incerteza neste procedimento: a Incerteza do Tipo “B” expressa neste caso pela resolução de cada uma das duas balanças utilizadas para se pesar a água e óleo. A resolução de um instrumento de medição segue uma distribuição de probabilidades Retangular, cujo divisor é  $\sqrt{3}$ .

Assim, considerando-se as equações (2) e (3), pode-se escrever a incerteza padrão combinada para a concentração das emulsões como:

$$u_c^2(y) = \left( \frac{\partial C_i}{\partial MA} \cdot u_{MA} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_i}{\partial MO} \cdot u_{MO} \right)^2 + \frac{s}{\sqrt{n}} \tag{3}$$

A resolução da balança analítica de 0,0001 g e da balança de 600g, 0,1 g. Aplicando-se a eq. (3) a cada experimento, pode-se calcular a incerteza Padrão Combinada e Expandida para o procedimento “A”. Para o procedimento B, o cálculo é quase análogo ao utilizado no processo A, salvo algumas particularidades.

Uma vez analisada a incerteza de medição presente na construção das emulsões, pode-se, então, avaliar os resultados das leituras feitas com o fatorial completo. A tabela 2 a seguir descreve o fatorial completo adotado. A resposta indicada é o ERRO, definido como a diferença entre o valor da concentração gerada e o resultado fornecido pelo Karl-Fischer.

**Tabela 2. Fatorial Completo para a Concentração Medida de Água em Óleo.**

n	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	R1	U x 10 <sup>-5</sup>	R2	U x 10 <sup>-5</sup>
1	3	0,1	2	A	2,14388	3,88	2,5227	3,51
2	7	0,1	2	A	6,489	4,12	6,15	3,32
3	3	0,5	2	A	1,65404	4,04	1,30987	3,47
4	7	0,5	2	A	7,335	4,31	7,20317	3,5
5	3	0,1	20	A	1,71279	3,79	1,7928	3,43
6	7	0,1	20	A	1,86486	3,86	1,85502	3,51
7	3	0,5	20	A	1,74518	4,18	1,89121	3,59
8	7	0,5	20	A	3,805	3,62	4,2456	3,34
9	3	0,1	2	B	1,91151	3,7	1,76757	3,57
10	7	0,1	2	B	3,09832	4,13	3,17956	3,56
11	3	0,5	2	B	1,54347	3,87	1,63544	3,44

12	7	0,5	2	B	3,2125	4,17	3,21237	3,37
13	3	0,1	20	B	1,51743	3,8	1,09672	3,72
14	7	0,1	20	B	3,56051	4,02	3,471	3,39
15	3	0,5	20	B	1,80059	4,21	1,49489	2,89
16	7	0,5	20	B	2,31434	3,94	2,54714	3,14

Conforme se observa na tab. (2), a incerteza de medição para cada medida de concentração assume valores muito pequenos quando comparados às diferenças entre a concentração gerada e a concentração identificada pelo Karl-Fischer (Tabela 2). Como a incerteza expandida é extremamente pequena para os dois procedimentos, será feita a análise apenas do erro. Desse modo, pode-se afirmar que a diferença ocorrida na leitura deve-se aos parâmetros adotados para o equipamento e não ao procedimento de geração das emulsões. A análise do DOE indicará assim que parâmetros e níveis podem minimizar esta diferença.

**Tabela 3. Análise de Efeitos Principais e Interações da Medição de Concentração da Emulsão.**

TERMO	EFEITO	COEF	SE COEF	T	P
Constante		2,8454	0,03101	91,79	0,0000
Iodina	2,2502	1,1251	0,03101	36,28	0,0000
TFT	0,175	0,088	0,03101	2,84	0,0120
Volume	-1,1033	-0,5517	0,03101	-17,79	0,0000
Procedimento	-1,0223	-0,5111	0,03101	-16,48	0,0000
Iodina x TFT	0,3498	0,1749	0,03101	5,64	0,0000
Iodina x Volume	-0,9237	-0,4619	0,03101	-14,89	0,0000
Iodina x Procedimento	-0,7717	-0,3858	0,03101	-12,44	0,0000
TFT x Volume	0,1956	0,0978	0,03101	3,15	0,0050
TFT x Procedimento	-0,4062	-0,2031	0,03101	-6,55	0,0000
Volume x Procedimento	0,8836	0,4418	0,03101	14,25	0,0000

Iodina x TFT x Volume	-0,1813	-0,0906	0,03101	-2,92	0,0100
Iodina x TFT x Procedimento	-0,5254	-0,3127	0,03101	-10,08	0,0000
Iodina x Volume x Procedimento	0,941	0,4705	0,03101	15,17	0,0000
TFT x Volume x Procedimento	-0,3375	0,1688	0,03101	-5,44	0,0000
Iodina x TFT x Volume x Procedimento	-0,256	-0,128	0,03101	-4,13	0,0010

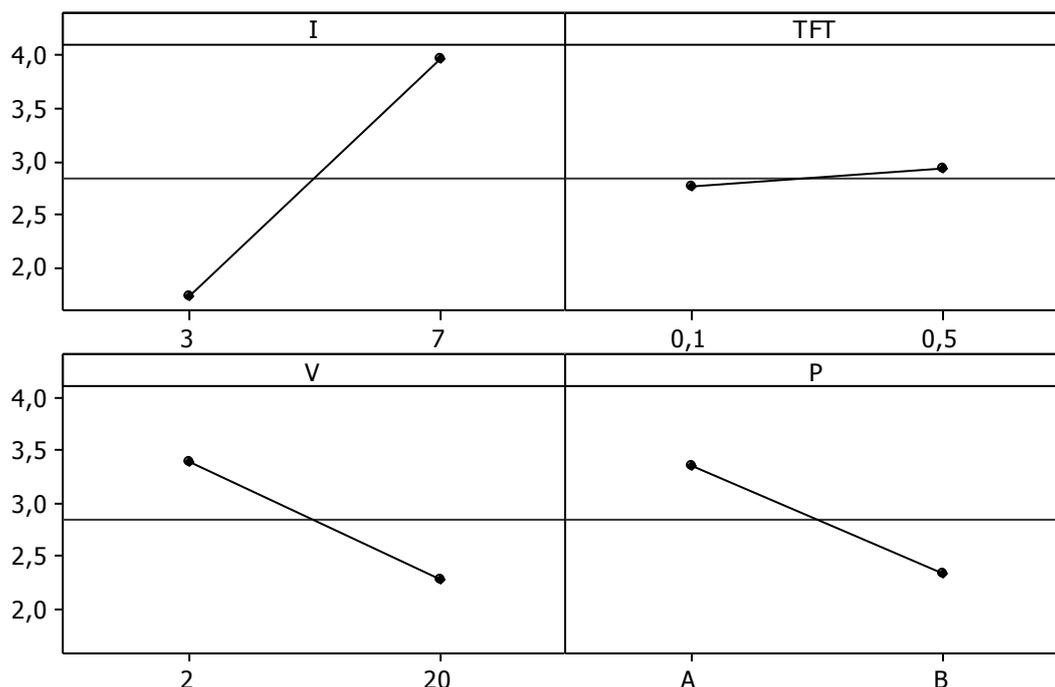
Analisando-se os resultados na análise estatística contemplada nas tabelas 6.14 e 6.15, referentes às respostas “Erro” (R1 e R2) , conclui-se que todos os quatro fatores (Taxa de geração de Iodina, Taxa Final de Titulação, Volume da amostra e Tipo de Procedimento) são significativos, uma vez que seus P-Values são menores que o nível de significância adotado (0,05). Além deles, a maioria das interações são também significativas. A maioria das interações também segue esta mesma tendência.

Tabela 4. ANOVA Concentração (Unidades Codificadas).

FONTE	DF	SEQ SS	ADJ SS	MS	F	P
Efeitos Principais	4	58,8547	58,8547	14,7137	478,18	0,0000
Interações 2 <sup>a</sup> .Ordem	5	20,4412	20,4412	3,4069	110,72	0,0000
Interações 3 <sup>a</sup> .Ordem	4	11,3876	11,3876	2,8469	92,52	0,0000
Interações 4 <sup>a</sup> .Ordem	1	0,5244	0,5244	0,5244	17,04	0,0010
Erro Residual	16	0,4923	0,4923	0,0308		
Erro Puro	16	0,4923	0,4923	0,0308		
Total	31	91,7003				

A figura 3 representa o gráfico fatorial para os quatro parâmetros da Titulação Karl-Fischer. Verifica-se que a condição que minimiza o erro de leitura da concentração é encontrada aplicando-se o procedimento de homogeneização B (supertrituração), com volume de 20 gotas, taxa de geração de Iodina de 3 e Taxa Final de Titulação de 0,1 µg/s de água. Este resultado, em primeira instância, refuta a utilização do procedimento de homogeneização A.. Segundo a literatura, poderia se supor que a supertrituração fosse eficiente no processo de homogeneização das emulsões. A dúvida em questão era

se a considerável redução do tamanho das gotas de água não seria prejudicial à sua identificação pelo aparelho de titulação. Em outras palavras, o sistema Karl-Fischer seria sensível à presença de gotas muito pequenas? O sistema seria capaz de identificar gotas minúsculas dentro da matriz de petróleo e com elas estabelecer a reação? Isto parece ter sido comprovado, uma vez que o erro de leitura obtido com a supertrituração é inferior ao procedimento A.



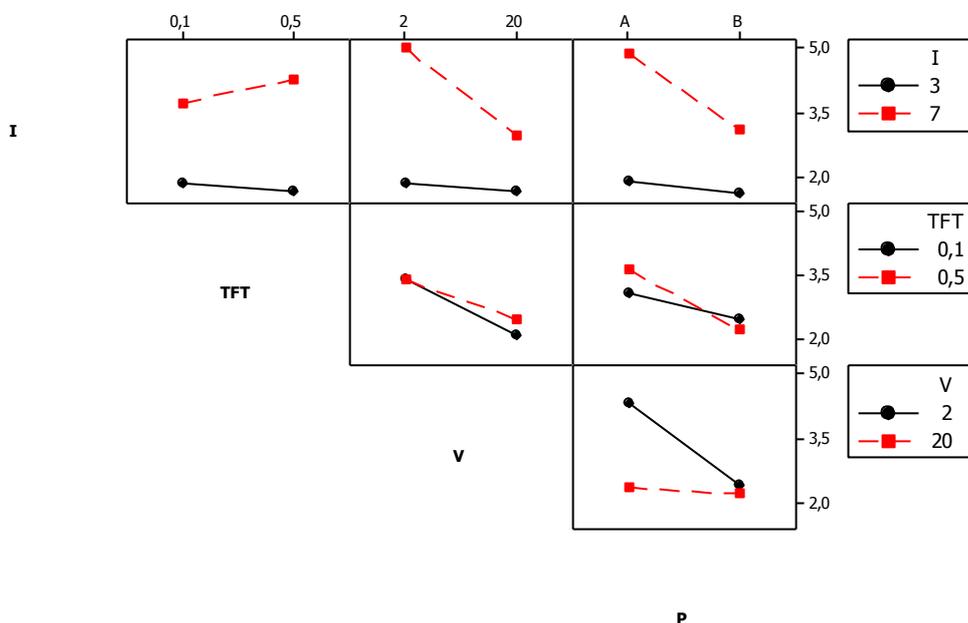
**Figura 3. Gráficos Fatoriais para a resposta Erro de Medição.**

Nota-se ainda que o volume de 20 gotas é muito mais representativo do que o volume de 2 gotas uma vez que produz um erro de leitura bem menor. Em combinação com os demais fatores, a taxa de geração de Iodina de 3 e Taxa Final de Titulação de 0,1  $\mu\text{g/s}$  de água são os níveis que minimizam a diferença entre a concentração lida e a gerada. Isto faz muito sentido. Uma taxa de geração de Iodina menor (3 ao invés de 7) permite que a reação ocorra de maneira mais organizada, ou seja, a taxa na qual Iodina entra em contato com a amostra é compatível com tempo necessário para a reação. Isto serve para se explicar a super-titulação, que representa o excesso de Iodina gerada que

não encontra mais água para reagir, causando o desperdício de um reagente consideravelmente caro.

Uma Taxa Final de Titulação de 0,1  $\mu\text{g/s}$  de água também é um valor razoável. Conforme já explicado no capítulo 5, a Taxa Final de Titulação é a velocidade final com que o Karl-Fischer detecta a água presente, interrompendo o processo. Se este valor não for fixado, ou se for fixado em um parâmetro muito baixo, o sistema funcionaria indefinidamente, procurando gotas infinitesimais e que poucos alterariam a leitura final da concentração. Assim, quando o sistema começa a identificar a água à taxa de 0,1  $\mu\text{g/s}$ , considera-se que toda a água presente já tenha reagido. Este valor é evidentemente melhor do que 0,5, porque, assim como a taxa de geração de Iodina, permite que a reação ocorra de maneira mais eficiente, ou seja, uma Taxa Final de Titulação menor aumenta o tempo da reação, proporcionando à Iodina condições de reagir adequadamente com a água. Parece claro que a interação entre a Taxa de geração de Iodina e a Taxa Final de Titulação é forte.

O estudo das interações revela conclusões muito interessantes. Quando se avalia, por exemplo, a interação entre o volume e o procedimento (Figura 4), nota-se claramente, que quando se utiliza um volume de 20 gotas, os procedimentos A e B são equivalentes quanto ao valor lido pelo Karl-Fischer. Ou seja, para volumes pequenos (2 gotas) o procedimento A não é eficaz, mas quando a amostra é maior (20 gotas), pode-se utilizá-lo. Percebe-se nitidamente, que em nenhuma combinação de fatores (Interação) a taxa de geração de Iodina de 7  $\mu\text{g/s}$  apresenta leituras menores do que com 3  $\mu\text{g/s}$ , confirmando o já exposto anteriormente.



**Figura 4. Gráfico das Interações entre os fatores.**

O mesmo se aplica à taxa final de titulação, aonde a utilização de 0,5  $\mu\text{g}$  de água nunca conduz a uma leitura menor do que quando se utiliza 0,1  $\mu\text{g}$ . Considerando-se a interação Volume versus Procedimento demonstrado na fig. (4), propõe-se analisar apenas as respostas para o Volume de 20 gotas.

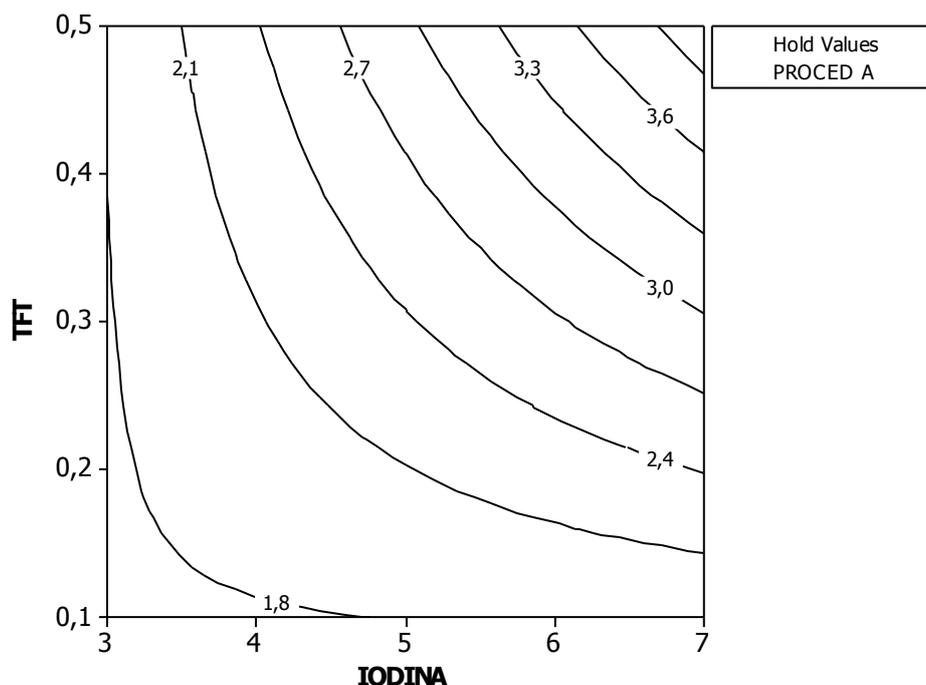
Desse modo, se para este volume, os procedimentos forem comprovadamente equivalentes, pode-se recomendar o procedimento A como método alternativo de homogeneização, fixando em 20 gotas o tamanho adequado da amostra necessária.

**Tabela 5. ANOVA para os Efeitos Principais - Volume 20 gotas.**

TERMO	EFEITO	COEF	SE COEF	T	P
Constante		2,2777	0,05139	44,32	0,000
Iodina	1,2925	0,6463	0,05139	12,57	0,000
Taxa Final de Titulação	0,4055	0,2028	0,05139	3,95	0,004
Procedimento	-0,1727	-0,0863	0,05139	-1,68	0,132

O que se pode notar na Tabela 5 é que, quando comparados os parâmetros da Titulação Karl-Fischer apenas para o volume de 20 gotas, os procedimentos A e B são estatisticamente iguais. Uma vez que a diferença entre os volumes não é substancial, considerando-se o volume total da amostra (aproximadamente 300 ml de emulsão), pode-se dizer que o processo obtido através da Metodologia de Projeto de Experimentos representa as condições mínimas a partir das quais se pode medir a concentração de emulsões, com um mínimo erro.

A figura 5 mostra que, uma vez fixado o procedimento A, a diferença entre a leitura real e a leitura indicada pelo Karl-Fischer cai consideravelmente, quando são adotados os níveis ótimos para Iodina e Taxa final de titulação.



**Figura 5. Gráfico de contorno da superfície de resposta para o erro (Volume de 20gotas).**

Conclui-se, portanto, que além dos procedimentos A e B serem estatisticamente iguais, mantém-se para o volume de 20 gotas as mesmas considerações feitas para o volume de 2 gotas.

Pode-se observar nesta fase que as diferenças entre as concentrações lidas e as geradas foram todas positivas, o que pode sugerir a existência de um erro sistemático no equipamento. Porém, se este erro sistemático for de até 1,1% (que coincide com o mínimo valor encontrado no DOE) os resultados obtidos se mantêm, considerando-se ainda que todas as diferenças continuam positivas. Simulando para valores maiores, verifica-se que para um erro sistemático de até 2,8% os níveis ótimos obtidos na análise precedente se mantêm mais próximos de ZERO (resposta ótima) do que os seus complementares fatoriais, embora as diferenças passem a ser tanto positivas quanto negativas. Se este erro sistemático, porém, for maior que 2,8%, a análise se inverte, e neste caso, faz-se necessário um estudo complementar.

#### 4. CONCLUSÃO

O objetivo principal deste trabalho de dissertação era investigar e determinar os níveis dos parâmetros do equipamento de Titulação Karl-Fischer que fossem capazes de minimizar a diferença entre o valor real da concentração de uma emulsão gerada e a leitura indicada pelo equipamento. É bem verdade, que no princípio não se sabia se esta diferença ou erro existia. De acordo com os resultados expostos no capítulo 6, pode-se afirmar que quando se utilizou uma taxa de geração de Iodina baixa (nível 3), com uma Taxa Final de Titulação pequena ( $0,1 \mu\text{g/s}$  de água), um volume de 20 gotas de amostra da emulsão homogeneizada pelo procedimento B (Super Trituração), a diferença (ou erro) entre a concentração real e a concentração identificada pelo Karl-Fischer não superou 1,10%, ao passo que, utilizando-se os níveis opostos (Taxa de geração de Iodina de 7, Taxa Final de Titulação de  $0,5 \mu\text{g/s}$ ; volume de 2 gotas de emulsão, homogeneizada pelo procedimento A) este erro chega a 7,33%, praticamente sete vezes mais. Estes resultados estatísticos demonstram uma muito grande com a realidade física do fenômeno estudado. Observando-se os valores dos parâmetros em questão nota-se que, por exemplo, utilizando-se uma taxa de geração de Iodina e uma Taxa Final de Titulação mais baixos, a reação ocorre melhor porque há mais tempo para que ela se concretize. Associado a um volume mais representativo (20 gotas), de uma emulsão

melhor homogeneizada (Procedimento B – Supertrituração), o equipamento produz uma leitura mais próxima do real. Portanto, o objetivo principal de descobrir níveis ótimos para os parâmetros de titulação foi atingido, bem como verificada a proposição 2 (item 1.7, pg.7); entretanto, quando se comparam os dois procedimentos de homogeneização, o calculado através do DOE da FASE 1 e o processo de super trituração, pode-se afirmar, dentro de um nível de significância estatística de 5%, que os procedimentos são semelhantes. Desse modo, pode-se recomendar uma rotação de 2627 RPM e um tempo de agitação de 114 segundos como parâmetros mínimos de homogeneização de uma amostra de emulsão W/O para análise por titulação em Karl-Fischer Columétrico. Portanto, foi também atingido um dos objetivos secundários deste trabalho: o de encontrar um procedimento alternativo à super trituração da amostra. Ainda relativo a este aspecto, pode-se afirmar, dentro de um nível de significância estatística de 5%, que um volume maior de amostra (cerca de 20 gotas) é mais representativo do que um volume menor (2 gotas) no caso de emulsões de petróleo.

Uma das proposições iniciais do estudo assinalava que um diâmetro de gota (de água) muito pequeno poderia concorrer para o aumento da ineficiência do KARL-FISCHER, o que seria explicado pelo o aumento da dificuldade encontrada pelo equipamento em detectar gotas muito pequenas de água na amostra de emulsão W/O. Isto, na verdade, foi refutado. Dentro do âmbito deste trabalho, não se pode afirmar que uma redução significativa no tamanho de gota interfira no resultado da medição.

Em acordo com a proposição 1 (item 1.7), pode-se avaliar que a homogeneização da amostra realmente concorre para um adequado processo de medição de concentração de emulsões W/O. Através da aplicação do DOE da FASE 1, foi possível constatar que, para a amplitude adotada (10 a 20% de água em petróleo), a concentração não é um fator significativo para a homogeneização. Talvez este resultado não se mantenha para outros valores, uma vez que os resultados da Metodologia de Projeto de Experimentos só valem para um intervalo determinado. O mesmo se pode concluir acerca da temperatura. Na amplitude adotada (20 a 40 °C), não se observou influência significativa deste fator. Talvez, com temperaturas mais elevadas, este resultado esteja comprometido, principalmente no que tange à evaporação dos componentes da emulsão.

## **REFERÊNCIAS**

MONTGOMERY, D. C. **Designs and Analysis of Experiments**. John Wiley & Sons, 4ed, 2001.

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

PAIVA, E. J., **Otimização de processos de manufatura com múltiplas respostas baseada em índices de capacidade**. 119 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Instituto de Engenharia de Produção e Gestão, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2008.