

2

Conceitos fundamentais

2.1

Emulsões

Uma emulsão é um sistema heterogêneo, consistindo de pelo menos um líquido imiscível disperso em outro em forma de gotas. O líquido que contém as gotas dispersas é denominado de fase contínua ou fase externa, e a outra fase é chamada de fase descontínua, fase interna ou fase dispersa.

É impossível subestimar a importância das emulsões, tanto do ponto de vista da teoria básica como de suas diversas aplicações. As bases teóricas relacionadas com as emulsões compreendem uma grande parte do conhecimento das ciências coloidais e de superfície, assim como também uma contribuição substancial em outros ramos da ciência.

Em relação às aplicações das emulsões, devemos distinguir entre sistemas naturalmente gerados e os produzidos pelo homem. As emulsões naturalmente geradas podem ser relacionadas com processos de digestão de comida, lactação, entre outros. O número de áreas nas quais as emulsões produzidas pelo homem são utilizadas é muito grande, incluindo, tintas, comidas, indústria farmacêutica, explosivos, combustível para foguetes, como também na área de petróleo, entre outros [7].

2.1.1

Tipo de emulsões

É importante começar fazendo uma distinção entre macro-emulsões e micro-emulsões. Tempos atrás esta distinção não seria relevante, porém a grande quantidade de informação coletada nos últimos anos, a maioria relacionada com a recuperação melhorada de óleo, torna importante esta distinção.

Uma *micro-emulsão* é um sistema heterogêneo, consistindo de pelo menos um líquido imiscível disperso em outro com tamanho de gota usualmente menor do que a longitude de onda da luz visível, e, conseqüentemente, as micro-emulsões são transparentes ou, pelo menos, translúcidas. Estas emulsões são estáveis, normalmente devido à utilização de uma mistura de agentes ativos de superfície.

Uma *macro-emulsão* é um sistema heterogêneo, consistindo pelo menos de um líquido imiscível disperso em outro em forma de gotas, em geral, com diâmetros maiores a 0.1 μm . Estes sistemas possuem uma estabilidade mínima, podendo melhorar com a adição de agentes ativos de superfície, como sólidos finamente divididos, entre outros.

Algumas semelhanças e diferenças entre macro-emulsões e micro-emulsões são apresentadas na Tabela 2.1 [7].

Propriedade	Macro	Micro
Componentes	Óleo-água-surfactante	Óleo-água-surfactante
Numero de surfactante	Um ou mais de um	Um ou mais de um (usualmente pelo menos dois)
Tipo de surfactante	Todos	Todos
Concentração de surfactante	Muito baixo	Muito alto
Tamanho de gota	Micrometros	0.01 - 0.001 μm
Estabilidade termodinâmica	Instável	Estável
Estabilidade de armazenamento	Dependente da formulação	Infinito

Tabela 2.1 Macro-emulsões versus micro-emulsões

Alem das micro e macro-emulsões, existem basicamente dois tipos de emulsões. Como tradicionalmente os componentes das emulsões são água e óleo, tornou-se usual denominar a ambas, as micro e macro-emulsões, como emulsões água em óleo e emulsões óleo em água. Esta denominação continua sendo utilizada, mesmo que a fase aquosa contenha eletrólitos dissolvidos, alcoóis com baixa quantidade de átomos de carbono, ou até não conter água e sim líquidos polares como glicóis. A fase oleosa pode não coincidir precisamente com a definição de óleo, contendo líquidos insolúveis em água como silicones, fluoro carbonos, nitroglicerina, etc.

Se a emulsão for de gotas de óleo (O) dispersas em água (A), chama-se de emulsão óleo em água (O/A), enquanto que se a fase dispersa é água, denomina-se

de emulsão água em óleo (A/O). A concentração da fase interna é usualmente expressa em termos de volume ou massa por volume. A concentração do terceiro componente da emulsão, que é o agente ativo de superfície, pode ser expresso em termos de concentração total na emulsão, ou como porcentagem na fase contínua.

No presente trabalho, em geral, entenda-se pela palavra emulsão a utilização de macro-emulsões óleo em água, já que em todos os casos o diâmetro de gota estará acima de $0.1 \mu\text{m}$ e tendo sempre o óleo como fase dispersa.

2.1.2

Fluxo de emulsões óleo em água em meios porosos

O fluxo de emulsões em meios poroso tem sido estudado extensivamente na literatura. O fluxo de emulsões óleo em água em meios porosos é muito similar com o fluxo de suspensões. Ao contrário das partículas sólidas, as gotas de óleo podem ser removidas da garganta do poro incrementando o diferencial de pressão ao longo do poro ou simplesmente por incremento da vazão.

Considere-se uma gota de óleo entrando numa garganta de poro de dimensão menor do que a gota, como se mostra na Fig. 2.1.

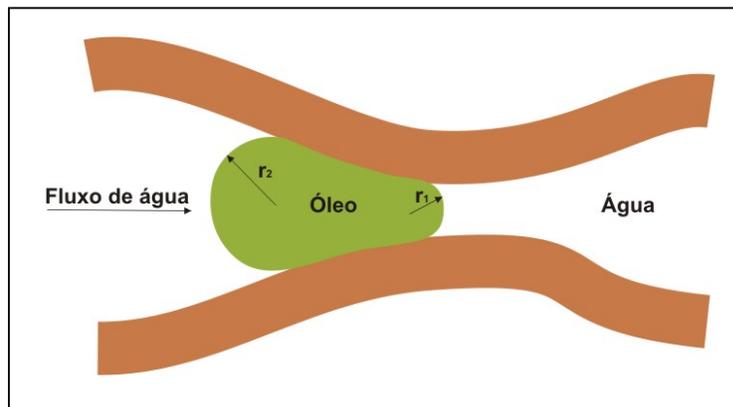


Figura 2.1 Emulsão - Mecanismo de bloqueio.

O raio de curvatura da parte dianteira da gota é menor do que na parte posterior, e conseqüentemente a pressão capilar é maior na parte dianteira da gota do que na parte posterior. Portanto, uma diferença de pressão maior é necessária para forçar a gota através da constrição. A diferença de pressão capilar requerida para mover a gota através da garganta do poro é dada pela seguinte expressão:

$$dP = 2\sigma \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right] \quad (2-1)$$

Onde r_1 e r_2 são os raios de curvatura da parte dianteira e posterior da gota, respectivamente. Se a diferença de pressão atual ao longo do poro é menor do que a fornecida pela Eq. 2-1, a gota de óleo tapaná a garganta do poro [8].

2.1.3

Emulsões em processos de recuperação avançada de petróleo

Na medida em que um banco de surfactante é injetado no reservatório, uma mistura do banco injetado com componentes do reservatório é produzida. A mistura de surfactante com óleo de reservatório e salmoura com frequência produz emulsões. Os parâmetros de reservatório como porosidade, pressão, temperatura, composição da água conata, razão gás óleo, entre outros, afetam a formação de emulsões no reservatório.

Normalmente, a formação de emulsões estáveis em campos de petróleo é considerada indesejável e pode causar sérios problemas. Emulsões água em óleo devem ser tratadas antes dos processos de refino porque a presença de quantidades consideráveis de água em emulsão com óleo incrementa o custo de transporte e gera outros problemas de manutenção. Devido a problemas de corrosão, a maioria de oleodutos não aceita óleo com significativas quantidades de água em emulsão.

Por outro lado, McAuliffe [9] mostrou o efeito benéfico das macro-emulsões na recuperação avançada de petróleo mediante a injeção de emulsões em amostras de arenitos, obtendo um incremento na eficiência de varredura. A gota de emulsão pode bloquear parcialmente um poro dependendo do gradiente de pressão e propriedades da emulsão. Para que uma emulsão seja mais efetiva, a gota de óleo na emulsão deve ser maior do que a constrição da garganta de poro no meio poroso. A emulsão injetada entra nas zonas de alta permeabilidade. Conseqüentemente, a água injetada após um certo volume de emulsão começa a escoar através das zonas de baixa permeabilidade, resultando numa maior eficiência de varrido. Baseado neste conceito, um teste de campo foi conduzido e os resultados mostraram um incremento na recuperação de óleo mediante

processos de injeção de macro-emulsões [6]. Estes estudos pioneiros servem de motivação para este trabalho.

2.2 Reologia das emulsões

De acordo com Sherman [10], existem seis fatores que podem afetar as propriedades reológicas de uma emulsão:

- Viscosidade da fase externa.
- Concentração da fase interna.
- Viscosidade da fase interna.
- Natureza do agente emulsificador (surfactante).
- Distribuição do tamanho de gotas.
- Efeitos eletro-viscosos.

Alem das propriedades reológicas é necessário mencionar que existem diferentes tipos de comportamento viscoso que podem ser encontrados em sistemas de emulsões. O caso mais básico corresponde ao comportamento Newtoniano, associado geralmente a emulsões bem diluídas, onde a viscosidade dinâmica da emulsão não depende da taxa de cisalhamento. Na maioria das vezes, um comportamento Newtoniano nas emulsões é considerado uma exceção e não uma regra. No caso de fluidos não-Newtonianos, o comportamento pode ser dependentes ou não dependentes do tempo, assim como apresentar efeitos visco-elásticos.

A Fig. 2.2 ilustra os quatro tipos gerais de comportamento de fluidos independentes do tempo: Newtoniano, visco-plástico, pseudo-plástico (shear-thinning) e dilatante (shear-thickening). No caso do comportamento visco-plástico, os fluidos têm uma estrutura inerente que só é destruída aplicando tensão acima de um determinado valor crítico, conhecido como tensão limite de escoamento. Lamas de perfuração são exemplos de algumas emulsões que exibem este tipo de comportamento. O comportamento dilatante, onde a viscosidade cresce com a taxa de cisalhamento, é difícil de ser observado em emulsões; e como seu mesmo nome sugere (shear-thickening), tem um comportamento oposto aos fluidos pseudo-plásticos (shear-thinning).

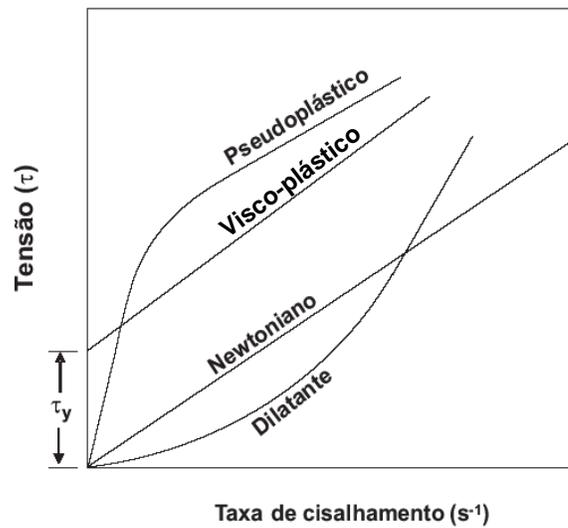


Figura 2.2 Tipos de escoamento exibidos por fluidos: Newtonianos, plásticos, pseudoplásticos e dilatantes.

Além dos comportamentos anteriormente descritos, emulsões podem apresentar comportamentos tixotrópicos ou reopéticos, onde as propriedades do fluido não só dependem da taxa de cisalhamento, mas também do intervalo de tempo durante o qual a taxa de cisalhamento é aplicada. Nos líquidos tixotrópicos a viscosidade decresce com o tempo, e cresce com o tempo, no caso de comportamento reopético.

2.3 Floculação e Coalescência

Estritamente falando, o termo *floculação* deveria ser reservado para o processo de formação de flocos, os quais são grupos de dois ou mais partículas que se comportam cineticamente como uma unidade, mas cada componente do grupo conserva sua identidade. Adicionalmente, o grupo deve manter um equilíbrio cinético com seu ambiente. Em outras palavras, gotas individuais podem unir-se ou deixar o grupo em qualquer momento e o número de unidades no grupo pode variar com o tempo.

A *coalescência* é um processo pelo qual as gotas colidem e imediatamente se unem para formar uma gota maior. A continuidade no processo de coalescência pode levar à formação de uma camada, tendo como última conclusão a

consideração da fase interna da emulsão como uma única gota de grande proporção.

2.4 Elementos de atividade superficial

O grande incremento da área interfacial que acompanha o processo de emulsificação faz necessária a discussão dos fenômenos que ocorrem na interface das fases contínua e dispersa.

2.4.1 Importância da superfície

Assumindo um cubo de 1 cm de comprimento como na Fig. 2.3.A, este cubo teria um volume total de 1 cm^3 e uma área superficial de 6 cm^2 . Fazendo três cortes no cubo como mostrado na Fig. 2.3.B, obteríamos oito cubos de 0.5 cm de largura. A superfície de cada cubo seria 1.5 cm^2 , obtendo uma superfície total de $8 \times 1.5 = 12 \text{ cm}^2$. Em outras palavras, embora o comprimento das partículas seja a metade, a superfície total agora é o dobro da original.

Já que este processo envolve uma progressão geométrica, o número de partículas e a superfície total aumentam rapidamente. Como pode ser visto na Tabela 2.2, se o processo é repetido 15 vezes, então teremos 3.52×10^{13} partículas e uma superfície total de $19,66 \text{ m}^2$.

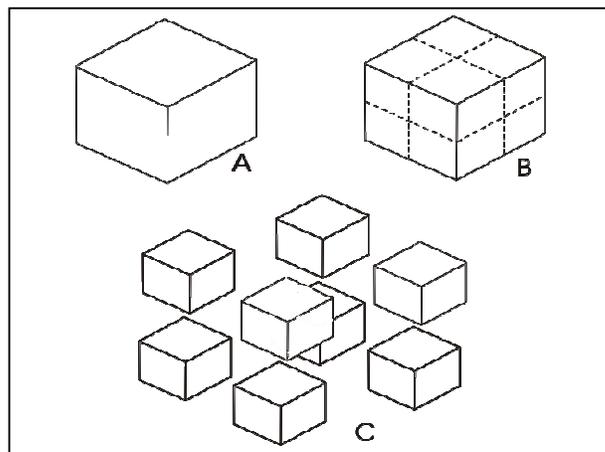


Figura 2.3 Efeito do tamanho de partículas sobre a superfície.

Número de cortes	Número de cubos	Comprimento de lado	Superfície Total
		cm	cm ²
0	1	1.0	6.0
1	8	0.5	12.0
2	64	0.25	24.0
3	512	0.125	48.0
4	4096	0.0625	96.0
5	32768	0.0313	192.0
...
		μm	m ²
10	1.07 x 10 ⁹	9.77	0.614
...
15	3,52 x 10 ¹³	0.31	19.66

Tabela 2.2 Superfície total versus tamanho de partícula.

É por esta razão que mesmo trabalhando com uma quantidade muito pequena de material, reduzido a dimensões coloidais, corresponde a uma interface extremamente grande. A superfície da interface em sistemas coloidais, incluindo emulsões, é muito importante, simplesmente porque estamos trabalhando com uma grande quantidade de área que produz uma influência muito significativa.

2.4.2 Tensão superficial e tensão interfacial

Uma importante propriedade de emulsões é a tensão que age na interface entre as fases. Embora seja comum fazer a distinção entre tensão superficial e tensão interfacial, esta distinção é mais por conveniência que por alguma razão fundamental. Todas as tensões superficiais são tensões interfaciais, exceto que a interface em questão é uma interface ar-líquido, ou em geral, gás-líquido.

A tensão superficial e tensão interfacial de fluidos resultam da interação de propriedades moleculares em suas superfícies ou interfaces. A tensão interfacial é responsável pela contração da interface líquido-líquido quando dois líquidos imiscíveis estão em contato.

A tensão superficial de uma superfície líquida em contato com seu próprio vapor ou com ar depende só da natureza do líquido, e da temperatura. Usualmente, a tensão superficial decresce quando a temperatura aumenta [11]. A

tensão superficial pode ser pensada como o trabalho necessário para modificar a área de interface entre 2 fluidos.

2.4.3 Surfactante

De forma geral, emulsões são estabilizadas por um surfactante, que têm duas funções básicas: diminuir a tensão interfacial, favorecendo a formação da emulsão; e evitar a coalescência entre as gotas uma vez obtida a emulsão.

Em sua forma mais comum, o surfactante é composto de um hidrocarboneto (parte não-polar) e uma parte polar ou iônica. A Fig. 2.4.A representa uma molécula de surfactante. A parte de hidrocarboneto é usualmente denominada de cauda e a parte iônica de cabeça da molécula. A porção de hidrocarboneto pode ser uma cadeia simples ou ramificada. A parte não-polar é chamada de metade lipofílica e a polar de metade hidrofílica. Nos surfactantes do tipo mostrado na Fig. 2.4.B, a parte de hidrocarboneto interage levemente com as moléculas de água. De fato, as moléculas de água tentam expulsar o hidrocarboneto fora da água numa solução aquosa. Por tal motivo a cauda é também denominada de hidrofóbica. De outro lado, a cabeça da metade polar interage fortemente com as moléculas de água. Esta parte do surfactante é hidrofílica.

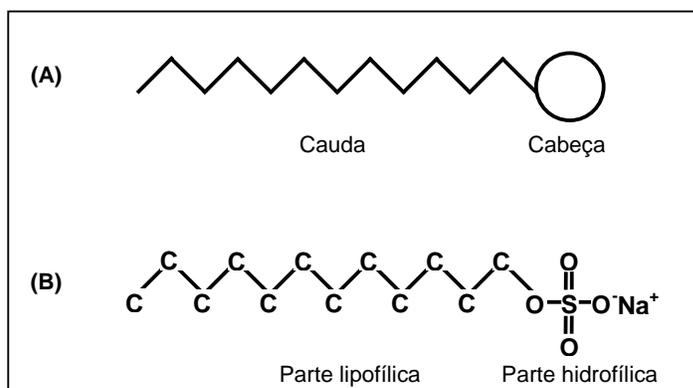


Figura 2.4 (A) Esquema simplificado de uma molécula ativa de superfície. (B) Estrutura molecular do surfactante dodecil sulfato de sódio ($C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$).

O afastamento do comportamento ideal das soluções de agentes ativos de superfície é atribuído à formação de micelas. Como as soluções de tensoativos têm um comportamento ideal a baixas concentrações e como a mudança de

comportamento é quase abrupta, pode-se concluir que a formação de micelas ocorre em uma determinada concentração específica. A partir daquela concentração as propriedades da solução mudam consideravelmente, e a dita concentração é denominada Concentração Micelar Crítica (CMC).

Quando o surfactante é adicionado num solvente em baixas concentrações, as moléculas de surfactante ficam dispersas na forma de monômeros, como é mostrado na Fig. 2.5. Na medida em que a concentração de surfactante é incrementada as moléculas tendem a se agrupar. Acima da concentração micelar crítica, a adição de surfactante resulta na formação de micelas. A concentração de surfactante como monômeros acima da CMC essencialmente permanece constante. Pode-se dizer que a adição de surfactante acima da CMC resulta na formação de um número maior de micelas e relativamente nenhuma mudança na concentração de monômeros. Se o solvente for água, as micelas são formadas com a parte lipofílica (caudas) dirigida para dentro e a parte hidrofílica (cabeças) para fora. Neste caso, a água seria a fase contínua como é mostrado na parte inferior direita da Fig. 2.5. Por outro lado, tendo hidrocarbonetos como solvente, a orientação das moléculas de surfactante é inversa, como é indicado na parte superior direita da Fig. 2.5. Neste caso, o hidrocarboneto seria a fase contínua [2].

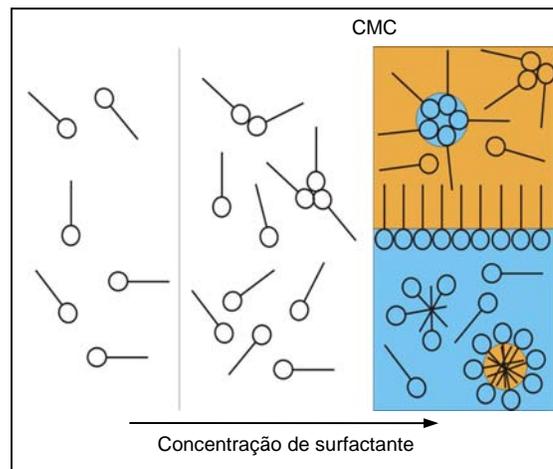


Figura 2.5 Formação de micelas

No presente trabalho utilizaremos Lauril Sulfato de Sódio como surfactante, também conhecido como Dodecil Sulfato de Sódio. Na Fig. 2.6 podemos ver como as propriedades mudam dentro de uma pequena faixa de

concentração de surfactante, ao redor da CMC. Pode-se observar que depois da CMC a tensão interfacial permanece quase constante.

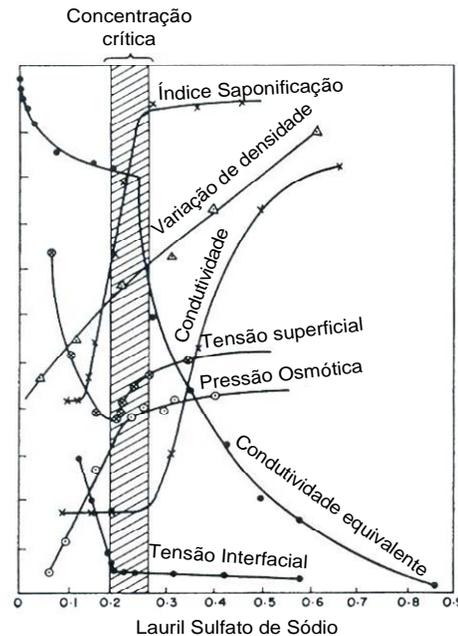


Figura 2.6 Dependência das propriedades do surfactante Lauril Sulfato de Sódio respeito à Concentração Micelar Crítica (CMC).

Fonte: Becher (2001).

2.5 Influência da distribuição de tamanho de gota nas emulsões

Dispersões, emulsões, espumas ou suspensões preparadas por mistura, homogeneização, ou ruptura, dificilmente resultam em partículas com tamanho uniforme. O tamanho das partículas (ou gotas) normalmente formam uma distribuição polidispersa. Informação referente ao tamanho de gota e sua distribuição nas emulsões é de considerável importância, pois esta característica morfológica afeta propriedades macroscópicas importantes, como a estabilidade da emulsão, reologia, cor, ou opacidade. Por exemplo, medições do grau de variação da distribuição podem dar uma idéia da cinética de desestabilização. Igualmente, pode-se definir a estabilidade de uma emulsão quando pequena ou nenhuma mudança ocorre na distribuição de tamanho de gotas.

Trabalhos referentes à distribuição de tamanho de gota nas emulsões mostram que uma distribuição não uniforme terá o efeito de incrementar o nível de floculação. Foi mostrado que um nível de floculação de 15%, característico das

distribuições simétricas, pode chegar até 50% no caso das distribuições não uniformes [12]. Assim também, foi encontrado que a estabilidade das emulsões é melhor quando o tamanho de gota não for maior a 3 μm em diâmetro, sendo preferíveis diâmetros pequenos [13].

Quando uma emulsão com tamanho de partículas muito disperso sofre uma mudança radical na sua distribuição tornando-se mais homogênea, ocorre um aumento considerável na viscosidade. Este comportamento é bastante conhecido, e é atribuído à redução do tamanho de partículas, que resulta num incremento da área interfacial e a maior interação entre as gotas.

Pesquisas iniciais feitas por Lyttleton e Traxler [14], trabalhando com emulsões de igual concentração de fase interna, mas diferentes viscosidades, mostraram que as emulsões mais viscosas foram aquelas com distribuição mais homogênea. Richardson [15] examinou a viscosidade de um número de emulsões de diferentes distribuições de tamanho de gota com diferentes taxas de cisalhamento. A Fig. 2.7 mostra, para quatro emulsões, a relação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento encontrada por Richardson, onde pode-se apreciar a diminuição da relação viscosidade-taxa de cisalhamento com o incremento da polidispersão, e, de acordo com Lyttleton e Traxler, uma distribuição mais próxima de monodispersa leva a uma maior viscosidade.

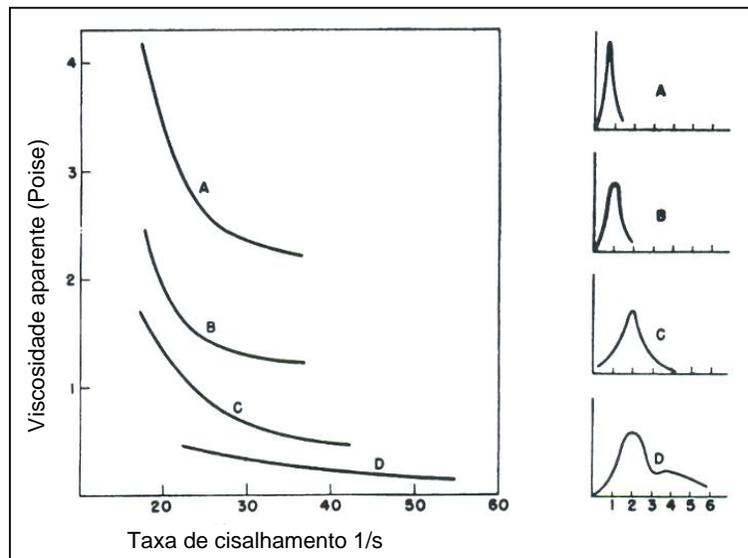


Figura 2.7 Viscosidade como função da taxa de cisalhamento. Distribuições de tamanho de partículas correspondentes às emulsões mostradas.

Fonte: Becher (2001).

2.6 Molhabilidade

A molhabilidade é definida como a tendência de um fluido aderir ou espalhar-se preferencialmente sobre uma superfície sólida em presença de outra fase imiscível. Em um reservatório, a superfície sólida é a rocha e os fluidos são água, óleo e gás. A fase que "molha" preferencialmente a superfície é denominada fase molhante e, por conseguinte a outra fase é denominada fase não molhante [16].

Boa parte do óleo produzido é proveniente de rochas sedimentares. Estas formações consistem de combinações de silício e oxigênio que geram partículas cristalinas parcialmente carregadas (negativamente). Estes cristais têm uma alta afinidade pela água e normalmente são encontrados numa associação estreita com ela [17]. Esta associação próxima se deve ao fenômeno da vinculação de hidrogênio, onde o hidrogênio da água, parcialmente positivo, interage com o oxigênio parcialmente negativo do silicato (Si_nO_{2n}). Esta interação e associação resultam numa camada de água rodeando os cristais, a qual é conhecida como água conata. A água conata tende a permanecer estreitamente associada com a superfície do silicato, e tende a manter um equilíbrio com a água livre contida no óleo, como pode-se observar na Fig. 2.8.

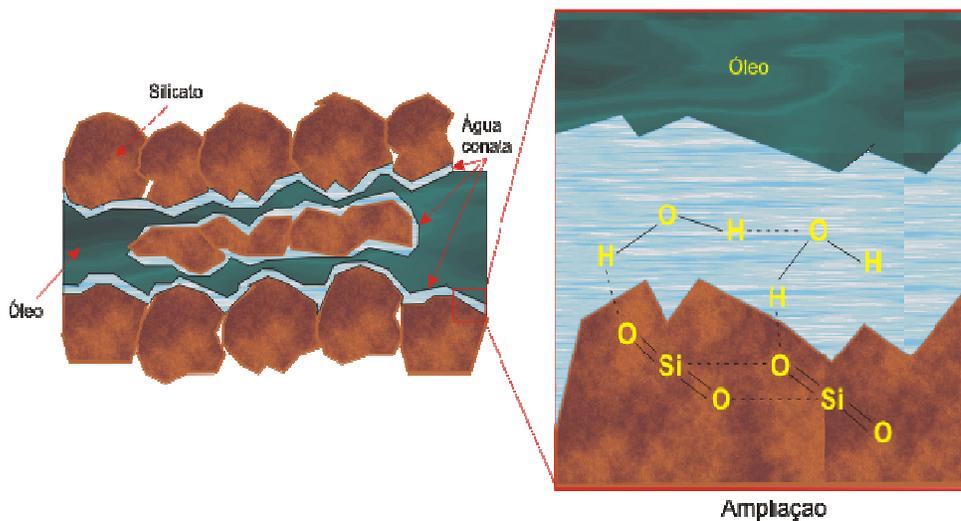


Figura 2.8 Molhabilidade de rochas sedimentares. Interface líquido-líquido e sólido-líquido.

2.7 Revisão bibliográfica

Nesta seção é apresentada uma revisão de trabalhos que serviram de base e motivação para o presente trabalho, e que mostram a evolução do estudo do escoamento de emulsões em meios porosos.

McAuliffe (1973) [9] determinou propriedades de emulsões óleo em água e estudou seu escoamento através de um meio poroso, com a finalidade de mostrar que estas emulsões podem ser utilizadas como agentes de bloqueio seletivos na recuperação de óleo em projetos de injeção de água. Os resultados mostraram que nas condições testadas, as emulsões óleo em água deslocam o óleo com maior efetividade que a injeção só de água.

Soo e Radke em 1984 [18] estudaram o escoamento de emulsões diluídas através de meios porosos e determinaram a redução final na permeabilidade. Eles mediram a distribuição de tamanho de gota na entrada e saída da amostra porosa e determinaram como a distribuição muda como resultado de um processo de filtração. Eles usaram um micro modelo de vidro para provar que a redução da permeabilidade é causada pelo mecanismo de captura, similar ao observado nos processos de filtração de partículas.

Kambharatana (1993) [19] menciona a falta de boas descrições físicas e matemáticas para o escoamento de emulsões através de meios porosos. Em seu trabalho, ele observou que a variação da viscosidade das emulsões no meio poroso tem uma tendência similar ao observado num viscosímetro, para as taxas de cisalhamento de interesse. Kambharatana confirmou que as gotas de emulsão são capturadas por um processo de filtração.

Se o tamanho das gotas de óleo que se movimentam através do meio poroso são da ordem do tamanho de poro, então nós estamos trabalhando com um escoamento de gota. Possivelmente a representação mais simples de um escoamento multifásico num poro de pequenas dimensões é o escoamento através de canais de um fluido líquido pressurizado contendo gotas livres e suspensas. Uma compreensiva revisão deste fenômeno foi apresentada por Olbricht (1996) [20].

Na recuperação de óleo pesado, as emulsões podem prover um eficiente controle da mobilidade da água quando o óleo é deslocado através do meio

poroso. Assim, a utilização de emulsões poderia ser mais favorável que a utilização de polímeros, conforme discutido por Bragg (1999) [21].

Para entender como é que as emulsões escoam através de meios porosos é importante analisar o escoamento de gotas imersas uma fase líquida através de capilares. A presença da interface líquido-líquido afeta consideravelmente o escoamento multifásico em meios porosos, Jansen (2000) [22].

Na PUC-Rio, Guillen (2007) [24] estudou o deslocamento de óleo em meios porosos através da injeção de emulsões óleo em água numa amostra de rocha (arenito Arcósio, fornecido pela Petrobrás), e obteve valores de recuperação de óleo em torno do 75 %, mostrando assim que a recuperação de óleo mediante a injeção de emulsões é muito maior do que a recuperação de óleo mediante a injeção somente de água.

Estudos experimentais de escoamento de emulsões através de micro-capilares por Cobos et al. (2008) [23] na PUC-Rio, mostram que o escoamento não pode ser totalmente descrito pelos parâmetros macroscópicos da emulsão, como a viscosidade. Em micro escala, a interação entre as gota dispersa e a geometria do capilar produzem um fenômeno de bloqueio parcial que aumenta o gradiente de pressão. Este aumento do gradiente de pressão pode ser utilizado para o controle da mobilidade das emulsões nas operações de recuperação avançada de petróleo, EOR (Enhanced Oil Recovery).