

3 Experimento

A etapa experimental do trabalho foi realizada em um equipamento, adaptado do modelo CFS-830-SS Core Flooding System fabricado pela TEMCO, que está instalado no laboratório de Termociências da PUC-Rio. O objetivo do experimento, conforme foi dito, é determinar a curva da permeabilidade relativa do escoamento de emulsão óleo-água e óleo.

Esta seção irá descrever o equipamento e o procedimento experimental adotado.

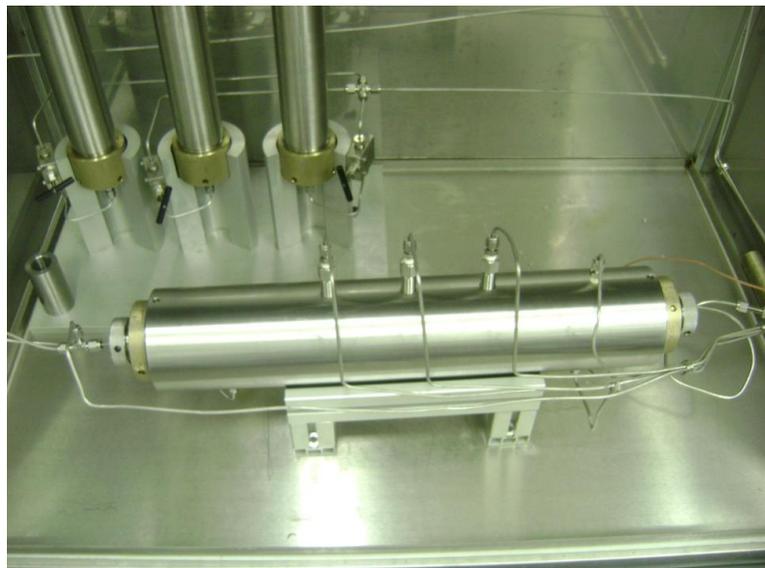


Figura 21 Foto de dentro do forno em seu formato original, onde está localizado o *core holder*, além de três acumuladores tipo pistão

3.1. Descrição do Dispositivo Experimental

O dispositivo experimental tem como objetivo realizar medidas de permeabilidade em amostras de rochas em condições de pressão e temperatura de reservatório. Através dele é possível injetar diferentes fluidos como água, polímeros, emulsões, óleo, entre outros.

A seguir será feita uma descrição do equipamento tal qual foi utilizado, ou seja, incluindo todas as mudanças realizadas relação ao seu formato original, que pode ser visto na Figura 21.

O sistema usado é composto principalmente por:

- um *core holder* => onde está a amostra de rocha. A mesma será submetida a condições de pressão e temperatura determinadas pelo usuário. Foi utilizado o equipamento fabricado pela LABCONTE no Brasil (indicado pelo número 4 na Figura 22). A escolha de não utilizar o original feito pela TEMCO (Figura 21) foi pela grande simplicidade no manuseio do *core holder* escolhido. Além do mais, as opções adicionais proporcionadas pelo original não seriam necessárias para este trabalho.
- três acumuladores (cilindros) tipo pistão => onde são colocados os fluidos a serem injetados no *core holder*. Ao injetar água na parte inferior dos acumuladores, um pistão é empurrado para cima deslocando o fluido armazenado em direção ao *core holder*. Foram utilizados três pistões diferentes que foram escolhidos em função do fluido injetado. Um feito parcialmente de aço inox, que servirá para armazenar o óleo (cilindro original, que pode ser visto na Figura 21 e indicado pelo número 1 na Figura 22), um feito totalmente de aço inox (número 2 na Figura 22), utilizado para a solução salina e outro feito de acrílico que será utilizado para injetar emulsões O-W (número 3 na Figura 22). Neste último, a água é injetada na parte superior, empurrando o pistão para baixo. Mais detalhes deste cilindro na seção 3.5.
- duas bombas ISCO => são responsáveis por injetar água dentro de um dos acumuladores.
- uma bomba ISCO externa => responsável por injetar água dentro dos outros dois acumuladores
- uma bomba hidráulica => é responsável por injetar água destilada na câmara mais externa do *core holder* para aplicar a pressão de confinamento. Funciona com ar comprimido e é capaz exercer uma pressão de confinamento de até 6100 psi.
- cinco transdutores de pressão Validyne => são responsáveis por medir cinco diferenciais de pressão. Destes apenas dois foram utilizados.

- três transdutores de pressão Honeywell => são responsáveis por medir a pressão de confinamento, a pressão de entrada do fluido no *core holder* e a pressão de saída do fluido do *core holder*. Destes apenas um foi utilizado, os outros dois foram utilizados apenas para conferir valores medidos quando necessário.
- um sensor de temperatura => usado para medir a temperatura dentro do *core holder* original, utilizado para medir a temperatura dentro do forno.
- um computador => recebe os dados medidos no sistema, processa-os, gerando tabelas e gráficos.
- linhas de 1/8 de polegadas e válvulas => responsáveis pelo transporte dos fluidos no sistema
- balança => para medição da massa dos fluidos produzidos
- forno => usado para operar com temperaturas altas
- coletor de frações => equipamento usado para coletar pequenos volumes dos fluidos produzidos em tubos de plástico. Seu controle é feito por tempo e foram usados tubos de 15ml.
- agitador magnético => usado para manter a emulsão homogênea dentro do acumulador de acrílico
- centrífuga => usada após a produção de emulsão e óleo para separar as fases

A Figura 22 mostra uma visão geral usado no arranjo experimental.

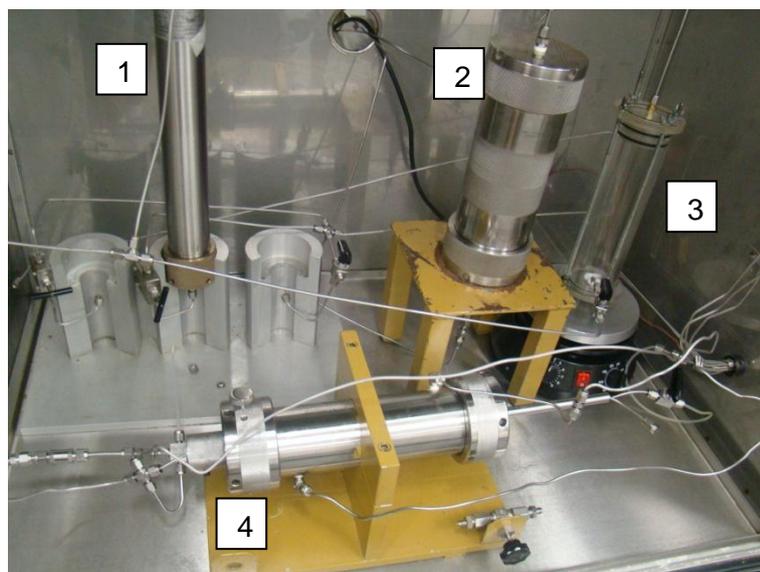


Figura 22 Visão geral do arranjo experimental, montado dentro do forno

A Figura 23 apresenta um esquema simplificado do arranjo experimental e facilita seu entendimento. As letras *o*, *w*, e significam respectivamente óleo, solução salina e emulsão.

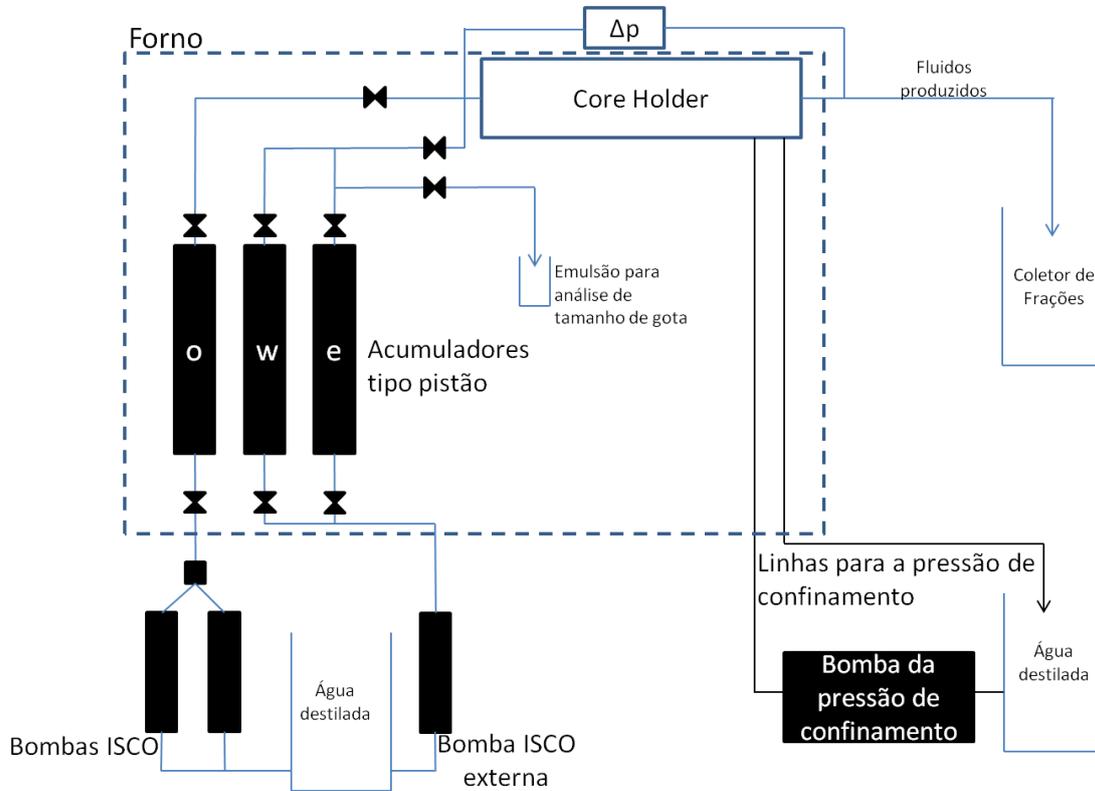


Figura 23 Esquema simplificado do experimento

O béquer indicado por “Emulsão para análise de tamanho de gota” mostra o ponto de onde foi tirada a emulsão O-W para realizar a medida da distribuição do tamanho de gota.

A Tabela 1 apresenta os detalhes técnicos de alguns dos componentes apresentados.

Tabela 1 Tabela com detalhes técnicos de cada componente

<i>Quantidade</i>	<i>Componente</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Modelo</i>
1	Forno	Despatch	LBB2-18-1
1	Bomba	Sprague Products	S216JN60
3	Transdutores de pressão	Honeywell	TJE
2	Transdutores de pressão	Validyne	DP360-60
3	Transdutores de pressão	Validyne	DP363-40
1	Computador	Dell	Intel Pentium Dual 2.40 GHz
1	Balança	OHAUS	Adventurer Pro AV2101
2	Bombas	Teledyne ISCO	500-DX
1	Coletor de frações	Gilson	FC 204
1	Agitador magnético	Fisatom	753A
1	Centrífuga	Thermo Scientific	Biofuge Primo R

**Figura 24** Foto do sistema de válvulas do equipamento

3.2. Procedimento Experimental

As permeabilidades foram medidas em regime permanente neste trabalho, devido a sua simplicidade de implementação do método de medição e nos cálculos. Em outras palavras, todas as fases foram injetadas a vazões constantes até o equilíbrio ser atingido e o diferencial de pressão medido. A permeabilidade efetiva de cada fase é calculada através da Lei de Darcy. Todas as medidas realizadas no meio poroso foram feitas a 44°C e foi admitido que o lado produtor da amostra está a pressão atmosférica, ou seja, não foi considerada a pressão de poros. A pressão de confinamento que aplicada foi de aproximadamente 2300 psig.

A primeira etapa do trabalho foi selecionar a amostra a ser utilizada e, em seguida, seu peso foi medido em gramas na balança (fabricante OHAUS) com precisão de uma casa decimal (Figura 25).



Figura 25 Foto da amostra sendo pesada pela balança OHAUS

Após isso, ela foi saturada com a solução salina escolhida através de uma bomba de vácuo. Mais detalhes da solução salina no tópico 3.4. A Figura 26 mostra a bomba responsável pela saturação da amostra.



Figura 26 Foto da bomba de vácuo

A amostra foi colocada em um béquer com a solução salina. O nível de solução colocada no béquer é até aproximadamente 1 cm abaixo da altura da amostra, como pode ser verificado na Figura 27. O motivo de deixar a parte superior “livre” se deve ao fato de ter um caminho para o ar sair e, assim, a solução irá saturar este volume por efeito da capilaridade.



Figura 27 Amostra preparada para ser saturada

Após a amostra estar preparada para ser saturada, ela foi colocada em um recipiente capaz de vedar a entrada de ar, que, com a bomba de vácuo, pode ser despressurizado. A pressão do recipiente foi reduzida até um valor de aproximadamente -670 mmHg. A Figura 28 mostra a amostra de rocha dentro deste recipiente com a bomba de vácuo ligada. Na Figura 29, percebe-se a formação de bolhas ao redor da amostra, o que significa a saída do ar da parte de baixo da amostra e, ainda, que a parte superior da amostra passa a ter um aspecto úmido, resultado do efeito de capilaridade, que faz a solução alcançar o topo da amostra.

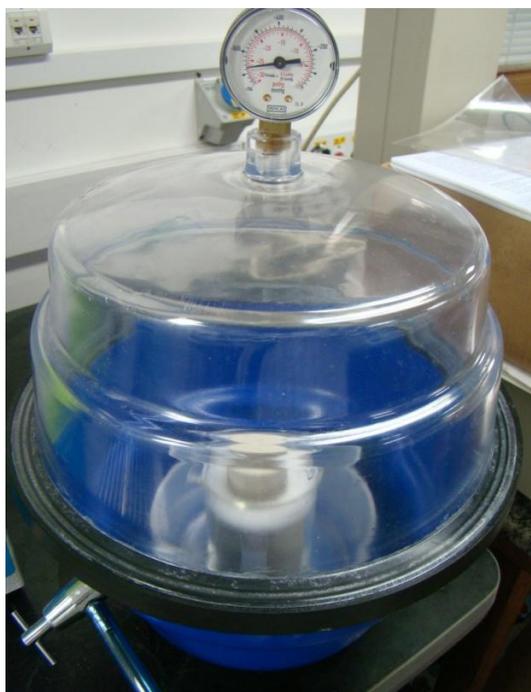


Figura 28 Amostra sendo saturada dentro do recipiente

A amostra foi mantida no recipiente com a bomba ligada por, aproximadamente, 30 minutos. Após isso, o recipiente foi mantido despressurizado por cerca de 15 horas. Neste momento, a bomba era novamente ligada por cerca de 10 minutos e verificava-se se ainda existiam bolhas de ar saindo da amostra. Caso positivo, a amostra permanecia no recipiente e a cada uma hora a bomba era ligada por mais 10 minutos. A partir do momento em que não saísse mais ar da amostra, a mesma estava completamente saturada e pronta para ser retirada do recipiente.

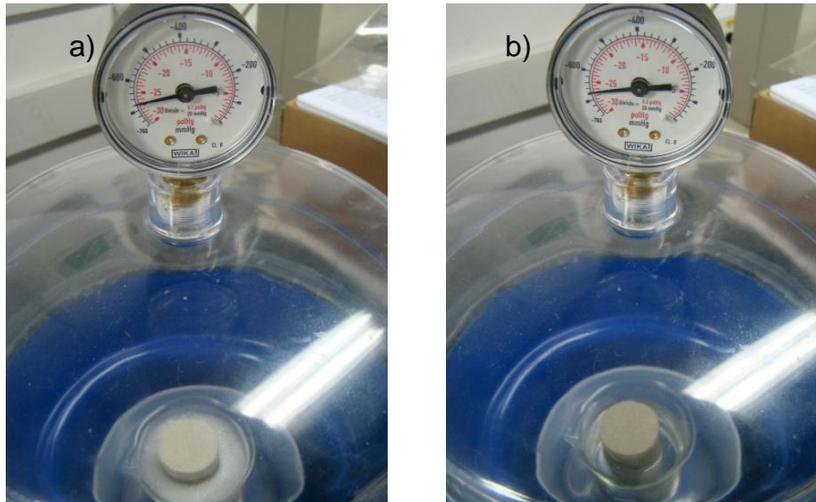


Figura 29 Amostra em dois momentos: a) cerca de cinco minutos após ligar a bomba de vácuo; e b) cerca de 16 horas após ligar a bomba de vácuo

Após esta etapa, a amostra foi novamente pesada. Ao se retirar a amostra do recipiente com a solução salina e, antes de ser pesada, a mesma foi levemente seca com um papel para retirar o excesso de fluido da borda. Desta forma, é possível calcular seu volume poroso levando-se em conta a massa específica da solução salina, medida no Laboratório de Caracterização de Fluidos na PUC-Rio. Na Figura 30, a amostra está sendo pesada após ter sido saturada. Percebe-se que o peso é maior que o visto na Figura 25, quando foi pesada antes de ser saturada. Vale ressaltar que foi utilizada a mesma balança.



Figura 30 Amostra pesada após ter sido saturada com a solução salina

O passo seguinte foi instalar a amostra saturada no *core holder* e montar o equipamento. Uma importante observação é que antes do equipamento estar montado é necessário preencher completamente todas as linhas com água destilada, solução salina ou óleo (dependendo da linha). Isto é importante para que não exista nenhuma bolha de ar ou algum outro fluido indesejado nas linhas, o que pode prejudicar as medidas e/ou o andamento do experimento. Neste instante, a amostra foi confinada com água destilada à pressão desejada (2300 psi).

O primeiro fluido a ser injetado foi a própria solução salina. O objetivo de tal injeção é determinar a permeabilidade absoluta da rocha. Foi medido o diferencial de pressão para seis diferentes vazões após atingir o regime permanente, ou, em outras palavras, após o diferencial de pressão estar estabilizado. A partir disso, foi possível calcular a inclinação da reta cuja abscissa é a vazão e ordenada é o diferencial de pressão. Tendo como base a Lei de Darcy unidimensional, a permeabilidade absoluta da rocha foi determinada. A Figura 31 apresenta um esquema qualitativo do cálculo realizado.

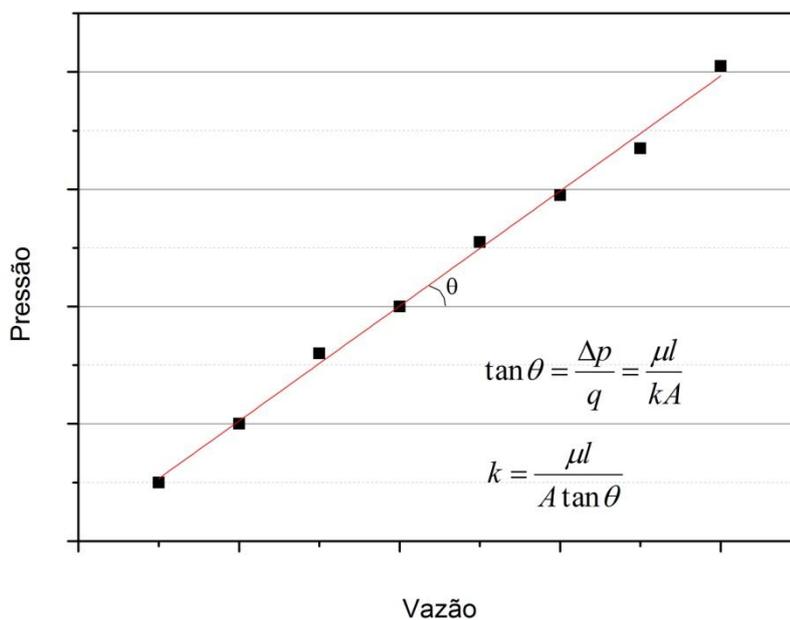


Figura 31 Esquema indicando como calcular a permeabilidade

Em seguida, a amostra foi saturada com óleo restando apenas uma saturação residual de solução salina (ou saturação conata – S_{wc}). As respectivas

saturações foram calculadas através do balanço de massa (Equação 8). Neste momento, o uso do coletor de frações é essencial (Figura 32). Através dele é possível confirmar se o experimento alcançou o regime permanente (volume injetado de cada fase = volume produzido de cada fase). Neste instante, a permeabilidade efetiva máxima do óleo foi calculada da mesma forma da permeabilidade absoluta.

$$\Delta V_{\text{de cada fase na amostra}} = V_{\text{produzido de cada fase}} - V_{\text{injetado de cada fase}} \quad \text{Equação 8}$$

O primeiro ponto das curvas de permeabilidade relativa é então calculado. A saturação da fase aquosa (solução salina) é igual a S_{wc} .



Figura 32 Coletor de frações: usado para distribuir a produção dos fluidos em pequenos tubos

Tendo encontrado o primeiro ponto da curva de permeabilidade relativa, a solução salina foi injetada a uma vazão constante e pequena juntamente com o óleo, também com vazão constante, porém maior. A vazão total, ou seja, a soma das duas vazões, foi mantida constante para cada curva. Desta forma, após atingir o regime permanente, uma nova saturação de óleo (e, conseqüentemente, uma nova saturação de solução salina) foi calculada através do balanço de massa e um novo ponto da curva de permeabilidade relativa foi medido (lembrando que: $k_{rel} = k_{ef}/k_{abs}$). Em seguida, as vazões variam

continuamente (com a vazão total sempre constante) até que a injeção de óleo seja zero e a injeção de água salina seja máxima. Neste momento, a amostra de rocha está com uma saturação residual de óleo e o último ponto da curva de permeabilidade relativa é medido. Tendo realizado este procedimento, a curva para óleo e solução salina foi medida. A Figura 33 apresenta um esquema deste procedimento. O subscrito “o” indica óleo e o subscrito “w” indica a solução salina ou emulsão O-W, dependendo da curva.

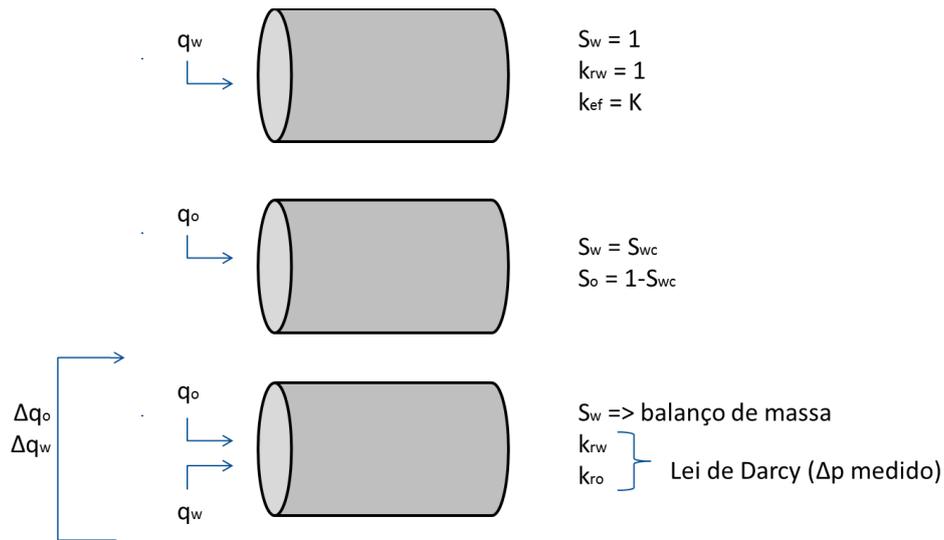


Figura 33 Esquema do procedimento para medir a curva de permeabilidade relativa

Em seguida, o óleo foi injetado novamente até que a amostra possua novamente uma saturação de água conata, ou seja, uma saturação máxima de óleo. Voltando a este “ponto inicial”, emulsão óleo-água é injetada juntamente com o óleo para que se possam calcular os pontos de permeabilidade relativa através do mesmo procedimento já explicado. Ou seja, a vazão de óleo irá diminuindo aos poucos enquanto que a da emulsão será incrementado aos poucos; sendo os dados coletados sempre em regime permanente. Neste momento, a centrífuga (Figura 34) é usada para ajudar na separação de fases e na contabilização da produção das duas fases. Para isto, foi utilizada uma rotação de 7000 rpm durante 4 minutos. Como as duas fases são separadas, é importante ressaltar que, no balanço de massas, a fase dispersa da emulsão foi contabilizada junto com o óleo injetado; a outra fase equivale somente ao meio contínuo da emulsão.



Figura 34 Foto da centrífuga

Alguns parâmetros como tamanho de gota, concentração de óleo na emulsão e número de capilaridade são variados a fim de determinar o efeito nas curvas de permeabilidade relativa.

3.3. Amostra de Rocha

A amostra de rocha escolhida para realizar este trabalho foi um arenito de Bentheimer. Foram utilizadas duas amostras de Bentheimer durante o trabalho. Para garantir que as características da amostra não influenciem os resultados, uma amostra grande de Bentheimer foi dividida em duas, logo heterogeneidade, porosidade e permeabilidade absoluta devem ter variações mínimas entre as duas amostras. A Figura 35 apresenta uma das amostras tendo seu diâmetro medido por um paquímetro com precisão de 0,5 mm. Além disso, a Figura 25, como já foi vista, mostra a mesma sendo pesada.



Figura 35 Amostra de Bentheimer medida com um paquímetro

A amostra 1 será usada para medir na seguinte ordem:

1. Curva de permeabilidade relativa solução salina e óleo – CASO BASE
2. Curva de permeabilidade relativa emulsão O-W e óleo (diâmetro de gotas pequeno e concentração 3%)
3. Curva de permeabilidade relativa emulsão O-W e óleo (diâmetro de gotas pequeno e concentração 1,5%)
4. Curva de permeabilidade relativa emulsão O-W e óleo (diâmetro de gotas grande e concentração 3%)

Esta ordem foi escolhida para que os diâmetros médios das gotas de óleo sejam sempre maiores ou iguais às gotas injetadas na curva anterior. Isto, em princípio, não deve afetar as curvas, já que, a permeabilidade medida é função, dentre outros fatores, do tamanho das maiores gotas da emulsão. Desta forma, a amostra 1 verificará os efeitos da emulsão, da concentração e do tamanho das gotas.

A segunda amostra foi usada para medir mais três curvas e determinar o efeito do número de capilaridade. A escolha em diminuir o Ca ao longo dos experimentos se deve ao fato de que caso as vazões fossem maior (Ca maior) as pressões atingiriam um nível em que o cilindro de acrílico, onde se encontra a emulsão, não suportaria. Desta forma, a vazão foi reduzida em 5 vezes, mantendo constantes os demais parâmetros (viscosidade e tensão interfacial), o que também irá gerar uma redução de 5 vezes do número de capilaridade.

As três curvas que serão medidas usando a amostra 2 em sua respectiva ordem:

1. Curva de permeabilidade relativa solução salina e óleo
2. Curva de permeabilidade relativa emulsão O-W e óleo (diâmetro de gotas pequeno e concentração 3%)
3. Curva de permeabilidade relativa emulsão O-W e óleo (diâmetro de gotas grande e concentração 3%)

3.4. Fase Aquosa - Solução Salina

Uma solução de água com surfactante e sal foi preparada para ser utilizada no equipamento como água de injeção. A seguir serão explicadas a escolha do sal e sua concentração. Para isto, alguns testes foram realizados com uma amostra de Berea e os resultados posteriormente usados no arenito de Bentheimer. Em seguida, o mesmo será feito para o surfactante.

3.4.1. Salinidade

A importância da presença do sal na solução a ser injetada é para evitar o inchamento da parcela de argila presente na amostra de rocha. De forma geral, as amostras de arenitos possuem um percentual de argila em sua composição. Estes minerais (caolinita, illita e clorita) fazem parte de um grupo conhecido por causarem danos de permeabilidade a formação. Estas argilas são constituídas de partículas que absorvem a água. Uma redução na concentração de íons (salinidade) no fluido em contato com a argila provoca uma migração da água para as camadas de argila, provocando o inchamento da mesma (Atwood, 1964).

Caso haja o inchamento da argila, a permeabilidade da amostra é capaz de reduzir até uma ordem de grandeza. Este fato foi verificado no laboratório, já que em um primeiro momento não foi utilizado sal na solução injetada.

A injeção de apenas água destilada na primeira amostra de rocha usada (arenito Berea) não apresentou resultados satisfatórios. Como se pode verificar no gráfico da Figura 36, o diferencial de pressão subiu rapidamente para um valor próximo de 4 psi e depois passou a subir continuamente. Neste caso foram injetados na amostra aproximadamente 300 mL, volume equivalente a mais de 15 volumes porosos (VPs). A permeabilidade chegou a atingir 6 mD, valor cerca

de 50 vezes menor que o valor real de sua permeabilidade absoluta que é de 340 mD, medido no CENPES (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello) utilizando um permeômetro a gás. Isto indica que houve o inchamento da argila e uma enorme redução da permeabilidade.

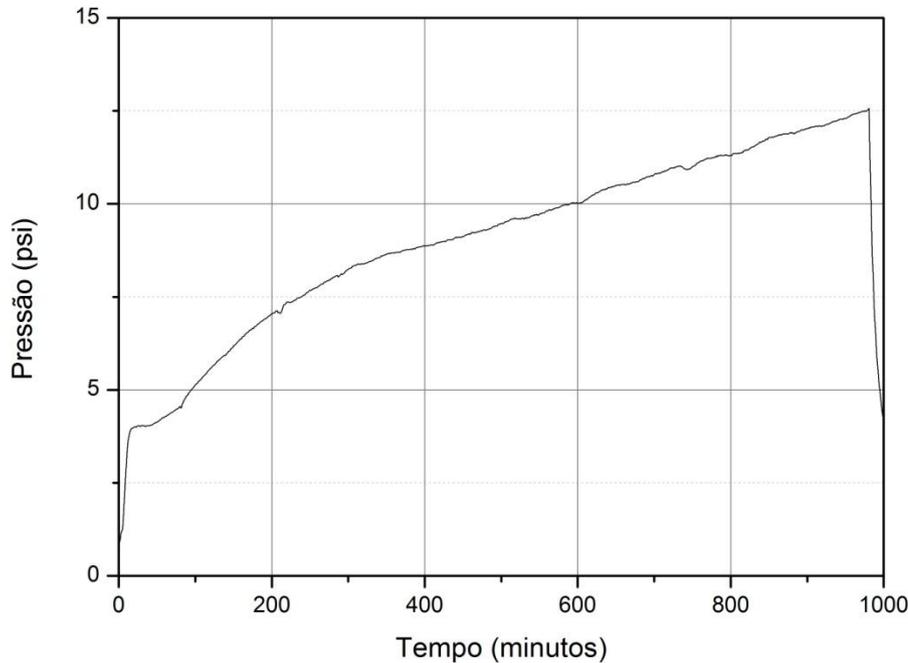


Figura 36 Resultado da injeção de água destilada. O aumento contínuo de pressão indica o inchamento da argila presente na Berea

Trabalhos anteriores já indicam que o contato de água pouco salina (no caso da Figura 36, água destilada) com formações que contém argila podem provocar reduções significativas da permeabilidade da rocha.

Em 1967, Bernard constatou que quanto menos salina for a água maior será a absorção da mesma pelas argilas. Foi realizado um trabalho indicando a redução de permeabilidade em uma Berea com a injeção de água destilada. O autor saturou amostras de Berea com Soltrol, um tipo de óleo mineral, e injetou água destilada e água com NaCl (cloreto de sódio) para comparar a recuperação do óleo. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos por Bernard. Ele observou que em todos os casos, a recuperação de óleo foi maior na injeção de água destilada, porém o gradiente de pressão também aumentou consideravelmente, ou seja, o motivo da maior recuperação de óleo foi simplesmente a maior pressão exercida na injeção do fluido. Este aumento de gradiente de pressão, que chega a ser de aproximadamente 50 vezes, além de ser inviável

operacionalmente em um campo, indica a diminuição da permeabilidade da amostra provocada pelo inchamento da argila (Bernard, 1967).

Tabela 2 Aumento do gradiente de pressão com a injeção de água destilada, o que indica uma redução da permeabilidade absoluta da rocha (Bernard, 1967) – adaptado

Amostra	Injeção de:	Saturação inicial de óleo (%)	Vazão (ft/d)	Óleo recuperado (%)	Saturação residual de óleo (%)	Queda de pressão (psi/in)
1	10% NaCl	75,6	0,4	23,6	57,8	0,7
	Água destilada		0,4	27,0	50,7	49,5
2	10% NaCl	75,0	0,4	34,8	49,2	1,2
	Água destilada		0,4	41,4	44,0	28,0
3	10% NaCl	75,4	0,4	19,47	60,7	1,4
	Água destilada		0,4	31,7	51,5	35,0
4	10% NaCl	73,7	4,0	33,8	48,8	4,0
	Água destilada		4,0	42,2	42,5	50,0
5	10% NaCl	78,2	4,0	44,5	43,5	1,3
	Água destilada		4,0	54,0	36,2	3,0
6	10% NaCl	72,0	4,0	31,4	49,4	3,0
	Água destilada		4,0	33,1	48,0	24,0

A Figura 37 mostra que para uma concentração de cloreto de sódio (NaCl) maior que 1% em peso, o gradiente de pressão na amostra é relativamente baixo e constante, ou seja, a permeabilidade é alta e, também, constante (lembrando que a permeabilidade é inversamente proporcional ao gradiente de pressão, de acordo com a Lei de Darcy). Vale ressaltar que o incremento de 1% de NaCl na água provocou a redução do gradiente de pressão em uma ordem de grandeza.

Um detalhe interessante neste mesmo gráfico é que a saturação de óleo residual aumenta com o incremento da salinidade até o mesmo valor de 1% de NaCl e depois se mantém quase constante. Isto é explicado pela diminuição considerável de pressão exercida.

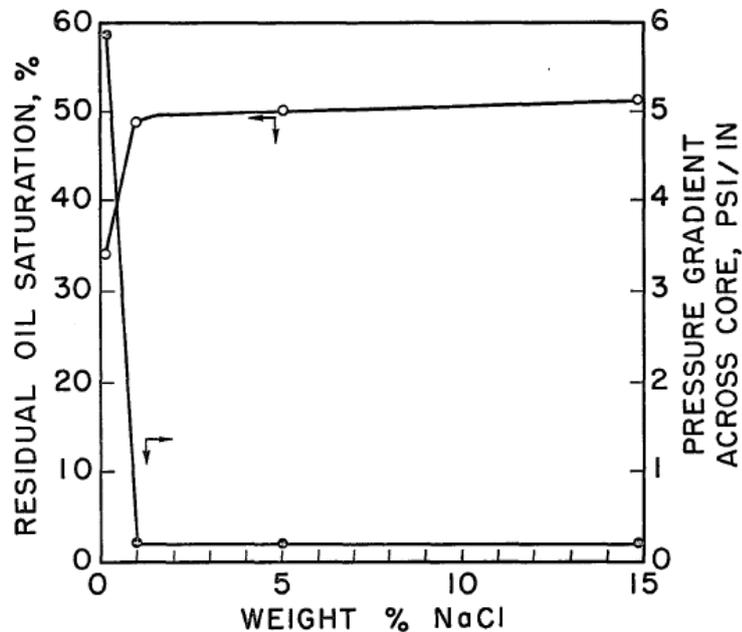


Figura 37 Gráfico da saturação de óleo residual / gradiente de pressão X % NaCl em uma amostra sintética (Bernard, 1967)

Com base nestes resultados, o sal escolhido para se trabalhar foi o NaCl (cloreto de sódio) que durante os testes não apresentou qualquer tipo de problema em relação a afinidade com os surfactantes testados. Outro sal que foi testado e que apresentou problemas com um surfactante foi o cloreto de potássio (KCl). Ao colocar este sal em uma solução de água com SDS (Dodecil Sulfato de Sódio), a mesma ficava quase que imediatamente esbranquiçada, o que significa que este sal não possui afinidade com o surfactante.

Também foi definido que a concentração de sal utilizada seria de 1,5% em peso (ou seja, 15 g/L). Como a questão do inchamento da argila pode variar de rocha para rocha, foi escolhido uma concentração que é 50% maior que a medida por Bernard (1967) para a amostra sintética, que contém alto teor de montmorillonita (argila), que, de acordo com Atwood (1964), é o mineral que provoca danos mais severos às formações por conta da absorção de água. Outros trabalhos indicam que qualquer indício deste mesmo mineral pode ser

responsável por grandes reduções da permeabilidade em contato com água não salina.

A concentração de sal definida foi testada através da injeção de solução salina nas amostras de Bentheimer e não foi verificado qualquer indício de inchamento. Isto já era esperado, já que é uma rocha mais permeável (sua permeabilidade será apresentada no próximo capítulo) e o efeito do inchamento é menor. Mesmo assim, foi preferível manter a concentração de cloreto de sódio e não arriscar em diminuí-la.

3.4.2. Surfactante

Tendo definido o sal e sua concentração, o próximo passo foi definir o surfactante a ser usado. As moléculas do surfactante possuem duas regiões distintas, uma com afinidade à água e outra com afinidade ao óleo. Desta forma, o surfactante se localiza na interface água-óleo, provocando a redução da tensão interfacial e facilitando a formação de gotas de óleo (ou água, dependendo da característica do surfactante) no meio contínuo. Existem diferentes características de surfactantes que fazem dele adequado para diversas aplicações, porém este estudo não será o escopo deste trabalho.

Em trabalhos anteriores na PUC-Rio, um surfactante muito utilizado foi o dodecil sulfato de sódio (*sodium dodecyl sulfate* - SDS), que formava emulsões estáveis com o óleo Tivela S150 da Shell. Porém como este óleo teve sua composição alterada, possuindo características indesejadas para o objetivo do trabalho, foi decidido trabalhar com um outro óleo, também da Shell, o Morlina 150.

Conforme já foi explicado, o surfactante tem a capacidade de diminuir a tensão interfacial entre água e óleo. Porém não é qualquer surfactante que é capaz de manter a emulsão estável. Isto depende da afinidade entre o óleo e o surfactante e a única forma de saber isso é realizando testes de estabilidade com vários surfactantes e com a concentração de óleo que é planejada usar na emulsão, assim como a concentração de sal da solução.

Desta forma, uma análise de afinidade do óleo com o surfactante foi realizada para a concentração de sal já definida e com uma concentração de óleo de 3%. Esta será a concentração de óleo usada inicialmente. Mesmo com uma pequena variação de concentração, como ocorrerá no trabalho, o surfactante selecionado não deve apresentar problemas. Esta afinidade foi

medida através da distribuição do tamanho de gotas. Se esta distribuição se mantivesse estável, significaria que o surfactante teria afinidade com o óleo. Os surfactantes testados com suas respectivas concentrações foram:

- SDS (dodecil sulfato de sódio) – 3,45 g/L (1,5 x CMC)
- Steol CA-330 da Stepan – 5 mL/L
- Triton X-100 – 0,23 g/L (1,5 x CMC)
- Ultrol L80 da Oxiteno – 3,45 g/L

A escolha das concentrações foi definida de acordo com a concentração micelar crítica (CMC) para os surfactantes cujas CMCs eram conhecidas, caso do SDS e do Triton X-100. Para este trabalho, foi definido como a concentração ideal àquela equivalente a 1,5 vezes a CMC (isto será melhor explicado ao final deste tópico). No caso do Steol CA-330, como não tínhamos sua CMC, foi escolhida uma concentração sugerida em outros trabalhos. No caso do Ultrol L80, como não existia qualquer referência sobre qual concentração usar, foi escolhida a mesma concentração do SDS, que, acreditava-se, seria mais alta que sua CMC.

Foram preparadas 500 mL das soluções testadas em um béquer de 600 mL e, em seguida, foi adicionado 3% de óleo em volume. O equipamento utilizado para criar as emulsões foi o Ultra-Turrax T25 (Figura 38), que utiliza o princípio de cisalhamento. Todas as emulsões foram preparadas com a rotação de 6500 rpm e o tempo de 3 minutos. Após cada uma ter sido preparada, ela foi dividida em 3 béquers grandes (dois de 1L e um de 2L), onde foi colocada aproximadamente 60 mL em cada béquer. A primeira análise de distribuição de tamanho de gotas ($t=0$) foi realizada logo após esta divisão com a solução que restou do béquer de 600 mL. A análise de 1 dia foi realizada pelo béquer de 2L e a de dois dias foi realizada com um dos béquers de 1L.

O motivo de se colocar um volume pequeno em um béquer grande foi o de diminuir o efeito da densidade. As gotas de óleo, por serem menos densas, sobem e se mantêm na parte superior do béquer. Mesmo em uma emulsão estável, as gotas se mantêm compactadas no topo da solução. Ao manter uma altura pequena de solução este efeito é minimizado.

Estas análises de distribuição de tamanho de gotas foram realizadas utilizando o Mastersizer 2000 da Malvern (Figura 39), que utiliza o princípio da difração da luz para a determinação da distribuição do tamanho de gota.



Figura 38 Emulsão sendo criada com o Ultra-Turrax T25



Figura 39 Foto do Mastersizer 2000 da Malvern

O Ultrol L80 foi o único surfactante que apresentou uma boa estabilidade das emulsões. Com ele, foi feito mais um teste com o outro becher de 1L após 8 dias que também indicou a estabilidade.

A distribuição do tamanho de gotas para o Ultrol L80 é apresentado na Figura 40. Como se pode verificar, a emulsão se mantém estável para um tempo de até 45 horas (2 dias). Este tempo é considerado suficiente para o objetivo do trabalho.

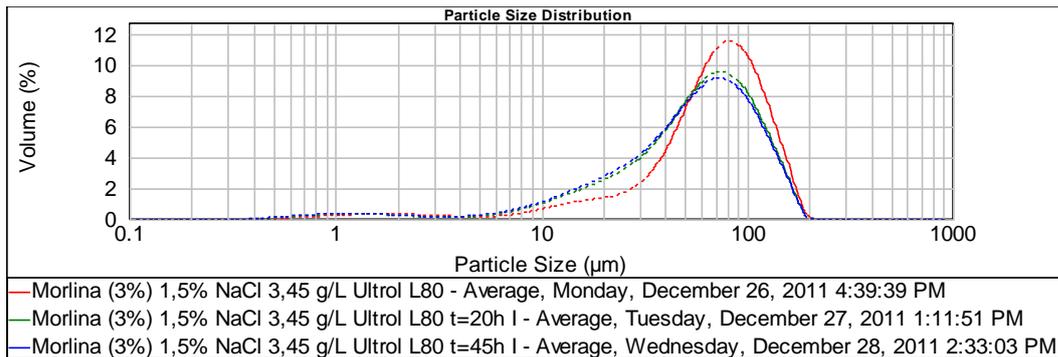


Figura 40 Distribuição do tamanho de gotas para a solução com o Ultrol L80

Apenas para efeitos comparativos, a Figura 41 apresenta a distribuição de gotas para a solução feita com SDS. Percebe-se claramente a instabilidade desta emulsão. Com o passar dos dias, as gotas coalescem e o gráfico passa a se deslocar para a direita, ou seja, o tamanho médio das gotas aumenta. Isto mostra que o SDS, que com o óleo Tivela S150 funcionava bem, não possui o mesmo comportamento com o óleo Morlina 150.

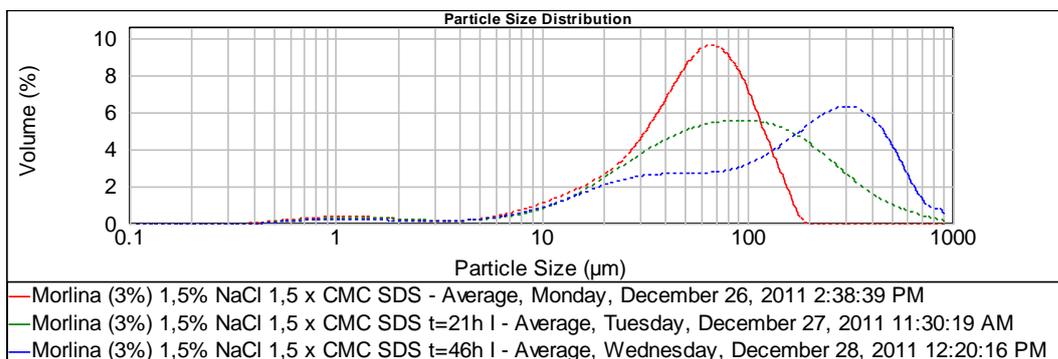


Figura 41 Distribuição do tamanho de gotas para a solução com o SDS

Tendo definido o surfactante, é importante definir a concentração do mesmo. É extremamente importante que a concentração do surfactante seja

superior a sua concentração micelar crítica (CMC). O efeito do surfactante, que é o de diminuir a tensão superficial da solução e, conseqüentemente, diminuir a tensão interfacial entre óleo e solução salina, é maior com o aumento de sua concentração. Ou seja, quanto maior a concentração menor será a tensão interfacial, o que facilita a formação de emulsões. Porém isto apenas ocorre até uma concentração limite, chamada de concentração micelar crítica. A partir desta concentração, existe a formação de micelas, estrutura esférica formada pelas moléculas do surfactante. A Figura 42 apresenta a disposição das moléculas de surfactante antes da CMC, onde as mesmas permanecem isoladas e após a CMC, onde elas se agrupam, formando as tais micelas. A partir deste ponto, a interface entre as fases atinge sua concentração máxima e a tensão interfacial não é mais alterada, não sendo mais necessário aumentar sua concentração.

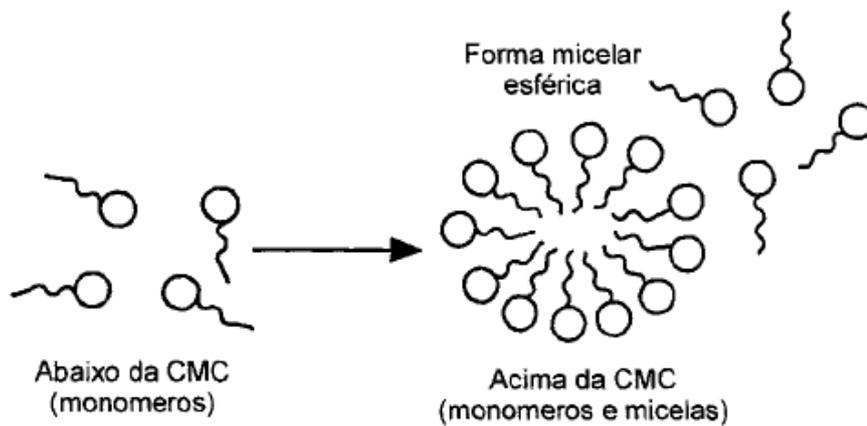


Figura 42 Formação de micelas a partir da CMC (Maniasso, 2001)

Como não temos a informação da CMC do surfactante escolhido (Ultrol L80), foi necessário medi-la para, a partir daí, encontrar a concentração ideal do surfactante, que deverá ser de 1,5 a 2 vezes a CMC (valor de 50 a 100% maior que a CMC para garantir o valor mínimo de tensão superficial). Além disso, também é importante confirmar se a concentração utilizada no teste de estabilidade realmente encontra-se acima da CMC.

Para o cálculo da CMC, deve-se preparar soluções com diferentes concentrações do surfactante e medir sua tensão superficial. A Figura 43 apresenta o comportamento da curva Tensão Superficial X Concentração do Surfactante. Nele, é possível verificar que a tensão superficial reduz com o aumento da concentração até um determinado ponto. A partir de um valor crítico

de concentração (CMC), ocorre a formação de micelas e a tensão superficial se mantém constante.

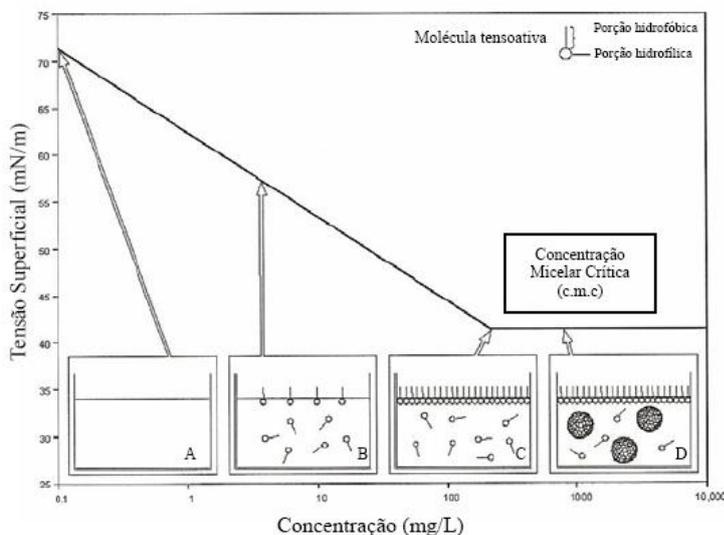


Figura 43 Método para determinação da CMC - gráfico de Tensão Superficial X Concentração (Santos, Alves, Dantas, Dantas Neto, Dutra Jr, & Barros Neto, 2007)

Várias soluções com diferentes concentrações de surfactantes foram preparadas e tiveram a tensão superficial medida no tensiômetro Lauda (n° de série: VO2001), localizado no Laboratório de Caracterização de Fluidos na PUC-Rio (Figura 45). A CMC deve ser calculada considerando a presença do sal, já que o mesmo interfere na disposição das moléculas de surfactante, o que provocaria uma pequena alteração do valor da CMC. Como a solução injetada terá sal, foi decidido utilizar a mesma concentração de sal na medida da CMC. Desta forma, todas as soluções foram preparadas com 15 g/L de NaCl.

A tensão superficial deve ser calculada na mesma temperatura em que será realizado o experimento, já que a temperatura afeta a tensão superficial e também a CMC. Para manter a temperatura do fluido estável, o mesmo se manteve em um banho termostático, conforme pode ser visto na Figura 44. Um termômetro de alta precisão foi usado para garantir a temperatura desejada.

Mesmo no tensiômetro, o ponto onde o recipiente com a solução é colocado também é mantido a temperatura desejada, usando-se água, provindo de um banho termostático localizado ao lado do equipamento, para estabilização da temperatura.

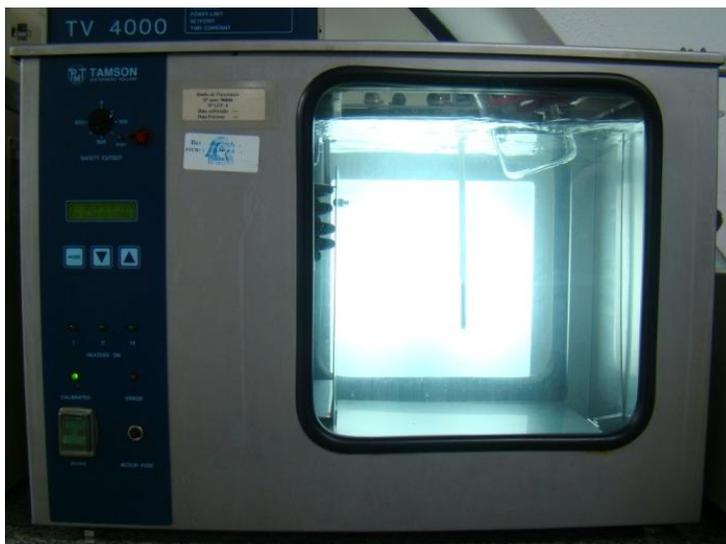


Figura 44 Amostra com surfactante no banho termostático para que a temperatura se mantenha estável a 20°C



Figura 45 Tensiômetro Lauda

A Figura 46 mostra o anel metálico na interface da solução sendo puxado para que a tensão superficial seja medida. Esta medida é função da força requerida pelo aparelho para que o anel metálico se separe do fluido. Esta força é medida através de um multímetro ligado ao equipamento.

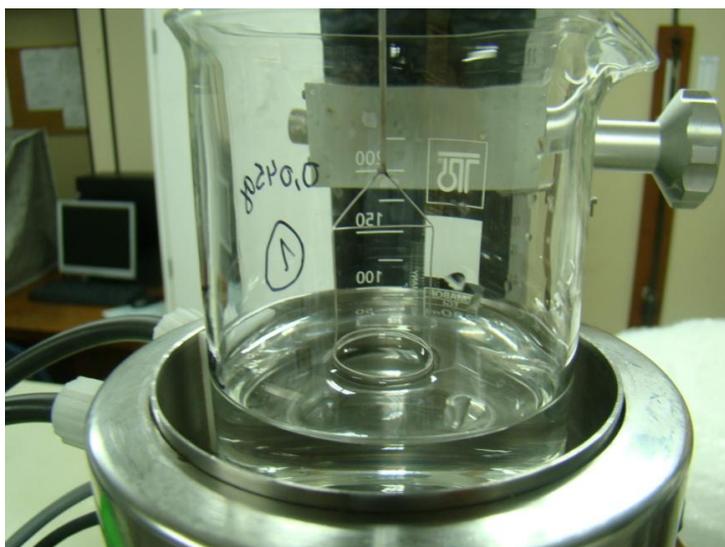


Figura 46 Detalhes da medida da tensão superficial

Primeiramente foi medida a CMC do surfactante a 20°C, porque era esperado realizar o experimento a esta temperatura. A Tabela 3 mostra os valores de tensão superficial medidos para diferentes concentrações do Ultrol L80 a 20°C. Todas estas soluções foram preparadas com 15g/l de NaCl.

Tabela 3 Tensão superficial da solução com diferentes concentrações de Ultrol L80 a 20°C

<i>Concentração (g/l)</i>	<i>Tensão Superficial (mN/m)</i>
0,000001	65,0
0,0025	39,7
0,025	31,6
0,06	29,3
0,45	29,7
0,80	29,7
0,96	29,7
1,41	29,7
3,45	29,9

A partir da concentração de 0,06 g/l, a tensão superficial da solução é praticamente constante. Isto também pode ser visualizado na Figura 47. Repare

que o comportamento da curva é muito parecido com o da Figura 43. Desta forma, a CMC do surfactante a 20°C será considerado 0,06g/l.

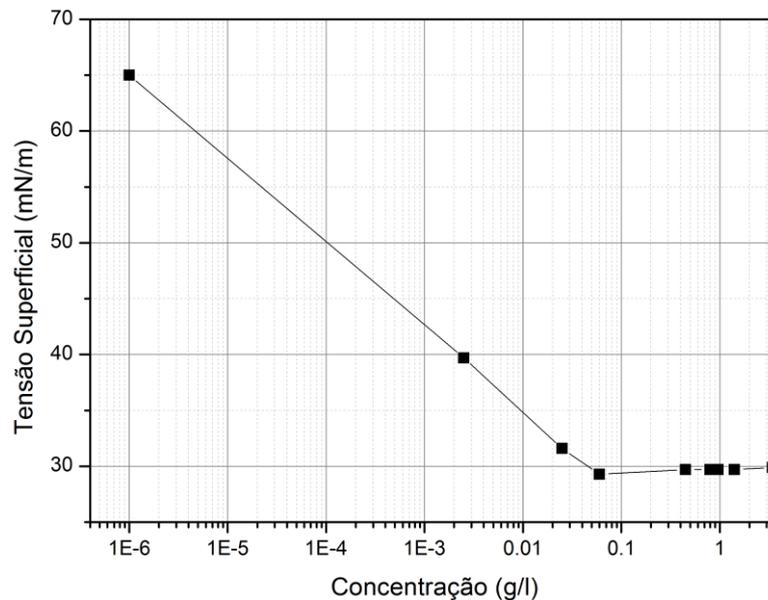


Figura 47 Tensão Superficial X Concentração do Ultrol L80 a 20°C

Como este tensiômetro não estava calibrado para medir tensões em outras temperaturas, foi decidido utilizar na temperatura do experimento (44°C) uma concentração 10 vezes maior em relação a CMC a 20°C, ou seja, 0,6g/l. Em testes realizados, esta concentração foi suficiente para manter a emulsão estável.

Foi definido também que o surfactante seria utilizado desde o início do experimento, ou seja, para a medida de permeabilidade relativa da solução salina / óleo, para que o efeito do escoamento de emulsão seja única e exclusivamente devido a presença de gotas e não ao surfactante. Caso a solução base não tivesse surfactante, o efeito obtido na curva de permeabilidade relativa poderia ter sido provocado pelo surfactante, já que este alteraria a tensão interfacial água-óleo.

3.5. Injetando Emulsão

Mesmo com emulsões estáveis, nas quais as gotas não coalescem, como o óleo é menos denso que a solução salina, as gotas tendem a se manter no topo da solução. Por isso, um cilindro diferenciado foi usado para a injeção de

emulsão. Foi feito um cilindro de acrílico com a saída na lateral, conforme figura Figura 48.

A saída na lateral foi devido à necessidade de usar um agitador magnético com uma barra magnética (“peixinho”) no interior do cilindro para manter a emulsão constantemente em agitação. A base do cilindro precisava estar próxima do agitador e, caso a saída do cilindro fosse pela sua base, a barra magnética estaria longe suficiente do agitador para que ela não pudesse desempenhar sua função.



Figura 48 Foto do cilindro de acrílico sobre o agitador magnético

O pistão foi feito de acrílico para visualização da emulsão no seu interior. Deste modo, é possível saber se, visualmente, a mesma se encontra homogênea e se a barra magnética está misturando a emulsão ou se houve algum problema de instabilidade da barra (o que pode ocorrer em altas rotações do agitador – isto faz a barra deixar de girar e parar de misturar a emulsão).

Sendo assim, foi realizado um teste de estabilidade da emulsão dentro deste cilindro e na temperatura do experimento. Foi verificada a estabilidade de uma emulsão com 3% de óleo na temperatura de 44°C em até 28 horas, tempo suficiente para medir uma curva de permeabilidade relativa. A Figura 49 apresenta a distribuição do tamanho de gotas desta emulsão medida em cinco momentos durante as 28 horas.

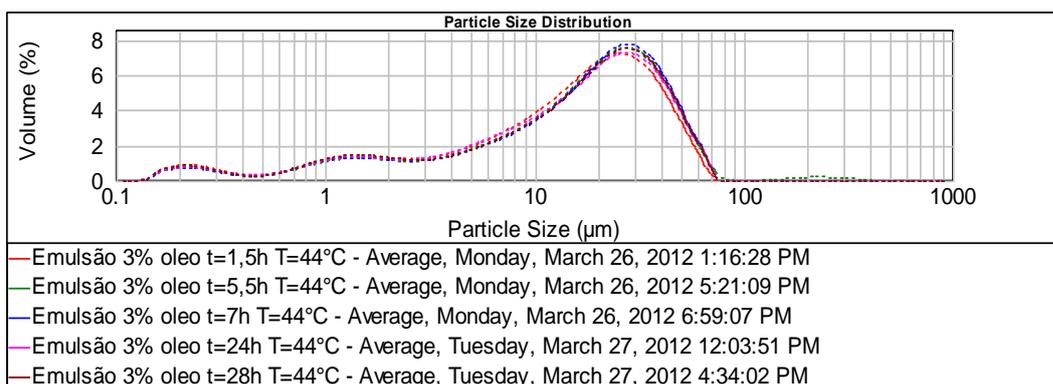


Figura 49 Estabilidade da emulsão no cilindro de acrílico a T=44°C

3.6. Propriedades dos Fluidos

Primeiramente, é importante ressaltar que tanto o óleo quanto a solução salina foram filtrados antes de serem usados. O óleo passou por um filtro de 10 μm enquanto que a solução salina por um de 0,45 μm .

Além da medida da tensão superficial a 20°C, o Laboratório de Caracterização de Fluidos também foi usado para medir a densidade e a viscosidade do óleo e da solução salina em diferentes temperaturas. A viscosidade foi medida usando um viscosímetro Cannon-Fenske que se manteve mergulhado em um banho térmico na temperatura desejada (mesmo banho mostrado na Figura 44). Já a densidade foi medida através de um picnômetro de 10 ml.

A Tabela 4 apresenta a viscosidade e a densidade do óleo Morlina 150 e da solução salina (15g/l de NaCl e 0,6 g/l de Ultrol L80) nas temperaturas medidas.

Tabela 4 Viscosidade e densidade do óleo e da solução salina

Temperatura (°C)	Viscosidade (cP)		Densidade (g/ml)	
	Óleo	Solução Salina	Óleo	Solução Salina
20	491,500	1,040	0,8905	1,0089
30	244,769	0,824	0,8846	1,0050
40	134,369	0,676	0,8788	1,0015
50	78,640	0,568	0,8729	0,9969

A Figura 50 e a Figura 51 apresentam, respectivamente, o comportamento da viscosidade do óleo e da solução salina em função da temperatura e as respectivas funções usadas para ajustar os dados.

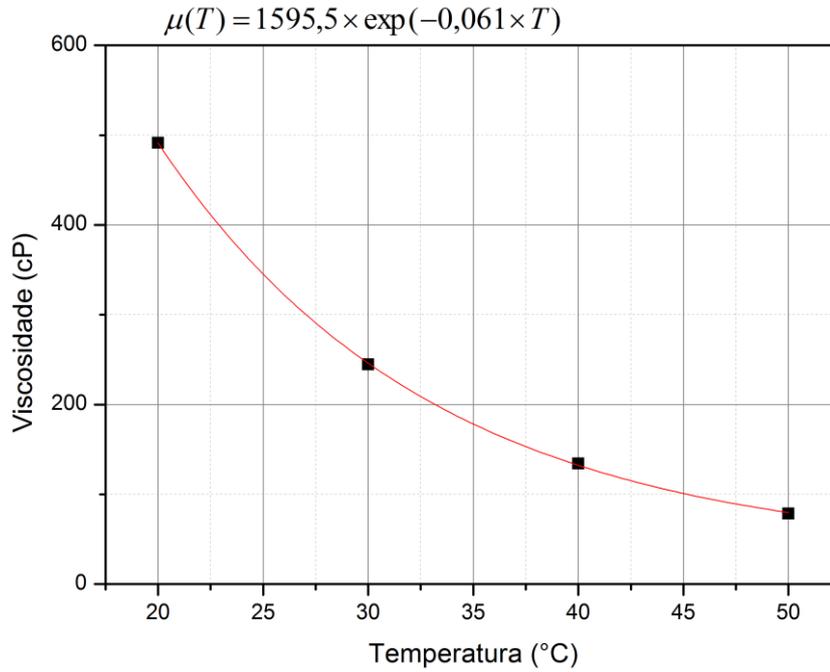


Figura 50 Comportamento da viscosidade do óleo em função da temperatura

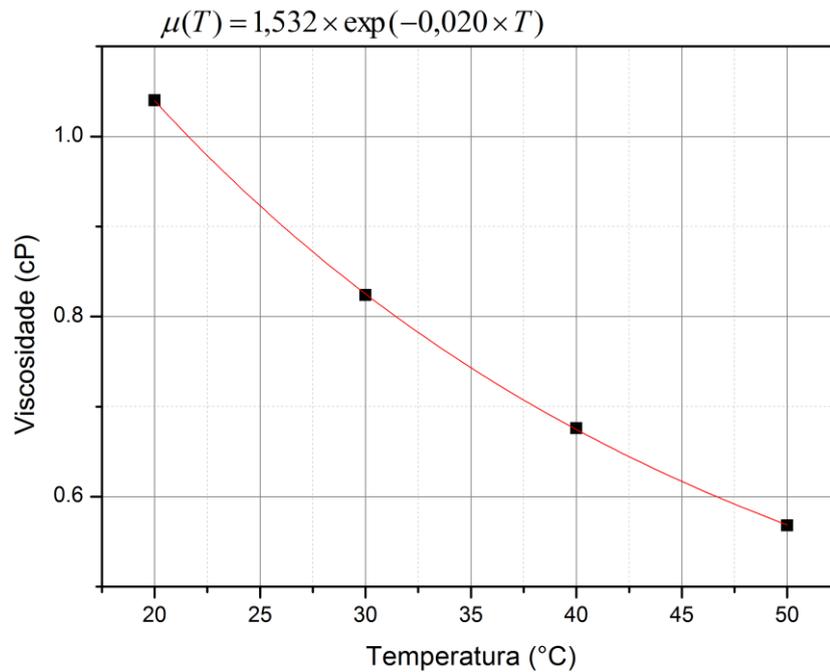


Figura 51 Comportamento da viscosidade da solução salina em função da temperatura

A Tabela 5 apresenta a viscosidade do óleo e da solução salina e, também, a razão de viscosidade dos fluidos na temperatura em que o experimento será realizado (44°C). O motivo de não medir as propriedades a 44°C foi devido a calibração dos instrumentos apenas nas temperaturas inteiras.

Tabela 5 Viscosidade e razão de viscosidade dos fluidos na temperatura do experimento

<i>Viscosidade a 44°C</i>	
Óleo	104,23 cP
Solução Salina	0,64 cP
Razão de viscosidade (μ_o/μ_w)	162,9

A densidade, por variar muito pouco com a temperatura, foi calculada através da interpolação linear entre os valores medidos a 40°C e a 50°C e está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 Densidade dos fluidos na temperatura do experimento

<i>Densidade a 44°C</i>	
Óleo	0.8764 g/ml
Solução Salina	0.9997 g/ml