

Carla Nunes de Oliveira Nicoleit

**Caracterização reológica de
emulsões de água em óleo**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
Programa de Pós-graduação em Engenharia
Mecânica

Rio de Janeiro
Setembro de 2014

Carla Nunes de Oliveira Nicoleit

**Caracterização reológica de emulsões de água
em óleo**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio

Orientador: Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Rio de Janeiro
Setembro de 2014

Carla Nunes de Oliveira Nicoleit

Caracterização reológica de emulsões de água em óleo

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. Mônica Feijó Naccache

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico — PUC-Rio

Rio de Janeiro, 19 de Setembro de 2014

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Carla Nunes de Oliveira Nicoleit

Graduou-se em Engenharia de Produção no Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca em 2010.

Ficha Catalográfica

Nicoleit, Carla Nunes de Oliveira

Caracterização reológica de emulsões de água em óleo / Carla Nunes de Oliveira Nicoleit; orientador: Paulo Roberto de Souza Mendes. — Rio de Janeiro : PUC–Rio, Departamento de Engenharia Mecânica, 2014.

v., 62 f: il. ; 29,7 cm

1. Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia Mecânica – Tese. 2. Emulsão. 3. Caracterização Reológica. I. de Souza Mendes, Paulo Roberto. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. III. Título.

CDD: 621

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Aos meus professores, principalmente ao meu orientador Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes cuja ajuda e orientação foi essencial para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos e a todos que direta ou indiretamente fizeram parte dessa minha conquista.

A CAPES e a PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado.

Resumo

Nicoleit, Carla Nunes de Oliveira; de Souza Mendes, Paulo Roberto. **Caracterização reológica de emulsões de água em óleo.** Rio de Janeiro, 2014. 62p. Dissertação de Mestrado — Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As emulsões se formam naturalmente nos reservatórios e durante a exploração do petróleo. A presença de agentes tensoativos, principalmente nos óleos pesados, ajuda na sua estabilização. A alta viscosidade dos óleos pesados gera uma maior dificuldade da sua exploração, e por isso o conhecimento da emulsão formada com esse óleo reduz seu custo de produção. O tipo de emulsão formada, o tamanho de gota e sua distribuição afetam o comportamento reológico da emulsão. Neste trabalho, emulsões foram criadas a partir de um óleo sintético newtoniano de viscosidade próxima à de um óleo pesado. A água utilizada na formação das emulsões era deionizada e com diferentes surfactantes. As características reológicas das emulsões foram medidas. Em sua maioria as caracterizações reológicas foram feitas a $10^{\circ}C$, através de testes oscilatórios de pequena amplitude, testes de escoamento permanente, e testes de fluência. Todas as emulsões eram de água em óleo, formadas com 80% de óleo. O tamanho das gotas de água era da ordem de 10 microns. As emulsões apresentaram comportamento elástico-dominante no regime viscoelástico linear. Os resultados dos testes de regime permanente mostraram que a viscosidade das emulsões é bem descrita pelo modelo de *Herschel-Bulkley*. Foram feitos testes de regime permanente também a $4^{\circ}C$, para investigar a influência da temperatura na viscosidade, mas nenhuma mudança significativa foi observada. Finalmente, testes de fluência foram feitos com o objetivo de determinar a tensão limite de escoamento das emulsões.

Palavras-chave

Emulsão; Caracterização Reológica;

Abstract

Nicoleit, Carla Nunes de Oliveira; de Souza Mendes, Paulo Roberto (Advisor). **Rheological characterization of water-oil emulsions**. Rio de Janeiro, 2014. 62p. MSc Thesis — Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Emulsions are formed naturally in the reservoirs and during oil exploration, and the surfactants primarily present in heavy oil, helps its stabilization. The high viscosity of heavy oil generates greater difficulty on the operation, so the knowledge of the emulsion formed with this kind of oil reduces its cost of production. The type of emulsion formed, the droplet size and its distribution affect the rheology of the emulsion. In this work, emulsions were created with a Newtonian synthetic oil whose viscosity is close to the one of a heavy oil. The water employed in the emulsion preparation was deionized and contained different surfactants. Rheological characterizations were performed at 10°C in most cases, and included small-amplitude oscillatory tests, steady-state flow tests and creep tests. All emulsions were oil-in-water, and were composed of 80% of oil. The water droplet size was about 10 microns. The emulsions exhibited a predominantly elastic behaviour in the linear viscoelastic regime. The steady-state flow test results showed that the emulsions possess tests and the results showed that the emulsion viscosity is well described by the Herschel-Bulkley model. Some tests were also done at 4°C , to investigate the influence of temperature on viscosity, but no significant change was found. Finally, creep tests were performed to determine the yield stress of the emulsions.

Keywords

Emulsion; Rheology Characterization;

Sumário

1	Introdução	10
1.1	A importância do Petróleo	10
1.2	Emulsões de Petróleo	11
1.3	Motivação	13
1.4	Revisão Bibliográfica	13
2	Emulsão	15
2.1	Emulsão	15
2.2	Morfologia de emulsões	16
2.3	Surfactante	17
2.4	Inversão de fases	18
2.5	Tamanho de gota	18
2.6	Distribuição do tamanho de gota	19
2.7	Estabilidade de emulsões	19
2.8	Reologia de emulsões	21
3	Materiais e Métodos Experimentais	23
3.1	Materiais	23
3.2	Preparação das emulsões	24
3.3	Caracterização das Emulsões	27
3.4	Medição da Reologia das Emulsões	29
4	Resultados	32
4.1	Testes Oscilatórios	32
4.2	Testes em Regime Permanente	37
4.3	Tensão limite de escoamento	56
5	Comentários Finais	58

Lista de figuras

2.1	Emulsão	15
2.2	Morfologia de emulsões.	17
3.1	Dispersor Ultra-Turrax T25.	25
3.2	Mastersizer - Equipamento utilizado para medir o tamanho de gota através da difração a laser.	27
3.3	Distribuição do tamanho de gota da emulsão C.	28
3.4	Distribuição do tamanho de gota da emulsão F.	28
3.5	Oakton PC700 - Equipamento usado para medir a condutividade dos fluidos.	29
3.6	Reômetro Anton Paar - Physica MCR 301.	30
3.7	Geometria de placas ranhuradas (<i>cross hatched</i>)	31
4.1	Resultado do teste de rampa de tensão com a Emulsão C, com a frequência de 1 Hz e com temperatura de 10° C	34
4.2	Resultado do teste de rampa de tensão com a Emulsão F, com a frequência de 1 Hz e com temperatura de 10° C	34
4.3	Viscosidade complexa e ângulo de fase da Emulsão C em função da frequência	36
4.4	Viscosidade complexa e ângulo de fase da Emulsão F em função da frequência	36
4.5	Viscosidade da Emulsão C em uma taxa de deformação de 0,1 [1/s]	38
4.6	Viscosidade da Emulsão C em uma taxa de deformação de 1 [1/s]	39
4.7	Emulsão C depois do teste de taxa de deformação constante com $\dot{\gamma} = 1[1/s]$.	40
4.8	Viscosidade da Emulsão C em uma taxa de deformação de 10 [1/s]	41
4.9	Viscosidade da Emulsão C em uma taxa de deformação de 100 [1/s]	42
4.10	Viscosidade da Emulsão C em função da taxa de deformação.	43
4.11	Curva de escoamento da Emulsão C.	43
4.12	Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 0,1 [1/s]	45
4.13	Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 1 [1/s]	46
4.14	Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 10 [1/s]	47
4.15	Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 100 [1/s]	48
4.16	Emulsão F depois do teste de com taxa de deformação constante de $\dot{\gamma} = 100[1/s]$.	49
4.17	Viscosidade da Emulsão F em função da taxa de deformação.	49
4.18	Curva de escoamento da Emulsão F.	50
4.19	Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 0,1 [1/s]	51
4.20	Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 1 [1/s]	52
4.21	Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 10 [1/s]	53
4.22	Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 100 [1/s]	54
4.23	Viscosidade da Emulsão F em função da taxa de deformação à 4°C.	55
4.24	Viscosidade da Emulsão F em função da taxa de deformação à 4°C.	55
4.25	<i>Creep Test</i> da Emulsão C.	56
4.26	<i>Creep Test</i> da Emulsão F.	57

Lista de tabelas

3.1	Tabela de emulsões	26
3.2	Tipo de emulsões	28
4.1	Herschel Bulkley equation parameters for Emulsion C.	44
4.2	Parâmetros da equação de Herschel Bulkley para Emulsão F	50

1

Introdução

1.1

A importância do Petróleo

O petróleo é uma importante fonte de energia mundial e representa uma matriz não renovável, que faz com que seu processo exploratório seja constantemente estudado e otimizado para que se obtenha um menor custo de produção e um maior aproveitamento de suas reservas.

O crescimento da demanda por óleo é maior nos países em desenvolvimento como China e Índia, e vários relatórios internacionais apontam que nas próximas duas décadas, pelo menos 80% da energia demandada serão supridas por derivados de petróleo, como óleo e gás natural (1).

Por causa da ampla gama de composições possíveis, óleos crus podem apresentar uma vasta gama de viscosidades e densidades, tanto que essas propriedades são usadas para distinguir o óleo leve, óleo pesado e betuminosos. O óleo pesado se distingue do óleo convencional pela sua alta viscosidade nas temperaturas do reservatório, alta densidade (baixo grau API), e significantes quantidades de nitrogênio, oxigênio e compostos sulfurosos.

Atualmente, estima-se que 90% da produção de petróleo é chamado óleo convencional, isto é, petróleo com grau API superior a 20. O óleo convencional pode ser produzido a um ritmo elevado e a baixo custo, por isso tem sido explorado preferencialmente antes de outros tipos de óleo. No entanto com o esgotamento das reservas de óleo convencional a exploração de reservatórios de óleo pesados torna-se necessário ao longo dos últimos anos.

Segundo o Portal Fator Brasil, em Janeiro de 2012, o grau API médio do petróleo produzido no Brasil foi de aproximadamente 23,7 graus, sendo que 8% da produção eram consideradas de óleo leve ($\geq 31^\circ\text{API}$), 55% eram de óleo médio ($\geq 22^\circ\text{API}$ e $< 31^\circ\text{API}$) e 37% eram de óleo pesado ($< 22^\circ\text{API}$) (classificação de acordo com a Portaria ANP nº 09/2000). O que mostra o quanto o óleo pesado é importante para produção de petróleo brasileira.

A alta viscosidade do óleo pesado gera uma baixa mobilidade e fluidez, o que faz com que não sejam tão explorados tanto quanto os óleos convencionais,

pela elevada dificuldade para exploração, transporte e refino, fazendo com que seja mais complexo e caro explorar esse tipo de óleo. A maioria dos óleos pesados é encontrada as margens de bacias geológicas, e isso é suposto como sendo o resíduo do óleo leve que perdeu compostos de moléculas leves através da degradação por bactéria e evaporação.

No entanto, as taxas de recuperação de óleo pesado são limitadas entre 5-30% de óleo. A composição química é muitas vezes a variável determinante na taxa de recuperação. A tecnologia utilizada para a recuperação de óleo pesado tem aumentado as taxas de recuperação (2).

A viscosidade de um óleo pesado na temperatura de 25°C pode chegar a 10⁵mPa.s, sendo comparada a viscosidade da maionese e do ketchup, isto é, fluidos que não escoam com facilidade.

1.2

Emulsões de Petróleo

A presença de emulsões é muito comum na indústria do petróleo, elas se formam naturalmente durante a produção de petróleo, quando escoam através de válvulas, bobinas ou bombas e são estáveis devido a presença de agentes tensoativos naturais existentes na fase de um óleo bruto, causando um forte impacto sobre as instalações de produção de petróleo. Sabe-se que a viscosidade de emulsões de água em óleo pode ser fortemente aumentada pelo crescimento da fração de volume de água, e reduzida com o aumento da temperatura. A separação prévia de petróleo e água é essencial para garantir a qualidade da separação final das fases a um menor custo.

O problema da presença de emulsões é ainda pior no caso de águas profundas, uma vez que a produção nessas condições é esperada para operar a uma gama completa de cortes de água (0-90%) ao longo da duração da vida do campo. O avanço da água é muitas vezes esperado para ocorrer no início da vida do campo, devido à injeção de água para aumentar a pressão nos reservatórios. Óleos brutos viscosos tendem a se emulsionar por conta dos seus agentes tensoativos, criando problemas que estão relacionados com o aumento da viscosidade da emulsão, especialmente em cortes de água mais elevados no caso de alto ponto de inversão. Além de que, a temperatura do petróleo bruto varia amplamente ao longo do reservatório para a plataforma de produção. Assim, o petróleo tem que fluir por várias centenas de metros através de gasodutos na condição submarina onde a temperatura pode ser tão baixa como 4 °C. Tais valores baixos de temperatura encontrados no fundo do mar, deixam ainda mais viscosas as emulsões.

A viscosidade e o comportamento reológico são dependente da distri-

buição do tamanho das gotas de água. Correlações podem ser encontradas na literatura (3, 4) entre a viscosidade relativa das emulsões de óleo e água, e o conteúdo de volume de água e a densidade da fase oleosa, a maioria deles com base na equação conhecida como ASTM (5). No entanto, há uma ausência de dados experimentais disponíveis na literatura quanto ao efeito da distribuição do tamanho das gotas, em que a viscosidade da emulsão de óleo é a causa.

Uma emulsão pode ser desejável em parte do processo de produção de petróleo e indesejável na próxima fase. Um exemplo de ocorrência indesejável são emulsões na cabeça do poço, e um ocorrência desejável é a emulsão de óleo pesado no *riser*, pois a água emulsionada reduz a viscosidade do óleo facilitando seu escoamento.

As emulsões podem conter não apenas óleo e água, mas também partículas sólidas e até mesmo gás. Algumas emulsões são feitas para reduzir a viscosidade de modo que o óleo possa escoar com mais facilidade. As emulsões com asfalto, uma variedade de semi-sólido com água, são formulados para serem menos viscosas do que o asfalto original e estáveis, de modo que eles possam ser transportados e tratados. Outro exemplo de emulsões que são formuladas para uma menor viscosidade com boa estabilidade são aquelas feitas a partir de óleos pesados, e destinados a transporte por dutos em grandes distâncias. Aqui novamente as emulsões devem ser estáveis para o transporte, mas terão de ser quebradas no fim do *riser*.

Outro exemplo de emulsão é quando o petróleo bruto é derramado no oceano e torna-se emulsionado formando emulsões "mousse de chocolate", assim chamada pela sua cor e consistência semi-sólida. Estas emulsões de água-em-óleo com alto teor de água tendem a ser bastante estáveis, devido ao forte filme de estabilização que está presente. Emulsões mousse são normalmente muito mais viscosas do que o próprio óleo.

Todas das aplicações de emulsão de petróleo ou problemas relacionados a estas, têm em comum os mesmos princípios básicos da ciência coloidal que governa a natureza, a estabilidade, e as propriedades de emulsões.

Para conhecer a viscosidade de uma emulsão não newtoniana exige-se uma melhor compreensão das propriedades reológicas da emulsão. Emulsões podem ser muito estáveis dependendo das propriedades do óleo, e não se quebram facilmente sob gravidade. Por isso, o uso de produtos químicos que funcionam como desemulsionantes são comumente utilizados. A injeção desses produtos químicos na cabeça do poço e nos *manifolds* pode gerar grandes benefícios, uma vez que irá reduzir a queda de pressão em tubulações e/ou melhorar a separação da emulsão e manuseamento.

1.3

Motivação

A dificuldade de exploração causada pela alta viscosidade do óleo pesado, adicionado a falta de estudos do comportamento reológico da emulsão formada por ele, leva a necessidade de se estudar o comportamento a fim de facilitar a fluidez dessa emulsão, reduzindo seus custos de produção, e tornando a exploração desse tipo de óleo comercial, gerando assim maior interesse pela sua exploração.

As emulsões são encontradas em quase todas as etapas de produção e processamento de petróleo, como dentro de reservatórios, em poços, e no processamento do petróleo. Elas geram diversos problemas durante a produção de petróleo, e devem ser tratadas, para que a água se separe do óleo.

O objetivo desse trabalho é desenvolver um protocolo com testes de caracterização reológica de emulsão do tipo água em óleo pesado, e realizar estudos do comportamento reológico, a fim de conhecer melhor o comportamento viscoelástico e o comportamento sob diferentes condições de cisalhamento.

Esse trabalho se baseia na simulação de um óleo pesado com gotas de água, onde um óleo sintético com a mesma viscosidade de um óleo pesado foi misturado a água com surfactante para projetar como seria o comportamento reológico de um óleo pesado sendo produzido com gotas de água na mesma ordem de grandeza que alguns trabalhos retratam como sendo as gotas presentes em emulsões de petróleo.

1.4

Revisão Bibliográfica

Existem na literatura, poucos trabalhos que estudam a reologia de emulsões de água em óleo, principalmente de óleo pesado. A complexidade do fluido e o não conhecimento do comportamento das gotas e da tensão interfacial entre os fluidos presentes na emulsão são os principais fatores para a dificuldade de se conhecer o comportamento reológico da emulsão. Alguns trabalhos que abordaram esse tema são descritos a seguir.

Mohammed Abd et. al. (6) estudou o comportamento viscoso e as propriedades reológicas do fluxo das fases de óleo e água com diferentes razões de água, óleo e temperatura, utilizando óleo leve e pesado da Malásia. A emulsão formada no estudo experimental apresentou comportamento não Newtoniano pseudo plástico. Quanto menor era a fração de volume de água, maior era a redução da viscosidade e também menor era o comportamento elástico, o que melhorava o comportamento do fluxo. Foi observado também, que nas emulsões de óleo leve tiveram o mesmo comportamento do óleo leve

puro sob as mesmas condições avaliadas. Por fim concluiu que a taxa de cisalhamento, a temperatura e a fração de volume de água são fatores que tem grande impacto no comportamento viscoso do fluxo da emulsão.

Brodoana e Balan (7) fizeram investigação experimental com emulsões de água em óleo. Eles fizeram emulsões com dois tipos de óleo diferentes, um asfáltico com 30% de volume de água e um parafínico com 6% de volume de água. Os testes foram realizados a 5° C, e foi constatado que a viscosidade complexa era maior que a viscosidade de cisalhamento. Ambas as emulsões apresentaram comportamento pseudo plástico. A emulsão com óleo parafínico apresentou respostas que definiam a existência de uma estrutura de gel.

Em 2013, Nassar et al. (8) estudaram os fatores que afetam a viscosidade de emulsões de óleo pesado com água. No seu experimento foram utilizados dois tipos diferentes de óleo pesado, além disso também foram feitos testes com diferentes salinidades, temperaturas, surfactantes e concentrações. Foi possível verificar que em taxas de cisalhamento maiores, a fração de volume de óleo tinha muito mais influência na viscosidade. Pode-se observar também que os valores da viscosidade eram muito próximos nas taxas de deformação de 500[1/s] e 1000[1/s], o que pode significar que em 500[1/s] já se obtém o limite para redução da viscosidade.

Estudos para investigar a reologia de emulsões com óleos leves também foram realizados por Meriem-Benziane (9), com o objetivo de melhorar o fluxo em linhas de produção. Em seu trabalho foi constatado que as emulsões em diferentes razões de água e óleo apresentavam comportamento reológico melhor descrito pelos modelos de *Ostwald de Waele* e de *Herschel-Bulkley*. A estabilidade das diferentes emulsões foi medida através dos módulos elástico, viscoso, viscosidade complexa e ângulo de fase. Os resultados indicaram que a estabilidade era influenciada significativamente pela razão de água e pela natureza do óleo.

Ashrafizadeh e Kamran (10), investigaram a viscosidade do óleo pesado emulsificado com água, de diversas formas a fim de encontrar maneiras de reduzir a viscosidade do óleo pesado. Com o aumento do pH e do surfactante na fase aquosa, foi verificado que a estabilidade e a viscosidade da emulsão aumentava. Foi constatado também que quando a emulsão era feita sendo aquecida, a viscosidade de emulsão era reduzida e as emulsões também eram mais estáveis.

2 Emulsão

2.1 Emulsão

A emulsão pode ser definida como uma dispersão de um líquido dentro de outro líquido.

Se dois líquidos imiscíveis são misturados em um recipiente e, em seguida agitado, a análise irá revelar que uma das duas fases tornou-se uma coleção de gotas que são dispersas na outra fase, então uma emulsão foi formada, ver Figura 2.1. Emulsões têm sido de grande interesse prático por causa da sua ocorrência generalizada na vida cotidiana. Algumas importantes e familiares emulsões incluem aquelas que ocorrem em alimentos (leite, maionese, etc), cosméticos (cremes e loções), produtos farmacêuticos (vitamina solúvel e produtos hormonais), e produtos agrícolas (formulações de inseticida e herbicida). (11)

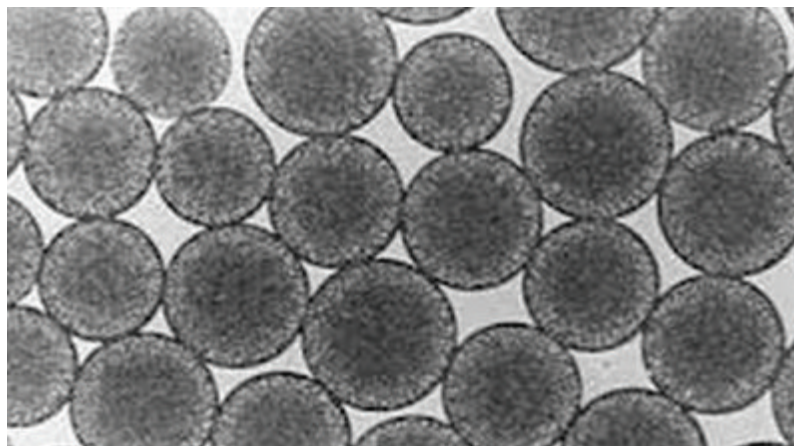


Figura 2.1: Emulsão

Emulsões podem ser encontradas em quase toda parte da produção e no processo de recuperação de petróleo, podem ser encontradas também em diversos estágios durante a perfuração, produção, transporte e processamento do petróleo bruto.

A estabilidade é possível pela presença de agentes nas interfaces que podem retardar a tendência espontânea de os líquidos coalescerem separarem.

Estes agentes são mais comumente moléculas polares e grupos químicos não polares na sua estrutura geralmente referido como surfactantes ou sólidos finamente divididos. A fase dispersa é comumente presente em uma emulsão na forma de gotas esféricas. (12, 13)

A separação de fase em emulsões é imposta pela termodinâmica, porque como o óleo e a água formam duas fases contínuas, enquanto eles se separam, a área interfacial e, por conseguinte, a energia livre da dispersão são reduzidas. Como consequência, as características da emulsão (distribuição de tamanho de gota e outras propriedades) não permanecem inalteradas no tempo. Portanto, a estabilidade de uma emulsão refere-se à capacidade da dispersão preservar as suas propriedades dentro de um determinado período. (12)

Finalmente, o processo pelo qual uma emulsão é formada é chamado emulsificação. A emulsificação pode ser induzida pela ação de dispositivos, tais como um misturador de turbina, ou pelo fluxo das duas fases através de uma membrana, o misturador estático ou meios porosos. A emulsificação pode também realizar-se espontaneamente quando as fases são contatadas. A emulsificação espontânea também pode ocorrer, por exemplo, através de reações químicas ou pela nucleação de uma fase na outra devido a uma redução na temperatura. (12, 14, 15)

2.2

Morfologia de emulsões

Uma emulsão pode ser classificada de acordo com diferentes critérios. A morfologia é a característica mais básica de uma emulsão, e existem alguns procedimentos qualitativos que podem ser usados para distinguir o tipo de emulsão. Estes baseiam-se na observação de um fenômeno físico que depende da polaridade predominante na fase contínua. No tipo clássico de emulsão, os dois líquidos imiscíveis envolvidos são a água e o óleo, onde um desses líquidos é definido com a fase dispersa e o outro como fase contínua. A fase dispersa é por vezes referida como fase interna, e a fase contínua como a fase externa. Dependendo de qual é a fase dispersa, emulsões apresentam bastante diferença nas características físicas (11). Os tipos de emulsão podem ser observados na Figura 2.2 e são dos seguintes tipos:

1. Óleo-em-água (O/A) para as gotas de óleo dispersas em água
2. Água-em óleo (A/O) para gotas de água dispersas no óleo
3. Óleo-em-água-em-óleo (O/A/O)
4. Água-em-óleo-água (A/O/A).

Os últimos dois tipos são chamados de emulsões múltiplas e também estão presentes em alguns casos em que as próprias gotas dispersas contêm ainda gotas mais finamente dispersas de uma fase separada. Assim, podem ocorrer dispersos óleo na água disperso em óleo ($O/A/O$) e dispersa-se água no óleo disperso em água ($A/O/A$) emulsões múltiplas. Várias emulsões mais complicadas são também possíveis.

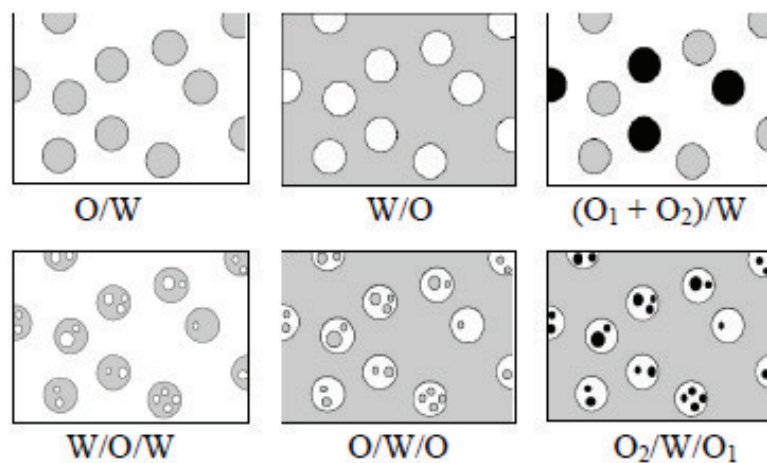


Figura 2.2: Morfologia de emulsões.

O contato de uma gota de emulsão com água ou óleo pode-se observar se a fase externa é miscível ou não, este é com um dos métodos simples que pode ser usado para distinguir se as emulsões são simples ou múltiplas. Entretanto, os resultados deste tipo de teste são por vezes pouco claros e não permitem diferenciação entre eles. As medições de condutividade elétrica também podem ser usadas para determinar o tipo de emulsão. A fase aquosa de uma emulsão normalmente contém eletrólitos e na maioria dos casos, os líquidos não polares exibem muito baixa condutividade elétrica. Assim, a condutividade da emulsão é muito elevada quando a fase contínua é a aquosa e é muito baixa, quando o óleo é a fase contínua (16). Além disso, o método de microscopia óptica também pode ser utilizado para discernir entre as emulsões simples e múltiplas, devido a diferença entre a fase de água e de óleo sob observação microscópica.

2.3

Surfactante

Surfactante, também chamado agente tenso ativo, é uma substância tal como um detergente que, quando adicionado a um líquido, reduz a tensão interfacial, aumentando assim as suas propriedades de espalhamento e de molhabilidade.

A molécula de superfície ativa deve ser parcialmente hidrofílico (solúvel em água) e em parte lipofílica (solúvel em lipídios, ou óleos). Concentra-se nas interfaces entre organismos ou gotas de água e as de óleo, ou lipídios, para atuar como um agente emulsificante, ou agente espumante.

Outros surfactantes que são mais lipofílicos e mais hidrofílicos podem ser utilizados como agentes anti-espuma, ou como desemulsionantes.

Os agentes tensioativos são utilizados na inibição da corrosão, em flotação de minério, para promover o fluxo de óleo em rochas porosas, e para a produção de aerossóis.

Os surfactantes são caracterizados pelo HLB, que significa Equilíbrio Hidrofílico-lipofílico, que define a tendência de formação da emulsão, sendo A/O ou O/A. Quando o HLB for menor que 10, teremos tendência a ter uma emulsão A/O, e quando for maior que 10 teremos tendência a ter uma emulsão O/A. Essa tendência pode não ocorrer caso se alcance o ponto de inversão de fase da emulsão, que depende da fração de óleo e água adicionados na emulsão.

2.4

Inversão de fases

O fenômeno de inversão de fase refere-se ao processo pelo qual as fases de uma emulsão dispersa e contínua são invertidas, isto é, a partir de uma emulsão O/A para A/O ou vice-versa. A inversão de fase em emulsão pode ocorrer por fatores variáveis, tais como a temperatura ou salinidade, que afeta a afinidade de surfactante para as duas fases. A alteração do balanço hidrófilo-lipófilo (HLB) de uma emulsão, a qual depende da natureza e concentração dos agentes emulsificantes pode gerar a inversão de uma emulsão. A inversão também pode ser induzida pelo aumento da fração de volume da fase dispersa (17, 18).

As características do protocolo de emulsificação que indica a forma como a emulsão é feita ou modificada ou como a formulação ou a composição são alterados em função do tempo ou no espaço, pode ser também considerada entre os fatores que causam inversão de fase (19, 20).

2.5

Tamanho de gota

Sabe-se que a diminuição do tamanho das gotas de emulsões aumenta a viscosidade (ver, por exemplo, Richardson (21)). Isto é devido ao efeito da camada emulsionante, efeito do movimento Browniano, e outros efeitos da interação de partículas. O que não é muitas vezes apontado é que a forma de distribuição é também muito importante. Tamanho de gota estreita significa embalagem pobres, enquanto tamanho de gota grande significa uma

boa embalagem, com a última dando uma viscosidade muito mais baixa para o mesmo volume de fase dispersa.

2.6

Distribuição do tamanho de gota

A caracterização de uma emulsão pelo tamanho de gota é muito comum. A emulsão é em geral caracterizada pela estatística de distribuição do tamanho de gota. Na prática, as gotas nas emulsões sempre exibem polidispersidade finita no seu tamanho, que geralmente variam entre $0,1\mu m$ e de $1mm$. A distribuição do tamanho de gotas correspondente é um inventário estatístico da desagregação da fase dispersa. É a informação valiosa porque os tamanhos das gotas afetam outras propriedades da emulsão tais como a sua estabilidade e reologia, que será discutido mais tarde (12).

Vários métodos experimentais podem ser utilizados para determinar tamanhos de gotas nas emulsões, incluindo microscopia, fotomicrografia, video microscopia, dispersão de luz, contagem Coulter, turbidimetria, ressonância magnética nuclear (RMN) e acústico, entre outras (22).

A emulsão produzida em um campo de petróleo geralmente tem gotas excedendo $0,1\mu m$ e talvez maiores que $50\mu m$. A distribuição do tamanho das gotas em uma emulsão depende de alguns fatores, incluindo a tensão interfacial, a natureza dos agentes emulsificantes, a presença de sólidos, e as propriedades do óleo e da água. A distribuição das gotas em uma emulsão determina a estabilidade da emulsão. Como uma regra geral, quanto menor o tamanho médio das gotas dispersas, maior o tempo de resistência, que implica em uma maior dificuldade para separação das fases (23).

2.7

Estabilidade de emulsões

De um ponto de vista puramente termodinâmico, uma emulsão é um sistema instável. Isso ocorre porque há uma tendência natural para um sistema líquido/líquido se separar e reduzir a área interfacial e, portanto, a sua energia interfacial. No entanto, a maioria das emulsões são estáveis ao longo de um período de tempo (isto é, eles possuem a estabilidade cinética).

A classificação das emulsões de petróleo quanto à estabilidade é geralmente realizada da seguinte forma:

- Emulsões fracas: separam a água livre em poucos minutos;
- Emulsões médias: separam a água em torno de 10 minutos;
- Emulsões fortes: separam a água após algumas horas ou dias.

Emulsões são consideradas dispersões coloidais de líquido-em-líquido. A sua estabilidade cinética é consequência de uma gota pequena e da presença de uma película interfacial em torno dessa gota. A estabilidade cinética de uma emulsão é alcançada por agentes de estabilização (ou emulsificantes) que poderiam estar ocorrendo naturalmente no petróleo (asfaltenos, por exemplo) ou adicionado durante a produção (estimulantes químicos, por exemplo). Estes estabilizadores suprimem os mecanismos envolvidos (isto é, a sedimentação, a agregação ou floculação, coalescência, e inversão de fase) no colapso de uma emulsão (23).

A temperatura pode afetar significativamente a estabilidade da emulsão. A temperatura afeta as propriedades físicas do óleo, da água, das películas interfaciais, e a solubilidade do surfactante no óleo ou na água. Estes, por sua vez, afetam a estabilidade da emulsão. Talvez o efeito mais importante da temperatura é na viscosidade das emulsões, que diminuem com o aumento da temperatura. Esta diminuição é causada principalmente por uma diminuição da viscosidade do óleo.

A temperatura aumenta a energia térmica das gotas e, portanto, aumenta a frequência de colisões de gotas. Também reduz a viscosidade interfacial e resulta em uma taxa de filme de drenagem mais rápida e reforça a coalescência das gotas. Efeito da temperatura nas películas interfaciais foi estudado com algum detalhe por Jones et al (24). Foi mostrado que o aumento da temperatura conduziu a uma desestabilização gradual da interfacial óleo bruto/água. No entanto, mesmo em temperaturas mais elevadas, uma barreira para cinética de coalescência de gotas ainda existe. A temperatura influencia a taxa de formação de películas interfaciais, alterando a taxa de adsorção e características da interface. Também influencia a compressibilidade filme alterando a solubilidade dos surfactantes de petróleo bruto (23, 24).

O pH da fase de água também tem uma forte influência sobre a estabilidade da emulsão (25, 24, 26). A estabilização, filme de emulsão rígido contém ácidos e bases orgânicos, asfaltenos com grupos ionizáveis, e sólidos. A adição de ácidos e bases inorgânicos a ionização nos filmes interfaciais é fortemente influenciada, e muda radicalmente a física das propriedades dos filmes. O pH da água afeta a rigidez das películas interfaciais. O pH também pode influenciar fazendo o tipo de emulsão formada, baixo pH (ácido) geralmente produz emulsões A/O (correspondente a molhabilidade do óleo), ao passo que, com pH elevado (de base) produz O/A emulsão (correspondente a molhabilidade da água).

2.8

Reologia de emulsões

A viscosidade das emulsões pode ser substancialmente mais elevada do que a viscosidade do óleo ou da água. Isto é porque emulsões podem apresentar comportamento não-newtoniano.

A definição mais plausível de uma emulsão em termos reológicos é a mesma de uma dispersão de partículas, porém com essas sendo deformáveis. Isto incluirá, em um extremo, sistemas onde a fase dispersa tem viscosidade maior que a fase contínua - com a superfície estabilizada com um surfactante adequado. Então, a fase contínua de tal sistema poderia ser um líquido de baixa viscosidade newtoniana tal como água. No outro extremo, podemos considerar um sistema de partículas dispersas numa fase contínua não newtoniana, onde as propriedades não Newtonianas podem ser simplesmente devido a um excesso de estabilizador.

O desenvolvimento de viscosidade em dispersões surge a partir da deflexão de linhas de corrente causada pelas entidades líquidas fluindo. Elas podem girar, e elas podem interagir, mas o fato de que elas são deformáveis não se torna importante até que as gotas sejam grandes (> 1 micron) e o volume da fase seja bastante elevado. No estado diluído as forças do fluido causam deformação nas gotas e induzem fluxos internos nas gotas. Quando o volume da fase é grande, então as próprias partículas causam uma mútua deformação, e o volume da fase pode ser muito mais elevado do que a dispersão sólida de partículas equivalente.

A reologia de emulsões funde-se com a de dispersões (de partículas sólidas) quando as gotas de emulsão são muito pequenas, e não são muito deformáveis, e especialmente quando o volume de fase é pequeno e as partículas são floculadas. Se tivermos gotas pequenas e gotas floculadas, a emulsão é pseudo plástica, isto é com o aumento da taxa de cisalhamento sua viscosidade diminui, e na região viscoelástica linear, o comportamento é do tipo sólido. Estes dois fatores são eles próprios uma forte evidência para a floculação. (27)

Os parâmetros básico determinantes da reologia de uma emulsão são:

1. A reologia de fase contínua;
2. A natureza das partículas, distribuição do tamanho, deformabilidade, viscosidade interna, concentração;
3. A natureza de quaisquer interações de partículas coloidais

A viscosidade de emulsão pode medida por viscosímetros e reômetros, tais como capilar de tubos e viscosímetro rotacionais (por exemplo, cilindros

concêntricos, cone e placa, e de placas paralelas). É importante que a temperatura seja constante e citada com os dados da viscosidade. Procedimentos especiais devem ser adotados para medir a reologia de emulsões, e serão abordados no item de Resultados.

A viscosidade das emulsões tende a aumentar com a fração de volume da fase dispersa. Este aumento é devido à aglomeração de gotas, e provoca um comportamento de fluxo não Newtoniano mesmo antes de chegar ao valor limite da fração de volume de 74%, onde começa a deformar-se a partir de sua forma original, como previsto por Becher (16). Esse efeito é bastante aumentado em emulsões mais concentradas onde as gotas tornam-se poliédricas. Tais emulsões altamente concentradas exibem também uma tensão limite de escoamento.

3

Materiais e Métodos Experimentais

Este capítulo apresenta primeiramente, os materiais utilizados neste estudo, incluindo as suas propriedades. Em seguida, os procedimentos e equipamentos utilizados na preparação das emulsões serão descritos. E por fim os procedimentos e equipamentos usados na caracterização reológica das emulsões.

3.1

Materiais

Os materiais usados para preparação das emulsões nesse trabalho foram Óleo Morlina 150, água deionizada e três surfactantes diferentes.

3.1.1

Óleo

A ideia inicial para realização deste trabalho era utilizar óleo pesado para a produção das emulsões, no entanto devido a dificuldade de manipulação e obtenção do mesmo acabou sendo utilizado um óleo sintético.

O óleo escolhido foi o óleo Morlina 150 da marca Shell, que é um óleo sintético e newtoniano e possui viscosidade próxima a de óleos pesados em campo. Suas características foram medidas na temperatura de 10°C , que foi a temperatura de realização dos testes, e os resultados estão listados abaixo.

- Viscosidade cinemática - $384,5\text{mm}^2/\text{s}$
- Viscosidade dinâmica - $0,755\text{Pa.s}$
- Massa específica - $0,8992\text{g/mL}$
- Tensão superficial - $46,2\text{mN/m}$
- Condutividade - $0\mu\text{S}$
- pH - 6

3.1.2

Surfactantes

Os três surfactantes testados foram:

1. Triton X100 que é um agente tensoativo não iônico com HLB de 13.4 e CMC 0.24mM.
2. Steol CS-330, que é um surfactante aniônico com HLB 5 e CMC de 0,449 g/l da marca Stepan, no caso desse surfactante foi utilizado a quantidade de 3 vezes o seu CMC, isto é aproximadamente 1,38 g/l.
3. Lauril Sulfato de Sódio da marca Vetec, com CMC de aproximadamente 2,3g/l e HLB de 40.

Os surfactantes que apresentam HLB entre 3 e 6, apresentam tendência a formar emulsões do tipo água em óleo, os surfactantes com HLB alto apresentam tendência a formar emulsões do tipo de óleo em água. Os surfactantes usados apresentam HLB alto e baixo, porém como existe o ponto de inversão de fases, em princípio não é possível saber o tipo de emulsão que será formada sem antes fazer uma investigação utilizando um microscópio ou através da medição de condutividade da emulsão.

Após os surfactantes serem adicionados a água deionizada, está apresentando uma condutividade alta, de aproximadamente $460\mu S$. Sem os surfactantes a água apresentava condutividade próxima a zero.

3.2

Preparação das emulsões

Foram preparadas emulsões estáveis do tipo água no óleo (A/O) ou óleo na água (O/A) com os diferentes surfactantes e com concentrações de óleo de 50%, 70% e 80%, porém os únicos que serão caracterizados serão as emulsões (A/O).

O dispersor Ultra-Turrax, modelo T25 digital da marca IKA com elemento dispersor S25N – 25F, foi utilizado para o cisalhamento e homogeneização da emulsão. A Figura 3.1 mostra o instrumento mencionado.

As emulsões foram preparadas da seguinte forma e sequência:

1. Primeiro o óleo foi adicionado ao Becker e este foi aquecido por 20 minutos na temperatura de $40^{\circ}C$ para reduzir a sua viscosidade durante a homogeneização;
2. O dispersor Ultra-Turrax T25 foi colocado em uma posição específica para a formulação de todas as emulsões. O equipamento foi ligado e

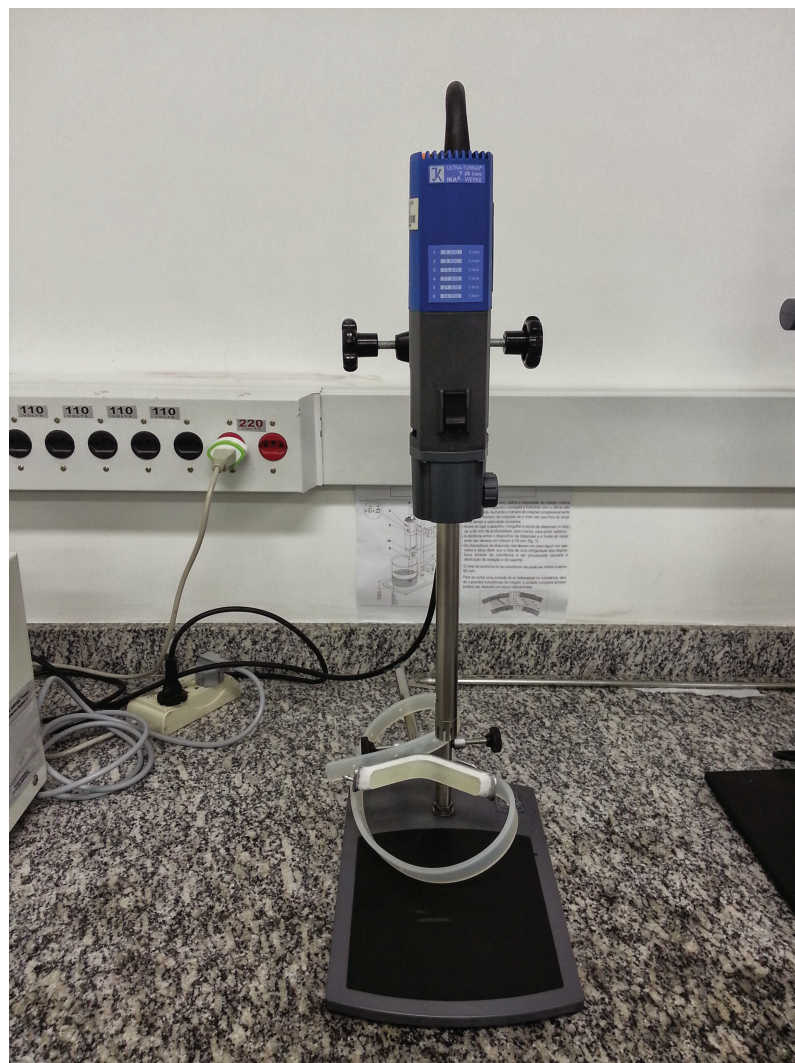


Figura 3.1: Dispersor Ultra-Turrax T25.

teve sua velocidade de rotação aumentada de 30 em 30 segundos até atingir a máxima velocidade de 25.000 rpm, com uma duração total de homogenização de 5 minutos;

3. A solução de água com o surfactante foi adicionada aos poucos sempre próxima do elemento dispersor, para uma melhor mistura;
4. Caso fosse necessário, uma pausa era dada no dispersor para misturar a emulsão com um bastão de vidro, isso ocorria caso o óleo da parte superior não se misturasse;
5. A emulsão estava pronta quando apresentava o aspecto cremoso.

Após alguns testes, a emulsificação com o surfactante Triton X100 não ocorreu mesmo quando outros parâmetros como o tempo de emulsificação foram alterados. Logo nas proporções propostas para a emulsão não foi

possível obter uma emulsão com esse surfactante, então esse surfactante foi desconsiderado no restante do trabalho.

Abaixo segue Tabela 3.1 descrevendo cada emulsão feita.

Emulsão	Surfactante	Fração de óleo	Fração de água
A	Lauril Sulfato de Sódio	50%	50%
B	Lauril Sulfato de Sódio	70%	30%
C	Lauril Sulfato de Sódio	80%	20%
D	CS-330	50%	50%
E	CS-330	70%	30%
F	CS-330	80%	20%

Tabela 3.1: Tabela de emulsões

As emulsões se diferenciavam em tamanho de gota e na concentração. Mesmo a emulsão sendo formulada com 50% de óleo e 50% de água com surfactante, após um certo tempo ocorria a separação das fases, e a água tendia a se acumular no fundo, sendo necessário recalculas as frações de óleo e água para saber a concentração real da emulsão.

As emulsões com 70% de óleo e 30% de água também apresentavam um acúmulo de água na parte inferior, porém numa quantidade muito inferior a da emulsão de 50%.

Nas emulsões com 80% de óleo e 20% de água com surfactante, depois de algum tempo se observava a presença de uma pequena quantidade de óleo na parte superior da emulsão, e que não se acumulava água no fundo. Nesses casos ao se misturar novamente a emulsão usando um bastão de vidro, ela voltava a aparência original, e o óleo se misturava perfeitamente a emulsão. O fato de se perceber óleo visualmente disperso poderia parecer de uma emulsão coalescida, porém com a mistura com um bastão de vidro, a emulsão voltava a apresentar a mesma aparência anterior de estabilidade, logo pode-se concluir que a emulsão não havia coalescido, havia apenas ocorrido a separação gravitacional das gotas.

Todas as emulsões foram preparadas com volume total de 300 ml. As medições das frações de óleo e solução foram calculadas segundo a unidade de volume. Esses volumes foram medidos com provetas graduadas para garantir que a quantidade estivesse sendo acrescentada a emulsão corretamente.

Após o preparo das emulsões, as mesmas foram colocadas em reômetros a fim de verificar os comportamentos oscilatórios de G' , G'' e η^* e de regime permanente, verificando a viscosidade.

Nas emulsões A, B, D e E, onde após algum tempo havia separação da água por gravidade, os testes utilizando reômetros não tiveram bons resultados. Houve deslizamento e não foi possível extrair um gráfico com valores confiáveis,

por isso seus resultados não serão apresentados. Foi constatado também que estas emulsões apresentavam alta condutividade, logo eram emulsões do tipo óleo em água. Logo os resultados que serão mostrados nesse trabalho são apenas das emulsões com 80% de óleo na sua formulação.

3.3

Caracterização das Emulsões

As emulsões foram caracterizadas segundo o tamanho de gota, e também segundo sua fase dispersa e sua fase contínua, isto é, foram caracterizadas em emulsão do tipo óleo em água ou água em óleo.

A caracterização da distribuição do tamanho de gota foi feita com o equipamento que usa difração de laser, Mastersizer, ver Figura 3.2. Com esse equipamento foi possível medir os volumes de 10%, 50% e 90% do tamanho das gotas. Essas quantidades significam que 10% das gotas eram desse tamanho de diâmetro ou menores que isso, que 50% das gotas tinham tamanho de diâmetro menor ou igual a esse tamanho, e da mesma forma para o índice de 90%. Sendo assim, o ideal é pegar a referência do 50%, onde sabe-se que 50% das gotas são deste tamanho de diâmetro ou menores.



Figura 3.2: Mastersizer - Equipamento utilizado para medir o tamanho de gota através da difração a laser.

As figuras 3.3 e 3.4 a seguir mostram a distribuição do tamanho de gota das emulsões C e F.

Na Figura 3.4 é possível ver a estatística do tamanho de gota de 10%, 50% e 90% da emulsão. Tomando 50% como a referência, encontramos um tamanho de gota de aproximadamente 8 microns.

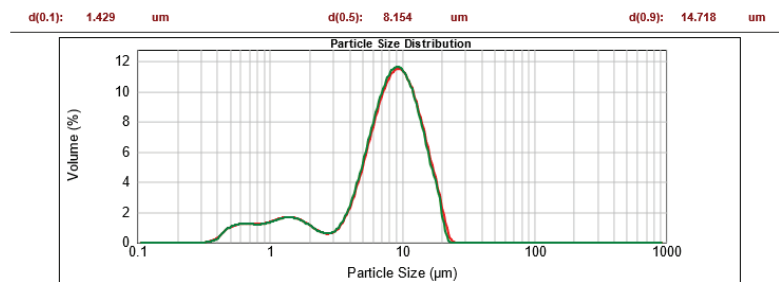


Figura 3.3: Distribuição do tamanho de gota da emulsão C.

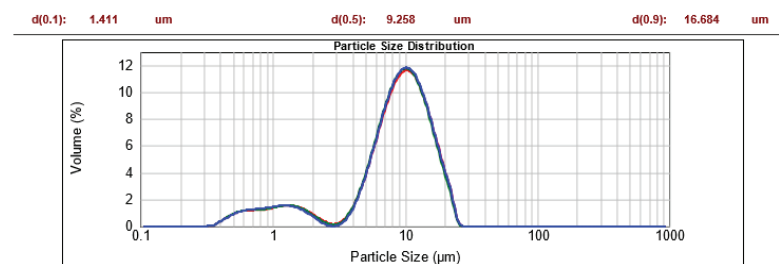


Figura 3.4: Distribuição do tamanho de gota da emulsão F.

Na emulsão F tomando 50% como referência, encontramos um tamanho de gota de aproximadamente 9 microns.

Foram feitos testes com amostras de emulsões logo em seguida que ficaram prontas, depois de 24 horas e depois de 48 horas, para garantir que a emulsão ainda estava estável.

A caracterização da emulsão quanto a sua fase contínua e dispersa foi verificada com o equipamento Oakton PC700, ver Figura 3.5 , que é um equipamento que mede a condutividade da emulsão. Quando a condutividade é muito alta, significa que a emulsão é óleo na água, e quando é baixa, significa que é água no óleo. Essa medição foi feita em relação a água deionizada. Além da emulsão, foi medido também a condutividade do óleo e da água com surfactante. Abaixo segue na Tabela 3.2 com os valores medidos e a classificação da emulsão.

Emulsão	Surfactante	Condutividade (uS)	Tipo de Emulsão
A	Lauril Sulfato de Sódio (2,3 g/l)	434	O/A
B	Lauril Sulfato de Sódio (2,3 g/l)	405	O/A
C	Lauril Sulfato de Sódio (2,3 g/l)	19	A/O
D	Steol CS-330 (1,38 g/l)	418	O/A
E	Steol CS-330 (1,38 g/l)	387	O/A
F	Steol CS-330 (1,38 g/l)	15	A/O

Tabela 3.2: Tipo de emulsões

Considerando que a condutividade do óleo foi nula, e que a condutividade



Figura 3.5: Oakton PC700 - Equipamento usado para medir a condutividade dos fluidos.

da água deionizada com surfactante foi de $460\mu S$, a condutividade das emulsões C e F, apresentam valores bem abaixo, cerca de 4% da condutividade da água, logo podemos concluir que a emulsão apresenta uma forte tendência a ser uma emulsão de água no óleo.

3.4

Medição da Reologia das Emulsões

Uma razão associada a relativa falta de dados reológicos para emulsões e espumas, comparados com outros sistemas coloidais, é a dificuldade associada com as medições.(28)

As interações entre as gotas fazem aumentar a viscosidade da emulsão, logo quanto mais gotas maior será a viscosidade, e assim, quanto menores forem essas gotas maior a viscosidade da emulsão. A viscosidade será maior ainda quando o tamanho de gota for homogêneo. Isso tem o mesmo conceito da suspensão, onde quanto maior a concentração de partículas dispersas maior a viscosidade. (28)

3.4.1

Equipamentos Utilizados

As medições reológicas foram realizadas utilizando o reômetro da marca Anton Paar, modelo Physica MCR 301, ver Figura 3.6, que trabalha com controle da tensão para uma dada deformação imposta. O limite de confiabilidade das medidas de torque do reômetro é a partir do valor $20mPa.m$.

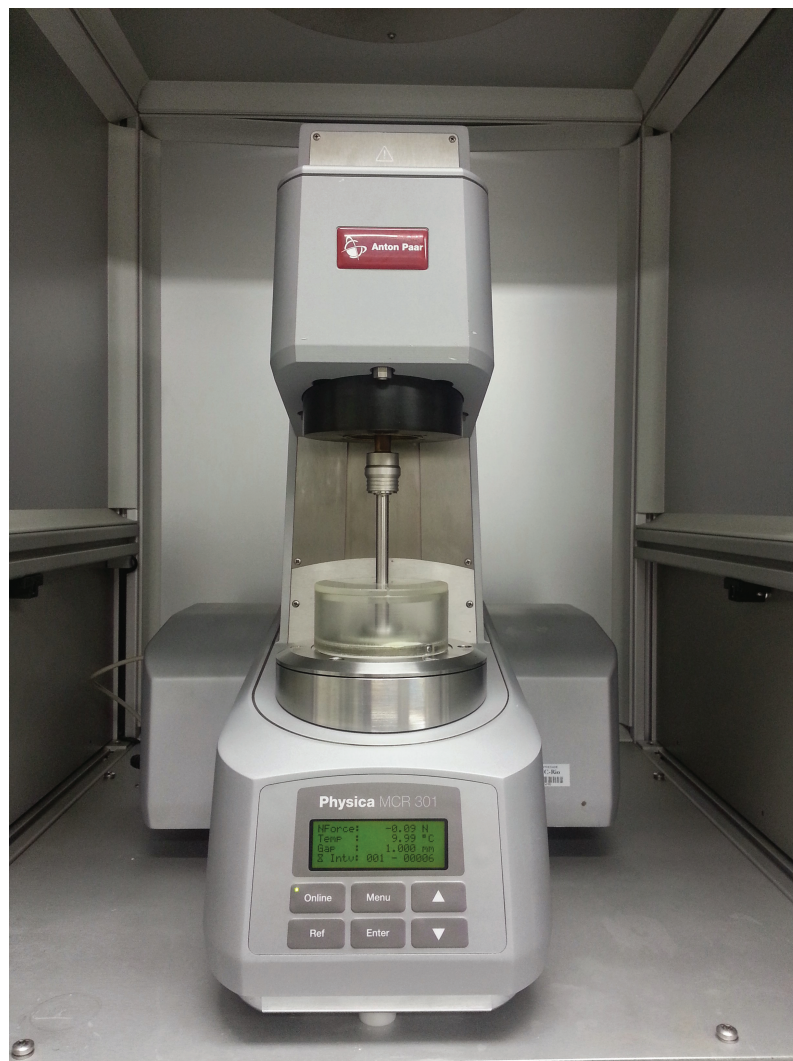


Figura 3.6: Reômetro Anton Paar - Physica MCR 301.

A temperatura de realização dos testes foi de 10°C, por conta de uma maior facilidade da manipulação da emulsão. A emulsão apresentava uma maior estabilidade em baixas temperaturas, com isso garantia-se uma melhor acurácia dos resultados. A temperatura foi controlada com uma placa Peltier, de incerteza de 0,1°C na medida da temperatura.

Após o teste com as geometrias cone-placa, cilindros concêntricos, placa-placa e placas paralelas ranhuradas (*cross hatched*), foi percebido que os testes só tinham bons resultados utilizando a geometria placas paralelas ranhuradas com 50mm de diâmetro (figura 3.7) que minimiza os efeitos de deslizamento aparente, logo todos os resultados apresentados serão utilizando essa geometria com a distância entre as placas (*gap*) de 1mm.

O reômetro foi aferido antes das medições tendo um erro percentual de no máximo de 4%. Todos os testes foram feitos pelo menos três vezes para garantir a repetibilidade dos resultados. Durante a colocação da amostra nas geometrias



Figura 3.7: Geometria de placas ranhuradas (*cross hatched*)

foi tomado todo cuidado para que não faltasse amostra durante o teste, e também para que não houvesse amostra na parte superior das geometrias, evitando assim interferência nas medições.

Em todos os testes houve uma espera inicial para o equilíbrio térmico da amostra, onde a temperatura foi mantida constante durante 30 minutos para garantir que todas as partes da amostra estivessem em mesma temperatura uniforme durante o teste.

4

Resultados

Os primeiros testes realizados foram para medir o comportamento oscilatório, onde foram realizados testes de rampa de tensão e rampa de frequência.

Após os testes oscilatórios a baixa amplitude, foram feitos testes para medir a tensão limite de escoamento, o teste de fluência. Nesses é possível saber a partir de qual tensão o fluido começa a escoar, e assim, abaixo dessa tensão o fluido não escoar.

Então, após as medições oscilatórias e de tensão limite do escoamento do fluido, testes em regime permanente foram feitos a fim de se descobrir a comportamento viscoso, para isso foram feitos testes com taxa de deformação constante. A partir desse teste é possível saber o tempo que a amostra leva para sair do regime transiente e entrar no regime permanente, já que não é um fluido Newtoniano e sua resposta não é imediata.

Foram feitos testes com taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) de 0,1 , 1 , 10 e 100 [1/s]. Quando a amostra entrava em regime permanente, o valor da sua viscosidade era verificado. Devido a dificuldade de realização dos testes em princípio só foram medidas essas taxas de deformação.

Com os resultados dos testes da taxa de deformação constante um gráfico foi montado com os valores da viscosidade. Assim uma curva de escoamento foi montada, utilizando os dados de valor mais baixo que a viscosidade poderia atingir em cada uma das taxas de deformação aplicadas.

4.1

Testes Oscilatórios

As respostas elástica e viscosa do sistema viscoelástico podem ser quantificadas tendo as medidas oscilatórias dinâmicas em baixa amplitude. A base dessas medições é a aplicação de uma tensão senoidal σ_0 com uma frequência definida por uma velocidade angular ω , que é o teste de rampa de tensão, na resposta desse teste obtêm-se um sistema viscoelástico e as medidas da tensão correspondente. Para sistemas viscoelásticos, a tensão aplicada e a deformação sofrida ficam fora fase entre si.

Através das amplitudes do ângulo de fase, vários parâmetros viscoelásticos podem ser obtidos. Esses incluem o módulo complexo (G^*), os componentes elástico (G') e viscoso (G''), do módulo complexo e a $\tan \delta$. A relação entre esses parâmetros é mostrada abaixo:

$$\sigma(t) = \sigma'_o \sin \omega t + \sigma''_o \cos \omega t \quad (4-1)$$

$$G' = \sigma'_o / \gamma_o \quad (4-2)$$

$$G'' = \sigma''_o / \gamma_o \quad (4-3)$$

$$\tan(\delta) = G'' / G' \quad (4-4)$$

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (4-5)$$

Para obter esses parâmetros, uma série preliminar de medições deve ser feita para identificar o regime de viscoelasticidade linear. Através dessa região uma amplitude de tensão é selecionada para uma subsequente série de medidas nas quais a amplitude de tensão obtida é mantida constante, e varia-se a frequência. Esses dados são usados subsequentemente para obter o módulo elástico, o módulo viscoso do sistema e a viscosidade complexa.

O nível da formação microestrutural da emulsão pode ser conhecido a partir dessas medições, as emulsões mais concentradas demonstram uma resposta elástica ao cisalhamento. Medições de reologia oscilatória, módulo elástico e módulo viscoso podem indicar se o sistema de emulsão é fortemente ou fracamente associado. Nesta última categoria, o sistema é essencialmente líquido. Valores para (δ) também podem ser obtidos, e fornecer informações sobre a natureza da resposta viscoelástica da emulsão. Nas redes elásticas (δ) é de 0° , enquanto que em termos puramente viscoso (δ) é de 90° . Para sistemas viscoelásticos (δ) toma algum valor entre essa faixa. Quanto mais próximo (δ) é de 0° , mais o sistema da emulsão exibe uma resposta elástica com a aplicação da tensão de cisalhamento e, portanto, mais desenvolvida é a rede coloidal gelatinosa.

Os testes de rampa de tensão realizados tiveram os seguintes parâmetros:

- Frequência de 1 Hz.
- Tensão variando de 0,1 a 100 Pa.

Os resultados dos testes de rampa de tensão de cada uma das emulsões estão representados nas figuras 4.1 e 4.2 a seguir.

Em baixas tensões, G' e G'' são constantes, a estrutura da amostra não sofre alterações. Este regime é denominado viscoelástico linear. Assim que a

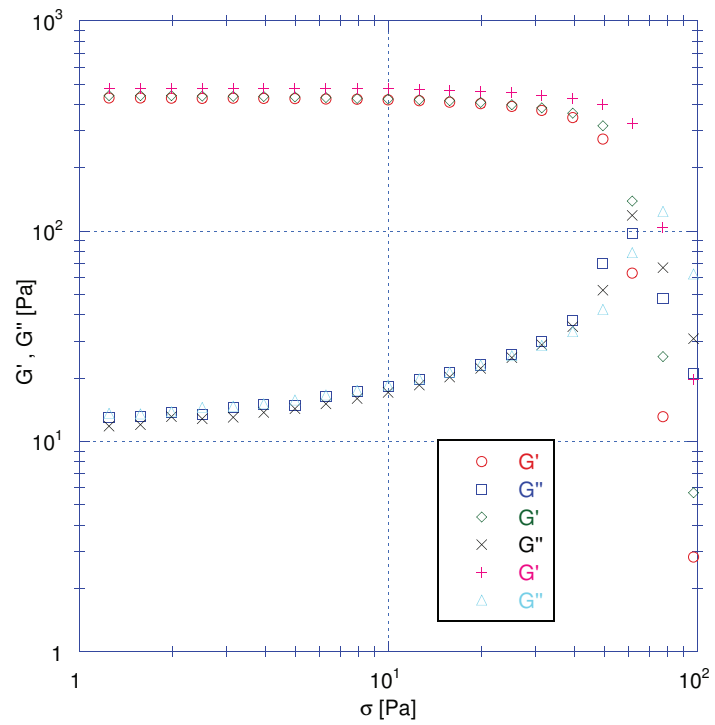


Figura 4.1: Resultado do teste de rampa de tensão com a Emulsão C, com a frequência de 1 Hz e com temperatura de 10°C

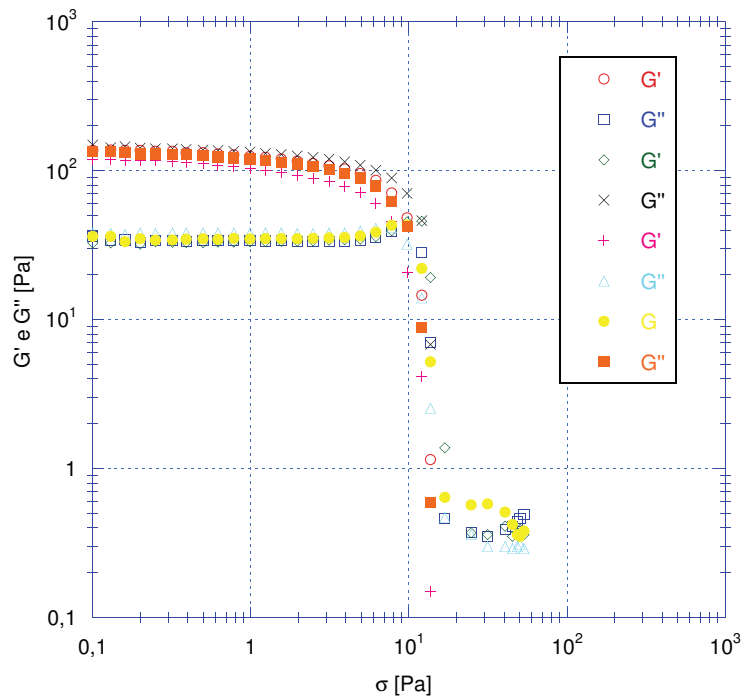


Figura 4.2: Resultado do teste de rampa de tensão com a Emulsão F, com a frequência de 1 Hz e com temperatura de 10°C

tensão começa a aumentar, a estrutura é perturbada e o regime viscoelástico é atingido. O valor do G' descreve a rigidez da amostra em repouso e o valor de G'' é uma medida para a viscosidade. A razão dos dois módulos dá informação sobre as características da amostra, se o módulo de armazenamento é maior do que o módulo de perda a amostra se comporta mais como um sólido viscoelástico. No caso oposto, isto é $G'' > G'$ no regime viscoelástico, a amostra tem as propriedades de um fluido viscoelástico. Quanto maior a diferença entre os módulos, mais as amostras mostram as propriedades de um fluido puro ou um sólido, respectivamente. Portanto dois pontos especiais podem ser usados, o fim do regime viscoelástico linear e a interseção das curvas de (G') e (G'') . Na maioria dos casos, o cruzamento de (G') e (G'') é da maior importância prática.

A partir dos gráficos figuras 4.1 e 4.2 é possível verificar que o regime viscoelástico linear para as emulsões C e F tem o valor máximo de tensão em 10 Pa.

A partir da determinação do regime viscoelástico linear, obtido no teste de rampa de tensão, os testes de rampa de frequência foram realizados com base nos resultados conhecidos pelo regime viscoelástico linear do fluido

Nos testes de rampa de frequência, o objetivo é determinar a viscosidade complexa do fluido em função da frequência. Os dados em baixas frequências descreverem o comportamento das amostras em mudanças lentas de tensão. O oposto do comportamento, ou seja, mudanças rápidas de tensão ocorrem em alta frequência onde a carga é máxima. A varredura de frequência é muito importante para polímeros, para dispersões (por exemplo, tintas, cosméticos, comestíveis), este método pode fornecer algumas informações importantes sobre a estabilidade da sedimentação.

No caso de emulsões o comportamento viscoelástico surge porque uma rede é criada entre as gotas da fase dispersa. A presença de uma estrutura de rede é indicada pela medição que mostra G' ser maior do que G'' e que ambos são independentes da frequência. No entanto, quando o símbolo G' é inferior ou igual a G'' e ambos são funcionalmente dependente da frequência, então, isso é uma indicação de um sistema do tipo viscoso, com pouca ou nenhuma rede estrutural.

No teste de rampa de frequência, foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Tensão de 2 Pa.
- Frequência variando de 1 a 100 Hz.

Os resultados dos testes de rampa de frequência de cada uma das emulsões são apresentados nas figuras 4.3 e 4.4 .

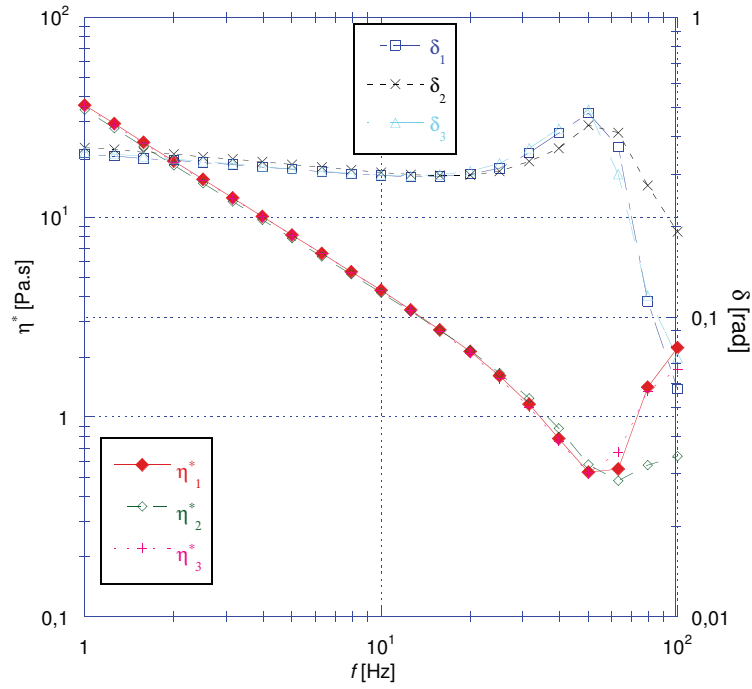


Figura 4.3: Viscosidade complexa e ângulo de fase da Emulsão C em função da frequência

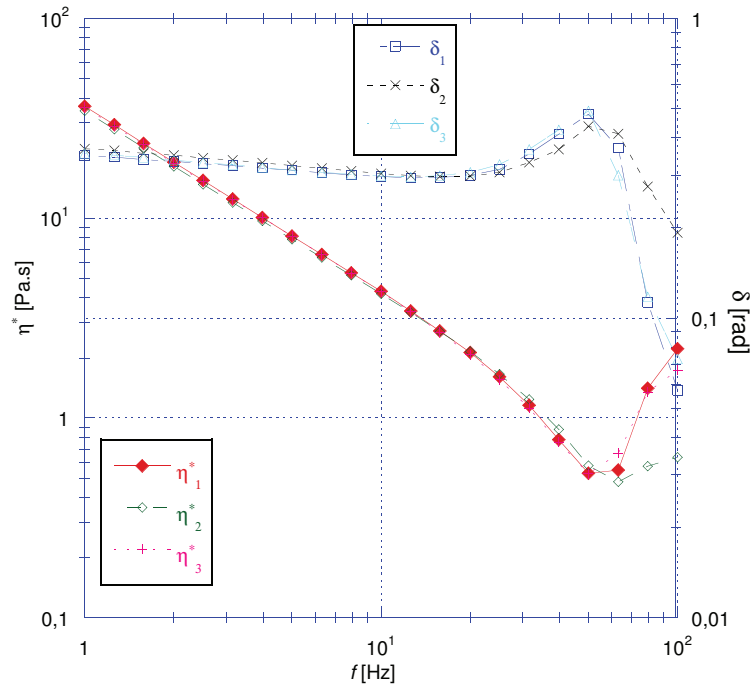


Figura 4.4: Viscosidade complexa e ângulo de fase da Emulsão F em função da frequência

Os resultados mostram a viscosidade complexa η^* mudando em função da frequência. É reconhecido que o comportamento viscoelástico, juntamente com o comportamento pseudo plástico são parâmetros reológicos que indicam a presença de uma fraca estrutura elástica.

Nas figuras 4.3 e 4.4, uma inserção mostra como o ângulo de fase (δ) varia com a frequência. Em ambas as figuras o ângulo de fase que é inferior a 1 radiano em toda a gama de frequência, indicando que o sistema exibe uma resposta elástica ao cisalhamento.

4.2

Testes em Regime Permanente

Os próximos testes realizados foram para medir como a viscosidade varia com a tensão e taxa de cisalhamento. Para essas medições testes foram realizados três testes com taxas de deformação de 0,1 , 1, 10 e 100 [1/s] para cada emulsão, e foi observado como a viscosidade se comportava com o tempo. A partir da estabilização da viscosidade com o tempo em cada gráfico, foi possível determinar a viscosidade em cada taxa de cisalhamento, e assim então determinar o comportamento da emulsão através da construção do gráfico de resultados em uma curva de escoamento.

Primeiramente foram realizados os testes taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) constante com a emulsão C na temperatura de 10°C como mostram as figuras 4.5, 4.6, 4.8, 4.9.

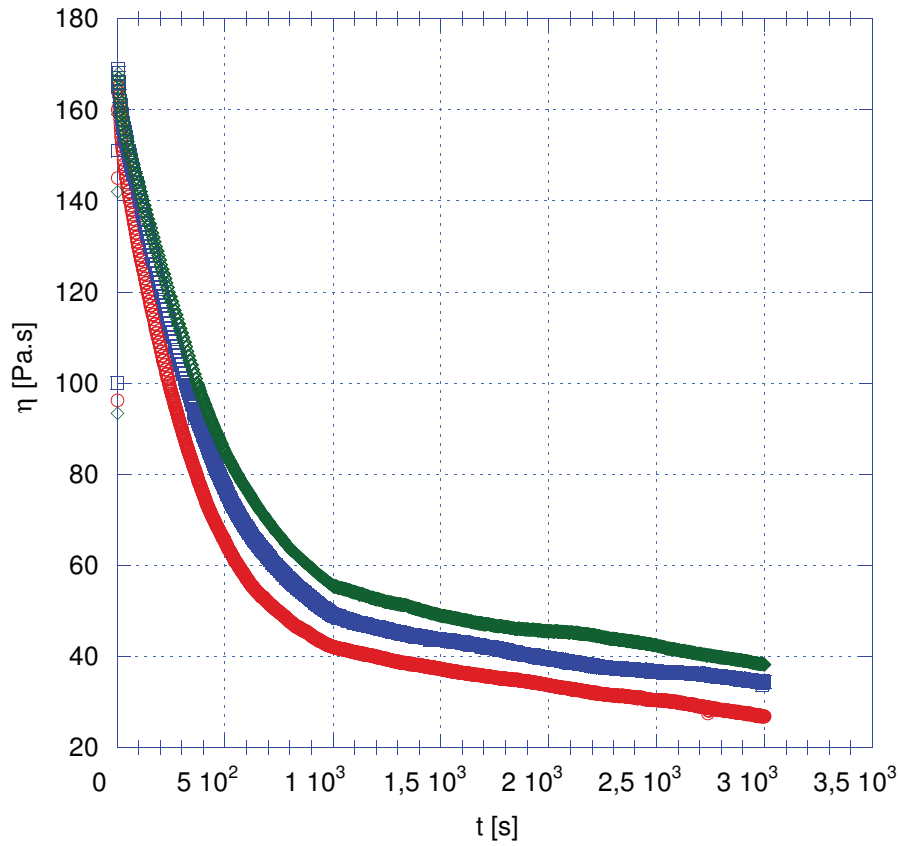


Figura 4.5: Viscosidade da Emulsão C em uma taxa de deformação de $0,1 [1/s]$

Na figura 4.5 o gráfico mostra que mesmo passado 3×10^3 segundos, a viscosidade ainda não atingiu o regime permanente no teste com $\dot{\gamma}$ de $0,1 [1/s]$. Seu ponto de viscosidade mais baixo atingido foi de $26,9 Pa.s$, logo esse foi o ponto retirado para ser usado na curva de escoamento, mesmo a viscosidade ainda tendo tendencia a reduzir.

Após o teste não foi possível medir a distribuição do tamanho de gota das emulsões para saber se existia alguma diferença para compreender melhor o comportamento, já que os resultados finais não foram idênticos.

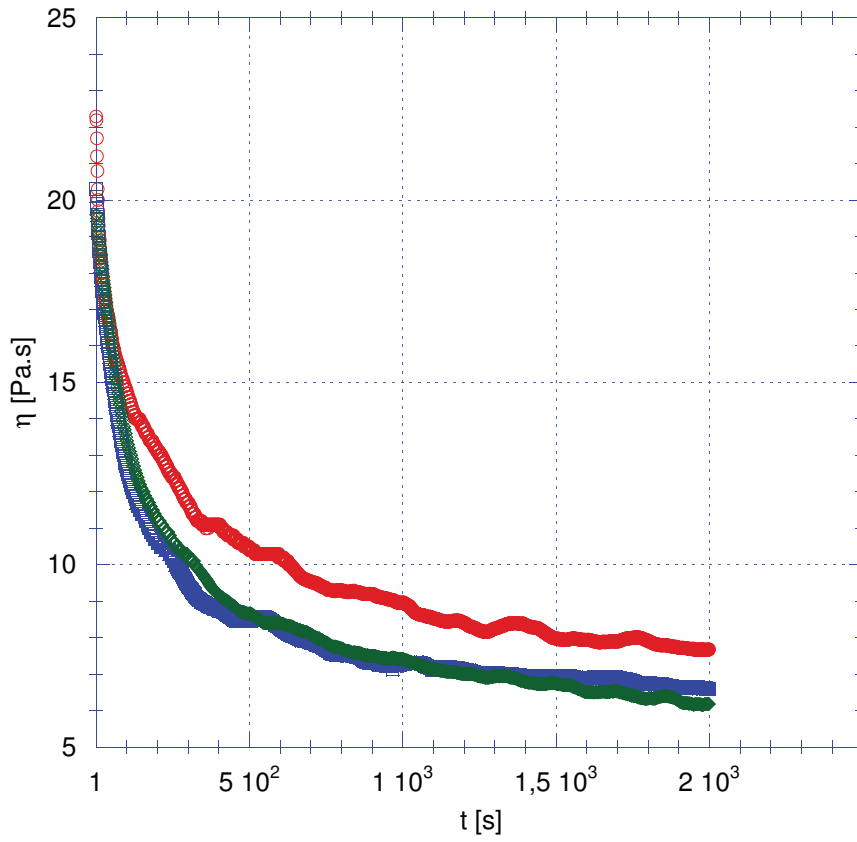


Figura 4.6: Viscosidade da Emulsão C em uma taxa de deformação de 1 [1/s]

Na figura 4.6, o gráfico mostra que mesmo passado 2×10^3 segundos também não temos um patamar de regime permanente para viscosidade no teste com $\dot{\gamma}$ de 1[1/s]. Seu ponto de viscosidade mais baixo atingido foi de 6,18 Pa.s, logo esse foi o ponto retirado para ser usado na curva de escoamento. Na figura 4.7, é possível ver o resultado da emulsão após o teste. É possível observar que a emulsão não apresentou muita alteração após o teste.

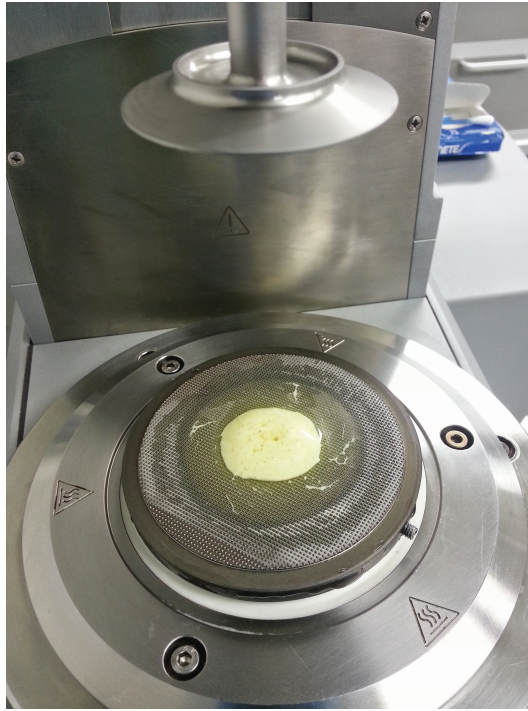


Figura 4.7: Emulsão C depois do teste de taxa de deformação constante com $\dot{\gamma} = 1[1/s]$.

Na figura 4.8 o gráfico mostra a viscosidade reduzindo intensamente nos primeiros 500 segundos e depois atingindo um patamar de regime permanente a partir de 1×10^3 segundos com $\dot{\gamma}$ de $10[1/s]$, logo a viscosidade é de $0,308 Pa.s$ para essa taxa de cisalhamento.

Uma das curvas apresentou certa dispersão porém as outras duas curvas foram bem próximas.

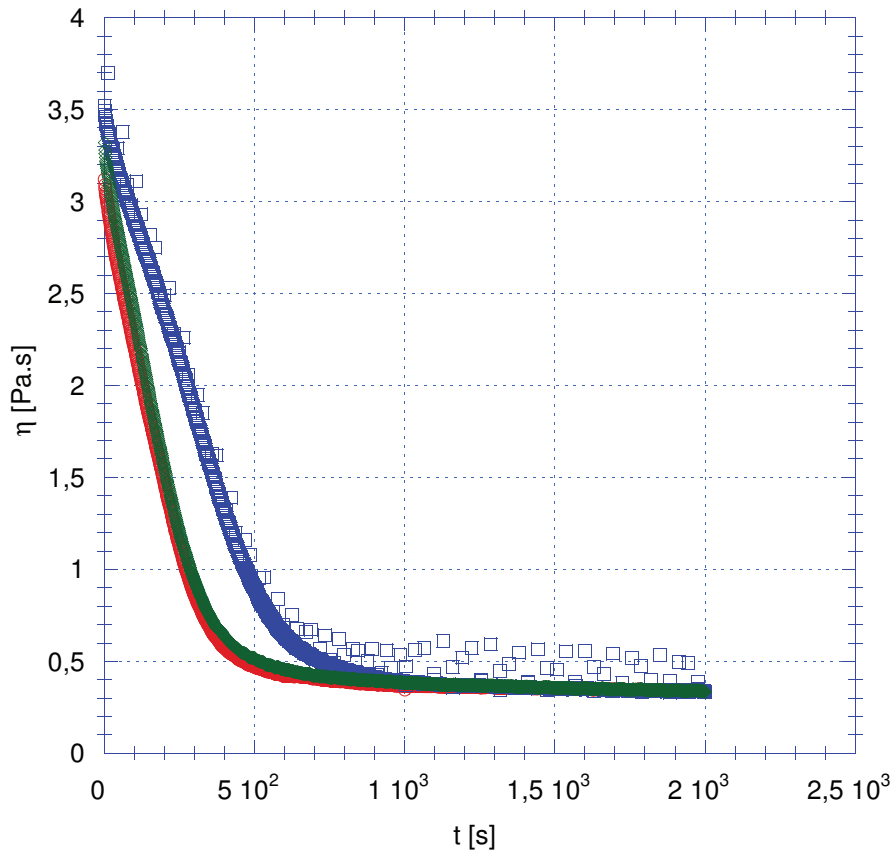


Figura 4.8: Viscosidade da Emulsão C em uma taxa de deformação de $10[1/s]$

Na figura 4.9, o gráfico mostra que a viscosidade atinge o patamar de regime permanente a partir de 5×10^2 segundos para $\dot{\gamma}$ de $100[1/s]$, logo a viscosidade é de $0,121 Pa.s$ para essa taxa de cisalhamento.

Depois de atingir o regime permanente os gráficos apresentaram um comportamento diferente, com certa oscilação. Pode-se atribuir a mudança da característica da emulsão depois da realização do teste, especialmente por ser um teste com alta taxa de cisalhamento, onde o fluido pode sofrer alguma alteração como a quebra de gotas e mudanças de fases.

A partir desses gráficos o gráfico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento pode ser construído. E da mesma forma também sabe-se a tensão em cada ponto e assim é possível montar uma curva de escoamento com os pontos mais baixos atingidos em cada teste. Mesmo em algumas taxas de cisalhamento o regime permanente não tendo sido atingido, percebe-se que a emulsão apresenta comportamento pseudo plástico, pois a sua viscosidade reduz com o aumento da taxa de deformação, como é mostrado nas figuras 4.10 e 4.11 a seguir:

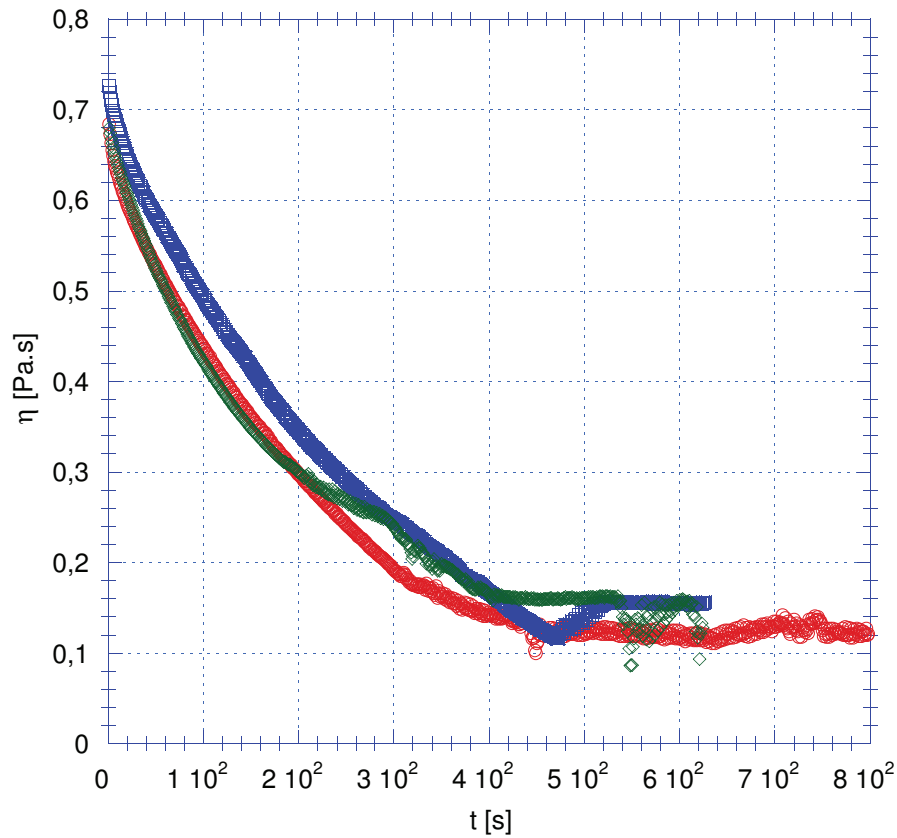


Figura 4.9: Viscosidade da Emulsão C em uma taxa de deformação de 100 [1/s]

Observando o resultado obtido, pode-se relacionar o gráfico 4.11, ao modelo de *Herschel Bulkley*. Conforme o *curve fit* mostrado, pode-se dizer que a emulsão se comporta como esse modelo de fluido. Considerando que o Modelo de *Herschel Bulkley* se comporta de acordo com os seguintes parâmetros:

$$\tau = \tau_o + k\dot{\gamma}^n \quad (4-6)$$

onde τ é a tensão [Pa], τ_o é a tensão limite de escoamento [Pa], $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento [1/s], k o índice de consistência [Pa.sⁿ] e n é o índice de comportamento (29). O n fornece informações sobre os efeitos de cisalhamento sobre o sistema. Três valores de intervalos podem ser identificados para n :

- $n < 1$, o sistema é pseudo plástico, quanto menor for o valor de n , mais pseudo plástica é a emulsão.
- $n = 1$ e $\tau_o = 0$ fluido com comportamento newtoniano, e
- $n > 1$, o sistema é *shear-thickening*, isso é, sua viscosidade aumenta com o aumento da taxa de deformação.

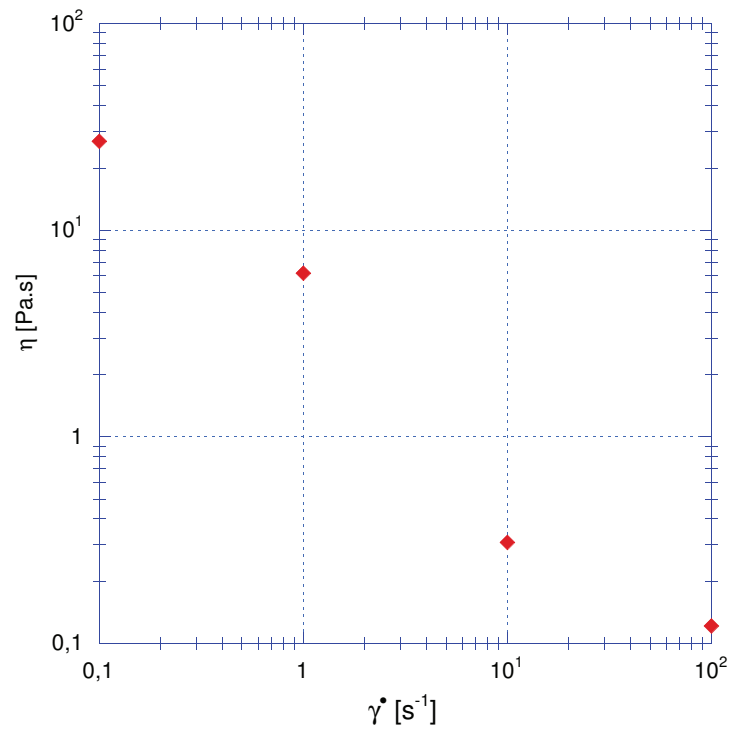


Figura 4.10: Viscosidade da Emulsão C em função da taxa de deformação.

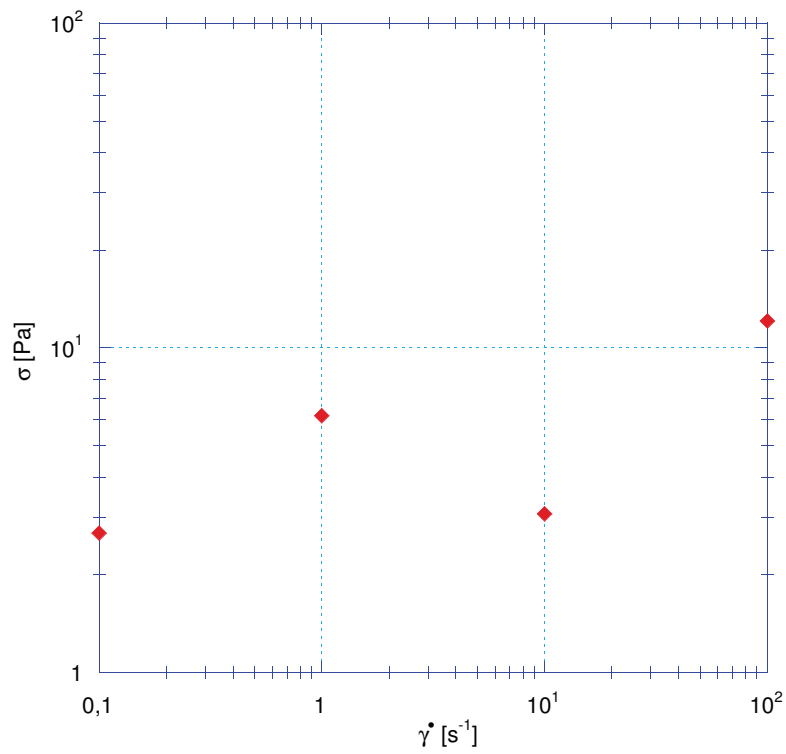


Figura 4.11: Curva de escoamento da Emulsão C.

O modelo de *Herschel Bulkley* é uma combinação dos modelos de *Power Law* com o modelo de *Bingham*. O modelo de *Power Law* apresenta o índice n diferente de 1 e o modelo de *Bingham* apresenta o valor de τ_o diferente de zero, que é a tensão a partir da qual o fluido começa a escoar.

A tabela 4.1 mostra os parâmetros que descrevem o comportamento da emulsão C de acordo com o modelo de Herschel Bulkley obtidos após o procedimento de ajuste de curvas (*curve fitting*). De acordo com os dados obtidos pode ser verificado que o comportamento do fluido é compatível com o modelo de *Bingham* já que o n tem valor igual a 1.

$\tau_0[Pa]$	$k[Pa.s^n]$	n
3.719	0.0823	1.0

Tabela 4.1: Herschel Bulkley equation parameters for Emulsion C.

Os mesmos testes realizados com a emulsão C foram realizados, também, com a emulsão F, e os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

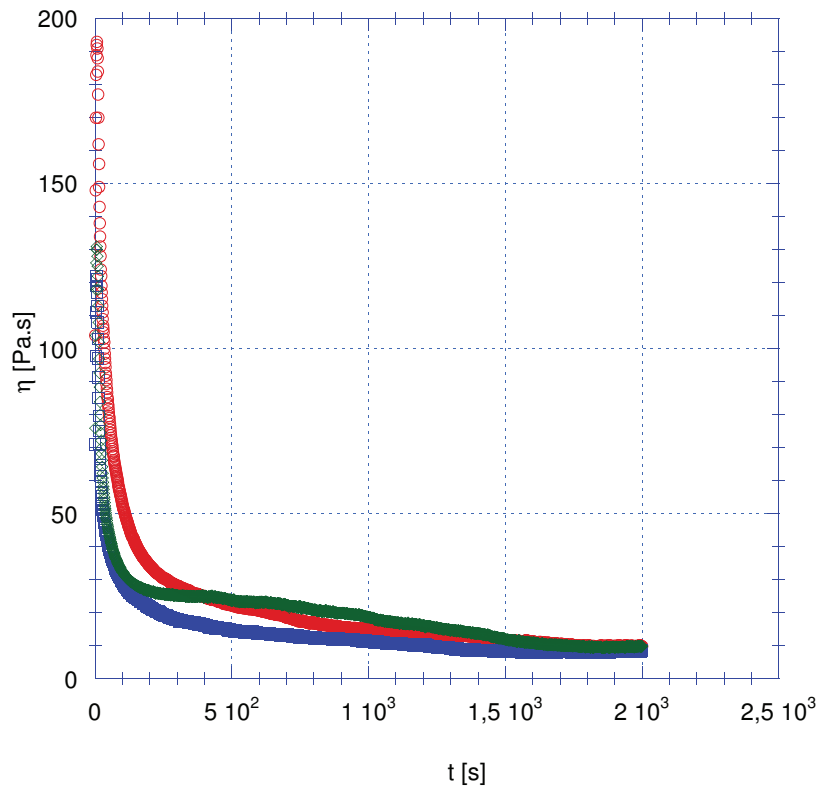


Figura 4.12: Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 0,1 [1/s]

Na figura 4.12 o gráfico mostra que passado 2×10^3 segundos, a viscosidade apresenta patamar de regime permanente no teste com taxa de cisalhamento igual a 0,1[1/s]. Seu ponto de viscosidade mais baixo atingido foi de 8,5Pa.s, bem menor que o da emulsão C, logo esse foi o ponto retirado para ser usado na curva de escoamento, mesmo a viscosidade ainda tendo tendencia a reduzir.

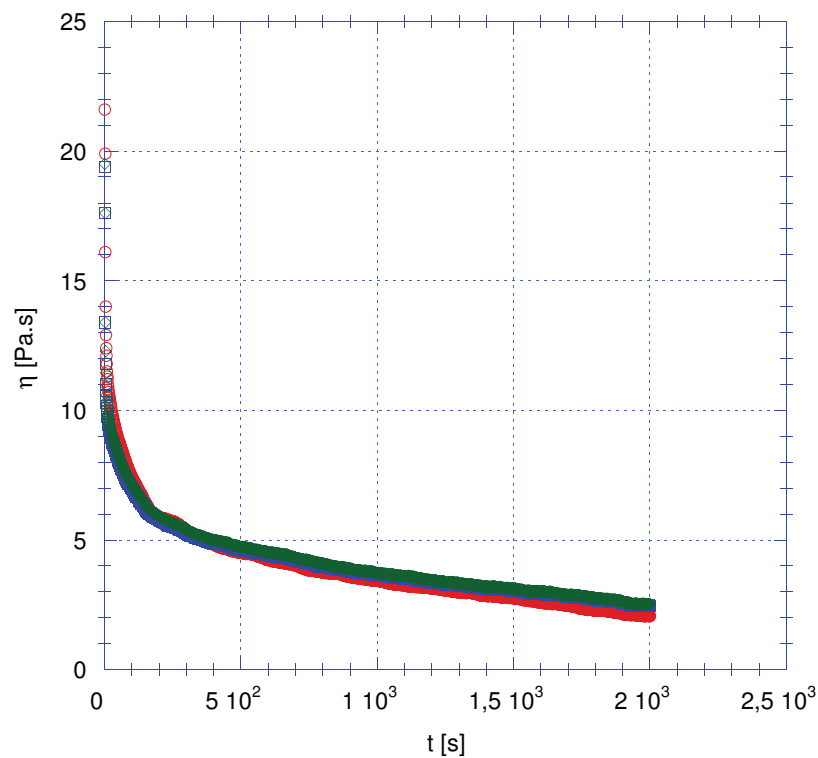


Figura 4.13: Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 1 [1/s]

Na figura 4.13, o gráfico mostra que mesmo passado 2×10^3 segundos também não temos um patamar de regime permanente no teste com $\dot{\gamma}$ de 1 [1/s]. Seu ponto de viscosidade mais baixo atingido foi de $2,06 Pa.s$, logo esse foi o ponto retirado para ser usado na curva de escoamento.

A curva mostra que a viscosidade ainda está em declínio, porém muito menos acentuado.

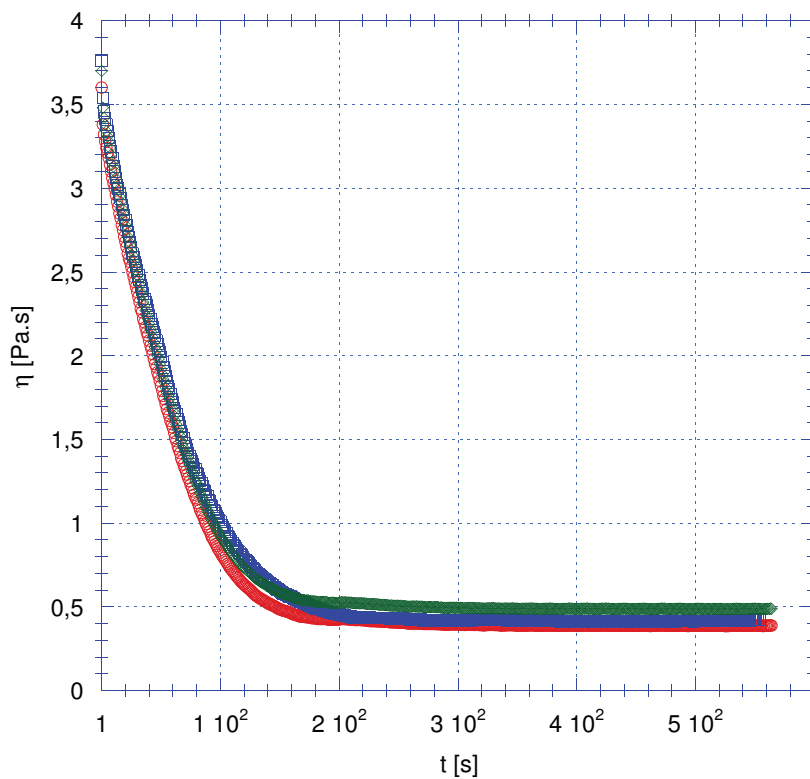


Figura 4.14: Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 10 [1/s]

Na figura 4.14 o gráfico mostra que o patamar de regime permanente é atingido a partir de 2×10^2 segundos com $\dot{\gamma}$ de 10 [1/s], logo a viscosidade é de $0,38 Pa.s$ para essa taxa de cisalhamento, muito próxima a viscosidade encontrada na emulsão C nessa mesma medição.

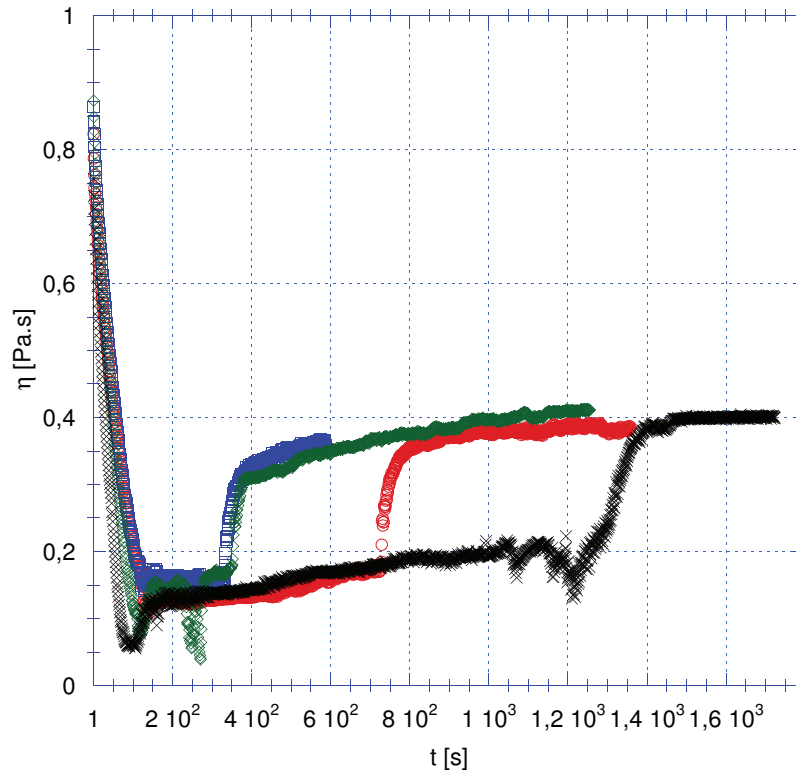


Figura 4.15: Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de $100[1/s]$

Na figura 4.15 o gráfico apresenta um estranho comportamento. A viscosidade atinge um patamar baixo de $0,1 Pa.s$, e logo após um determinado tempo tem sua viscosidade aumentada para $0,4 Pa.s$. Em todos os testes realizados o comportamento foi o mesmo. Caso a emulsão tivesse coalescido, isso é, grande parte das suas gotas tivessem quebrado, a tendência seria da redução da viscosidade, já que quanto maior o número de gotas, a emulsão tem sua viscosidade aumentada. Porém neste caso a viscosidade da emulsão aumentou, o que era diferente do esperado, porém a viscosidade ainda é inferior a viscosidade do óleo, que é de $0,755 Pa.s$. O ponto tomado como resultado desse teste foi também o ponto mais abaixo atingido, de $0,1 Pa.s$. A figura 4.16 mostra como ficou a emulsão após o teste. É possível observar que a emulsão mudou de aspecto, tendo uma fase de óleo e outra de emulsão, outro ponto de observação seria o cosportamento circular do fluido.

A partir dos dados obtidos com os testes anteriores é possível construir o gráfico da viscosidade e da tensão em função da taxa de deformação, como também foi feito para a emulsão C.



Figura 4.16: Emulsão F depois do teste de com taxa de deformação constante de $\dot{\gamma} = 100[1/s]$.

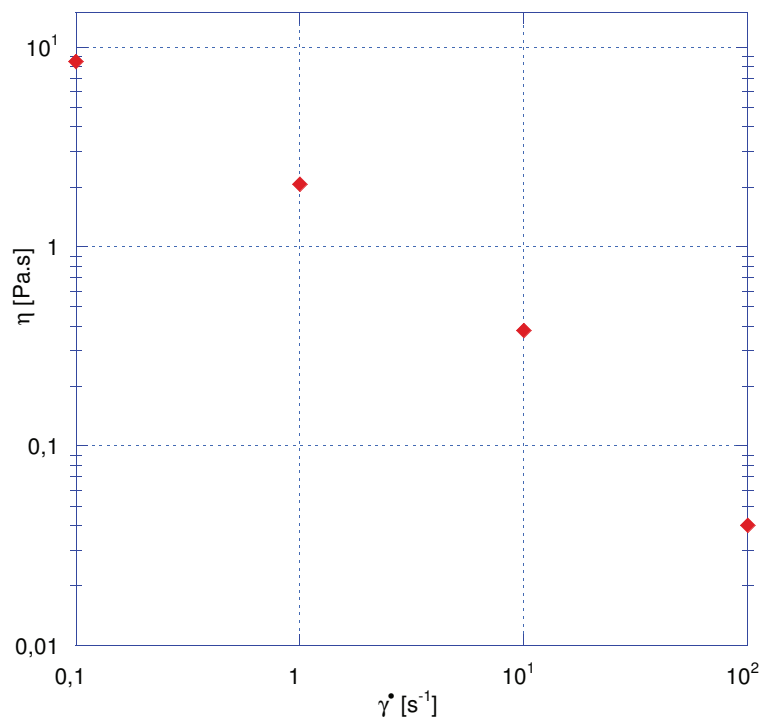


Figura 4.17: Viscosidade da Emulsão F em função da taxa de deformação.

É possível perceber que mesmo não tendo atingido o regime permanente em todos os testes após mais de 2000 segundos, a emulsão apresenta compor-

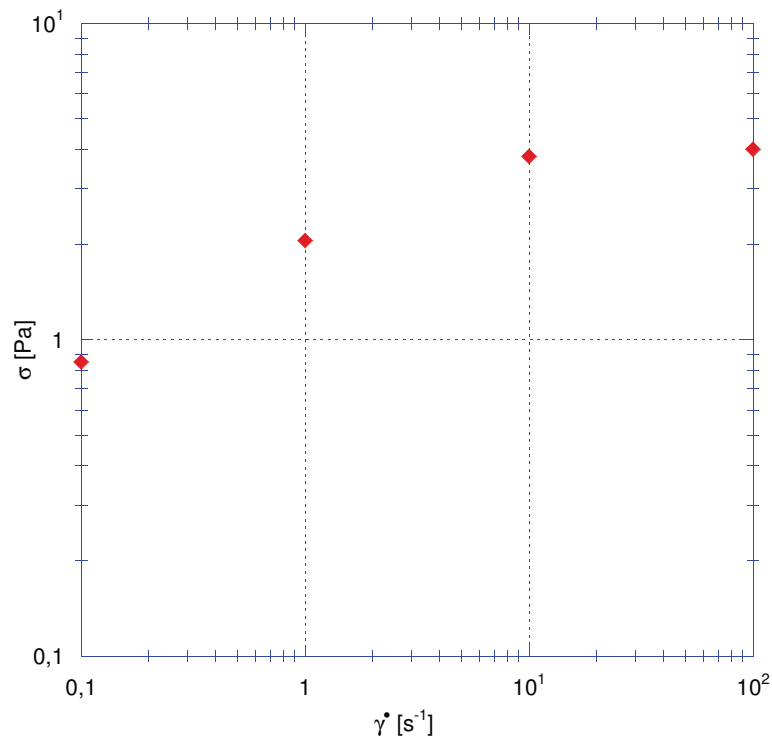


Figura 4.18: Curva de escoamento da Emulsão F.

tamento pseudo plástico, pois a sua viscosidade reduz com o aumento da taxa de deformação, como é mostrado nas figuras 4.17 e 4.18 abaixo.

Novamente foi utilizado o modelo de *Herschel Bulkley* para representar o comportamento da emulsão. A tabela 4.2 mostra os parâmetros encontrados para a emulsão F considerando o modelo de *Herschel Bulkley*.

$\tau_0[Pa]$	$k[Pa.s^n]$	n
1,717	0,2654	0,5

Tabela 4.2: Parâmetros da equação de Herschel Bulkley para Emulsão F

Com a emulsão F também foram feitas medições de viscosidade com a temperatura de 4°C, que é a temperatura no fundo mar, e foi possível observar que as viscosidades são bem próximas as medidas a 10°C, como mostram os gráficos a seguir.

Na figura 4.19 o gráfico mostra que a viscosidade apresenta um leve patamar de regime permanente após 2500 segundos com $\dot{\gamma}$ de 0,1[1/s].

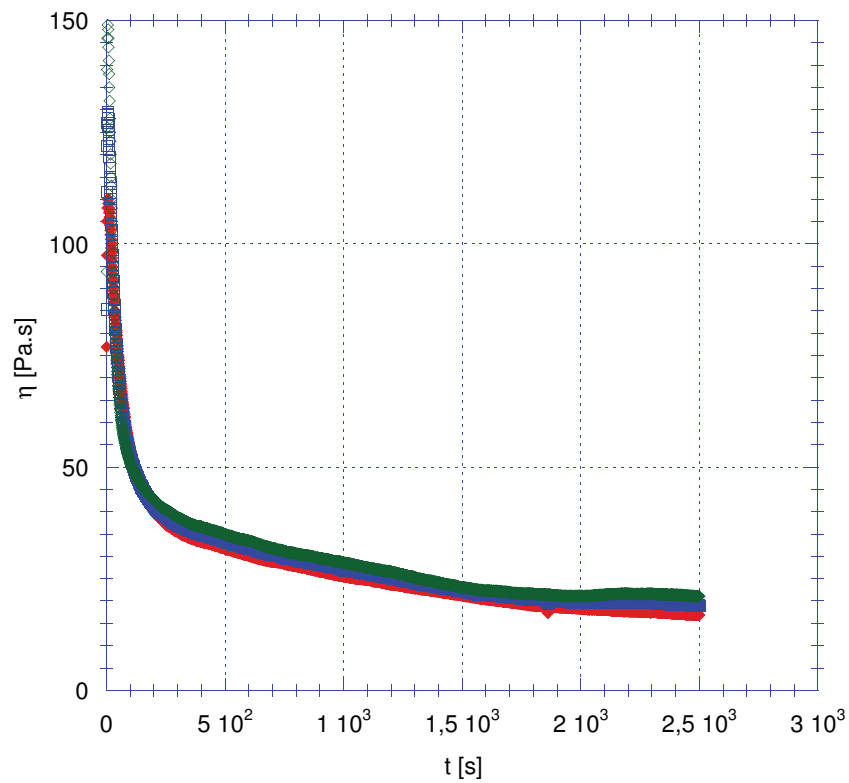


Figura 4.19: Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de $0,1 [1/s]$

Na figura 4.20 podemos ver que a viscosidade após 2000 segundos com $\dot{\gamma}$ de $1 [1/s]$ ainda apresenta declínio, mostrando que o teste deveria ter sido mais longo para se conseguir um patamar permanente. Pode-se dizer que os gráficos de $\dot{\gamma}$ de $0,1$ e $1 [1/s]$ ainda apresentam tendência a redução de viscosidade.

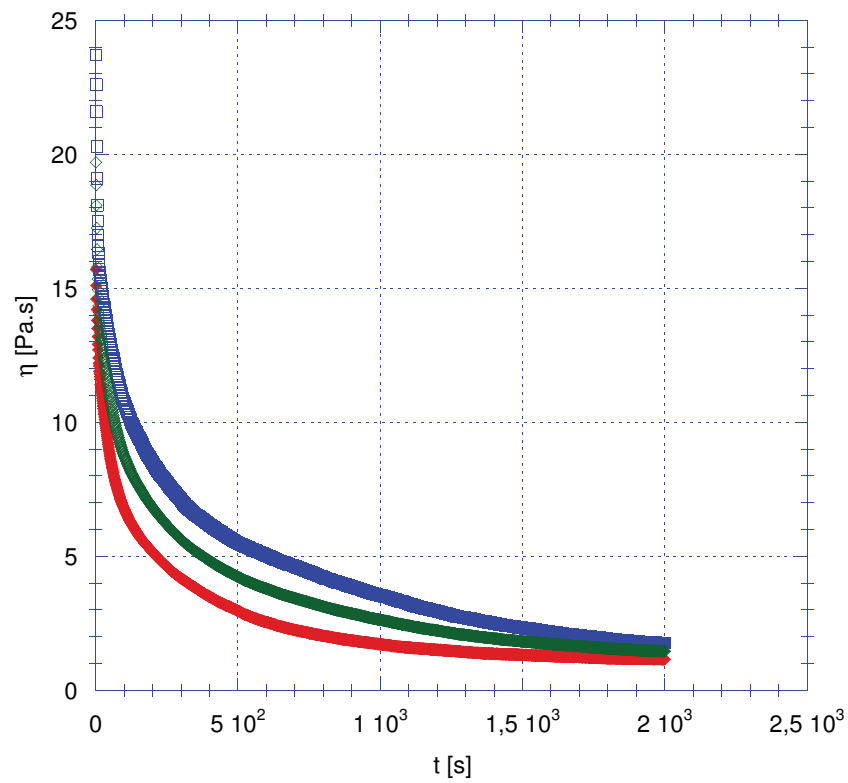


Figura 4.20: Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 1 [1/s]

No gráfico da figura 4.14, é mostrado a viscosidade se reduz e aumenta chegando ao patamar de regime permanente. Então a partir de $1,5 \times 10^3$ segundos já temos uma viscosidade constante com $\dot{\gamma}$ de $10[1/s]$.

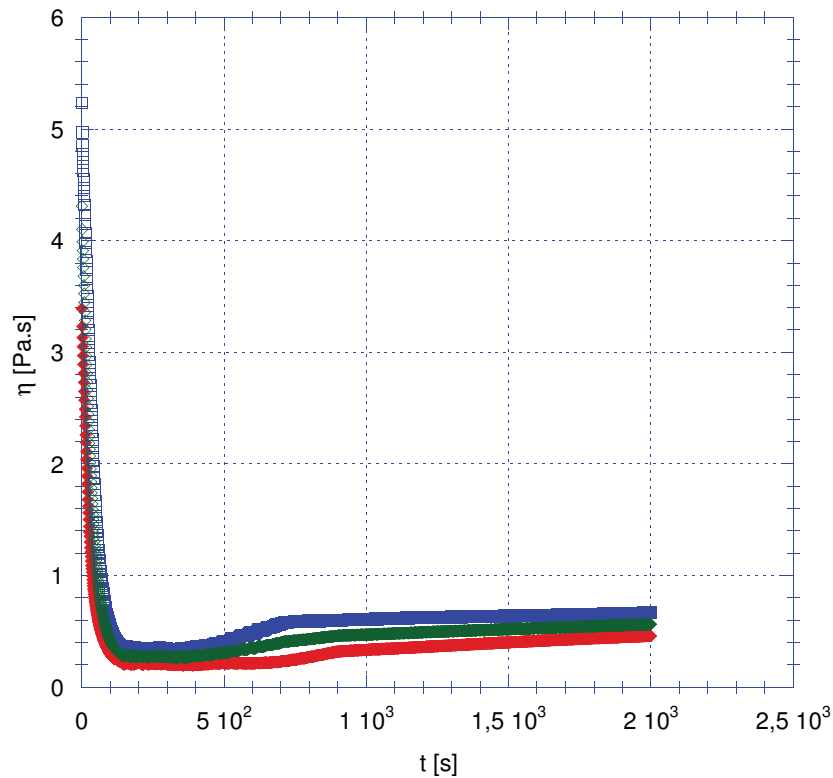


Figura 4.21: Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 10 [1/s]

Na figura 4.15 o gráfico apresenta o mesmo comportamento estranho do gráfico a 10°C, porém com o regime do permanente acontecendo praticamente no mesmo tempo. A viscosidade atinge um patamar abaixo de 0,1 Pa.s, e logo após um determinado tempo de 400 segundos tem sua viscosidade aumentada para 0,8 Pa.s. Em todos os testes realizados o comportamento foi o mesmo.

A razão para esse comportamento estranho pode ser relacionada a desestabilização da emulsão. Com a quebra de gotas em um teste com alta taxa de cisalhamento, não é possível prever como ficará a emulsão depois da quebra das gotas, não necessariamente o fluido formado após o teste será o mesmo, e assim o seu comportamento viscoso.

Nos gráficos 4.23 e 4.24 a viscosidade é representada para as duas temperaturas, primeiramente mostrando como a viscosidade se comporta com a taxa de cisalhamento e como seria uma curva de escoamento comparando as duas temperaturas.

As medições com a temperatura de 4°C apresentam a viscosidade maior nos $\dot{\gamma}$ de 0, 1 e 10 [1/s]. Pode-se notar que os valores estão na mesma faixa e não são muito diferentes.

Essa diferença pode ter ocorrido porque depois dos testes, o fluido da

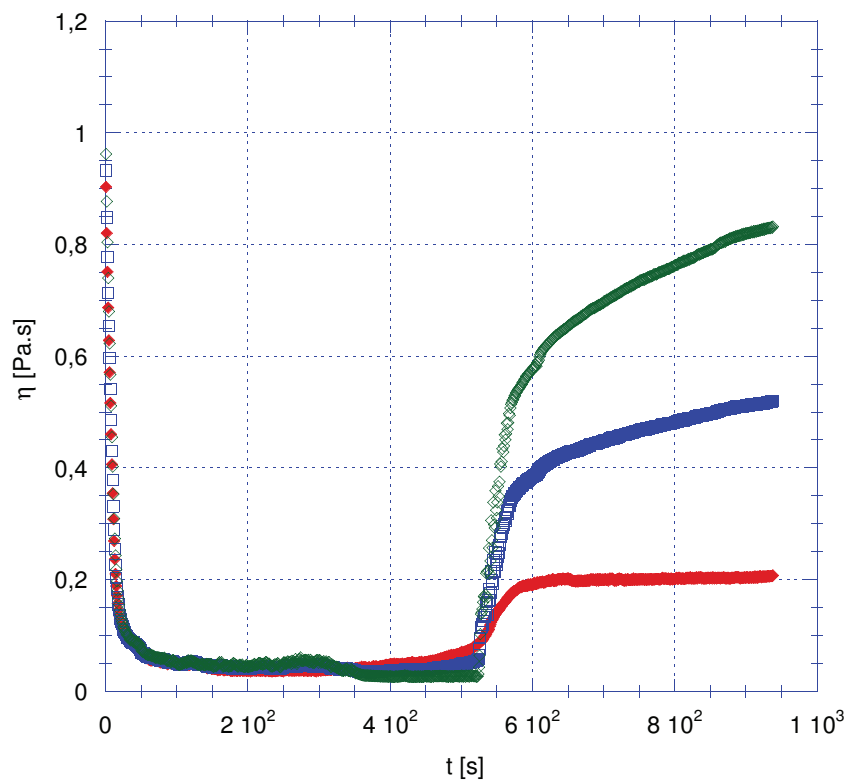


Figura 4.22: Viscosidade da Emulsão F em uma taxa de deformação de 100 [1/s]

emulsão não é mais como o inicial, algumas características podem ter mudado durante a execução dos testes, assim não é possível prever que depois de todos os testes o fluido apresente sempre o mesmo comportamento.

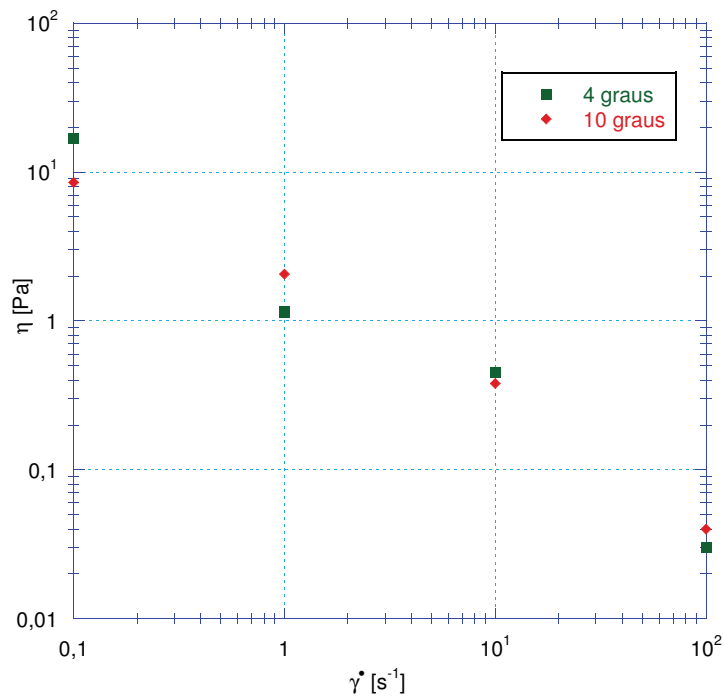


Figura 4.23: Viscosidade da Emulsão F em função da taxa de deformação à $4^{\circ}C$.

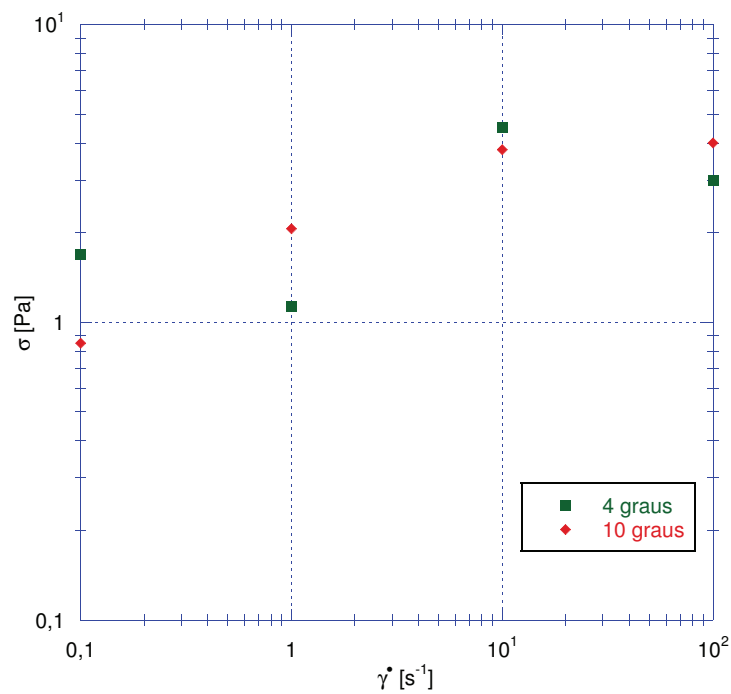


Figura 4.24: Viscosidade da Emulsão F em função da taxa de deformação à $4^{\circ}C$.

4.3

Tensão limite de escoamento

A tensão limite de escoamento é a tensão a partir da qual o fluido escoar, considerando-se um certo intervalo de tempo. Testes para medir a tensão limite de escoamento foram realizados com as duas emulsões. Nesses testes, diferentes tensões são impostas em regime constante, observando-se se o fluido escoar num intervalo de tempo de 1×10^3 segundos por teste.

Na figura 4.25, o gráfico mostra que com tensão de $10,5 Pa$, a emulsão C não escoou, porém com $11 Pa$ a emulsão já escoou, pode-se concluir que a tensão limite de escoamento está entre $10,5$ e $11 Pa$.

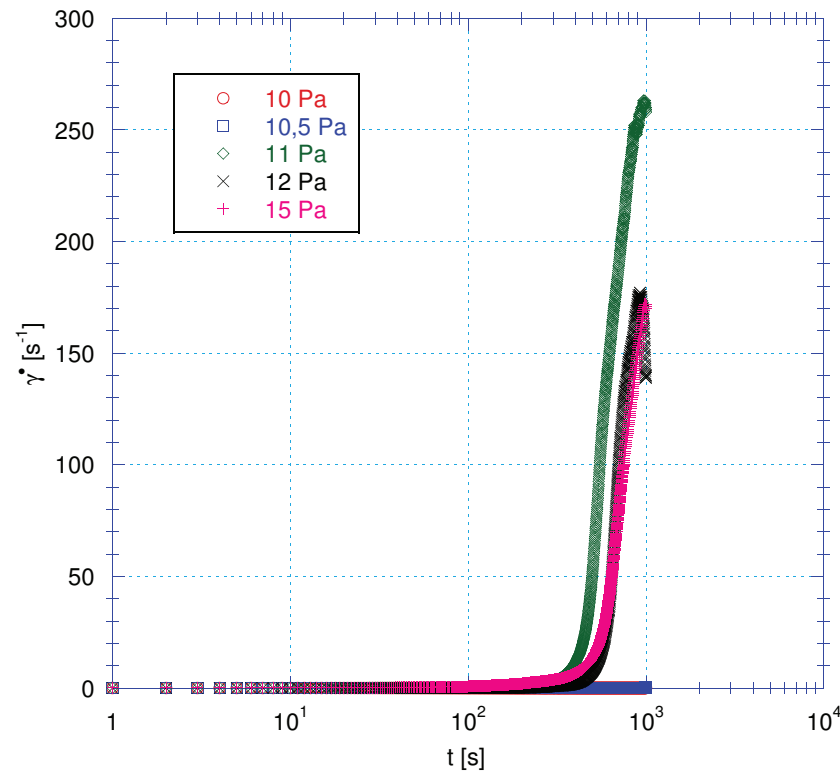
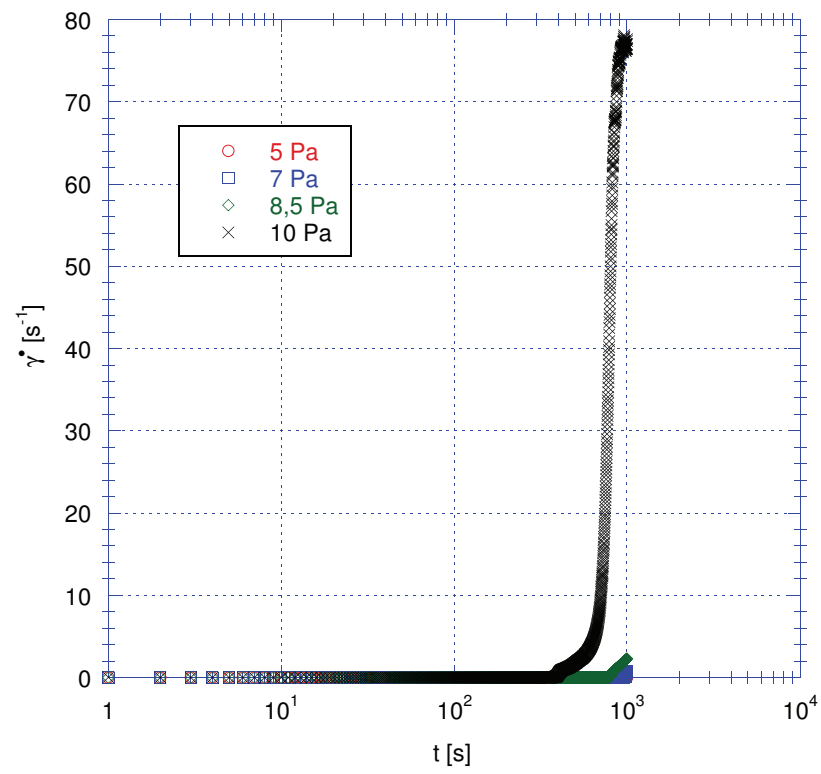


Figura 4.25: *Creep Test* da Emulsão C.

Na figura 4.26, o gráfico mostra que com tensão de $7 Pa$, a emulsão F começa a escoar num tempo de 1×10^3 segundos, e que com $5 Pa$ a emulsão não escoou, logo a tensão limite de escoamento está entre 5 e $7 Pa$.

No *curve fit* feito anteriormente, a tensão limite de escoamento apareceu menor em ambas as emulsões. Porém, considerando que foram feitas medições em apenas quatro pontos diferentes de taxa de cisalhamento, seriam necessários mais pontos para se conhecer melhor essa tensão limite de escoamento, que também varia de acordo com o tempo de duração do teste.

Figura 4.26: *Creep Test* da Emulsão F.

5

Comentários Finais

Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram que as emulsões feitas com água, óleo e surfactante com frações de óleo de 80% tendo um tamanho de gota da ordem de 10 microns para simular a emulsão formada na produção de petróleo, apresentaram um comportamento não Newtoniano com tensão limite de escoamento. Foram feitos testes de rampa de tensão para verificar a região de viscoelasticidade linear e testes de rampa de frequência para conhecer a viscosidade complexa do fluido com temperatura de 10°C .

Após os testes oscilatórios, medições com taxa de cisalhamento constante foram feitas, e após certo período de tempo a viscosidade atingia um patamar (regime permanente). A partir dos valores atingidos no regime permanente uma curva de escoamento foi montada sugerindo o comportamento da viscosidade da emulsão. A partir do gráfico montado pode-se observar que as emulsões apresentavam comportamento pseudo plástico com uma tensão limite de escoamento. A partir desse dados um ajuste de curve foi feito para determinar os parâmetros de comportamento do fluido considerando o modelo de *Herschel Bulkley*. Nas figuras 4.7 e 4.16 as diferenças entre os comportamentos das emulsões em função da taxa de cisalhamento foi muito significativa. Em altas taxas de cisalhamento houve uma oscilação no resultado com a viscosidade descendo e depois subindo, e a imagem mostra que após o teste grande parte do óleo se separou da emulsão, e está não é mais a mesma emulsão do início do teste, o fluido sofreu alteração, e para entender melhor seriam necessários mais testes e análise do fluido com equipamentos para medir o tamanho de gota e até mesmo observação com microscópio.

Testes de fluência também foram realizados e a partir destes pode-se determinar a tensão limite de escoamento das emulsões, com um tempo de 1×10^3 segundos.

A tensão limite de escoamento obtida com o teste de fluência foi diferente da encontrada através do ajuste de parâmetros do modelo de *Herschel Bulkley* baseado na curva de escoamento, porém deve se levar em consideração que a curva de escoamento só tinha quatro pontos, e que o teste de fluência teve duração de 1×10^3 segundos, podendo em um teste mais longo mostrar que a

tensão limite de escoamento é menor.

Como trabalho futuro pode-se sugerir para conhecer melhor o comportamento das emulsões formadas durante a produção de petróleo a realização de mais testes com diferentes taxas de cisalhamento para se obter uma curva de escoamento com mais pontos e assim caracterizar melhor o comportamento da emulsão. Além disso, medições com petróleo também ajudariam a investigar melhor, já que o petróleo possui agentes tensoativos na sua composição.

Um estudo com diferentes temperaturas também ajudaria a conhecer de forma mais abrangente como a temperatura afeta o comportamento reológico da emulsão.

Referências Bibliográficas

- [1] International Energy Agency, *World Energy Outlook*.
- [2] M. Dusseault, "Comparins venezuelan and canadian heavy oil and tar sands," *Canadian International Petroleum Conference*, 2001.
- [3] O. M. C. K. Oliveira, R. C. G., ""levantamento de correlações para predição da reologia de emulsões de diferentes tipos de petróleos", "
- [4] H. P. Ronningsen, ""correlations for predicting viscosity of w/o-emulsions based on north sea crude oils", "
- [5] Y. Y. Pal, R. and J. Masliyah, *Annual Book of ASTM Standards Section 5, Volume 4*. ASTM, Philadelphia, P.A., 2001.
- [6] A. Z. S. Rasha Mohammed Abd, Abdurhman H. Nour, "Experimental investigation on dynamic viscosity and rheology os water-crude oil two phases flow behaviour at different water volume fraction," *American Journal of Engineering Research*, pp. 113–120, 2014.
- [7] C. B. Diana Broboana, "Investigation on the rheology of water-in-crude oil emulsions," *U.P.C. Sci. Bull.*, pp. Vol. 69, No 3, 2007.
- [8] A. N. Masood Azodi, "An experimental study on factors affecting the heavy crude oil in water emulsions viscosity," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, pp. 1–8, 2013.
- [9] B. M. B. M. Meriem-Benziane Madjid, Abdul-Wahab Sabah A., "Investigating the rheological properties of light crude oil and the characteristics of its emulsions in order to improve pipeline flow," *Fuel*, pp. 97–107, 2011.
- [10] K. M. Ashrafizadeh S. N., "Emulsification os heavy crude oil in water for pipeline transportation," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, pp. 205–211, 2010.
- [11] Y. Y. Pal, R. and J. Masliyah, *Rheology of Emulsion*", in *Emulsions Fundamentals and Applications in Petroleum Industry*, Schramm L.L. Advances in Chemistry Series-231: Washington DC, 1992.

- [12] P. A.A., *Dynamic aspects of emulsion stability*. PhD thesis, Houston: Rice University, 2004.
- [13] M. S. Alwadani, "Characterization and rheology of water-in-oil emulsion from deepwater fields," Master's thesis, Houston: Rice University, 2009.
- [14] C. Miller, "Spontaneous emulsification produced by diffusion - a review," *Colloids and Surfaces*, pp. 89–102, 1988.
- [15] T. Nishimi and C. Miller, "Spontaneous emulsification produced by chemical reactions," *J. Colloid Interface Sci.*, no. 237 259-266, 2001.
- [16] P. Becher, *Emulsions: theory and practice*. ACS Monographs, R. E. Krieger Pub. Co., 1977.
- [17] M. P.-S. M. R.-G. J.L. Salager, M. Miñana-Pérez and C. Rojas, "Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. 3. the two kinds of emulsion inversion," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 4, pp. 313–329, 1983.
- [18] J. Sjoblom, *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*. Taylor & Francis, 2001.
- [19] P. Becher, *Principles of Emulsion Technology*. A Reinhold pilot book, 5, Reinhold, 1955.
- [20] J. Sjoblom, *Emulsions and Emulsion Stability: Surfactant Science Series/61*. Surfactant Science, Taylor & Francis, 2005.
- [21] J. Hermans, *Flow Properties of Disperse Systems*. Deformation and flow, North-Holland Pub. Co., 1953.
- [22] K. Ferworn and W. Svrcek, *Characterization and phase behavior of asphaltenic crude oils*, in "Structure and dynamics of asphaltenes" , O. Mullins and E. Sheu, Editors. Deformation and flow, Plenum press, New York, 1998.
- [23] S. Kokal, "Crude oil: A state of art review," *SPE Production & Facilities*, pp. 5–13, Fevereiro 2005.
- [24] M. S. B. C. S. L. L.G. Torres, R. Iturbe, "Water-in-crudeoil emulsion stability and emulsion destabilization by chemical demulsifiers," *J. Cdn. Pet.*, pp. 100–108, April–June 1978.
- [25] R. R. Kimbler, O.K. and I. Silberberg, "Physical characteristics of natural films formed at the crude oil/water interfaces," *JPT*, pp. 153–165, June 1966.

- [26] J. Strassner, "Effect of ph on interfacial films and stability of crude oil/water emulsions," *JPT*, pp. 303–312, March 1968.
- [27] H. Barnes, *Emulsions: Structure Stability and Interactions*. Albuquerque: Elsevier, first ed., 2004. vol. 4.
- [28] L. L. Schramm, *Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, 1st ed., 2005.
- [29] T. Tadros, "Fundamental principles of emulsion rheology and their applications," *Colloids Surf. A*, vol. 91, pp. 39–55, 1994.