



Mauricio Felix de Souza Barçante

**Estudo de emulsões água em óleo
para formação de hidratos**

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.

Orientadora: Profa. Mônica Feijó Naccache
Co-orientadora: Profa. Aurora Pérez Gramatges

Rio de Janeiro
Abril de 2016



Mauricio Felix de Souza Barçante

**Estudo de emulsões água em óleo
para formação de hidratos**

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

Profa. Mônica Feijó Naccache

Orientadora

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Profa. Aurora Pérez Gramatges

Coorientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

Profa. Regina Sandra Veiga Nascimento

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Flavio Barboza Campos

Centro de Pesquisa e Desenvolvimento

Leopoldo Américo Miguêz de Mello

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 07 de abril de 2016

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

Mauricio Felix de Souza Barçante

Graduou-se em Engenharia de Petróleo pela Universidade Federal Fluminense em 2013.

Ficha Catalográfica

Barçante, Mauricio Felix de Souza

Estudo de emulsões água em óleo para formação de hidratos / Mauricio Felix de Souza Barçante ; orientadora: Mônica Feijó Naccache ; co-orientadora: Aurora Pérez Gramatges. – 2016.

143 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Reologia. 3. Emulsão água em óleo. 4. Hidrato. I. Naccache, Mônica Feijó. II. Gramatges, Aurora Pérez. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD: 621

“(...) até aqui nos ajudou o Senhor. ”

I Samuel 7:12

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Luiz Cesar e Sorelle, e às minhas irmãs, Paulla e Luiza, pelo apoio incondicional em cada etapa de minha vida.

À minha avó Norma e meu avô Paulo (in memorium), pelo carinho que sempre demonstraram.

Aos colegas da PUC-Rio, Paulo Henrique, Alberto, Carol, Paula e Patrícia que me ajudaram sempre que necessário.

Agradeço, em especial, às Professoras Mônica e Aurora pela paciência e dedicação em orientar este presente trabalho.

Ao Grupo de Reologia da PUC-Rio pelo suporte técnico.

À CAPES e à PUC-Rio pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos os outros amigos que também me ajudaram.

Por fim, acima de tudo, agradeço ao Senhor Jesus Cristo que me deu vida, sabedoria e conhecimento para completar essa caminhada.

Resumo

Barçante, Mauricio Felix de Souza; Naccache, Mônica Feijó. **Estudo de emulsões água em óleo para formação de hidratos**. Rio de Janeiro, 2016. 143p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os hidratos são compostos cristalinos semelhantes ao gelo, formados por uma combinação de água e gás. A medida que a indústria de petróleo e gás natural vem se expandindo cada vez mais para águas mais profundas e geladas, a formação de hidratos em emulsões do tipo água em óleo (A/O) é um problema a ser considerado. O problema associado a formação de hidratos reside principalmente em seu elevado potencial para interromper ou prejudicar o escoamento nos dutos, o que eleva a custos proibitivos as operações de perfuração e produção. No que diz respeito a este cenário, a indústria de óleo e gás vem investindo em métodos para gerenciar o risco de formação de hidratos, de modo a prevenir um bloqueio total do escoamento. Uma das alternativas dessa estratégia é estudar a relação entre a variação de propriedades reológicas e a formação do hidrato usando um fluido modelo. Todavia, usualmente os hidratos são formados sob baixa temperatura e alta pressão, condição esta que representa um obstáculo a este tipo de estudo. A solução para tal problema é utilizar compostos que formem hidrato a pressão atmosférica, como por exemplo, o ciclopentano, que é líquido a temperatura ambiente. O presente trabalho visou analisar diferentes métodos de preparo para formação de emulsões do tipo A/O. Foram produzidas emulsões com corte de água variando de 20 a 40 %, com dois tipos de óleos minerais: Morlina S2 BL 10 e Morlina S2 B 150. Para todas as emulsões, foi utilizada uma mistura de surfactantes, Span 80 e AOT, com duas diferentes concentrações: 1 e 5 % em peso dos tensoativos. Após a produção desses fluidos modelos, estudou-se a reologia dos mesmos, sem e com ciclopentano, sendo estes últimos submetidos a condições de formação de hidratos em testes oscilatórios.

Palavras chaves

Reologia; emulsão água em óleo; hidrato.

Abstract

Barçante, Mauricio Felix de Souza; Naccache, Mônica Feijó (Advisor). **Study of water-in-oil emulsions for hydrate formation.** Rio de Janeiro, 2014. 143p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Hydrates are crystalline compounds similar to the ice formed by a combination of water and gas. Once the oil and gas industry expands into deeper and icy waters, the formation of hydrates in water-in oil (w/o) emulsions should be considered. The problem associated with hydrate formation lies mainly in its high potential to stop or damage the flow in pipelines, which increases to prohibitive costs the operations of drilling and production. Regarding this scenario, the oil and gas industry has been investing in methods to manage the risk of hydrate formation, in order to prevent a total blockage of the flow. One of the alternatives of this strategy is to study the relationship between the change of rheological properties and the formation of hydrate in a fluid model. However, usually natural gas hydrates are formed under low temperature and high pressure condition, which is a barrier to this type of study. The solution to this problem is to use certain compounds that form hydrate at atmospheric pressure, such as cyclopentane, which is liquid at room temperature. This study aimed to analyze different methods of preparation for the formation of w/o emulsions. The emulsions were prepared with water cut ranging from 20 to 40% and with two different mineral oils: Morlina S2 BL 10 and Morlina S2 B 150. In all cases, a surfactant blend, composed by Span 80 and AOT, was added, with two different concentrations: 1 and 5 wt % surfactant mixture in respect to the total emulsion weight. After the production of these fluid models, it was studied the rheology of those without and with cyclopentane, which were submitted to hydrate formation conditions in oscillatory tests.

Keywords

Rheology; water-in-oil emulsion; hydrate.

Sumário

1 Introdução	18
1.1. Motivação e objetivo	18
1.2. Estrutura da Dissertação	22
2 Revisão bibliográfica	23
2.1. Emulsões	23
2.1.1. Tensoativos	25
2.1.2. HLB (Balanço Hidrofílico-Lipofílico)	27
2.1.3. Estabilidade da emulsão	29
2.1.4. Processos de quebra de emulsão	31
2.2. Reologia	35
2.2.1 Classificação reológica	37
2.2.1.1 Fluidos Não-Newtonianos	38
2.3. Hidratos (Clatratos)	42
2.3.1. Tipos de estruturas cristalinas	43
2.3.2. Cinética de formação do hidrato	47
2.3.3. Agente formador de hidrato	53
3 Materiais e Métodos	61
3.1. Materiais	61
3.1.1. Shell Morlina S2 BL 10	61
3.1.2. Shell Morlina S2 B 150	62
3.1.3. Água deionizada	63
3.1.4. Monooleato de Sorbitano	63
3.1.5. Dioctil sulfosuccinato de sódio	63
3.1.6. Ciclopentano	64
3.2. Equipamentos e Acessórios	64
3.3. Preparo da emulsão	65
3.3.1. Método 1 - com 1% em peso dos tensoativos	65
3.3.2. Método 2 - com 5% em peso dos tensoativos	69
3.3.3. Método 3	69
3.3.4. Outros métodos utilizados	70
3.3.5. Adição de ciclopentano à emulsão pronta	73
3.4. Caracterização das emulsões	73

3.4.1. Teste de estabilidade	73
3.4.2. Teste de gota	74
3.4.3. Microscopia	74
3.4.4. Medidas reológicas	75
4 Resultados e Discussão	77
4.1. Estabilidade das emulsões	77
4.1.1. Método 1 (mistura manual)	77
4.1.2. Método 1 (mistura com Turrax)	79
4.1.3. Método 2	86
4.1.4. Método 3	88
4.1.5. Outros métodos	90
4.2. Curvas de escoamento e microscopia	91
4.2.1. Método 1 (mistura manual), Morlina 10, 20% de corte de água, 1% em peso dos tensoativos	92
4.2.2. Método 2, Morlina 10, 30% de corte de água, 5% em peso dos tensoativos	100
4.2.3. Método 3	107
4.2.3.1. Amostra A	107
4.2.3.2. Amostra B	109
4.2.3.3. Amostra C	113
4.2.3.4. Amostra D	116
4.2.3.5. Amostra E	120
4.3. Testes oscilatórios	125
4.3.1. Amostra A	125
4.3.2. Amostra B	126
4.3.3. Amostra C	128
4.3.4. Amostra D	128
4.3.5. Amostra E	129
5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	132
5.1. Conclusões	132
5.1. Sugestões para próximos trabalhos	133
6 Referências bibliográficas	135

Lista de Tabelas

Tabela 1. Aplicações dos tensoativos segundo a faixa de HLB	28
Tabela 2. Propriedades das estruturas cristalinas de hidrato	45
Tabela 3. HLB calculado para varredura.....	66
Tabela 4. Varredura: percentuais em massa da composição com 20% de corte de água e 1% de surfactante	68
Tabela 5. Varredura: percentuais em massa da composição com 30% de corte de água e 1% de surfactante	68
Tabela 6. Varredura: percentuais em massa da composição com 40% de corte de água e 1% de surfactante	68
Tabela 7. Percentuais em massa da composição com 30 e 40% de corte de água e 5% de surfactante.....	70
Tabela 8. Resumo das emulsões produzidas por meio de outros métodos de preparo	72
Tabela 9. Resultados das varreduras para método 1 (mistura manual), 1% em peso dos tensoativos	85
Tabela 10. Resultados das varreduras para método 1 (mistura com o Turrax), 1% em peso dos tensoativos	86
Tabela 11. Resultados das emulsões para método 2, 5% em peso dos tensoativos	88
Tabela 12. Índices das emulsões com Morlina 10, 30% de corte de água e 5% de tensoativos	106
Tabela 13. Índices das amostras B, D e E	125
Tabela 14. Resumo das emulsões do tipo A/O produzidas com óleo Morlina 10	132

Lista de Figuras

Figura 1. Reservas nacionais: (a) Petróleo, em bilhões de barris; (b) Gás natural, em milhões de m ³	19
Figura 2. Produção nacional de: (a) Petróleo, em mil barris/d; (b) Gás natural, em milhões de m ³ /d	20
Figura 3. Esquema de linha de produção em ambiente marítimo.....	20
Figura 4. Diagrama de formação de hidrato	21
Figura 5. Diferentes tipos de emulsões	24
Figura 6. Exemplo de uma emulsão da indústria de petróleo do tipo água em óleo em água em óleo (A/O/A/O)	24
Figura 7. Arranjos de empacotamento de gotas: (a) hexagonal, com esferas rígidas; (b) randômico, com gotas polidispersas e elásticas	25
Figura 8. Esquema básico de um tensoativo	26
Figura 9. Variação da tensão superficial e da condutividade elétrica Vs. Concentração de tensoativo	27
Figura 10. HLB requerido para produção de emulsões O/A e A/O para vários tipos de óleo e outros ingredientes	28
Figura 11. Estabilização eletrostática e estérica realizada por tensoativos	30
Figura 12. Efeito de Gibbs-Marangoni	31
Figura 13. Mecanismos de quebra de emulsão.....	32
Figura 14. Processo de coalescência	34
Figura 15. Modelo de placas paralelas	36
Figura 16. Classificação dos fluidos reais de acordo com o comportamento reológico	37
Figura 17. Curvas de escoamento: (a) fluido pseudoplástico; (b) fluido dilatante	39
Figura 18. Curvas de escoamento: (a) fluido plástico de Bingham; (b) fluido pseudoplástico com tensão limite de escoamento	40
Figura 19. Comparativo reológico entre o comportamento de fluido newtoniano e de fluidos não-newtonianos independentes do tempo	40
Figura 20. Curvas de escoamento para fluidos não-newtonianos dependentes do tempo	42
Figura 21. Diferentes tipos de cavidades: (a) dodecaedro pentagonal (b) tetradecaedro (c) hexadecaedro (d) dodecaedro irregular (e) icosaedro	44

Figura 22. Estruturas cristalinas do hidrato	44
Figura 23. Envelope de hidratos: Pressão vs. Temperatura	48
Figura 24. Temperatura vs. pressão: formação de hidrato de metano	49
Figura 25. Consumo do gás vs. Formação do hidrato	50
Figura 26. Esquema do mecanismo proposto para formação de hidrato numa gota de água. Estágio 1: Propagação do filme fino e poroso ao redor da gota; Estágio 2: desenvolvimento do filme; Estágio 3: Conversão total da gota em hidrato	51
Figura 27. Modelo conceitual de formação, aglomeração e bloqueio de hidratos em escoamentos multifásicos contendo gás, óleo, água e hidrato	52
Figura 28. Curvas de escoamento viscosidade vs. taxa de cisalhamento para emulsão sem e com CP para diferentes temperaturas. Os símbolos preenchidos são para a emulsão sem CP e os não preenchidos para emulsão com CP	55
Figura 29. Viscosidade vs. Tempo: (a) Emulsão sem CP para taxas de cisalhamento de 1, 10 e 100 1/s à $T = -10,6 \pm 0,6^\circ\text{C}$ (b) Emulsão com CP para taxas de cisalhamento de 0,1, 1, 10 e 100 1/s à $T = -9,8 \pm 0,6^\circ\text{C}$	56
Figura 30. Módulo elástico vs. Tempo: emulsão com ciclopentano	57
Figura 31. Viscosidade vs. Taxa de cisalhamento: Suspensão com 18% de corte de água, apresentando comportamento pseudoplástico e tixotrópico à -2°C	58
Figura 32. Emulsões A/O para diferentes cortes de água: (a,b) 1% em peso dos tensoativos (a) 24 h e (b) uma semana; (c,d) 5% em peso dos tensoativos (c) 24 h (d) uma semana	59
Figura 33. Perfis de viscosidade para diferentes cortes de água: (a,b) emulsões com 1% em peso dos tensoativos à (a) 22°C e (b) 1°C ; (c,d) emulsões com 5% em peso dos tensoativos à (a) 22°C e (b) 1°C	60
Figura 34. Propriedades físicas do Shell Morlina S2 BL10	62
Figura 35. Propriedades físicas do Shell Morlina S2 B 150	62
Figura 36. Estrutura molecular do Monooleato de Sorbitano – Span 80	63
Figura 37. Estrutura molecular do AOT	64
Figura 38. Estrutura molecular do ciclopentano	64
Figura 39. Varredura de emulsões misturadas manualmente com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 150, 20% de corte de água ..	77
Figura 40. Varredura de emulsões misturadas manualmente com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 10, 20% de corte de água ...	78

Figura 41. Varredura de emulsões misturadas manualmente com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 10, 30% de corte de água ...	78
Figura 42. Varredura de emulsões misturadas manualmente com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 10, 40% de corte de água ...	78
Figura 43. Teste de gota da amostra 4, Morlina 10, 20 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada manualmente, em dois diferentes meios: (a) água; (b) óleo	79
Figura 44. Varredura de emulsões misturadas com o Turrax com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 150, 20% de corte de água ..	79
Figura 45. Teste de gota, Morlina 150, 20 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax.: (a) amostra 3; (b) amostra 4; (c) amostra 5; (d) amostra 6; (A) água; (B) óleo ..	80
Figura 46. Varredura de emulsões misturadas com o Turrax com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 150, 30% de corte de água.....	80
Figura 47. Teste de gota, Morlina 150, 30 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax: (a) amostra 2; (b) amostra 3; (c) amostra 4; (d) amostra 5; (e) amostra 6; (A) água; (B) óleo.	81
Figura 48. Varredura de emulsões misturadas com o Turrax com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 150, 40% de corte de água...	81
Figura 49. Varredura de emulsões misturadas com o Turrax com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 10, 20% de corte de água ...	82
Figura 50. Teste de gota em água, Morlina 10, 20 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax: (a) amostra 4; (b) amostra 5; (c) amostra 6.....	82
Figura 51. Varredura de emulsões misturadas com o Turrax com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 10, 30% de corte de água ...	82
Figura 52. Teste de gota, Morlina 10, 30 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax: (a) amostra 4; (b) amostra 5; (c) amostra 6; (A) água; (B) óleo.	83
Figura 53. Teste de gota da amostra 3, Morlina 10, 30 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax, em dois diferentes meios: (a) água; (b) óleo	83
Figura 54. Varredura de emulsões misturadas com o Turrax com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 10,40% de corte de água	84

Figura 55. Teste de gota, Morlina 10, 40 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax: (a) amostra 4; (b) amostra 5; (c) amostra 6; (A) água; (B) óleo	84
Figura 56. Teste de gota da amostra 3, Morlina 10, 40 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax, em dois diferentes meios: (a) água; (b) óleo	85
Figura 57. Teste de gota, Morlina 10, 5% em peso dos tensoativos, misturada com Turrax: (a) 20% de corte de água; (b) 30% de corte de água 5; (c) 40% de corte de água, (A) água; (B) óleo	87
Figura 58. Teste de estabilidade, Morlina 10, 5% em peso dos tensoativos, método 2: (a) 20% de corte de água; (b) 30% de corte de água	88
Figura 59. Teste de gota, Morlina 10, 5% em peso dos tensoativos, método 3: (a) 30% de corte de água; (b) 40% de corte de água	89
Figura 60. Teste de estabilidade, Morlina 10, 5% em peso dos tensoativos, método 3, 40% de corte de água	89
Figura 61. Teste de gota para emulsões preparadas com outros métodos: (a) emulsão 1; (b) emulsão 2; (c) emulsão 3; (d) emulsão 4; (A) água; (B) óleo	90
Figura 62. Teste de gota para emulsões preparadas com outros métodos: (a) emulsão 5; (b) emulsão 6; (c) emulsão 7; (d) emulsão 8; (e) emulsão 9; (A) água; (B) óleo	91
Figura 63. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 10 1/s para emulsão A, à 20 °C	92
Figura 64. Curvas de escoamento para emulsão A à 20 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento	94
Figura 65. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 10 1/s para emulsão B, à 20 °C	95
Figura 66. Curvas de escoamento para emulsão B à 20 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento	96
Figura 67. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 10 1/s para emulsão C, à 20 °C	97
Figura 68. Curvas de escoamento para emulsão C à 20 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento	98

Figura 69. Curvas de escoamento para óleo Morlina 10 e emulsões A, B e C, com 20% de corte de água e 1% em peso dos tensoativos à 20 °C:	
(a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento;	
(b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento	99
Figura 70. Microscopia para emulsão com 20% de corte de água e 1% em peso dos tensoativos	100
Figura 71. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para emulsão D, à 20 °C	101
Figura 72. Curvas de escoamento para emulsão D à 20 °C:	
(a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento;	
(b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento	102
Figura 73. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para emulsão E, à 20 °C	102
Figura 74. Curvas de escoamento para emulsão E à 20 °C:	
(a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento;	
(b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento	103
Figura 75. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para emulsão F, à 20 °C	104
Figura 76. Curvas de escoamento para emulsão F à 20 °C:	
(a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento;	
(b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento	105
Figura 77. Curvas de escoamento para óleo Morlina 10 e emulsões D, E e F, com 30% de corte de água e 5% em peso dos tensoativos à 20 °C:	
(a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento;	
(b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento	106
Figura 78. Teste de estabilidade para amostra A com CP	108
Figura 79. Teste de gota, amostra A: (a) sem CP; (b) com CP;	
(A) água; (B) óleo	108
Figura 80. Microscopia para amostra A: (a) sem CP; (b) com CP	108
Figura 81. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para amostra C, sem e com CP, à 0,5 °C.....	109
Figura 82. Teste de estabilidade para amostra B com CP	110
Figura 83. Teste de gota, amostra B: (a) sem CP; (b) com CP;	
(A) água; (B) óleo	110
Figura 84. Microscopia para amostra B: (a) sem CP; (b) com CP	110
Figura 85. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para amostra B, sem CP, à 0,5 °C	111

Figura 86. Curvas de escoamento para amostra B, sem CP, à 0,5 °C:	
(a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento;	
(b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento	112
Figura 87. Teste de estabilidade para amostra C com CP.	113
Figura 88. Teste de gota, amostra C: (a) sem CP; (b) com CP;	
(A) água; (B) óleo	113
Figura 89. Microscopia para amostra C: (a) sem CP; (b) com CP	114
Figura 90. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para amostra C, sem e com CP, à 0,5 °C.	
* O teste 3 foi realizado à 0,7 °C	115
Figura 91. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 10 1/s para amostra C, sem CP, à 0,5 °C	115
Figura 92. Teste de estabilidade para amostra C sem CP	116
Figura 93. Teste de estabilidade para amostra D com CP	116
Figura 94. Teste de gota, amostra D: (a) sem CP; (b) com CP;	
(A) água; (B) óleo	117
Figura 95. Microscopia para amostra D: (a) sem CP; (b) com CP	117
Figura 96. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para amostra D, sem e com CP, à 0,5 °C.....	118
Figura 97. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 10 1/s para amostra D, com CP, à 0,5 °C	118
Figura 98. Curvas de escoamento para amostra D com CP à 0,5 °C:	
(a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento;	
(b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento	120
Figura 99. Teste de gota da amostra D, sem CP: (a) água; (b) óleo	120
Figura 100. Teste de estabilidade para amostra E com CP	121
Figura 101. Teste de gota, amostra E: (a) sem CP; (b) com CP;	
(A) água; (B) óleo	121
Figura 102. Microscopia para amostra E: (a) sem CP; (b) com CP	121
Figura 103. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para amostra E, à 0,5 °C	122
Figura 104. Curvas de escoamento para amostra E com CP à 0,5 °C:	
(a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento;	
(b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento	123
Figura 105. Curvas de escoamento para óleo Morlina 10 e amostras B, D e E à 0,5 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento;	
(b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento	124

Figura 106. Varredura no tempo para amostra A com CP	126
Figura 107. Varredura no tempo para amostra B com CP	127
Figura 108. Hidrato formado após varredura de tempo para amostra B com CP	127
Figura 109. Varredura no tempo para amostra C com CP	128
Figura 110. Varredura no tempo para amostra D com CP	129
Figura 111. Varredura no tempo para amostra E com CP	130
Figura 112. Hidrato formado após varredura de tempo para amostra E com CP.....	131

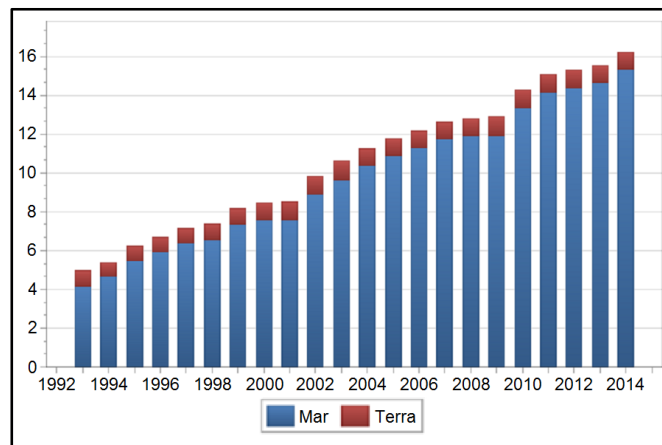
1

Introdução

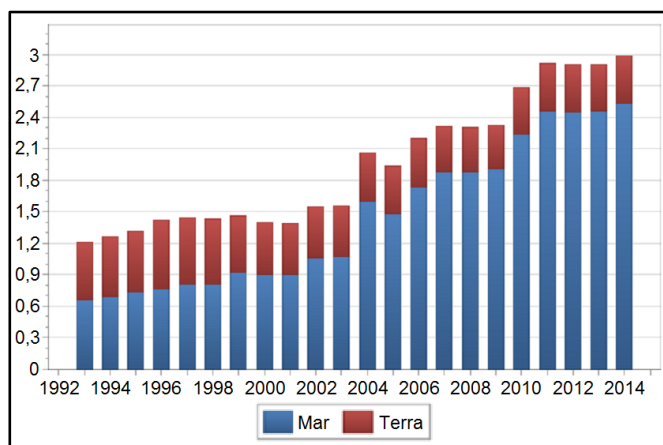
1.1. Motivação e objetivo

A indústria de petróleo e gás natural mundial vem expandindo suas fronteiras exploratórias para o ambiente *offshore*, em águas mais profundas e geladas. Devido à essas condições mais severas, um dos desafios encontrados na produção e transporte do petróleo é a garantia do escoamento.

No Brasil, as reservas de petróleo e gás natural, bem como suas respectivas produções se encontram principalmente em ambiente *offshore*. A Figura 1 mostra os dados referentes às reservas. Em 2014, as reservas de petróleo contabilizadas em mar representavam 94,9%, enquanto que as reservas de gás natural encontradas em mar representavam 84,9%.



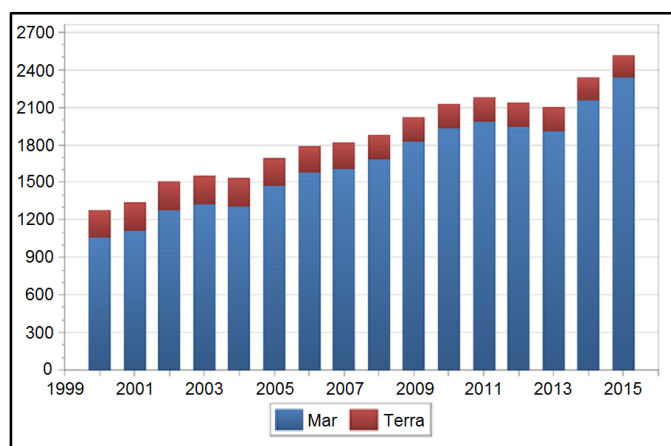
(a)



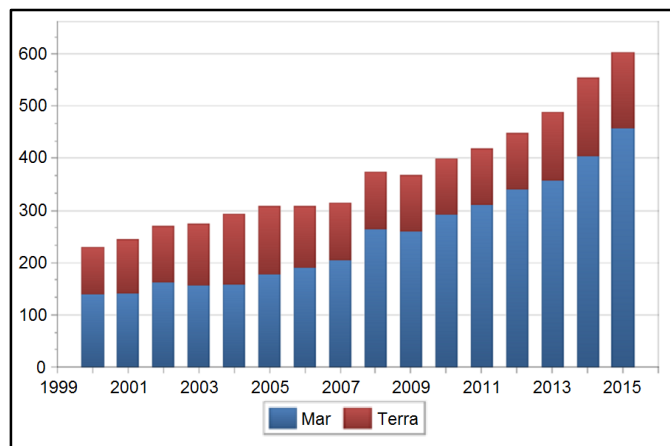
(b)

Figura 1. Reservas nacionais: (a) Petróleo, em bilhões de barris; (b) Gás natural, em milhões de m³ (IBP, 2015).

A Figura 2 mostra os dados referentes a produção de petróleo e gás natural. Somente em 2015, a produção de petróleo em mar foi responsável por 93,3%, enquanto que produção de gás natural representou 74,9%.



(a)



(b)

Figura 2. Produção nacional de: (a) Petróleo, em mil barris/d; (b) Gás natural, em milhões de m³/d (IBP, 2015).

Em vista desse panorama em que há um predomínio do ambiente *offshore*, diversos problemas surgem ao passo que novas fronteiras exploratórias são alcançadas e novos campos são explorados em águas profundas e ultra profundas. O petróleo explorado nessas águas precisa ser escoado por longos trechos de tubulação sob o leito marinho, sendo submetido à diversas variações termodinâmicas (Figura 3). Tais condições facilitam no processo de deposição orgânica como asfaltenos, parafinas e hidratos, os quais possuem a capacidade de obstruir linhas de produção, gerando quedas na vazão dos poços ou uma interrupção total do fluxo, podendo danificar tubulações e válvulas (Paes, 2012).

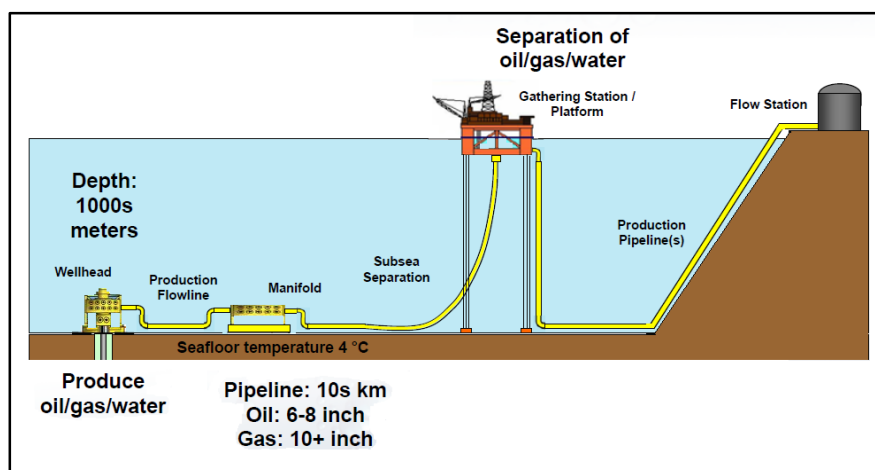


Figura 3. Esquema de linha de produção em ambiente marítimo (Sum, 2015a).

Os hidratos de gás são compostos cristalinos sólidos formados por água e gás, fisicamente semelhantes ao gelo. As moléculas (hóspedes) do agente

formador de hidrato, neste caso em fase gasosa, ficam aprisionadas em cavidades (hospedeiros), que são estruturas formadas por moléculas de água, ligadas entre si por pontes de hidrogênio (Sloan e Koh, 2008). Geralmente, os hidratos são formados sob alta pressão e baixas temperaturas (Figura 4), as quais são facilmente atingidas no leito marinho. (Peixinho et al., 2010).

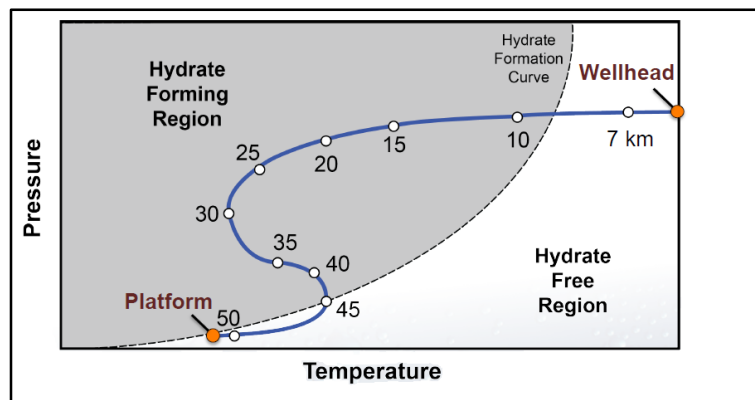


Figura 4. Diagrama de formação de hidrato (Sum, 2015a).

Comparadas às outras deposições, tais como asfaltenos e parafinas, os hidratos representam um problema mais severo, no que diz respeito a garantia de escoamento. Entre diversas razões, isto ocorre porque:

- O hidrato pode ser formado em questão de horas em grandes quantidades, acabando por gerar paradas não programadas nas operações de perfuração, completção e produção, e consequentemente, elevando os custos do projeto;
- Água está sempre presente nos poços;
- A remoção dos *plugs* de hidratos é altamente custosa.

Tendo em vista a importância dos hidratos na indústria de óleo e gás e os diversos problemas que eles podem causar, foram desenvolvidos diversos métodos para tentar prevenir a formação dos mesmos, entre eles a injeção de inibidores termodinâmicos (metanol, etanol, isopropanol e monoetilenoglicol). Entretanto, conforme a indústria caminha para águas cada vez mais profundas, a quantidade necessária desses aditivos para inibir a formação dos hidratos nas linhas de produção seria economicamente inviável. Há também o método de calor ativo, o qual envolve técnicas como aquecimento elétrico, circulação de fluido quente e circulação de óleo quente. Geralmente, esta técnica é usada em conjunto com o isolamento térmico, visando manter a linha de produção em temperaturas

que não favoreçam a formação de hidratos. Existem também métodos de remediação, tais como a despressurização, a qual é amplamente aplicada. Todavia, as desvantagens para estes métodos estão no fato de serem caríssimos, difíceis de aplicar e geralmente resultam em perda na produção (Carvalho, 2010; Yao et al., 2007).

Em sistemas óleo dominantes, como no caso de emulsões A/O, uma tecnologia alternativa é a injeção de anti aglomerantes, a qual não impede a formação dos hidratos dentro das tubulações e linhas de produção, mas consegue prevenir sua aglomeração, formando então uma suspensão de hidratos e impedindo um futuro bloqueio no escoamento. Desse modo, estudar a reologia de suspensão de hidratos é um dos meios de avaliar o risco de bloqueio, uma vez que é possível detectar a formação do hidrato em seu estágio inicial. Além disso, entender o comportamento reológico dessas suspensões é muito importante no design de projetos de tubulações que as transportarão em conjunto com o óleo (Camargo et al., 2000; Yao et al., 2007).

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver fluidos modelo do tipo óleo dominante, neste caso, emulsões A/O, além de estudar a formação de hidratos a partir destes fluidos com a adição de ciclopentano, permitindo que os testes sejam realizados a pressão atmosférica.

1.2. Estrutura da Dissertação

A presente dissertação foi organizada em cinco capítulos. No Capítulo 1 encontra-se a Introdução, a qual descreve as motivações e os objetivos deste estudo. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica, explicando importantes conceitos referente ao estudo, como emulsões, tensoativos e hidratos. O Capítulo 3 descreve os materiais, métodos e equipamentos que foram utilizados no preparo das emulsões, além de descrever os procedimentos para a realização dos testes. O Capítulo 4 reúne os resultados obtidos nos testes de estabilidade, teste de gota, microscopia e ensaios reológicos, bem como a discussão dos mesmos. No Capítulo 5, está a conclusão do estudo.

2

Revisão bibliográfica

2.1.

Emulsões

Dispersões são sistemas polifásicos nos quais uma fase encontra-se dispersa dentro de outra fase. Existem diversos tipos de dispersões tais como, espumas, suspensões e emulsões. A emulsão é uma dispersão termodinamicamente instável na qual dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis se misturam (geralmente água e óleo). A fase dispersa, também conhecida como fase interna ou discreta é fragmentada em gotículas dentro de uma fase contínua ou externa. As emulsões podem apresentar diversos diâmetros de gotículas, sendo que, quando menores que 0,1 μm , tal dispersão é caracterizada como microemulsão. Apesar de serem termodinamicamente instáveis, as emulsões podem ser cineticamente estáveis por meio da utilização de tensoativos, contribuindo para que a separação de fases seja retardada. Esta noção de estabilidade está relacionada com o tempo em que é possível identificar por observação visual, a separação de fases. Emulsões que são muito estáveis demoram bastante tempo até que se consiga detectar a separação entre fases. É importante dizer que o tempo ideal de espera até que isto ocorra, depende da aplicação das mesmas. Existem emulsões que podem demorar alguns anos para separar as fases, enquanto outras demoram apenas alguns minutos. Suas aplicações são as das mais variadas e podem ser utilizadas em áreas tais como, indústria de papel, agricultura, detergentes, cosméticos, setor de alimentos, farmacêutico e medicinal e indústria de óleo e gás (Aranberri et al., 2006; Daltin, 2011; Jacques, 1999).

As emulsões podem ser classificadas de acordo com a natureza da fase dispersa e da fase contínua no sistema. Uma emulsão é classificada como óleo em água (O/A) quando gotas de óleo estão dispersas na fase aquosa, ou caso ocorra o contrário, a emulsão é nomeada como água em óleo (A/O). Geralmente, as emulsões do tipo O/A apresentam uma textura cremosa, enquanto que as emulsões A/O se mostram gordurosas. Existem também as emulsões múltiplas, conhecidas como água em óleo em água (A/O/A) e óleo em água em óleo (O/A/O).

Uma emulsão O/A/O contém gotas de óleo dispersas dentro de outras gotas de água, as quais estão dispersas em um meio contínuo oleoso. As gotas duplas são da ordem de dezenas de micrometros e podem conter dezenas de gotas da última fase interna (Salager, 2000; Schramm, 2005, Shaw, 1975). A Figura 5 exemplifica as emulsões descritas acima. A cor cinza representa a fase oleosa, enquanto que cor branca representa a fase aquosa.

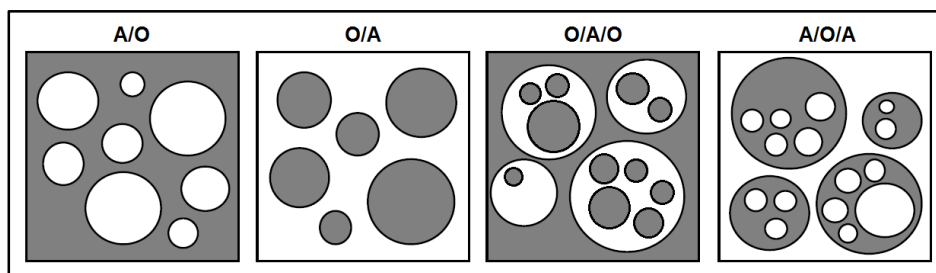


Figura 5. Diferentes tipos de emulsões (Adaptado de Salager, 2000).

Segundo Schramm e Kutay (2000) podem existir emulsões ainda mais complexas, do tipo A/O/A/O, como mostra a Figura 6.

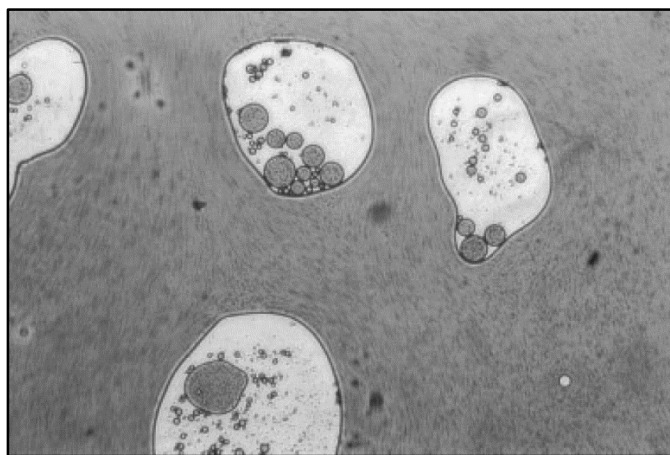


Figura 6. Exemplo de uma emulsão da indústria de petróleo do tipo água em óleo em água em óleo (A/O/A/O) (Schramm e Kutay, 2000).

As emulsões ainda podem ser classificadas de acordo com a concentração de suas fases dispersas. A teoria de volume das fases mostra que o valor de empacotamento de esferas rígidas e de raios iguais, varia de 64% (arranjo randômico) até 74% (arranjo hexagonal). No entanto, emulsões são polidispersas (distribuição não uniforme dos raios das gotas) e suas gotas são elásticas, o que faz com que possam na prática, atingir valores bem maiores que 74% de empacotamento (Figura 7). Quando a concentração da fase dispersa é menor que

0,1% volume/volume (v/v), as emulsões são classificadas como diluídas. Caso a concentração da fase dispersa esteja entre 0,1 e 74 % v/v, elas são classificadas como concentradas. Por fim, são classificadas como altamente concentradas se a concentração da fase dispersa seja maior do que 74% v/v (Nedden, 2010; Tadros, 2009).

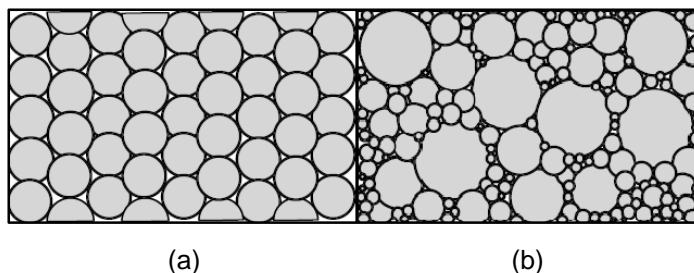


Figura 7. Arranjos de empacotamento de gotas: (a) hexagonal, com esferas rígidas; (b) randômico, com gotas polidispersas e elásticas (Myers, 1999).

2.1.1. Tensoativos

Emulsões podem ser produzidas misturando-se apenas óleo e água, porém com energia mecânica suficiente para que um meio se disperse no outro. Mesmo assim, é necessário introduzir um outro componente no sistema, o qual conferirá maior estabilidade. Este componente é o tensoativo, conhecido também como surfactante ou emulsificante (Daltin, 2011).

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, isto é, que apresentam afinidade dupla por substâncias polares e apolares. Em sua configuração mais simples, o tensoativo possui dois tipos de grupos funcionais em sua estrutura química. O grupo polar ou hidrofílico é solúvel em água, enquanto que o grupo apolar ou lipofílico é solúvel em óleo. Normalmente, o grupo apolar é composto por uma cadeia de hidrocarbonetos com 12 átomos de carbono. A Figura 8 exemplifica uma típica estrutura molecular de um tensoativo. As propriedades da molécula de tensoativo são resultado dos efeitos produzidos pelo tipo, tamanho e força de cada grupo funcional. Um tensoativo tem caráter mais polar (solúvel em água) quando seu grupo hidrofílico for mais relevante, isto é, se o tensoativo for iônico e possuir uma cadeia apolar que tenha menos que 12 átomos de carbono. Por outro lado, um tensoativo tem caráter mais apolar (solúvel em óleo) quando sua cadeia apolar possuir mais de 16 átomos de carbono. (Zerpa et al., 2011).

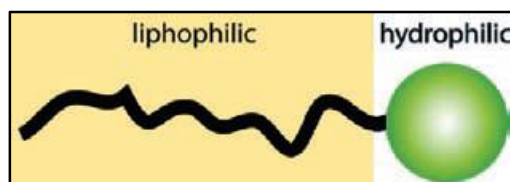


Figura 8. Esquema básico de um tensoativo (Zerpa et al., 2011).

Geralmente, é necessário adicionar no mínimo, um tensoativo para que a emulsão seja cineticamente mais estável. Os tensoativos desempenham diversas funções importantes numa emulsão. São eles que, usualmente, determinam o tipo da emulsão (A/O ou O/A) e diminuem a tensão interfacial, o que contribui para a geração de gotas menores e, portanto, torna a emulsão mais estável. Além disso, localizam-se na interface das gotas formadas, entre a fase interna e externa, gerando mecanismos de estabilização contra a coalescência. É importante ressaltar que, geralmente as emulsões mais eficientes são aquelas que consistem em uma mistura de dois ou mais tensoativos, um que possua caráter mais hidrofílico e outro com caráter mais lipofílico (Griffin, 1949; Schramm, 1992).

Conforme Daltin (2011), existem diversos tipos de tensoativos. Eles podem ser classificados da seguinte forma:

- **Iônicos:** são aqueles que possuem uma carga na parte polar de sua estrutura. Quando esta carga for positiva, eles são chamados de catiônicos, e se for negativa, são chamados de aniônicos. Geralmente, os tensoativos catiônicos são menos solúveis em água do que os tensoativos aniônicos, e ambos não podem ser misturados devido ao risco de neutralização, gerando um composto sem cargas e desse modo, insolúvel em água.
- **Não iônicos:** são aqueles que não possuem carga em sua estrutura e por causa disso, podem ser misturados com quaisquer tensoativos iônicos.
- **Anfóteros:** são aqueles que podem se comportar como aniônicos ou catiônicos, dependendo do pH da solução. Normalmente, são compatíveis com todas as outras classes de surfactantes.

Uma característica importante e intrínseca do tensoativo é a sua concentração micelar crítica (CMC), concentração a partir da qual, ocorre a formação de micelas. Após a CMC, a adição de tensoativo não provoca mais redução da tensão superficial, a qual se mantém então, constante (Figura 9). Além disso, os tensoativos em excesso se organizam em micelas. A CMC pode ser

reduzida com o aumento da temperatura, com o aumento da cadeia polar do tensoativo e com a adição de sais (Daltin, 2011; Salager, 2000; Shaw, 1975).

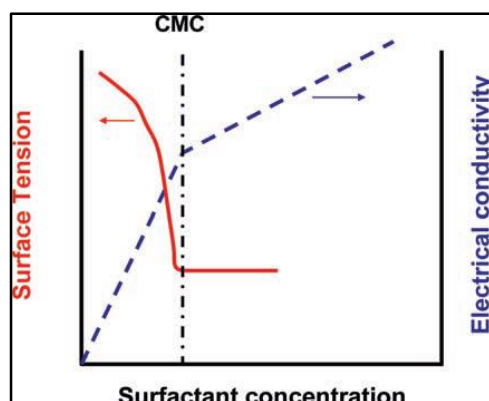


Figura 9. Variação da tensão superficial e da condutividade elétrica Vs. Concentração de tensoativo (Zerpa et al., 2011).

2.1.2. HLB (Balanço Hidrofílico-Lipofílico)

Os tensoativos desempenham diversas funções. Eles contribuem para a formação da emulsão, tornam-na mais fácil de se preparar, ajudam na produção de gotas menores e estabilizam o sistema emulsionado. Com isso, suas características ajudam a definir o tipo de emulsão que será formado, A/O ou O/A. É nesta última questão que o conceito HLB é aplicado (Griffin, 1949).

O conceito HLB está relacionado com o caráter hidrofílico e lipofílico de cada tensoativo. Griffin propôs calcular o número de HLB do tensoativo a partir de sua estrutura química e então, combinar este número com o HLB da fase oleosa, na qual seria dispersa a fase aquosa. Foram gerados números, numa escala adimensional de 0 a 20, a partir de fórmulas empíricas. Tais fórmulas são usadas para calcular o HLB de estruturas moleculares. (Myers, 1999).

O HLB não é um valor de solubilidade, porém está relacionado com essa propriedade. Um tensoativo que possua um baixo valor de HLB, tende a ser mais solúvel em óleo, enquanto que um tensoativo com alto valor de HLB, tende a ser mais solúvel em água. Todavia, é possível que dois tensoativos tenham o mesmo valor de HLB e exibam diferentes solubilidades. Desse modo, tensoativos com baixo HLB (0 a 10) tendem a formar emulsões A/O, e tensoativos com alto HLB (10 a 20) tendem a formar emulsões O/A (Griffin, 1949; ICI Americas Inc., 1980).

A Tabela 1 apresenta uma correlação entre os valores de HLB e suas respectivas aplicações.

Tabela 1. Aplicações dos tensoativos segundo a faixa de HLB
(Adaptado de Griffin, 1949)

Faixa de HLB	Aplicação
4-6	Emulsificante de A/O
7-9	Agentes de molhabilidade
8-18	Emulsificante de O/A
13-15	Detergentes
15-18	Solubilizante

O HLB é apenas um indicador das características hidrofílicas ou lipofílicas do tensoativo, e não sua eficiência. Tensoativos com o mesmo número de HLB variam sua eficiência considerando o mesmo sistema. Além disso, é recomendado que se utilize uma mistura de surfactantes ao invés de somente um, pois as misturas normalmente funcionam melhor do que um tensoativo puro, mesmo que ambos possuam o mesmo HLB (Schramm, 2005).

A Figura 10 mostra alguns valores de HLB requerido para produção de emulsões do tipo O/A (com 20% ou menos de fase dispersa) e do tipo A/O.

Table 2A — Required HLB for O/W Emulsions of a Variety of Emulsion Ingredients (Approx. \pm 1)			
Acetophenone 14	Carbon Tetrachloride . . . 16	Isopropyl Myristate . . . 11-12	toluamide 7-8
Acid, Dimer 14	Carnauba Wax 15	Isopropyl Lanolate . . . 14	Nonyl Phenol 14
Acid, Isostearic 15-16	Castor Oil 14	Isopropyl Palmitate . . 11-12	Orthodichlorobenzene . 13
Acid, Lauric 16	Ceresine Wax 8	Jobba Oil 6-7	Palm Oil 10
Acid, Linoleic 16	Chlorinated Paraffin . . 12-14	Kerosene 12	Paraffin Wax 10
Acid, Oleic 17	Chlorobenzene 13	Lanolin, Anhydrous . . . 9	Petrolatum 7-8
Acid, Ricinoleic 16	Cocoa Butter 6	Lanolin, Liquid 9	Petroleum Naphtha . . 14
Alcohol, Cetyl 15-16	Corn Oil 10	Lard 5	Pine Oil 16
Alcohol, Decyl 15	Cottonseed Oil 5-6	Lauryl Amine 12	Polyethylene Wax . . 15
Alcohol, Hexadecyl . . 11-12	Cyclohexane 15	Menhaden Oil 12	Polyoxypropylene 30
Alcohol, Isodecyl . . . 14	Decahydro Naphthalene . 15	Methyl Phenyl Silicone . 7	Cetyl Ether 10-11
Alcohol, Isohexadecyl . 11-12	Decyl Acetate 11	Methyl Silicone 11	Propene, Tetramer . . 14
Alcohol, Lauryl 14	Diethyl Aniline 14	Mineral Oil (light)	Rapeseed Oil 6
Alcohol, Oleyl 13-14	Diisooctyl Phthalate . . 13	Napthenic 11-12	Silicone Oil (volatile) . 7-8
Alcohol, Stearyl 15-16	Diisopropyl Adipate . . . 9	Mineral Oil, Paraffinic . 10	Soybean Oil 6
Alcohol, Tridecyl . . . 14	Diisopropyl Benzene . . 15	Mineral Oil (light)	Styrene 15
Arachidyl Propionate . 7	Dimethyl Silicone 9	Paraffinic 10-11	Toluene 15
Arlamol E 7	Ethyl Aniline 13	Mineral Oil (medium) . .	Trichlorotrifluoroethane 14
Beeswax 9	Ethyl Benzoate 13	Paraffinic 9	Tricresyl Phosphate . . 17
Benzene 15	Fenchone 12	Mineral Spirits 14	Xylene 14
Bensonitrile 14	Glycerol Monostearate . 13	Mink Oil 5	
Bromobenzene 13	Hydrogenated Peanut . .	Nitrobenzene 13	
Butyl Stearate 11	Oil 6-7	N,N-diethyl-m-	
Table 2B — Required HLB for W/O Emulsions of a Variety of Emulsion Ingredients (Approx. \pm 1)			
Gasoline 7	Kerosene 6	Mineral Oil 6	

Figura 10. HLB requerido para produção de emulsões O/A e A/O para vários tipos de óleo e outros ingredientes (ICI Americas Inc., 1980).

É relevante apontar algumas limitações do conceito HLB (Daltin, 2011):

- Negligencia a concentração total dos tensoativos na emulsão. Altas concentrações dos mesmos podem acarretar em alterações reológicas;

- Todo o sistema foi empiricamente elaborado principalmente para emulsões do tipo óleo em água;
- Todo o sistema foi desenvolvido para ser utilizado a uma temperatura de 20 °C. Alterações na temperatura podem alterar o HLB efetivo dos tensoativos iônicos e não iônicos.

2.1.3.

Estabilidade da emulsão

Existem diferentes mecanismos que buscam estabilizar a emulsão, evitando principalmente que as gotículas coalesçam. Alguns desses principais mecanismos são a estabilização eletrostática, estabilização estérica e efeito Gibbs-Marangoni.

A estabilização eletrostática ocorre por meio de tensoativos iônicos, os quais geram uma distribuição de cargas elétricas na superfície da gota, positivas para tensoativos catiônicos e negativas para tensoativos aniônicos. Dessa forma, a repulsão entre duas gotículas é resultado da repulsão eletrostática entre duas cargas iguais. No caso de emulsões A/O, as forças eletrostáticas não desempenham o principal papel na estabilização da emulsão devido à baixa constante dielétrica do óleo. Já para emulsões O/A, estudos mostram que as forças eletrostáticas afetam a floculação, mas não a coalescência (Daltin, 2011; Sullivan e Kilpatrick, 2002).

Na estabilização estérica, espécies adsorvidas na interface das gotas resistem a interagir com espécies adsorvidas na interface de outras gotas. Tal repulsão ocorre quando é energeticamente mais favorável a interação entre as espécies adsorvidas com a fase contínua do que com outras espécies adsorvidas na interface das gotas. As principais espécies utilizadas para tal estabilização são os tensoativos não iônicos, mas também podem ser empregados polímeros tais como proteínas, amidos, poli (álcool vinílico), poli (ácido acrílico), ácido poliacrílico, polietilenoglicóis e polipropilenoglicóis. (Daltin, 2011; Sullivan e Kilpatrick, 2002).

Segundo Daltin (2011) os tensoativos não iônicos, além de não possuírem carga, podem exibir cadeias polares muito longas, fazendo com que a emulsão se estabilize por impedimento estérico. Entretanto, para melhorar a estabilização de uma emulsão, geralmente se usam os dois mecanismos em conjunto, eletrostático e estérico (Figura 11). Por causa disso é muito usual uma mistura de tensoativos aniônicos e não iônicos, combinação esta utilizada no presente trabalho visando emulsões mais estáveis.

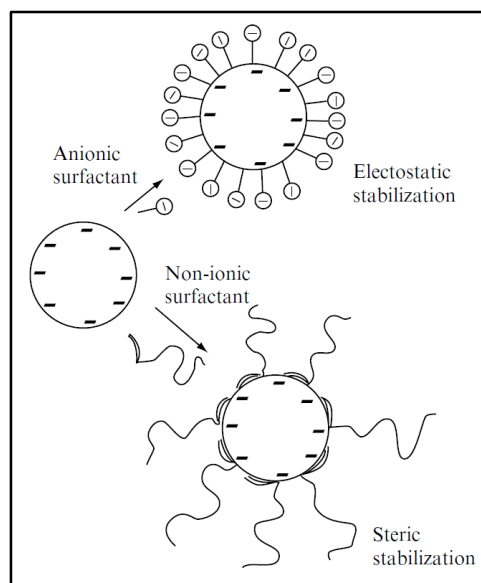


Figura 11. Estabilização eletrostática e estérica realizada por tensoativos (Holmberg et al., 2002).

Por último, o efeito Gibbs-Marangoni começa com uma expansão inesperada de uma parte da superfície com moléculas adsorvidas em sua interface. Essa expansão pode ocorrer devido à aproximação entre duas gotas. Em consequência, o filme da gotícula apresenta uma diminuição na concentração de tensoativo em relação às áreas da interface que não sofreram expansão. Assim, é formado um gradiente de tensão interfacial entre tais áreas, o qual contrapõe a força de expansão da superfície. Tal gradiente contribui para restaurar a distribuição uniforme de tensão interfacial em toda a interface. O fenômeno descrito só existe caso seja restaurado o equilíbrio na distribuição de tensoativos na interface, processo esse que pode demorar segundos ou até horas. Na prática, o efeito de Gibbs-Marangoni é um mecanismo de auto regeneração da interface das gotas contra a coalescência, uma vez que sua interface se comporta elasticamente (Lucassen-Reynders, 1996; Schramm, 2005). Tal procedimento é ilustrada na Figura 12.

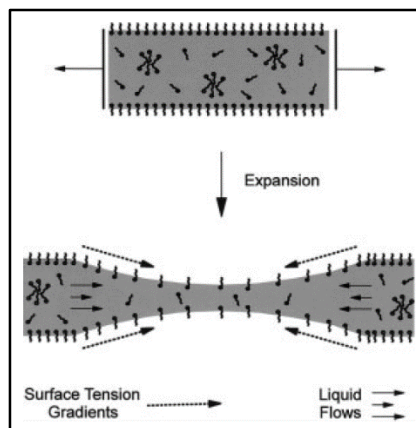


Figura 12. Efeito de Gibbs-Marangoni (Schramm, 2005).

2.1.4.

Processos de quebra de emulsão

De acordo com Daltin (2011), existem diversos fatores que podem contribuir para a separação de fases da emulsão, os quais são apresentados a seguir:

- Diferença da densidade entre as fases;
- Diferença entre a viscosidade da fase externa e interna;
- Valor da Tensão interfacial entre as fases.

Para que se mantenha a emulsão estável por mais tempo, evitando então a coalescência das gotículas, deve-se procurar fases que possuam densidades próximas, utilizar uma fase contínua com alta viscosidade, o que aumentaria o atrito que as gotículas sofreriam para se movimentar, e reduzir a tensão interfacial entre as fases, o que geraria gotas menores durante o processo de emulsão. Outros parâmetros também contribuem para uma emulsão mais estável, tais como: o percentual da fase dispersa, uma alta resistência mecânica e elástica da interface, uma alta solubilidade do surfactante na fase contínua (Lei de Bancroft), um alto potencial zeta e uma estreita distribuição do tamanho de gotas. Além disso, aumentar a temperatura da emulsão geralmente acelera seu processo de quebra (Canselier & Poux, 2004; Daltin, 2011).

Os processos de quebra de emulsão são variados (Figura 13) e os fenômenos físicos que estão envolvidos não são triviais. Esses processos podem ocorrer simultaneamente ou consecutivamente, o que dificulta ainda mais a análise de quebra da emulsão. Emulsões com gotículas monodispersas não são fáceis de serem obtidas e, portanto, qualquer tratamento teórico sobre o assunto deveria levar em conta a distribuição do tamanho de gota. As teorias que consideram a polidispersão de um sistema são extremamente complexas e

geralmente somente soluções numéricas podem ser obtidas. Aliado a isso, medir a adsorção dos tensoativos na emulsão não é simples, e tal informação é obtida em uma superfície plana, diferente das superfícies curvas encontradas nas gotas emulsionadas. (Tadros, 2009).

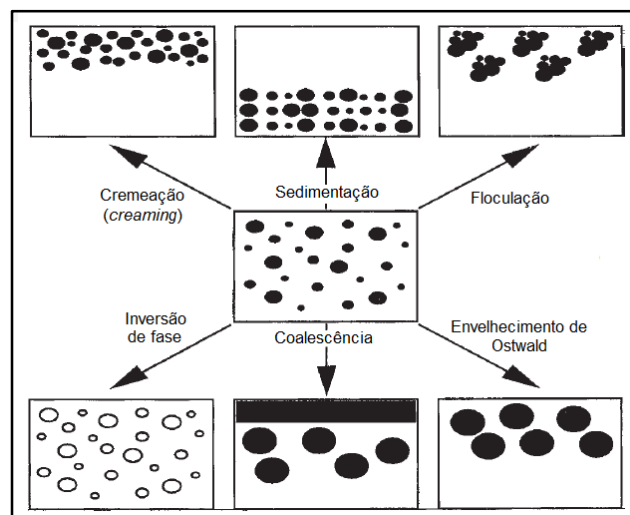


Figura 13. Mecanismos de quebra de emulsão (Tadros, 2009).

A degradação física da emulsão é resultado da tendência espontânea em se minimizar a área interfacial entre a fase interna e externa. Embora todos estes mecanismos possam quebrar a emulsão, alguns deles são reversíveis. (Nedden, 2010; Schulz, 2005).

De acordo com Myers (1999) e Daltin (2011), a sedimentação e a cremação (*creaming*) são processos que ocorrem em quase todas as emulsões nas quais há diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa. Se a densidade da fase dispersa for maior que a densidade da fase contínua, isto é, em emulsões A/O, ocorrerá a sedimentação, uma vez que o óleo tende a ser o fluido com menor densidade. Caso seja o contrário, como em emulsões O/A, ocorrerá a cremação. A velocidade na qual uma gota, supostamente esférica e rígida, ascende ou descende em um meio contínuo, é regida pela Lei de Stokes, determinada pela seguinte equação:

$$V = \frac{2R^2g(\rho_d - \rho_c)}{9\eta_c}$$

onde:

R é o raio da gotícula

g é a aceleração da gravidade

ρ_d é a densidade da fase dispersa

ρ_c é a densidade da fase contínua

η_c é a viscosidade da fase contínua

Verifica-se que a velocidade da gota é diretamente proporcional ao tamanho da gotícula e à diferença entre as densidades das fases, e inversamente proporcional à viscosidade da fase contínua. Desse modo, para aumentar o tempo de estabilidade da emulsão, retardando a velocidade terminal, deve-se diminuir o diâmetro das gotículas, diminuir a diferença de densidade entre as fases e aumentar a viscosidade da fase contínua.

A floculação é o processo no qual as gotas se agregam umas às outras, sem que haja mudança no diâmetro das mesmas. As gotas permanecem muito próximas umas das outras, formando flocos ou agregados, nos quais pode até haver contato entre elas. Este processo ocorre devido às forças de van der Waals, uma vez que pode não existir repulsão suficiente dentro do sistema para manter as gotas afastadas uma das outras. Tal mecanismo pode ser forte ou fraco, dependendo da magnitude das forças envolvidas. A floculação é o primeiro passo no processo de desemulsificação e sua taxa depende do corte da fase interna, temperatura, viscosidade da fase contínua e da diferença de densidade entre tais fases (Kokal, 2005; Tadros, 2009). É importante notar que tanto a sedimentação/cremeação e a floculação são processos que podem ser revertidos por meio da aplicação de uma energia externa ao sistema, como uma agitação moderada. Entretanto, já são os primeiros indícios para que ocorra coalescência (Daltin, 2011; Myers, 1999).

Outro conhecido fenômeno de desestabilização é o envelhecimento ou amadurecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*). As gotas menores, que possuem uma maior área por volume, vão diminuindo com o tempo e finalmente desaparecem, ao mesmo tempo em que as gotas maiores vão aumentando de tamanho. Isto ocorre porque a pressão interna é mais elevada em gotas menores do que em gotas maiores. Além disso, a taxa de envelhecimento é função da solubilidade da fase dispersa na fase contínua (Aranberri et al., 2006; Holmberg et al., 2002).

Um processo ainda mais severo é a coalescência, onde há fusão de duas ou mais gotas para formar uma única gota maior, com redução da área interfacial. Esse mecanismo resulta do enfraquecimento e ruptura do filme líquido entre as gotas, com a perda da identidade de cada gota. O limite da coalescência é a

completa separação da emulsão em duas fases distintas. Ela é vista como um processo irreversível (Holmberg et al., 2002; Tadros, 2009).

Segundo Heimenz e Rajagopalan (1997) *apud* Urrutia (2006), o mecanismo de coalescência ocorre em quatro etapas (Figura 14):

1. Duas gotas se aproximam;
2. A medida que a distância entre elas diminui, o fluido escoar entre elas. Assim, as gotas são comprimidas umas contra as outras, formando uma região plana;
3. Devido ao aumento local na área superficial, a camada de surfactante que cobre a interface é repartida, deixando algumas áreas de superfície desprotegidas e, portanto, livres para formar uma ponte entre as gotas;
4. Uma vez que a ligação entre elas ocorre, a coalescência ocorre quase que instantaneamente.

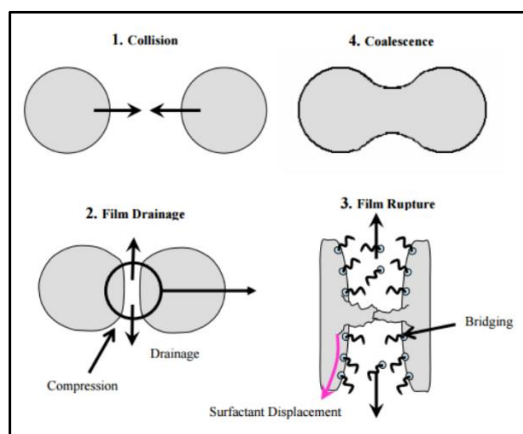


Figura 14. Processo de coalescência
(Heimenz e Rajagopalan, 1997 *apud* Urrutia, 2006).

Já a inversão de fases é o processo no qual existe uma mudança entre as fases dispersa e contínua. Por exemplo, uma emulsão A/O inverte para uma do tipo O/A. Isto ocorre devido à passagem do tempo e à mudança nas condições da emulsão. Geralmente, a inversão de fases possui um estado de transição aonde são formadas emulsões múltiplas (Tadros, 2009). É possível também que um aumento da fase dispersa possa gerar uma inversão de fases na emulsão.

2.2. Reologia

A reologia é a ciência que estuda as deformações e o escoamento dos materiais. Esta definição foi dada por E. C. Bingham em 1929, ano em que foi fundada a Sociedade Americana de Reologia. Entretanto, o conhecimento de reologia, embora ainda não definido formalmente, remonta o século XVII, quando em 1678 Robert Hooke observou que as forças deformantes são proporcionais às deformações elásticas produzidas. Alguns anos mais tarde, em 1687, Isaac Newton determinou o comportamento reológico de líquidos por meio de um escoamento cisalhante simples em seu trabalho chamado *Principia*. (Barnes et al., 1993; Tanner, 2000).

Esta ciência estuda a resposta dos materiais, sejam líquidos ou sólidos, quando submetidos à uma tensão ou deformação. Assim, é possível prever a força necessária para deformar ou escoar um corpo. Também se pode prever a deformação ou escoamento resultante da aplicação de forças em um material.

Os sólidos ideais são aqueles que apresentam comportamento elástico, isto é, quando a tensão aplicada é retirada, retornam à sua forma original (deformação reversível). Já os fluidos ideais, são aqueles que apresentam comportamento viscoso, ou seja, tendem a escoar de forma irreversível. Após cessada a aplicação de tensão, a energia de deformação não pode ser recuperada e é dissipada sob a forma de calor. (Bird et al., 1987)

Os fluidos, tais como líquidos ou gases, se deformam quando submetidos a uma força externa. Newton introduziu o conceito de viscosidade através de um modelo de placas paralelas (Figura 15). Nesse experimento, um fluido escoou entre essas duas placas paralelas de área A , separadas por uma espessura h e movimentadas por uma força F . Assim, as camadas de fluido deslizaram entre si, gerando uma deformação. A esse deslizamento entre as camadas de fluido, denominou-se cisalhamento, e a força externa que gerou tal deformação de tensão de cisalhamento. A resistência contrária a essa tensão de cisalhamento, denominou-se de viscosidade, importante propriedade reológica na caracterização de fluidos.

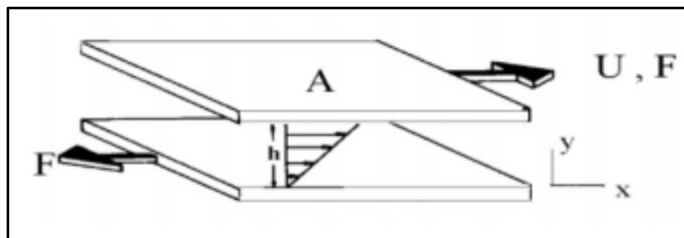


Figura 15. Modelo de placas paralelas
(Barnes, 1969 *apud* Galindo, 2013).

Em termos matemáticos, a tensão de cisalhamento (τ) é definida como a força F aplicada por unidade de área A , a fim de manter uma diferença de velocidade entre as placas. É expressa pela seguinte equação:

$$\tau = \frac{F}{A}$$

onde:

τ é a tensão de cisalhamento

F é força aplicada

A é a área das placas

A tensão de cisalhamento produz um gradiente de velocidade no interior do fluido. Essa variação de velocidade entre duas partículas vizinhas ou planos vizinhos com a distância entre os mesmos é denominada de taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). De acordo com a Lei de Viscosidade Newton, a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento são diretamente proporcionais, tal que essa constante de proporcionalidade, é por definição, a viscosidade. A equação da Lei de Viscosidade de Newton é definida pela seguinte expressão:

$$\tau = \mu \dot{\gamma}$$

onde:

τ é a tensão de cisalhamento

μ é viscosidade do fluido

$\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento

2.2.1 Classificação reológica

Existem os fluidos ideais, os que são hipotéticos, pois possuem viscosidade igual a zero. Existem os fluidos reais, os quais podem ser classificados em newtonianos e não-newtonianos.

Os fluidos newtonianos são aqueles que obedecem a Lei de Viscosidade de Newton, isto é, sua viscosidade, denominada absoluta, permanece constante mediante diferentes taxas de cisalhamento e não varia com o tempo. A viscosidade de um fluido newtoniano é influenciada apenas pela temperatura e pressão. A tensão de cisalhamento varia de modo contínuo e linear em relação a taxa de cisalhamento e, portanto, a curva de escoamento para um fluido newtoniano é uma reta que passa pela origem.

Os fluidos não-newtonianos são aqueles em que a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento, mas que também pode variar em relação ao tempo de cisalhamento. Eles podem ser separados em três categorias: independentes do tempo, dependentes do tempo e viscoelásticos. A Figura 16 apresenta as divisões na classificação dos fluidos.

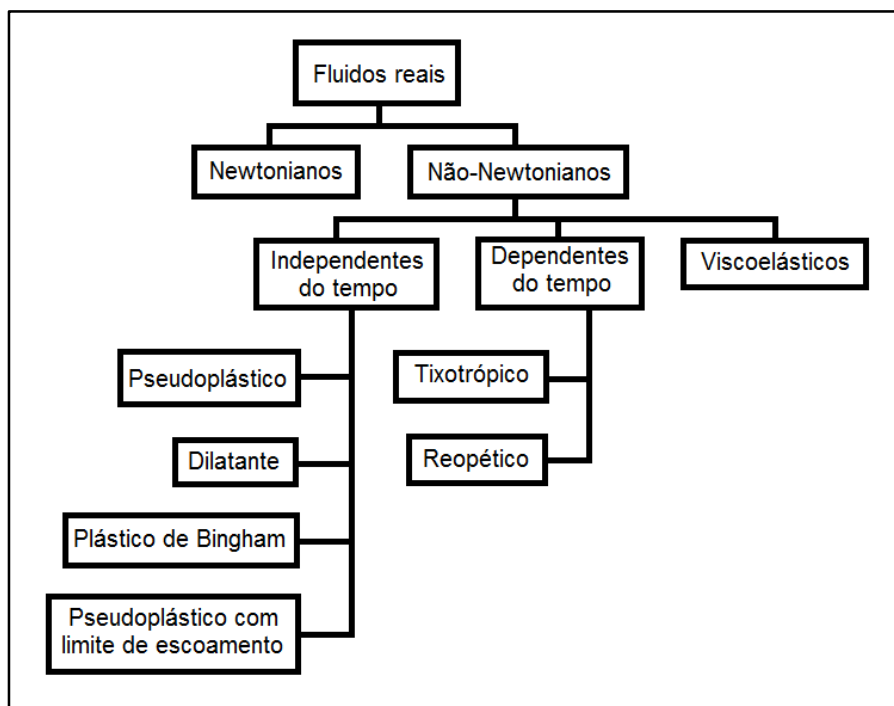


Figura 16. Classificação dos fluidos reais de acordo com o comportamento reológico
(Adaptado de Mothé, 2009)

2.2.1.1 Fluidos Não-Newtonianos

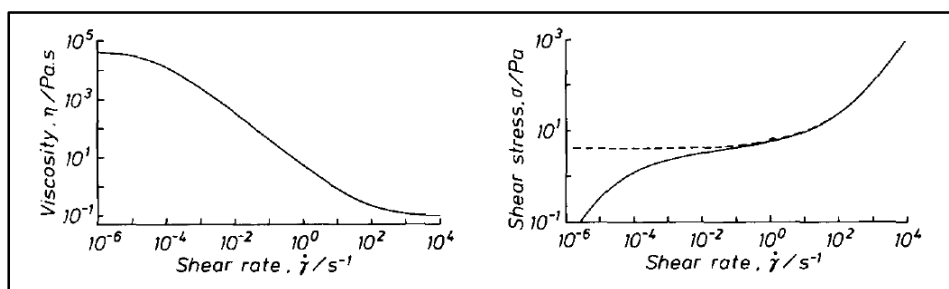
Os fluidos não-newtonianos, como dito anteriormente, são aqueles em que a sua viscosidade pode variar. Seu comportamento mecânico não pode ser descrito pela Lei de Viscosidade de Newton, ou seja, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento é não linear. Desse modo, para cada taxa de cisalhamento aplicada é obtida uma viscosidade, denominada de viscosidade aparente do fluido.

Eles podem ser classificados em três categorias:

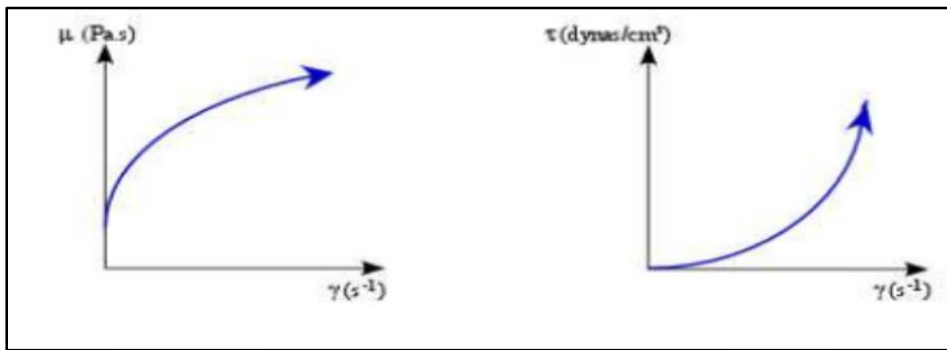
- Independentes do tempo: são aqueles cuja viscosidade não depende do tempo de cisalhamento aplicado, mas somente da taxa de cisalhamento;
- Dependentes do tempo: são aqueles cuja viscosidade depende do tempo de cisalhamento e da taxa de cisalhamento;
- Viscoelásticos: são aqueles que exibem ao mesmo tempo características elásticas (sólido) e viscosas (líquido).

Os fluidos que são independentes do tempo são divididos em quatro categorias: os pseudoplásticos, dilatantes, plásticos de Bingham e pseudoplásticos com tensão limite de escoamento.

Os fluidos pseudoplásticos (*shear-thinning*) são aqueles cuja viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, enquanto que os fluidos dilatantes (*shear-thickening*) são aqueles cuja viscosidade aparente aumenta com a taxa de cisalhamento (Figura 17).



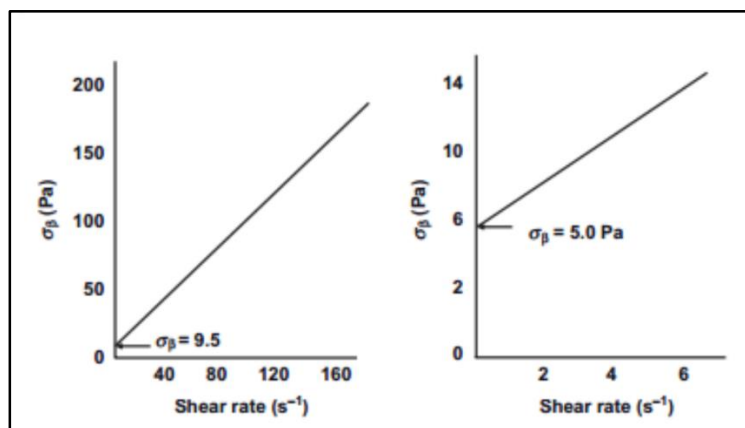
(a)



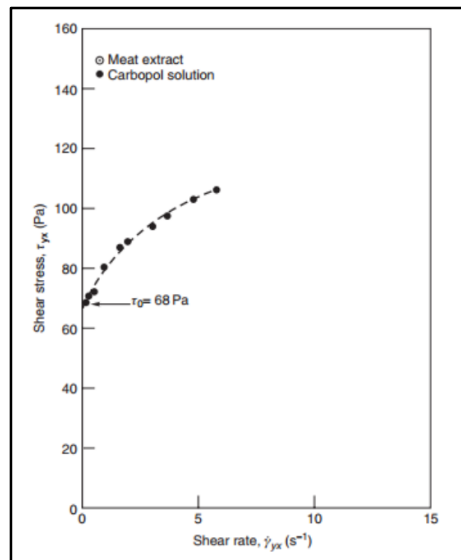
(b)

Figura 17. Curvas de escoamento: (a) fluido pseudoplástico (Barnes et al, 1993); (b) fluido dilatante (Shiroma, 2012)

Segundo Barnes et al. (1993), existem também os fluidos que apresentam uma tensão limite de escoamento, a qual precisa ser excedida para que o fluido comece a escoar. Entre eles estão os plásticos de Bingham e os pseudoplásticos com tensão de limite de escoamento. A diferença entre ambos é que, após a tensão inicial ser excedida, o primeiro apresenta uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento, enquanto que o segundo apresenta uma relação não linear (Figura 18).



(a)



(b)

Figura 18. Curvas de escoamento: (a) fluido plástico de Bingham (Tadros, 2010); (b) fluido pseudoplástico com tensão limite de escoamento (Chhabra & Richardson, 2008)

A Figura 19 apresenta em dois gráficos uma comparação entre o comportamento reológico desses quatro fluidos não-newtonianos independentes do tempo e um fluido newtoniano.

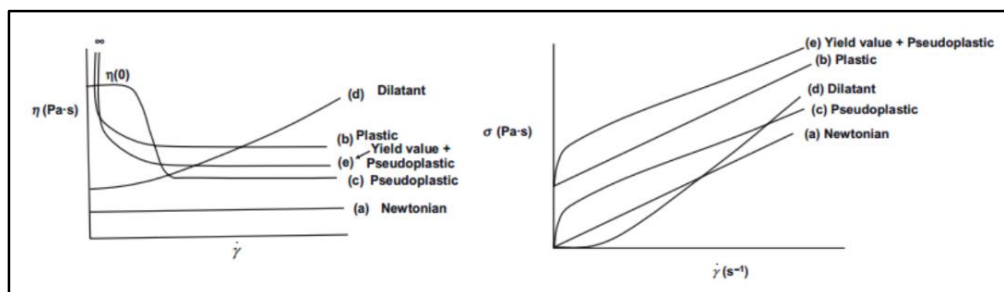


Figura 19. Comparativo reológico entre o comportamento de fluido newtoniano e de fluidos não-newtonianos independentes do tempo. (Tadros, 2010)

Para os fluidos independentes do tempo, diversos modelos reológicos baseados em relações empíricas vêm sido desenvolvidos. O Modelo de *Ostwald de Waele* ou *Power-Law* pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n$$

onde:

τ é a tensão de cisalhamento

k é o índice de consistência

$\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento

n é o índice de potência ou *power-law*

Os fluidos modelados por essa relação, são caracterizados de acordo com o valor de n (índice *power-law*). Quando n for igual a um, este fluido é newtoniano. Se o valor de n for menor que um, o fluido possui comportamento pseudoplástico, enquanto que se o n for maior que um, o comportamento do fluido é dilatante.

Outro modelo muito importante é o de *Herschel-Bulkley*, que é descrito pela equação:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$$

onde:

τ é a tensão de cisalhamento

τ_0 é a tensão limite de escoamento

k é o índice de consistência

$\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento

n é o índice de potência *power-law*

É importante notar que, para este modelo o fluido precisa de uma tensão limite de escoamento. Além disso, se o valor de τ_0 for igual a zero, e o valor de n for um, temos a relação de viscosidade de Newton. Do mesmo modo descrito no modelo anterior, o valor de n determina o tipo de comportamento reológico do modelo *Herschel-Bulkley*.

Existem também os fluidos não-newtonianos dependentes do tempo, que são os tixotrópicos e os reopéticos. A uma taxa de cisalhamento constante, a viscosidade aparente dos fluidos tixotrópicos aumenta de acordo com o tempo de cisalhamento, enquanto que a viscosidade aparente dos fluidos reopéticos diminui segundo a taxa de cisalhamento. (Chhabra & Richardson, 2008). A Figura 20 apresenta o comportamento reológicos desses dois fluidos.

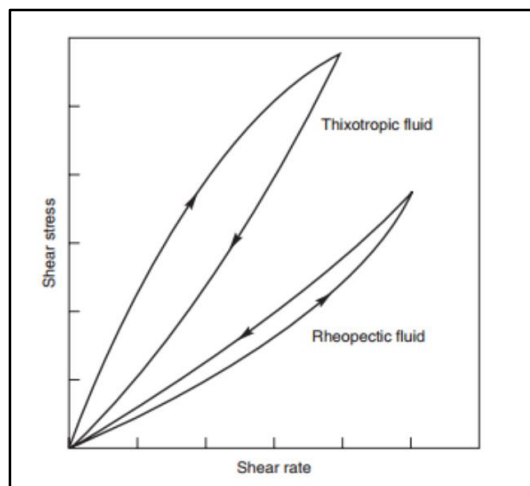


Figura 20. Curvas de escoamento para fluidos não-newtonianos dependentes do tempo (Chhabra & Richardson, 2008)

Em outros materiais, como a maioria dos líquidos, o comportamento reológico é bem complexo, exibindo ao mesmo tempo características elásticas e viscosas. Neste caso, o parâmetro reológico de interesse é a viscoelasticidade e tais materiais são chamados de viscoelásticos. Um dos testes realizados para caracterizar os materiais viscoelásticos são os testes oscilatórios, nos quais é medida a resposta mecânica do material através de um sinal senoidal de tensão ou deformação aplicado pelo reômetro.

Para um teste oscilatório com um sinal senoidal de deformação, é possível separar o sinal de saída em duas componentes, uma resposta sólida e outra resposta líquida. A componente sólida da resposta do sistema é descrita pelo módulo elástico ou de armazenamento (G'). Esta componente é a medida de elasticidade do material e apresenta a habilidade do material de armazenar energia. Já a componente líquida da resposta do sistema é caracterizada pelo módulo viscoso ou perda (G''). Esta componente apresenta a habilidade do material em dissipar energia. É importante dizer que estas componentes reológicas variam conforme a frequência aplicada pelo reômetro. A unidade de medida de ambos os módulos é dada em Pascal (Pa).

2.3. Hidratos (Clatratos)

Os hidratos são compostos cristalinos semelhantes ao gelo, nos quais moléculas de água organizam-se em estruturas com cavidades (hospedeiros) capazes de enclausurar pequenas moléculas (hóspedes). Tais estruturas são formadas por ligações de hidrogênio da água. As moléculas enclausuradas nestas

cavidades são geralmente de hidrocarbonetos leves (metano, etano, propano), outros compostos em fase gasosa (hidrogênio e dióxido de carbono) e outros em fase líquida (alguns álcoois, tetrahidrofurano e ciclopentano). Clatrato é um termo geral para qualquer hidrato que se forme, independente do estado físico de seu agente formador, enquanto que o termo “hidratos de gás” são somente para aqueles cujas moléculas hóspedes sejam de compostos em fase gasosa (Sloan e Koh, 2008). Tipicamente, os hidratos são formados sob alta pressão e baixas temperaturas. No entanto, existem compostos como o tetrahidrofurano (THF) e o ciclopentano, que são capazes de formar clatratos à pressão atmosférica (Peixinho et al., 2010).

Os hidratos possuem uma cor esbranquiçada parecida com a do gelo, uma boa resistência mecânica e alta aderência em superfícies metálicas. Além disso, geralmente apresentam densidades maiores do que as dos óleos e menores do que a água, variando entre 880 e 900 kg/m³. Em relação ao gelo, possuem uma condutividade térmica cerca quatro vezes menor devido aos gases aprisionados nas cavidades do hidrato (Buzatoiu et al., 1999; Carvalho, 2010).

2.3.1.

Tipos de estruturas cristalinas

A um nível microscópico, os hidratos podem ser compostos por três tipos de estruturas cristalinas: estrutura I, II e H. Essas estruturas são agrupamentos de poliedros convexos, os quais são chamados de cavidades. Tais cavidades são formadas por moléculas de água, ligadas por meio de ligações de hidrogênio. Elas são nomeadas conforme os polígonos planos que formam o poliedro e quantas vezes cada polígono é repetido. Por exemplo, a cavidade 5¹² é formada por 12 faces pentagonais, enquanto que a cavidade 5¹²6² é formada por 12 faces pentagonais e duas faces hexagonais. É relevante dizer que todas essas configurações não são encontradas na água em seu estado líquido ou sólido, mas somente quando os hidratos são formados (Baptista, 2007). A Figura 21 apresenta os cinco tipos de cavidades.

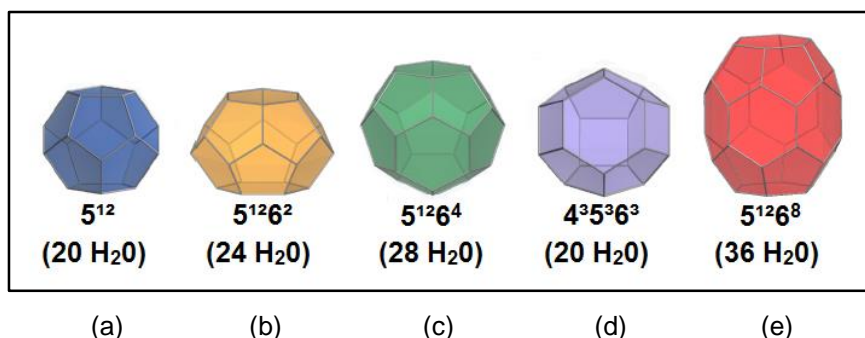


Figura 21. Diferentes tipos de cavidades: (a) dodecaedro pentagonal (b) tetradecaedro (c) hexadecaedro (d) dodecaedro irregular (e) icosaedro (adaptado de Sum, 2015b).

As estruturas I, II e H são formadas por combinações dessas cavidades (Figura 21), sendo que o tamanho da molécula hóspede determina qual tipo de estrutura será formada. A estrutura I (sl) possui uma rede cúbica com 12 Å de lado, composta por 46 moléculas de água, sendo que duas cavidades são do tipo 5^{12} e seis cavidades do tipo $5^{12}6^2$. A sl é formada por moléculas hóspedes com um diâmetro entre 4,2 e 6 Å, tais como, metano, etano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. A estrutura II (sII) consiste numa rede cúbica de face centrada com 17,3 Å de lado, composta por 136 moléculas de água, sendo que dezesseis cavidades são do tipo 5^{12} e oito cavidades do tipo $5^{12}6^4$. Pequenas moléculas como nitrogênio e hidrogênio ($d < 4.2$ Å) e moléculas maiores como propano e iso-butano ($6\text{Å} < d < 7\text{Å}$) formam a sII quando são as únicas moléculas hóspedes. Já estrutura H (sH) é uma rede hexagonal ($a = 12,2$ Å e $c = 10,1$ Å) composta por 34 moléculas de água, sendo que três cavidades são do tipo 5^{12} , duas do tipo $4^3 5^6 6^3$ e uma do tipo $5^{12}6^8$. A sH é formada apenas quando há uma combinação de moléculas hóspedes ainda maiores, como o iso-pentano ou 2,2-dimetil-butano ($7\text{Å} < d < 9\text{Å}$), com moléculas pequenas, tais como metano, sulfeto de hidrogênio e nitrogênio (Sloan e Koh, 2008).

A Figura 22 exhibe a forma poliédrica de cada estrutura e a Tabela 2 detalha as características de suas respectivas estruturas.



Figura 22. Estruturas cristalinas do hidrato (Adaptado de Sum, 2015b).

Tabela 2. Propriedades das estruturas cristalinas de hidrato
(Adaptando de Sloan e Koh, 2008)

Estrutura cristalina	I		II		H		
Moléculas de água/célula unitária	46		136		34		
Cavidade Descrição	Pequena 5 ¹²	Grande 5 ¹² 6 ²	Pequena 5 ¹²	Grande 5 ¹² 6 ⁴	Pequena 5 ¹²	Média 4 ³ 5 ⁶ 6 ³	Grande 5 ¹² 6 ⁸
Cavidade/célula unitária	2	6	16	8	3	2	1
Raio médio da cavidade ^a (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73	3,94	4,04	5,79
Variação do raio ^b (%)	3,4	14,4	5,5	1,73	4,0 ^c	8,5 ^c	15,1 ^c

a: o raio médio da cavidade varia de acordo com temperatura, pressão e composição da molécula hóspede.

b: variação dos átomos de oxigênio até o centro da cavidade. Quanto menor a variação, mais simétrica é a cavidade.

c: a variação do raio foi calculada dividindo a diferença entre a maior e menor distância pela maior distância.

A natureza química das moléculas hóspedes também é um fator importante na estabilização das cavidades. Para estabilizá-las, é necessário que a molécula a ser enclausurada não venha competir ou interferir nas ligações de hidrogênios formadas pela água. Para tal, a molécula não deve possuir grupos formadores de pontes de hidrogênio fortes, tais como amida ou carboxilato, nem um grande número de grupos formadores de pontes de hidrogênio moderadamente fortes, como polióis ou carboidratos (Jeffrey, 1984).

Segundo Sum (2015b), existem diversos compostos que podem formar hidratos, tais como:

- Hidrocarbonetos: metano, etano, propano, ciclo-propano, iso-butano, butano, ciclopentano;
- Gases ácidos: dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio
- Não combustíveis: oxigênio, nitrogênio, gás cloro, óxido nitroso e dióxido de enxofre;
- Outros: Argônio, Xenônio, criptônio (gases nobres) e hidrogênio;
- Compostos orgânicos oxigenados: dimetil éter, THF, óxido de trimetileno, acetona, ciclobutanona;

- Compostos com flúor ou com cloro.

É interessante notar algumas características importantes na relação entre a molécula hóspede, formadora do hidrato, e sua cavidade. Com exceção do N_2 e H_2 , apenas uma molécula pode ser englobada por cavidade, sendo que a mesma consegue girar e se transladar dentro da cavidade. As moléculas enclausuradas não podem se difundir entre as cavidades, mas podem distorcer-las levemente. Como já dito anteriormente, o tamanho das moléculas é de extrema importância na determinação da estrutura a ser formada. Moléculas com tamanho entre 3,8 e 6,5 Å podem formar tanto a sl como a sII e moléculas com tamanho entre 7,1 e 9 Å podem estabilizar a estrutura H (Baptista, 2007; Sum, 2015b). Segundo Paez et al. (2001) as estruturas I e II são as mais relevantes para a indústria de petróleo e gás.

Moléculas muito pequenas, formadoras de hidratos simples, geram a sII ao invés da sl. Nitrogênio, por exemplo, forma estrutura II devido à maior quantidade de cavidades 5^{12} presentes na sII ($0,0033/\text{\AA}^3$) do que na sl ($0,0012/\text{\AA}^3$). No entanto, geralmente em misturas, as moléculas maiores são aquelas que determinam a estrutura formada. Por exemplo, metano puro estabiliza somente a estrutura I, uma vez que este composto proporciona uma maior estabilidade ao hidrato pela ocupação de cavidades 5^{12} e $5^{12}6^2$. Porém, caso adicione-se propano à composição, a estrutura formada será a sII. Isto ocorre porque o propano só cabe dentro das cavidades $5^{12}6^4$, as quais se encontram na sII, mas não na sl. Além disso, o metano pode estabilizar qualquer uma das cavidades 5^{12} nas estruturas I ou II. Dessa forma, favorece-se a formação da sII (Baptista, 2007; Sum, 2015b).

A pressão e a temperatura de formação do hidrato são controladas por quanto melhor a molécula hóspede cabe dentro da cavidade. Por exemplo, iso-butano se ajusta melhor na cavidade $5^{12}6^4$, do que o metano na cavidade 5^{12} . Por causa disso, a pressão de formação do hidrato para o iso-butano é de 0,133 MPa, enquanto que a pressão de formação do hidrato para o metano é de 2,56 MPa (Sloan, 2011).

É relevante dizer que numa estrutura cristalina de hidrato, nem todas as cavidades serão preenchidas pelas moléculas hóspedes. O preenchimento das cavidades depende (Sum, 2015b):

- Tamanho da molécula hóspede;
- Pressão;
- Temperatura;

- Composição do sistema.

2.3.2. Cinética de formação do hidrato

Para que haja a formação de hidratos é imprescindível a presença de quatro elementos: água, gás, baixas temperaturas e elevadas pressões. Entretanto, a formação de hidrato apresenta regiões de metaestabilidade, em outras palavras, o hidrato não será sempre formado nos mesmos pontos de temperatura e pressão durante um intervalo de tempo determinado (Carvalho 2010). A seguir serão abordados os fenômenos de nucleação e crescimento de hidratos, assim como um modelo de formação dos hidratos dentro de tubulações.

A formação de hidratos é vista como um processo de cristalização, o qual possui dois estágios principais, a nucleação e o crescimento. A nucleação é um fenômeno complexo intrinsicamente estocástico, o qual envolve a formação e o crescimento de aglomerados do agente formador de hidrato e água em núcleos estáveis de hidrato. O crescimento desses aglomerados pode ser considerado como precursor à formação dos núcleos estáveis. A medida que esses aglomerados instáveis crescem e atingem um determinado tamanho crítico, as forças intermoleculares começam a prevalecer e tornam o aglomerado estável. Desse modo, é formado um núcleo cristalino de hidrato, possibilitando um crescimento contínuo do cristal. Entretanto, caso o aglomerado não atinja um tamanho crítico, ele permanece instável e pode continuar crescendo ou então se desfazer. Este estado em que pequenas estruturas cristalinas se formam e logo em seguida são destruídas é conhecido como metaestável. É importante notar que a nucleação é um processo microscópico que envolve milhares moléculas e é muito difícil de ser observado experimentalmente. Já o estágio de crescimento de hidrato é o processo imediato à nucleação e está ligado à multiplicação desses núcleos estáveis em uma estrutura de hidrato (Nguyen e Kim, 2008 *apud* Abay, 2011; Bishnoi e Natarajan, 1996; Mullin, 2001 *apud* Zylyftari et al., 2014; Englezos et al., 1987; Sloan e Fleyfel, 1991).

A nucleação e o crescimento de hidrato estão geralmente associados a um tempo de indução (região metaestável), a partir do momento em que o sistema está nas condições termodinâmicas (P,T) favoráveis a formação do mesmo. O tempo de indução ou de nucleação é definido como o tempo decorrido em que é detectado pela primeira vez a formação de estruturas cristalinas de hidrato. O tempo de indução pode ser definido diretamente por meio da detecção da fase

hidrato ou pelo consumo do agente formador. Tendo em vista que a nucleação é um processo estocástico, o sistema pode se encontrar numa condição metaestável durante segundos, horas ou até dias, e não apresentar o surgimento de cristais (Sloan e Koh, 2008; Sum et al., 2009).

Apesar deste fenômeno de metaestabilidade, ainda assim é possível determinar uma curva de envelope de hidratos, a qual é medida pelo ponto de dissociação dos hidratos. A partir desta curva pode-se relacionar os conceitos de sobre-pressão e subresfriamento. A Figura 23 exemplifica-os e mostra sua relação com a formação de hidrato. Se a nucleação ocorresse no ponto A, a sobre-pressão seria a diferença de pressão entre o ponto A e a pressão na curva de estabilidade na mesma temperatura. Já o subresfriamento seria a diferença de temperatura entre o ponto na curva de estabilidade e a temperatura no ponto A ambas na mesma pressão. Sabe-se que tanto o subresfriamento como a sobre-pressão afetam grandemente o tempo de indução. São observados menores tempos de nucleação para maiores valores de subresfriamento e sobre-pressão (McCallum et al., 2007; Sum et al., 2009).

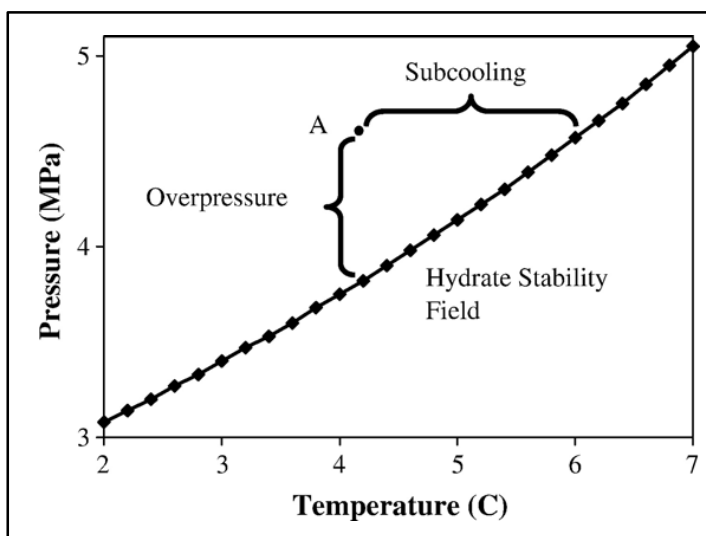


Figura 23. Envelope de hidratos: Pressão vs. Temperatura
(Sloan, 1998 *apud* McCallum et al., 2007).

A Figura 24 apresenta a formação e a dissociação do hidrato, no qual o volume do sistema é mantido constante e a temperatura varia no tempo. Nesse experimento, metade do volume de uma célula autoclave é preenchida com água e pressurizada com metano. O sistema, a partir do ponto A, começa a ter sua temperatura reduzida, e então, a pressão decai. Isto ocorre devido à uma contração do gás e ao aumento de solubilidade do gás. No ponto D, a região de

metaestabilidade previne a formação imediata do hidrato, o qual está na temperatura e pressão de equilíbrio para a formação do mesmo. Assim, do ponto A ao ponto D, não há formação de hidratos, uma vez que este trecho está fora do envelope de formação de hidrato. A temperatura do ponto D ao B continua diminuindo (subresfriamento, $\Delta T = T_D - T_B$), bem como a pressão. No ponto B, dá-se início a formação dos hidratos, sendo que o tempo de indução é o período entre os pontos A e B. Do ponto B ao C vê-se o período de crescimento e uma queda brusca na pressão do gás. A dissociação começa quando ocorre um acréscimo na temperatura a partir do ponto C, gerando um aumento paulatino na pressão do sistema e depois, este aumento ocorre abruptamente. No ponto D, o hidrato está completamente dissociado, representando seu ponto de formação. (Sloan e Koh, 2008).

É importante dizer que a metaestabilidade é uma característica da formação de hidratos que contribui para uma baixa reprodutibilidade nos resultados relativos a formação do mesmo (Stender, 2015).

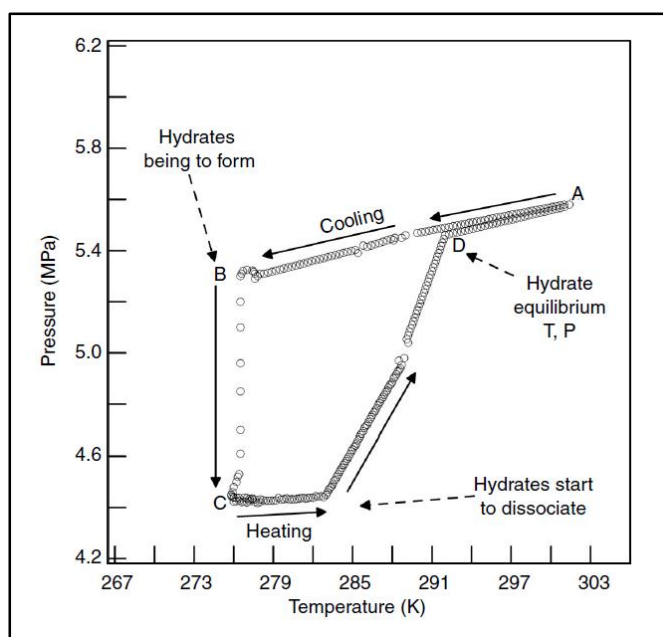


Figura 24. Temperatura vs. pressão: formação de hidrato de metano
(Ouar et al., 1992 *apud* Sloan e Koh, 2008).

A Figura 25 apresenta o processo de nucleação e crescimento através do consumo do agente formador. No presente trabalho, não será possível detectar o consumo do agente formador (ciclopentano), uma vez que o mesmo estará solubilizado na emulsão.

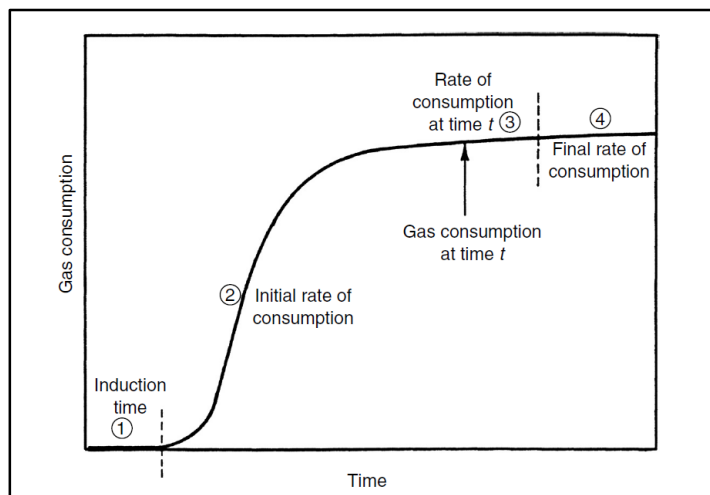


Figura 25. Consumo do gás vs. Formação do hidrato
(Lederhos et al., 1996 apud Sloan and Koh, 2008).

É importante dizer que é essencial determinar o local onde os hidratos se formam, uma vez que a nucleação é um processo o qual não é possível ser identificado por meio da microscopia. Sua localização é determinada pela visualização do crescimento dos cristais de hidrato. Uma vez que hidrocarbonetos possuem uma baixa solubilidade na fase aquosa e a água na fase oleosa (caso o óleo esteja presente), é muito improvável que a nucleação ocorra no interior da fase aquosa ou da fase oleosa. Além disso, a ocorrência da nucleação no interior da fase gasosa também pode ser descartada, pois a fração molar de água na fase gasosa é muito baixa (0,00001 a 4 °C e 1000 psig). O local de maior probabilidade de ocorrer a nucleação é na interface (gás-líquido ou líquido-líquido), aonde os dois componentes formadores de hidratos se encontram em altas concentrações (Baptista, 2007; Zylyftari et al., 2014).

Takeya et al. (2000) mostrou que a nucleação de hidratos de CO_2 ocorreu próxima a interface CO_2 -água após 40 min, sendo que o filme de hidrato cresceu inicialmente perto da parede do sistema e se expandiu pela interface. Moon et al. (2003) realizou uma simulação molecular de uma mistura metano/água sob condições favoráveis a formação de hidrato. Tal estudo demonstrou que o hidrato foi formado preferencialmente perto da interface metano-água.

McCallum et al. (2007) estudou o efeito do tamanho de vasos de pressão na formação de hidratos. Tal estudo utilizou como agentes formadores de hidrato o metano e o dióxido de carbono, ambos em fase gasosa. Mostrou-se que testes com maiores volumes de amostras podem impactar numa redução do tempo de indução e na sobre-pressão empregada no sistema (menores desvio padrão), embora a variação nos resultados não seja eliminada. Tais resultados foram

explicados por um maior aumento da área superficial das bolhas de gás, por um aumento da concentração de gases, por um aumento da vida útil das bolhas de gás, por um aumento do volume dos vasos de pressão, ou por uma combinação dos fatores acima. Assim, um maior volume de amostra geraria mais locais onde a nucleação poderia ocorrer. Esta foi a razão para a utilização da geometria *Couette* nos testes oscilatórios com ciclopentano, uma vez que ao usá-la utiliza-se um maior volume de amostra.

No que diz respeito ao crescimento de hidratos na interface entre água/óleo, Taylor et al. (2007) propôs um mecanismo no qual há conversão total de uma gota de água em hidrato. Este mecanismo compreende três estágios (Figura 26):

1. Formação de um filme fino e poroso que se propaga ao redor da gota de água;
2. Desenvolvimento do filme, no qual ocorre um espessamento ao longo do tempo e preenchimento de poros;
3. Conversão total do filme de hidrato, em que todos os poros remanescentes são preenchidos e a água no interior da gota é convertida em hidrato ao longo do tempo.

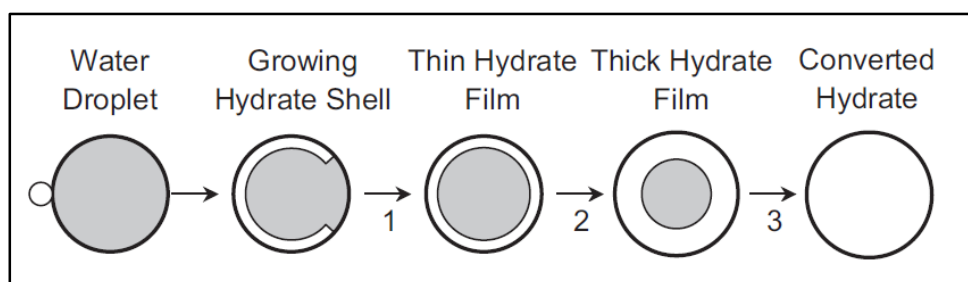


Figura 26. Esquema do mecanismo proposto para formação de hidrato numa gota de água. Estágio 1: Propagação do filme fino e poroso ao redor da gota; Estágio 2: desenvolvimento do filme; Estágio 3: Conversão total da gota em hidrato (Taylor et al., 2007).

É importante citar o mecanismo proposto por Taylor et al. (2007) é um dos estudos sobre o crescimento de um filme ou concha de hidrato na interface água/hidrocarboneto. Diversos autores já publicaram trabalhos nessa área, tais como: Makogon et al. (2000), Sugaya & Mori (1996), Uchida et al. (2002), Servio & Englezos (2003), Shindo et al (1993), Gong et al. (2010), entre muitos outros. Além disso, existem modelos nos quais não há conversão total da gota de água em hidrato, onde há apenas uma conversão parcial da gota em hidrato.

O mecanismo descrito é relevante pois ajuda a compreender como é formado o hidrato em emulsões do tipo A/O, as quais são objetos de estudo deste trabalho. Este mecanismo pode ser adaptado para formação de hidratos em escoamentos multifásicos. O processo (Figura 27) no qual o hidrato é formado e aglomerado até formar um bloqueio em uma tubulação contendo óleo, gás e água é descrito a seguir (Sum et al., 2012):

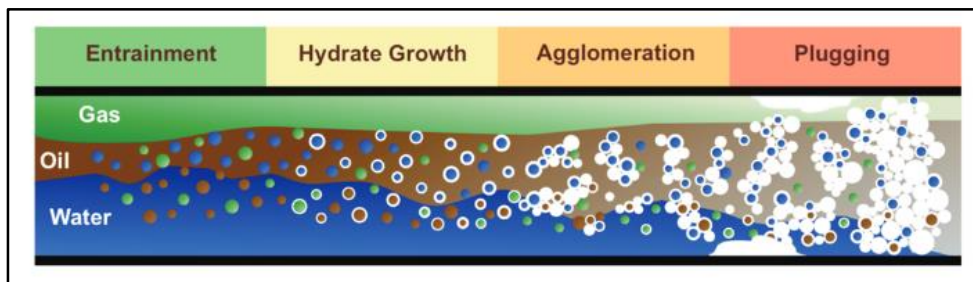


Figura 27. Modelo conceitual de formação, aglomeração e bloqueio de hidratos em escoamentos multifásicos contendo gás, óleo, água e hidrato
(Adaptado de Turner, 2005 *apud* Sum et al., 2012).

1. Antes que o hidrato seja formado, as fases são emulsionadas devido ao escoamento turbulento, criando bolhas de gás nas fases oleosa e aquosa, gotas de óleo emulsionadas em água e gotas de água emulsionadas em óleo. Tais gotas de óleo e água, assim como as bolhas de gás criam superfície para a formação de hidratos;
2. Quando a temperatura e pressão atingem valores dentro do envelope de formação de hidratos, o hidrato provavelmente se formará na interface entre a água e o hidrocarboneto (óleo ou gás). Uma concha de hidratos é formada ao redor das gotas de água/óleo;
3. Os hidratos podem também se formar inicialmente nas paredes da tubulação, pois elas são constantemente expostas ao gás;
4. O crescimento do hidrato será limitado pela disponibilidade de água, de um agente formador e pela transferência de calor. Considerando que água e gás estão presentes, a formação inicial da concha de hidrato (30 a 50 μm de espessura) ocorrerá rapidamente. Em seguida, terá continuidade ao processo de crescimento de hidrato, sendo limitado por efeitos de transferência de calor ou de massa. O calor deve ser removido do processo uma vez que a formação de hidrato é um processo exotérmico. Além disso, água e/ou gás devem se difundir até a interface;

5. Uma vez que seja formada uma boa quantidade de hidrato, ocorrerá uma alteração na reologia do sistema, estando o hidrato em suspensão ou então, depositado nas paredes;
6. As partículas de hidrato poderão passar a interagir e formar aglomerados maiores ou então continuar crescendo nos depósitos de hidratos encontrados nas paredes da tubulação. A interação entre as partículas de hidrato depende da fase contínua do sistema. Se a fase for aquosa, a força de interação entre elas é mínima, mantendo-as dispersas. Se o meio contínuo for oleoso, é mais provável que as partículas de hidrato passem a interagir a fim de formar aglomerados. Isto ocorre devido às pontes capilares de água formadas entre as partículas;
7. A deposição de hidratos na parede da tubulação é um fenômeno importante que pode ser responsável por um futuro bloqueio, uma vez que os depósitos crescem lentamente ao longo do tempo. Assim como a deposição de asfaltenos e parafinas, os depósitos de hidrato podem estreitar o diâmetro, reduzindo a vazão;
8. O último estágio é o empacotamento dessas estruturas de hidrato, o que causa o bloqueio total da tubulação.

O modelo descrito pode ser utilizado em sistemas cuja fase contínua é o óleo ou a água. Existe um modelo para sistemas multifásicos cuja fase dominante é o gás, mas que não será abordado aqui, pois não se aplica a este trabalho.

Novamente, vale ressaltar que existem outros mecanismos de formação de bloqueio, dependendo do tipo de emulsão formada e da disponibilidade de água livre.

2.3.3. Agente formador de hidrato

Como já abordado anteriormente, os hidratos são tipicamente formados por gás natural, termodinamicamente estabilizados em baixas temperaturas e altas pressões. A maioria dos estudos realizados utilizam como agente formador algum gás e, desse modo, os equipamentos trabalham com alta pressão, tais como: flow-loops, autoclave, rocking cells, reômetros, calorimetria (DSC). Desse modo, é relevante buscar compostos que possam formar hidratos a pressão ambiente como alternativa aos estudos de hidratos de gás natural. Os testes realizados com

hidratos à pressão atmosférica são mais vantajosos devido a sua maior acessibilidade, possibilidade de visualização, menor custo e maior segurança inerente a ambientes não pressurizados (Andrade, 2009; Sojoudi et al., 2015).

Os compostos mais utilizados que formam hidratos à pressão ambiente são o THF e ciclopentano (CP). No entanto, o THF é altamente solúvel em água. Geralmente, nas tubulações de óleo e gás, os hidratos são de estrutura sII e são formados a partir da difusão dos gases no meio aquoso ou no meio oleoso, sendo nucleados na interface água/gás. Apesar do THF formar hidratos com estrutura sII, ele é miscível em água. Assim, o mecanismo de formação de hidrato seria diferente em relação aos hidratos de gás, uma vez que ele estaria em altas concentrações na fase aquosa. Desse modo optou-se por trabalhar com o ciclopentano uma vez que ele forma estrutura sII à pressão atmosférica e não é miscível em água, possuindo o mesmo mecanismo de formação de hidratos encontrados na indústria, como foi descrito por Sum et al. (2012). Além disso, é um material comercialmente disponível e possui ponto de ebulição igual a 49 °C, o que facilita seu manuseio dentro do laboratório. Em condição ambiente, a temperatura de dissociação do hidrato formado por ciclopentano é de 7,7 °C e a composição molar da água com ciclopentano para que toda a água do sistema seja convertida em hidrato é de 17:1. É importante dizer que o ciclopentano ocupa somente as cavidades maiores da estrutura II. As propriedades físico-químicas do ciclopentano serão descritas na seção 3.1.6 (Dirdal et al., 2012; Jeffrey, 1984; Sojoudi et al., 2015; Lo et al., 2008).

Já foram realizados diversos estudos com ciclopentano. Fan et al. (2001) colheu dados experimentais a respeito da formação de hidratos com ciclopentano, através de uma célula PVT aplicando um método chamado *pressure search*. Demonstrou-se a dificuldade em formar hidrato com ciclopentano, processo que demorou mais de 24 h abaixo de 0 °C, o que demonstra a dificuldade em se formar hidratos com ciclopentano.

Taylor et al. (2007) investigou o crescimento de filme de hidrato na interface entre hidrocarboneto/água, mostrando que quanto maior o subresfriamento, maior é espessura de hidrato formado na interface. Ele demonstrou também que a formação de hidrato teve início através da propagação de um filme fino e poroso na interface hidrocarboneto/água.

Peixinho et al. (2010) realizou um estudo experimental da reologia de emulsões A/O com a adição de ciclopentano a fim de formar hidratos. Duas emulsões foram preparadas, ambas com 40% de corte de água deionizada em

base volumétrica. A primeira, sem ciclopentano, foi preparada a partir de uma mistura de dois óleos, a fim de tornar a densidade da mesma próxima ao valor da densidade da água. Assim, visou-se minimizar os efeitos de sedimentação ou cremação. Adicionou-se também 0,05% de Span 80 em base volumétrica. A emulsão com ciclopentano apresenta as mesmas características da primeira, sendo que foi adicionado 50% de ciclopentano em relação ao volume da fase oleosa. Vale ressaltar que ciclopentano está em excesso nesse sistema. As emulsões foram misturadas com um agitador de três lâminas numa rotação de 500 rpm durante 5 min, e mantiveram-se estáveis durante várias horas, evitando a coalescência. A emulsão sem ciclopentano apresentou um tamanho médio de gotas de 34,5 μm e a emulsão com ciclopentano apresentou um tamanho médio de gotas de 30,5 μm .

A Figura 28 apresenta o perfil de viscosidade das emulsões sem e com ciclopentano para diferentes temperaturas. Como esperado, a viscosidade aumenta com a diminuição da temperatura. A emulsão com ciclopentano é menos viscosa que a emulsão sem ciclopentano, reflexo do efeito da diminuição da viscosidade da fase oleosa. Em ambos sistemas, as emulsões apresentaram comportamento pseudoplástico.

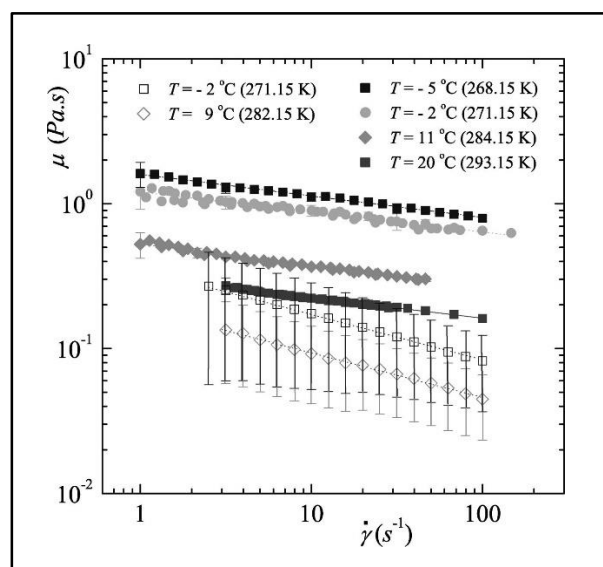
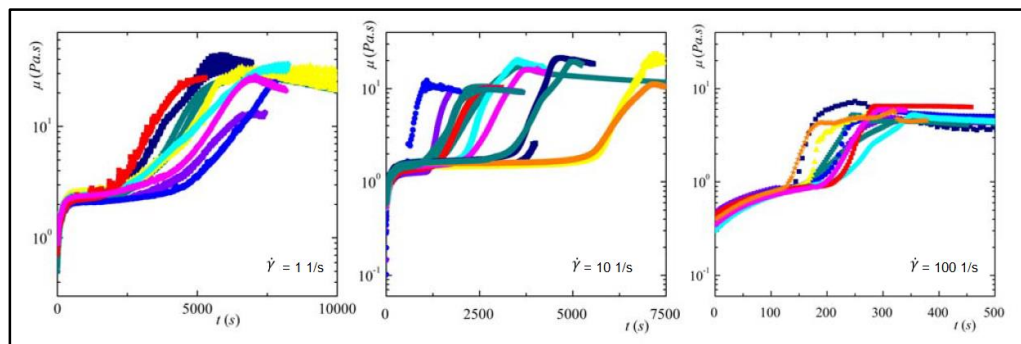


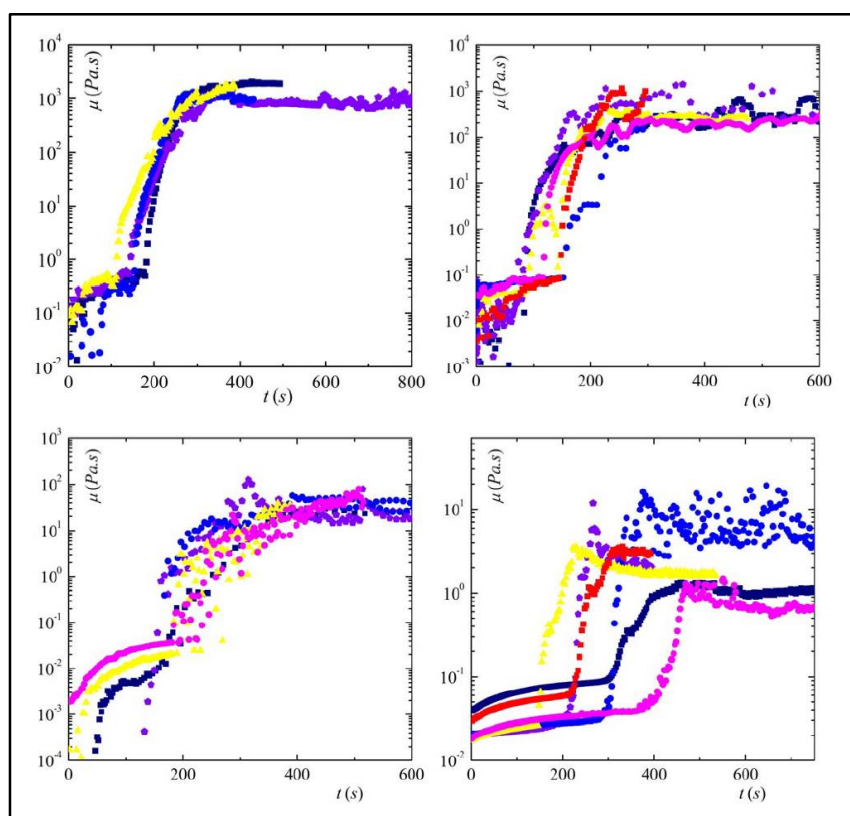
Figura 28. Curvas de escoamento viscosidade vs. taxa de cisalhamento para emulsão sem e com CP para diferentes temperaturas. Os símbolos preenchidos são para a emulsão sem CP e os não preenchidos para emulsão com CP (Peixinho et al., 2010).

Nos testes reológicos apresentados na Figura 29 observou-se que para a emulsão sem ciclopentano houve formação de uma suspensão de gelo, uma

posterior aglomeração e formação de uma fase sólida, o que explicaria o aumento gradual da viscosidade. Já a emulsão com ciclopentano sofreu um aumento abrupto na viscosidade devido à formação de hidratos.



(a)



(b)

Figura 29. Viscosidade vs. Tempo: (a) Emulsão sem CP para taxas de cisalhamento de 1, 10 e 100 1/s à $T = -10,6 \pm 0,6^\circ\text{C}$ (b) Emulsão com CP para taxas de cisalhamento de 0,1, 1, 10 e 100 1/s à $T = -9,8 \pm 0,6^\circ\text{C}$ (Peixinho et al., 2010).

A Figura 30 mostra um teste oscilatório ao longo do tempo em que é apresentada a variação do módulo elástico com a temperatura. A emulsão com ciclopentano foi primeiramente resfriada à $-8,6^\circ\text{C}$ e em seguida aquecida à 1°C , garantindo que o gelo derretesse. Nesse período o módulo viscoso aumentou e

se manteve constante à 1 °C, indicando que existe hidrato na geometria. A temperatura então foi aumentada para 20 °C. A dissociação do hidrato foi vista perto dos 5 °C, e em seguida o módulo elástico atingiu valores baixos, correspondendo a desestabilização da emulsão e dissociação do hidrato.

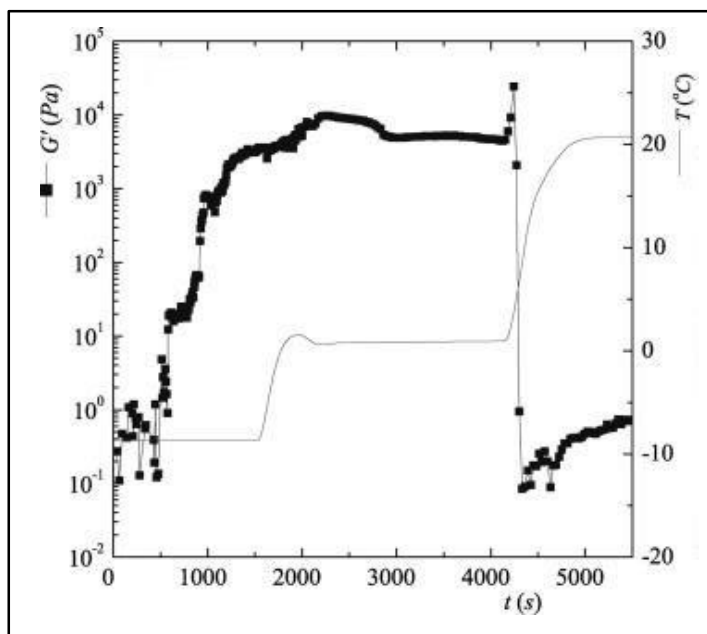


Figura 30. Módulo elástico vs. Tempo: emulsão com ciclopentano (Peixinho et al., 2010).

Ahuja et al. (2015) estudou o comportamento reológico de suspensões de hidratos formados a partir de ciclopentano. Foi preparada uma emulsão do tipo A/O por meio de mistura de dois óleos a fim de tornar a densidade da mesma próxima ao valor da densidade da água. A fase oleosa foi composta por 50% dessa mistura e de 50% de ciclopentano. Utilizou-se 0,1% de Span 80 em relação ao volume da fase oleosa. Água deionizada foi utilizada como fase interna desse sistema. A emulsão foi misturada no Turrax numa rotação de 7000 rpm durante 5 min, mantendo-se estáveis contra a coalescência num período de 24 h. O tamanho médio das gotas foi de 10 μm .

Tal estudo evidenciou uma relação diretamente proporcional entre o corte de água do sistema e a viscosidade da suspensão de hidratos. A amostra foi resfriada de 15 até -2 °C, numa taxa de 1 °C/min. Ao atingir a temperatura final, colocaram-se cristais de hidrato na amostra, os quais servem como um sítio de nucleação, acelerando o processo de formação de hidratos. Mostrou-se que quanto maior o corte de água, maior será a viscosidade da suspensão

de hidratos, uma vez que mais água é convertida em hidrato. A partir de 18% de corte de água, a formação de hidratos ocorreu de forma mais rápida. Além disso, observou-se um comportamento pseudoplástico e tixotrópico para suspensões de hidrato com 18% de corte de água (Figura 31). Este comportamento pode ser explicado devido a quebra de partículas e aglomerados de hidratos, a qual ocorre após a primeira rampa de cisalhamento.

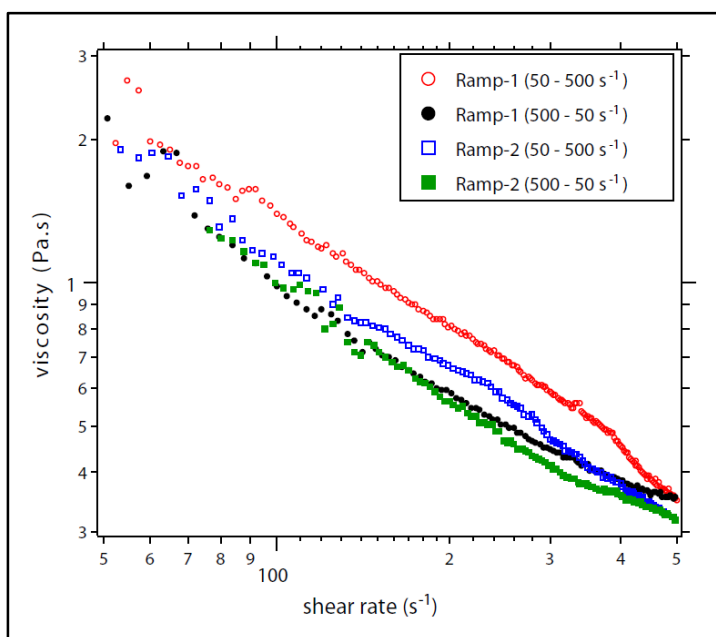


Figura 31. Viscosidade vs. Taxa de cisalhamento: Suspensão com 18% de corte de água, apresentando comportamento pseudoplástico e tixotrópico à -2 °C (Ahuja et al., 2015).

Linaires et al. (2013) propôs uma formulação de emulsões estáveis do tipo A/O, com corte de água variando de 10 a 70% em base volumétrica. Foi utilizado óleo mineral 70T, água deionizada e dois tensoativos, Span 80 e AOT. Estudaram-se dois tipos de concentração dos tensoativos, com 1 e 5% em peso do total do sistema. A composição da mistura de tensoativos utilizada em ambos os casos foi de 90% de Span 80 e 10% de AOT. Os tensoativos foram dissolvidos no óleo por meio de um agitador magnético à 50 °C. Para os cortes de água menores que 50%, a mistura foi feita com Turrax durante 3 min numa rotação de 8000 rpm, adicionando-se água durante o primeiro minuto. Para os cortes de água com 60% e 70%, a mistura foi realizada com Turrax durante 5 min numa rotação de 8000 rpm, adicionando-se água durante os primeiros 4 min. Em todos os casos,

foram preparados 30 mL de emulsão. As emulsões apresentaram um tamanho médio de gota de 2-3 μm .

A Figura 32 apresenta as emulsões preparadas, enquanto que a Figura 33 exhibe o comportamento reológico das mesmas. Elas permaneceram estáveis contra a coalescência durante uma semana e observou-se que a viscosidade das emulsões é diretamente proporcional ao aumento do corte de água. Este aumento ocorre devido a um maior empacotamento das gotas de água, sendo que a viscosidade da emulsão será maior do que a viscosidade da fase oleosa.

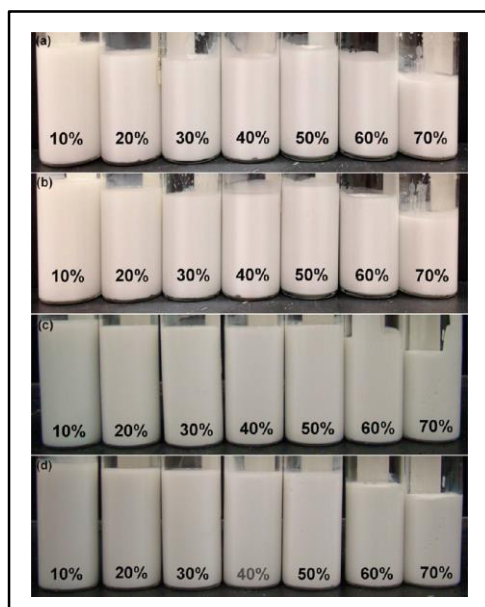


Figura 32. Emulsões A/O para diferentes cortes de água: (a,b) 1% em peso dos tensoativos (a) 24 h e (b) uma semana; (c,d) 5% em peso dos tensoativos (c) 24 h (d) uma semana (Linares et al., 2013).

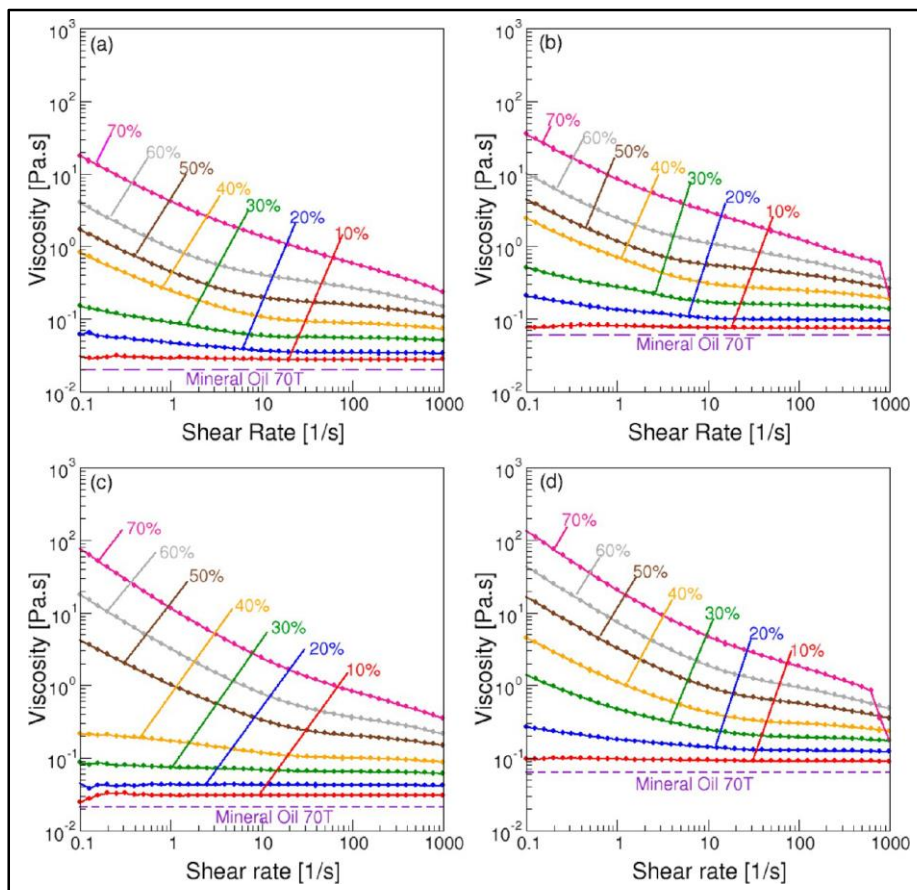


Figura 33. Perfis de viscosidade para diferentes cortes de água: (a,b) emulsões com 1% em peso dos tensoativos à (a) 22 °C e (b) 1 °C; (c,d) emulsões com 5% em peso dos tensoativos à (a) 22 °C e (b) 1 °C (Linares et al., 2013).

É importante notar que foi observado comportamento pseudoplástico para emulsões com corte de água acima de 30% à temperatura ambiente e acima de 20% à 1 °C. Este comportamento pode ser explicado devido à quebra de agregados de gotas, seguida do alinhamento das gotas sob uma taxa de cisalhamento. Desse modo, o efeito pseudoplástico é mais forte quanto maior for o corte de água e quanto menor for a temperatura do sistema, uma vez que tais condições favorecem um maior empacotamento das gotas e assim, uma maior interação entre as gotas. (Linares et al., 2013).

Vale dizer que o presente trabalho se utilizou este método de preparo com algumas alterações sugeridas por Silva (2014) e Stender (2015), as quais são detalhadas no capítulo seguinte.

3

Materiais e Métodos

Neste capítulo são abordados os materiais, os aparelhos e os métodos empregados para a produção de emulsões e para a realização dos testes e medições das mesmas.

3.1.

Materiais

3.1.1.

Shell Morlina S2 BL 10

Shell Morlina S2 BL é uma classe de óleos minerais de baixa viscosidade, os quais são indicados para lubrificação em rolamentos e em peças com elevada rotação. Sua fórmula ajuda a prolongar o tempo de vida útil do óleo, diminuindo custos de manutenção. Além disso, atuam contra o desgaste e corrosão nos rolamentos e minimizam o calor acumulado através de perdas de energia por atrito. Na Figura 34 são apresentadas as características típicas dessa família de óleos. (Folha de Dados Técnicos - Shell Morlina S2 BL 10, v1). Este óleo apresenta propriedades físicas semelhantes às do óleo mineral Crystal Plus 70T (STE Oil Company Inc.), com viscosidade de 10,2 cP à 40 °C e densidade de 0,857 g/cm³ à 20 °C. Tal óleo foi utilizado por Linares et al. (2013), que encontrou emulsões estáveis como já descrito na seção 2.2.3. Não foi possível adquiri-lo no Brasil.

Properties		Method	Shell Morlina S2 BL
ISO VG		ISO 3448	10
Viscosidade Cinemática	@20°C mm²/s	ASTM D 445	-
Viscosidade Cinemática	@40°C mm²/s	ASTM D 445	10
Viscosidade Cinemática	@100°C mm²/s	ASTM D 445	2.3
Densidade	@15°C kg/m³	ISO 12185	881
Ponto de Fulgor (COC)	°C	ASTM D 93	150
Ponto de Fluidez	°C	ISO 3016	-30
Ferrugem, Água salgada		ASTM D 665B	Passa
Teste de Controle de Oxidação : TOST	Hrs	ASTM D 943	2000+
Teste de Controle de Oxidação : RPVOT	Mins	ASTM 2272	300

Figura 34. Propriedades físicas do Shell Morlina S2 BL10
(Folha de Dados Técnicos - Shell Morlina S2 BL 10, v1).

3.1.2. Shell Morlina S2 B 150

Shell Morlina S2 B 150 é um óleo mineral de alta performance cujos desígnios são apresentar uma proteção confiável contra o desgaste e a corrosão, manter a eficiência do sistema e proporcionar maior vida útil (extensão nos intervalos de manutenção). Pode ser aplicado em sistemas de circulação, mancais lubrificados a óleo, rolamentos de pescoço de cilindro e sistemas industriais de engrenagens fechadas. Na Figura 35 são apresentadas as características típicas desse (Folha de Dados Técnicos - Shell Morlina S2 B 150, v2).

Properties		Method	Shell Morlina S2 B 150
Categoria de Viscosidade ISO		ISO 3448	150
Viscosidade Cinemática	@40°C mm²/s	ASTM D445	150
Viscosidade Cinemática	@100°C mm²/s	ASTM D445	15
Densidade	@15°C kg/m³	ISO 12185	887
Índice de Viscosidade		ISO 2909	95
Ponto de Fulgor (COC)	°C	ISO 2592	262
Ponto de Fluidez	°C	ISO 3016	-15
Ferrugem, Água Destilada		ASTM D665A	Pass
Teste de Emulsão - @82°C (Exceto especificado por *)	Mins	ASTM D1401	20
Teste de Controle de Oxidação : TOST	Hrs	ASTM D943	1300+
Teste de Controle de Oxidação : RBOT	Mins	ASTM D2272	400+
Teste de Espuma, Seq II	ml de espuma @ 0/10 mins	ASTM D892	10/0

Figura 35. Propriedades físicas do Shell Morlina S2 B 150
(Folha de Dados Técnicos - Shell Morlina S2 B 150, v2).

3.1.3.

Água deionizada

A água foi coletada a partir de um deionizador, apresentando uma condutividade elétrica menor que 1,17 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.1.4.

Monooleato de Sorbitano

O Monooleato de Sorbitano é um surfactante não iônico com um balanço hidrofílico lipofílico (HLB) de 4,3, com densidade igual a 0,986 g/cm^3 a 25 °C, massa molecular de 428,62 g/mol e uma viscosidade variando entre 1000 e 2000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ à 20 °C. Sua fórmula empírica é $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$. É um surfactante lipofílico (solúvel em óleo), de cor amarelada, geralmente utilizado para formação de emulsões do tipo A/O. Foi adquirido na Sigma Aldrich, sendo comercializado e referido como Span 80.

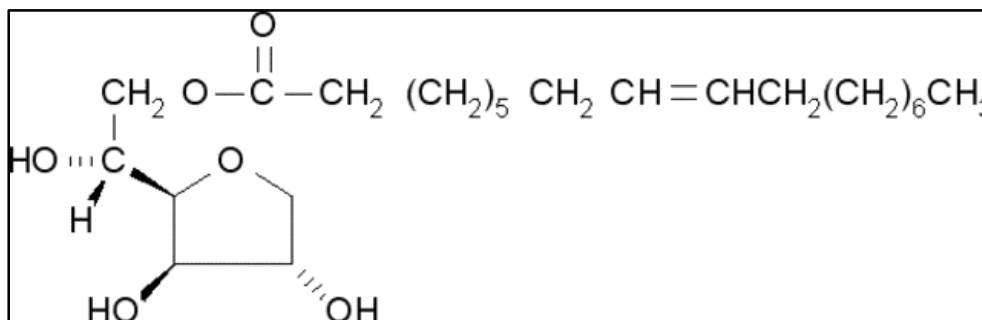


Figura 36. Estrutura molecular do Monooleato de Sorbitano – Span 80 (SIGMA-ALDRICH, 2015a).

3.1.5.

Diocetil sulfosuccinato de sódio

Diocetil sulfosuccinato de sódio é um surfactante aniônico com um HLB igual a 13,8. (Ge, 2009), densidade igual a 1,1 g/cm^3 e massa molecular de 444,56 g/mol . Sua fórmula empírica é $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{S}\cdot\text{Na}$. É um surfactante sólido de cor branca, solúvel em água e altamente utilizado para reduzir tensão interfacial entre duas fases. Foi adquirido na Fisher Scientific e posteriormente na Sigma Aldrich. É conhecido também como Aerosol OT (AOT), forma como foi referido neste presente trabalho.

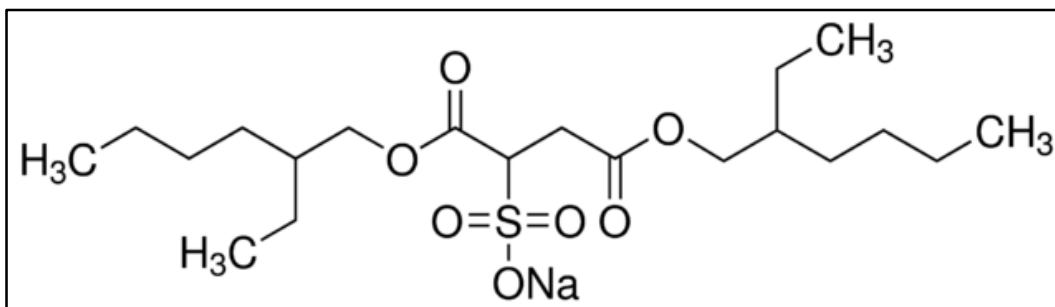


Figura 37. Estrutura molecular do AOT (SIGMA-ALDRICH, 2015b).

3.1.6. Ciclopentano

O ciclopentano é um hidrocarboneto cíclico, mas que não forma um anel aromático, cuja fórmula química é C_5H_{10} . Sua densidade é de $0,751 \text{ g/cm}^3$ a 25°C , ponto de ebulição igual a 50°C e sua massa molecular de $70,13 \text{ g/mol}$. É um líquido incolor e com um odor suave, e segundo ILO-ICSC (2011), sua viscosidade é de $0,44 \text{ mPa.s}$ à 20°C . O ciclopentano não é solúvel em água, mas é miscível em solventes orgânicos, álcool e éter. O seu líquido e vapor são facilmente inflamáveis e, portanto, seu recipiente deve ser mantido em um local fresco, afastado de chama ou de qualquer fonte de ignição. Foi fornecido pela Sigma-Aldrich com 98% de pureza e neste presente trabalho será citado como CP.

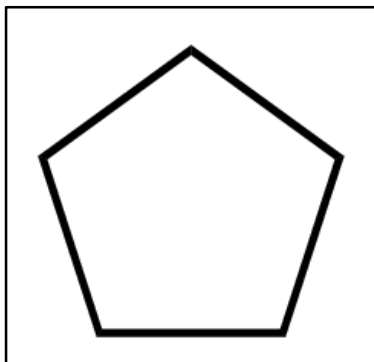


Figura 38. Estrutura molecular do ciclopentano (SIGMA-ALDRICH, 2015c).

3.2. Equipamentos e Acessórios

Para a produção das emulsões e para a realização dos testes foram utilizando os seguintes aparelhos:

- Agitador magnético com placa de aquecimento – FISATOM, modelo 754A.
- Ultra - Turrax® - IKA Modelo T25.
- Termômetro digital de dupla temperatura, modelo ST4, da Fieldpiece.
- Microscópio ótico Nikon com luz polarizada, modelo Eclipse LV100N POL.
- Microscópio ótico, modelo Axiovert 40MAT, da Zeiss.
- Reômetro Physica MCR501, da Anton Paar.
- Reômetros ARG2 e Discovery HR-3, ambos da TA.
- Balanças FA2104N - Bioprecisa - GEHAKA (balança analítica, com 4 casas decimais de precisão).
- BG4400 - GEHAKA (balança semi-analítica, com duas casas decimais de precisão).
- Béquer de 25, 50, 100, 250 e 500 mL.
- Frasco de vidro de 100 e 250 mL.
- Pipetas Pasteur.
- Bastão de vidro.
- Estufa Nova Ética, esterilização e secagem 400 ND.
- Câmera Canon EOS 40 D.

3.3.

Preparo da emulsão

3.3.1.

Método 1 - com 1% em peso dos tensoativos

Diferentes metodologias foram desenvolvidas para o preparo das emulsões, tendo como base o procedimento proposto por Linares et al. (2013), porém com uma alteração na dissolução dos surfactantes, a qual foi sugerida por Silva (2014) e Stender (2015). A alteração foi na dissolução do AOT em água, o qual é mais solúvel em água, ao invés de solubilizar os dois surfactantes, Span 80 e AOT, na fase oleosa.

Para determinar a composição ótima da mistura dos tensoativos, uma varredura foi realizada seguindo o balanço hidrofílico-lipofílico (HLB). Segundo ICI Americas Inc. (1980), o HLB requerido para formar uma emulsão do tipo A/O

utilizando um óleo mineral é próximo de 6 ± 1 . Desse modo, é possível calcular quanto de AOT (HLB = 13,8) é necessário misturar com Span 80 (HLB = 4,3) a fim de atingir um HLB da mistura igual a 6, por meio da seguinte expressão:

$$HLB_{mistura} = \frac{HLB_{AOT} \%_{AOT} + HLB_{Span\ 80} \%_{Span\ 80}}{100}$$

onde:

$HLB_{mistura}$ é o HLB calculado da emulsão

HLB_{AOT} é o valor tabelado do HLB do AOT (13,8)

$\%_{AOT}$ é a porcentagem mássica do surfactante AOT utilizado na emulsão

$HLB_{Span\ 80}$ é o valor tabelado do HLB do Span 80 (4,3)

$\%_{Span\ 80}$ é a porcentagem mássica do surfactante Span 80 utilizado na emulsão

Esta varredura foi feita para uma concentração de 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, com a porcentagem de Span 80 variando de 100 a 75% ao passo que a porcentagem de AOT variou de 0 a 25%, totalizando uma varredura com 6 diferentes amostras. A Tabela 3 mostra os valores de HLB calculados para cada uma das amostras.

Tabela 3. HLB calculado para varredura

Número da amostra	Mistura dos tensoativos		HLB _{mistura}
	Span 80	AOT	
1	100%	0%	4,3
2	95%	5%	4,8
3	90%	10%	5,3
4	85%	15%	5,7
5	80%	20%	6,2
6	75%	25%	6,7

Essa varredura foi realizada para dois tipos de óleo, o Morlina 10 e o Morlina 150, variando-se o corte de água de 20, 30 a 40% e variando-se a forma de misturar a fase oleosa com a fase aquosa e os tensoativos. Segue abaixo o protocolo de preparo dessas emulsões para a mistura feita manualmente, o qual foi realizado em dois dias.

1. Todos os componentes foram pesados utilizando-se as balanças FA2104N e BG4400, conforme as Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6 para uma concentração de 1% (um por cento) em peso dos tensoativos e para um corte de água aplicado de 20, 30 e 40%. No dia 1, para cada amostra, a fase aquosa foi pesada em um frasco de 100 mL e o AOT foi pesado numa placa de Petri. Colocou-se o AOT dentro do frasco com água e tampou-se o frasco, deixando a solução em repouso durante um dia para que o AOT se solubilizasse totalmente. No dia 2, para cada amostra, o Span 80 foi pesado em um frasco de 100 mL e a fase oleosa foi pesada no mesmo frasco a fim de evitar perdas do Span 80.
2. No dia 2, colocou-se a amostra de AOT dissolvido em água no frasco com sua respectiva amostra da fase oleosa e o Span 80 e tampou-se o mesmo, agitando manualmente durante 1 min.

O segundo protocolo de preparo das emulsões é semelhante ao primeiro, divergindo pelo modo como se misturaram os materiais utilizados. Segue abaixo esse protocolo realizado em dois dias, o qual utilizou um dispersor de alto desempenho, Turrax, IKA modelo T25:

1. Todos os componentes foram pesados utilizando-se as balanças FA2104N e BG4400, conforme as Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6 para uma concentração de 1% (um por cento) em peso dos tensoativos e para um corte de água aplicado de 20, 30 e 40%. No dia 1, para cada amostra, a fase aquosa foi pesada em um frasco de 100 mL e o AOT foi pesado numa placa de Petri. Colocou-se o AOT dentro do frasco com água e tampou-se o frasco, deixando a solução em repouso durante um dia para que o AOT se solubilizasse totalmente. No dia 2, para cada amostra, o Span 80 foi pesado em um frasco de 100 mL e a fase oleosa foi pesada no mesmo frasco a fim de evitar perdas do Span 80.
2. No dia 2, para cada par de amostras, o fluido foi misturado utilizando o Turrax, com uma velocidade de 8000 rpm durante 10 min, enquanto que a solução de AOT foi lentamente adicionada no primeiro minuto.

Tabela 4. Varredura: percentuais em massa da composição com 20% de corte de água e 1% de surfactante

Número da amostra	Fase oleosa		Fase aquosa		Span 80		AOT	
	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)
1	79	65	20	16,4557	1	0,8228	0	0
2	79	65	20	16,4557	0,95	0,7816	0,05	0,0411
3	79	65	20	16,4557	0,90	0,7405	0,1	0,0823
4	79	65	20	16,4557	0,85	0,6994	0,15	0,1234
5	79	65	20	16,4557	0,80	0,6582	0,20	0,1646
6	79	65	20	16,4557	0,75	0,6171	0,25	0,2057

Tabela 5. Varredura: percentuais em massa da composição com 30% de corte de água e 1% de surfactante

Número da amostra	Fase oleosa		Fase aquosa		Span 80		AOT	
	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)
1	69	58	30	25,2173	1	0,8406	0	0
2	69	58	30	25,2173	0,95	0,7986	0,05	0,0420
3	69	58	30	25,2173	0,90	0,7565	0,1	0,0841
4	69	58	30	25,2173	0,85	0,7145	0,15	0,1261
5	69	58	30	25,2173	0,80	0,6725	0,20	0,1681
6	69	58	30	25,2173	0,75	0,6304	0,25	0,2101

Tabela 6. Varredura: percentuais em massa da composição com 40% de corte de água e 1% de surfactante

Número da amostra	Fase oleosa		Fase aquosa		Span 80		AOT	
	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)
1	59	50	40	33,8983	1	0,8475	0	0
2	59	50	40	33,8983	0,95	0,8051	0,05	0,0424
3	59	50	40	33,8983	0,90	0,7627	0,1	0,0847
4	59	50	40	33,8983	0,85	0,7203	0,15	0,1271
5	59	50	40	33,8983	0,80	0,6780	0,20	0,1695
6	59	50	40	33,8983	0,75	0,6356	0,25	0,2119

Após a varredura para ambos os óleos utilizados neste estudo, as emulsões que se caracterizaram do tipo A/O foram feitas de novo utilizando o mesmo protocolo, porém com maior quantidade de óleo, igual a 177 (cento e setenta e sete) gramas e respeitando as porcentagens proporcionais de água e surfactantes.

Para a emulsão misturada manualmente, foi necessário misturar durante 2 min.

3.3.2.

Método 2 - com 5% em peso dos tensoativos

As emulsões com 5% (cinco por cento) em peso dos tensoativos, foram preparadas seguindo o protocolo para emulsões com 1% (um por cento) da mistura dos emulsificantes. Para essas emulsões utilizou-se 177 (cento e setenta e sete) gramas da fase oleosa e respeitou-se as porcentagens proporcionais de água e surfactantes. Portanto, somente aquelas formulações que formaram emulsões do tipo A/O com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos foram preparadas novamente, porém com 5% (cinco por cento). Devido à grande quantidade de AOT no sistema, foi necessário dissolver o AOT na água numa estufa à 70 °C, até que o AOT fosse solubilizado, durante aproximadamente 1h e 40 min. A mistura da fase oleosa com o Span 80 foi aquecida numa chapa metálica à aproximadamente 50 °C por 30 min. O fluido foi misturado com um Turrax numa velocidade de 8000 rpm durante 10 min, enquanto que a solução de AOT foi lentamente adicionada no primeiro minuto.

3.3.3.

Método 3

Este método foi realizado dissolvendo os dois surfactantes na fase oleosa, como foi executado anteriormente por Silva (2014) e Stender (2015). A fase oleosa utilizada foi o Morlina 10, o qual foi definido por Silva (2014) como o melhor óleo para formar emulsões do tipo A/O seguindo o protocolo executado por este autor. Segue abaixo o protocolo de preparo:

1. Todos os ingredientes foram pesados utilizando-se as balanças FA2104N e BG4400, conforme a Tabela 7 para uma concentração de 5% (cinco por cento) em peso dos tensoativos e para corte de água de 30 e 40%. A fase aquosa foi pesada em

um Becker de 100 mL para o corte de 30% de água e pesada em um Becker de 250 mL para o corte de 40% de água. O Span 80 foi pesado em um Becker de 500 mL, assim como a fase oleosa. O AOT foi pesado numa placa de Petri na balança FA2104N.

2. Após pesados os reagentes, colocou-se a fase oleosa numa placa de aquecimento, a aproximadamente 50 °C (FISATOM, modelo 754A) e o AOT dentro do Becker de 500 mL com Span 80, misturado os dois surfactantes com o auxílio do bastão de vidro, para que a solubilização dos mesmos no óleo fosse acelerada.
3. A essa mistura de surfactantes, foi adicionado o óleo previamente aquecido. Uma barra magnética (peixinho) foi utilizada para solubilizá-los no óleo por 30 min.
4. O fluido com a mistura dos tensoativos mais o óleo foi misturado utilizando o Turrax, com uma velocidade de 12000 rpm durante 20 min, enquanto que a água foi lentamente adicionada no primeiro minuto.

Tabela 7. Percentuais em massa da composição com 30 e 40% de corte de água e 5% de surfactante

Morlina 10		Fase aquosa		Span 80		AOT	
%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)	%	Massa (g)
65	177	30	81,69	4,5	12,2538	0,5	1,3615
55	177	40	128,72	4,5	14,4818	0,5	1,6091

3.3.4. Outros métodos utilizados

Além dos métodos descritos acima, é importante ressaltar que outros métodos de preparo foram realizados na tentativa de obter emulsões do tipo A/O para os cortes de água de 20, 30 e 40%. Foram feitas modificações no que diz respeito à solubilização dos surfactantes, às porcentagens da mistura em peso dos tensoativos e aos valores de tempo de mistura e velocidade de rotação do Turrax.

Uma vez que foram realizadas muitas combinações entre esses quatro parâmetros, para uma melhor organização dos resultados decidiu-se

primeiramente classificar os métodos de solubilização dos surfactantes, os quais são descritos a seguir:

1. Método A: O AOT foi solubilizado na água e o Span 80 no óleo, ambos à temperatura ambiente.
2. Método B: O AOT foi solubilizado na água à temperatura ambiente e o Span 80 foi solubilizado no óleo durante 30 min à 50 °C numa placa de aquecimento.
3. Método C: O AOT foi solubilizado na água à temperatura ambiente e o Span 80 foi solubilizado no óleo durante 30 min à 50 °C numa placa de aquecimento e com um agitador magnético.

Para todas as emulsões com corte de 20% de água, utilizou-se 1% (um por cento) em peso dos tensoativos (composição da mistura dos surfactantes com 85% de Span 80 e 15% de AOT). Para todas as emulsões com corte de 30% de água, a porcentagem em peso dos tensoativos variou de 1 a 3% (composição da mistura dos surfactantes com 90% de Span 80 e 10% de AOT). Já para a emulsão com corte de água de 40%, usou-se 1% (um por cento) em peso dos tensoativos (composição da mistura dos surfactantes com 90% de Span 80 e 10% de AOT). A Tabela 8 abaixo resume todas as combinações realizadas.

Tabela 8. Resumo das emulsões produzidas por meio de outros métodos de preparo

Número da emulsão	Corte de água (em peso)			Concentração de tensoativo (em peso)			Método de solubilização			Tipo de mistura		Tempo de mistura (min)			Rotação do Turrax (rpm)	
	20%	30%	40%	1%	2%	3%	A	B	C	Manual	Turrax	2	10	20	8000	12000
1	X			X				X		X		X				
2	X			X					X		X		X		X	
3		X		X			X				X			X		X
4		X		X				X			X		X		X	
5		X			X		X				X		X		X	
6		X			X				X		X		X		X	
7		X				X	X				X		X		X	
8		X				X	X				X			X		X
9			X	X				X			X		X		X	

3.3.5.

Adição de ciclopentano à emulsão pronta

Primeiramente, é importante dizer que o ciclopentano foi adicionado somente às emulsões preparadas pelo método 3, uma vez que pelos métodos 1 e 2 não se estava conseguindo obter emulsões do tipo A/O.

Neste estudo, o ciclopentano foi adicionado à emulsão já pronta, uma vez que Stender (2015) mostrou que a adição do ciclopentano à fase óleo aquecida antes da adição de água trazia um risco de evaporação de uma fração expressiva do ciclopentano. Isto ocorre devida à temperatura de ebulição (49 °C) ser muito próxima da temperatura utilizada para homogeneizar os surfactantes na fase oleosa (50 °C). Apesar da vantagem do ciclopentano ser muito solúvel no óleo, o que garantiria uma homogeneidade da fase oleosa, ficou provado que utilizando este método, uma parcela significativa de ciclopentano seria perdida por meio da evaporação. Deste modo, esta opção foi descartada.

A quantidade de ciclopentano adicionada à emulsão foi calculada utilizando a razão molar estequiométrica entre ciclopentano e água, 1:17, razão esta que foi utilizada para conversão completa em hidrato de acordo com Lo, et al. (2004). Foram realizados testes com esta razão molar, mas também com o dobro e o quádruplo desta proporção.

Após um dia da emulsão ter ficado pronta, separou-se uma quantidade da emulsão e calculou-se quanto essa parte, seria em massa, de fase aquosa. Assim, tendo os valores da massa molar da água e do ciclopentano, bem como de suas respectivas densidades, foi possível calcular a quantidade deste a ser adicionado. Após colocá-lo dentro do frasco com a emulsão já pronta, misturou-se manualmente o frasco, sendo este deixado em repouso até o dia seguinte para dar-se início aos testes.

3.4.

Caraterização das emulsões

3.4.1.

Teste de estabilidade

A separação de fases foi monitorada por observação visual durante três dias à temperatura ambiente. O objetivo foi encontrar emulsões que não se separassem em duas fases ou mais, garantindo o corte de água inicial estabelecido.

3.4.2. Teste de gota

A inversão de fases foi monitorada por meio do teste de gota à temperatura ambiente. A inversão de fases é um fenômeno que ocorre quando uma emulsão do tipo A/O reverte para O/A e vice-versa. Considerando que o foco deste estudo é obter emulsões do tipo A/O, uma gota da emulsão foi colocada em béqueres contendo água ou óleo, e assim, a inversão foi detectada quando a gota se dispersou rapidamente em meio aquoso e quando não se dispersou no óleo.

No caso das emulsões com ciclopentano foi realizado o mesmo procedimento. Todas as fotos referentes aos testes de gota foram tiradas com a câmera Canon EOS 40 D.

3.4.3. Microscopia

Para medir o tamanho das gotas na emulsão com ciclopentano e sem ciclopentano, utilizou-se a medição direta por microscopia, colocando uma pequena gota de emulsão sobre uma lâmina, que inicialmente foi superposta por uma lamínula. Foi realizado um ajuste de foco e contraste, permitindo a visualização e medição das gotas. Entretanto, o uso da lamínula gera um achatamento da amostra, o que pode causar deformação da gota e aprisionamento de ar, que gera imagens distorcidas. Nesse caso foi utilizado o microscópio ótico Nikon com luz polarizada, modelo Eclipse LV100N POL.

Optou-se por não colocar a lamínula, realizando os dois procedimentos descritos a seguir:

1. Após colocar uma pequena amostra da emulsão sobre a lâmina, pingou-se uma pequena gota de água sobre a amostra da emulsão, a qual facilitou a passagem do feixe de luz gerado pelo microscópio, permitindo a visualização das gotículas da emulsão sem achatamento. Entretanto, esse procedimento não conseguiu ser reproduzido com sucesso, e então foi abandonado. Para este caso foi utilizado o microscópio ótico, modelo Axiovert 40MAT, da Zeiss.
2. Após colocar uma pequena amostra da emulsão sobre a lâmina, espalhou-se levemente a amostra com uma superfície lisa e limpa de uma seringa ou de uma pipeta. Desse modo, com a emulsão

mais espalhada sobre a lâmina, foi possível visualizar as gotículas da emulsão sem achatamento e sem a distorção do aprisionamento de ar. Esse método foi o mais adotado ao longo deste estudo em relação ao método descrito no item anterior. Para este caso foi utilizado o microscópio ótico Nikon com luz polarizada, modelo Eclipse LV100N POL.

3.4.4. Medidas reológicas

Para a execução dos testes e medição das propriedades reológicas das emulsões com e sem ciclopentano, bem como das suspensões de hidratos, foram utilizados os seguintes reômetros: Physica MCR501, da Anton Paar, e o ARG2 e Discovery HR-3, ambos da TA.

As geometrias foram escolhidas segundo as características da fase oleosa. Devido à baixa viscosidade das emulsões, foram selecionadas a geometria *Couette* e a de cilindro concêntrico de fenda dupla, *Double Gap*. Além disso, não se considerou o problema da evaporação da água no sistema, uma vez que as emulsões são do tipo A/O e que os testes de maior duração foram realizados a temperaturas mais baixas. A seguir são descritos os testes reológicos para a caracterização das emulsões com e sem ciclopentano, bem como das suspensões de hidratos:

1. Taxa de cisalhamento constante (*Cte shear rate*): estes testes rotacionais foram programados para durar de 10 a 16 min, sendo aplicada uma taxa de cisalhamento mínima a fim de determinar em quanto tempo as emulsões entrariam em regime permanente. Essa taxa de cisalhamento mínima foi definida nos valores 1 1/s e 10 1/s, uma vez que as emulsões apresentaram viscosidades muito baixas. Tais testes foram realizados à uma temperatura de 20 °C, e em alguns casos, devido à baixa viscosidade, à 0,5 °C.
2. Curvas de escoamento (*Flow curve*): Estes testes foram realizados com o objetivo de verificar a estabilidade das emulsões. A taxa de cisalhamento variou de 1000 a 10 1/s, e para emulsões mais

viscosas de 100 a 1 1/s. A temperatura destes testes foi de 20 °C e em casos de baixa viscosidade, de 0,5 °C. O tempo de marcação de cada ponto foi obtido por meio do teste de taxa de cisalhamento constante, descrito anteriormente.

3. Teste de varredura (*Time Sweep*): este teste foi realizado com o objetivo de perceber a formação de hidratos no reômetro a partir da mudança nos valores do módulo elástico (G'). Uma amostra da emulsão com ciclopentano foi resfriada a partir de 20 °C até -12 °C, à taxa constante de 2 °C/min, com um cisalhamento intermitente durante o resfriamento, isto é, 5 min com uma taxa de cisalhamento de 1 1/s, 5 min em repouso (Stender, 2015). Quando a amostra chegou em -12 °C, deu-se início ao teste oscilatório, com uma frequência em 1Hz e tensão cisalhante aplicada em 0,15Pa. Em seguida, a amostra foi aquecida até 0,5 °C à uma taxa constante de 2 °C/min. Vale ressaltar que tais testes duraram mais que 10.000 s, o que caracteriza um teste de longa duração. É importante comentar que este teste de varredura não foi realizado para emulsões sem ciclopentano, pois com a adição do ciclopentano, os níveis de viscosidade da amostra diminuem muito. Assim, não há como realizar medidas comparativas entre as amostras sem e com ciclopentano, e então, avaliar o efeito do gelo e da água no comportamento reológico das amostras sem o ciclopentano, uma vez que este teste atinge temperaturas negativas, aonde há presença de gelo.

4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização das emulsões, com e sem ciclopentano, os quais envolvem o teste de estabilidade, o teste de gota, microscopia e os testes reológicos. Vale ressaltar que os testes reológicos só foram realizados para as emulsões do tipo A/O, objeto de estudo deste presente trabalho.

4.1.

Estabilidade das emulsões

4.1.1.

Método 1 (mistura manual)

As figuras abaixo exibem as varreduras realizadas com as emulsões obtidas com o método 1 (mistura manual), com os óleos minerais Morlina 150 e Morlina 10, e com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos (corte de água variando de 20 a 40%). As marcações em vermelho indicam a região onde ocorreu a separação entre as fases.

Devido à alta viscosidade do Morlina 150, as amostras de 1 a 6 com corte de água de 20% não misturaram muito bem manualmente no momento de preparo, exibindo separação de fases quase que instantaneamente ou no dia seguinte (Figura 39). Por causa disso, não foram realizadas as varreduras para emulsões com corte de água de 30 e 40% para o óleo Morlina 150.

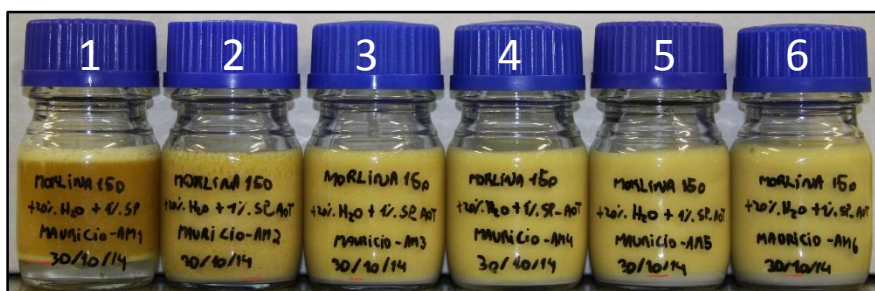


Figura 39. Varredura de emulsões misturadas manualmente com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 150, 20% de corte de água.

As Figura 40, Figura 41 e Figura 42, mostram a separação de fases apresentadas para as varreduras com 20, 30 e 40% feitas com o óleo Morlina 10, respectivamente.



Figura 40. Varredura de emulsões misturadas manualmente com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 10, 20% de corte de água.



Figura 41. Varredura de emulsões misturadas manualmente com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 10, 30% de corte de água.



Figura 42. Varredura de emulsões misturadas manualmente com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 10, 40% de corte de água.

Observação visual confirmou que quase todas as emulsões preparadas acima não são estáveis, apresentando separação de fases poucas horas após o preparo ou um dia após. Uma emulsão (amostra 4), com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos e 20% de corte de água, preparada com o óleo Morlina 10 não mostrou separação de fases, como pode ser visto na Figura 40. O teste de gota indicou que não ocorreu inversão de fases na amostra 4, confirmando que a

mesma é do tipo A/O (Figura 43). A composição da mistura dos surfactantes é referente à amostra 4, com 85% de Span 80 e 15% de AOT.



(a)

(b)

Figura 43. Teste de gota da amostra 4, Morlina 10, 20 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada manualmente, em dois diferentes meios: (a) água; (b) óleo.

4.1.2.

Método 1 (mistura com Turrax)

As figuras abaixo exibem as varreduras realizadas com o método 1 (mistura com Turrax), com os óleos minerais Morlina 150 e Morlina 10, e com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos (corte de água variando de 20 a 40%). As marcações em vermelho indicam a região onde ocorreu a separação entre as fases.

As Figura 44 e Figura 45 apresentam os resultados para varredura com 20% de corte de água.



Figura 44. Varredura de emulsões misturadas com o Turrax com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 150, 20% de corte de água.

Como pode ser visto acima, as amostras 1 e 2 separaram de fase após um dia de preparo, enquanto que as amostras 3 a 6 inverteram as fases. A Figura 45 mostra o teste de gota feito nas amostras de 3 a 6 em dois diferentes meios, água e óleo.

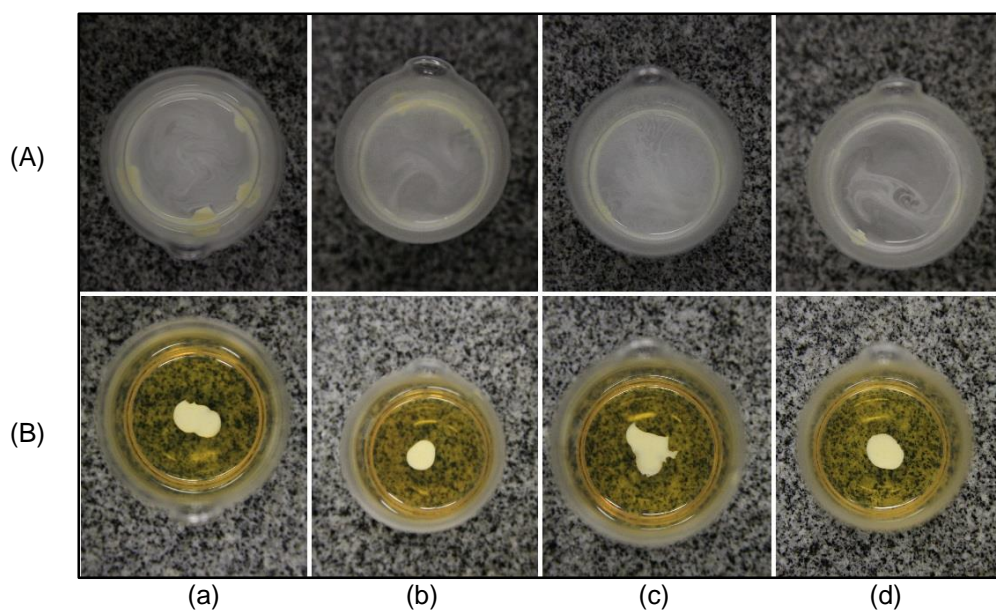


Figura 45. Teste de gota, Morlina 150, 20 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax.: (a) amostra 3; (b) amostra 4; (c) amostra 5; (d) amostra 6; (A) água; (B) óleo.

As Figura 46 Figura 47 apresentam os resultados para varredura com 30% de corte de água. A amostra 1 separou as fases após um dia de preparo, enquanto que as amostras 2 a 6 inverteram as fases. A Figura 47 mostra o teste de gota feito nas amostras de 2 a 6 em dois diferentes meios, água e óleo.

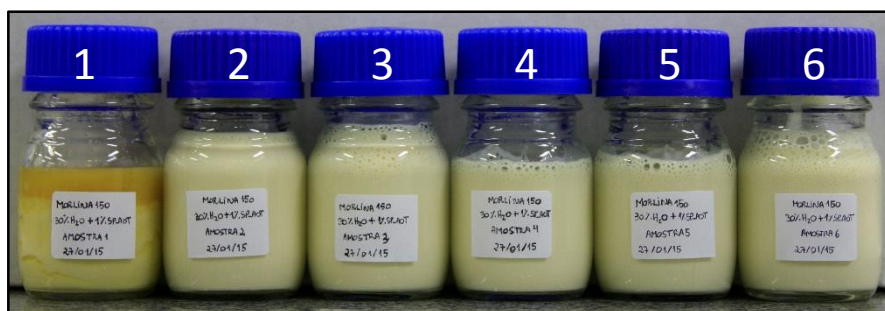


Figura 46. Varredura de emulsões misturadas com o Turrax com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 150, 30% de corte de água.

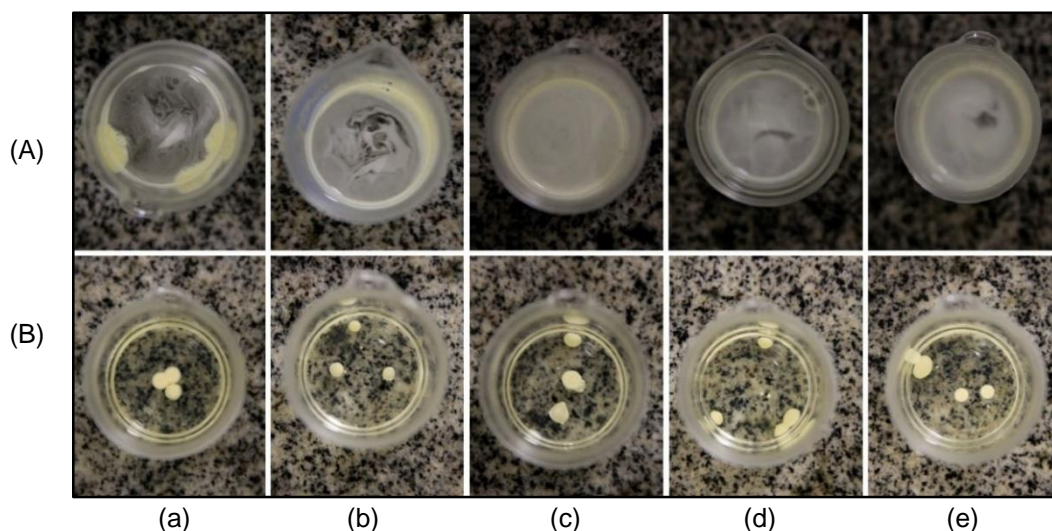


Figura 47. Teste de gota, Morlina 150, 30 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax: (a) amostra 2; (b) amostra 3; (c) amostra 4; (d) amostra 5; (e) amostra 6; (A) água; (B) óleo.

A Figura 48 exibe o resultado para varredura com 40% de corte de água. Todas as amostras separaram as fases um dia após o preparo das emulsões. As marcações em vermelho indicam a região onde ocorreu a separação entre as fases.

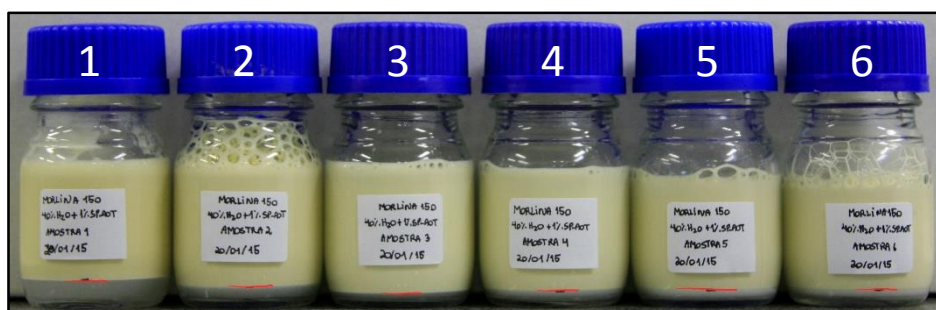


Figura 48. Varredura de emulsões misturadas com o Turrax com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 150, 40% de corte de água.

Observação visual e os testes de gota confirmaram que todas as emulsões com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos preparadas com o Morlina 150, com o corte de água variando de 20 a 40% e misturadas com o Turrax não são estáveis. Das dezoito amostras preparadas, metade apresentou separação de fases, enquanto que a outra metade inverteu as fases para O/A.

Para óleo Morlina 10, as Figura 49 Figura 50 expõem os resultados para varredura com 20% de corte de água. As amostras 1, 2 e 3 separaram as fases

após um dia de preparo, enquanto que as amostras 4 a 6 inverteram as fases. A Figura 50 mostra o teste de gota feito nas amostras de 4 a 6 em água.

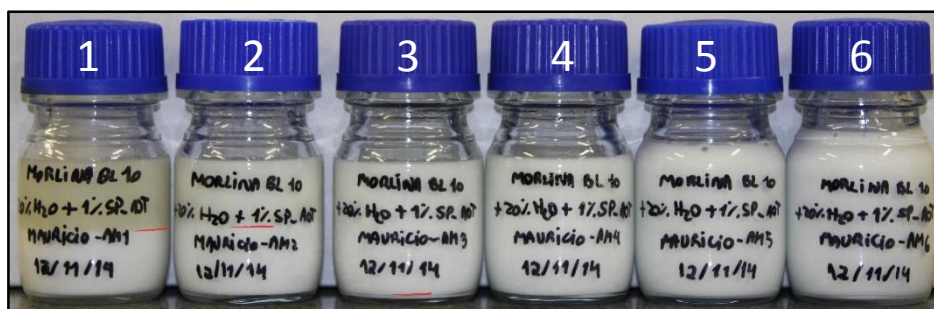


Figura 49. Varredura de emulsões misturadas com o Turrax com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 10, 20% de corte de água.

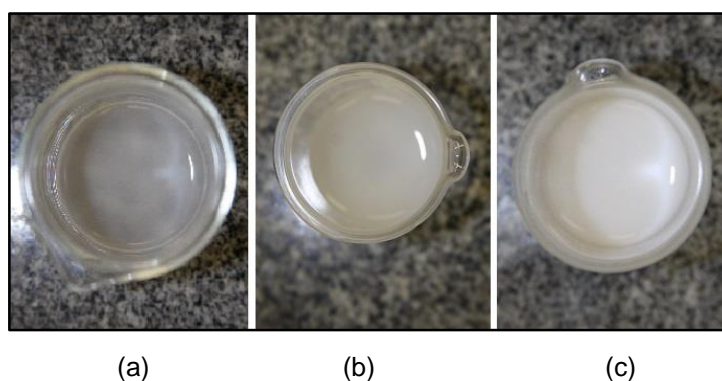


Figura 50. Teste de gota em água, Morlina 10, 20 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax: (a) amostra 4; (b) amostra 5; (c) amostra 6.

Na Figura 51, pode-se ver o resultado das emulsões preparadas com 30% de corte de água. As amostras 1 e 2 separaram as fases após um dia de preparo, enquanto que as amostras de 4 a 6 inverteram as fases. A Figura 52 mostra o teste de gota realizado nas amostras de 4 a 6 em dois meios, água e óleo.



Figura 51. Varredura de emulsões misturadas com o Turrax com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 10, 30% de corte de água.

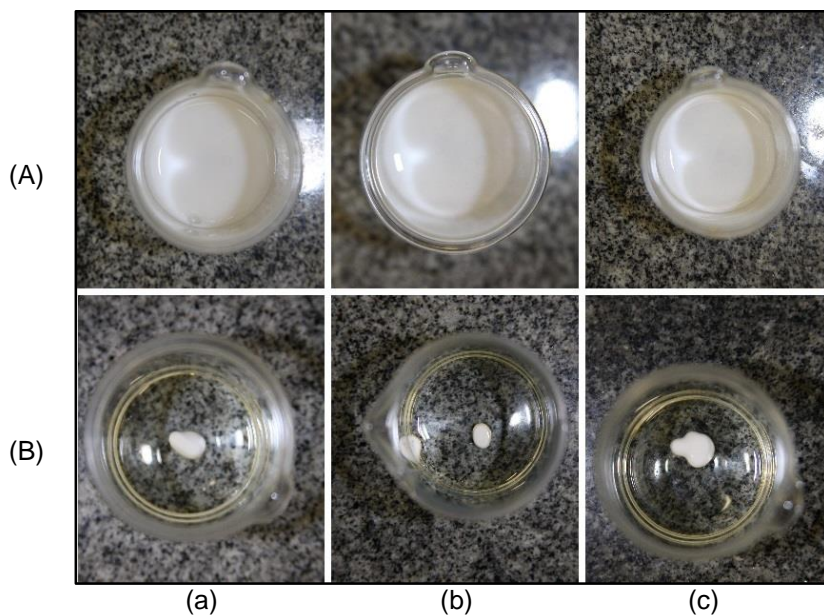


Figura 52. Teste de gota, Morlina 10, 30 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax: (a) amostra 4; (b) amostra 5; (c) amostra 6; (A) água; (B) óleo.

A amostra 3 não inverteu as fases, mantendo-se como emulsão A/O (Figura 53). A composição da mistura dos surfactantes referente a esta amostra é de 90% de Span 80 e 10% de AOT.

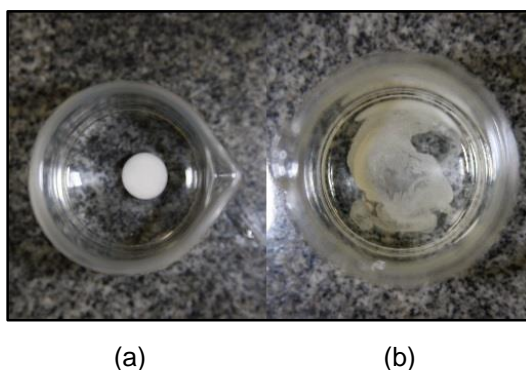


Figura 53. Teste de gota da amostra 3, Morlina 10, 30 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax, em dois diferentes meios: (a) água; (b) óleo.

Os resultados das emulsões preparadas com 40% de corte de água (Figura 54) são os mesmos das amostras preparadas com 30% de corte de água. As amostras 1 e 2 separaram as fases após um dia de preparo, enquanto que as amostras 4 a 6 inverteram as fases. A Figura 55 mostra o teste de gota realizado nas amostras de 4 a 6 em dois meios, água e óleo.

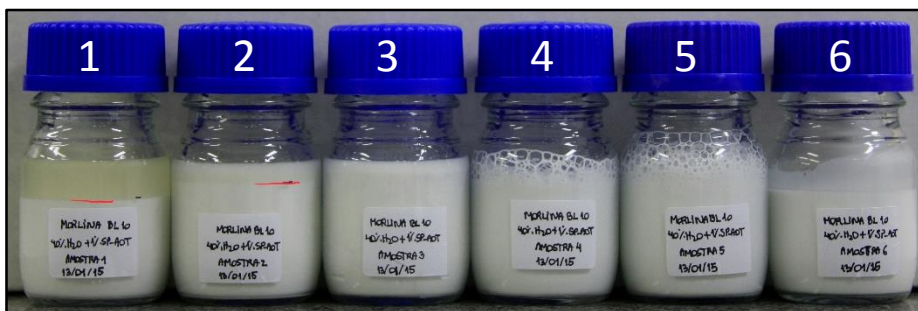


Figura 54. Varredura de emulsões misturadas com o Turrax com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos: Morlina 10, 40% de corte de água.

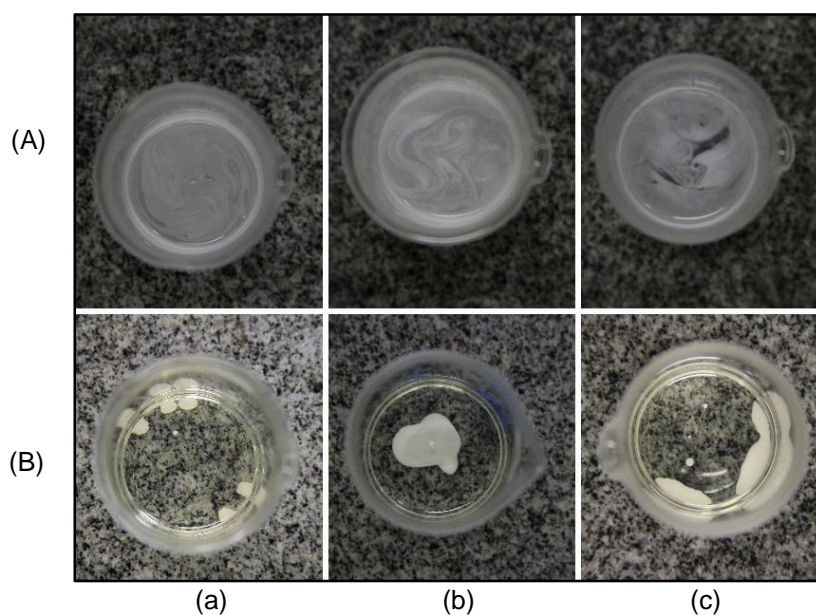


Figura 55. Teste de gota, Morlina 10, 40 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax: (a) amostra 4; (b) amostra 5; (c) amostra 6; (A) água; (B) óleo.

Da mesma forma, a amostra 3 não inverteu as fases, mantendo-se A/O (Figura 56). A composição da mistura dos surfactantes referente a esta amostra é de 90% de Span 80 e 10% de AOT.



(a)

(b)

Figura 56. Teste de gota da amostra 3, Morlina 10, 40 % de corte de água, 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, misturada com Turrax, em dois diferentes meios: (a) água; (b) óleo.

As Tabela 9 e Tabela 10 resumem os resultados das emulsões do tipo A/O que foram obtidas com 1% (um por cento) em peso dos tensoativos, para os três cortes de água (20, 30 e 40%) e para os dois tipos de mistura (manual ou Turrax).

Tabela 9. Resultados das varreduras para método 1 (mistura manual), 1% em peso dos tensoativos

Corte de água			
Óleo	20%	30%	40%
Morlina 10	Emulsão A/O: composição da mistura dos surfactantes: 85% de Span 80 e 15% de AOT (amostra 4)		
		Emulsões separaram as fases	Emulsões separaram as fases
Morlina 150	Emulsões separaram as fases	-	-

Tabela 10. Resultados das varreduras para método 1 (mistura com o Turrax), 1% em peso dos tensoativos

Corte de água			
Óleo	20%	30%	40%
Morlina 10	Emulsões não são estáveis	Emulsão A/O: composição da mistura dos surfactantes: 90% de Span 80 e 10% de AOT (amostra 3)	Emulsão A/O: composição da mistura dos surfactantes: 90% de Span 80 e 10% de AOT (amostra 3)
Morlina 150	Emulsões não são estáveis	Emulsões não são estáveis	Emulsões não são estáveis

É importante dizer que para todas as varreduras realizadas nos tópicos 4.1.1 e 4.1.2, a única amostra que separou as fases em todos os casos foi a amostra 1. A composição da mistura dos tensoativos da amostra 1 é de 100% de Span 80 e 0% de AOT.

4.1.3. Método 2

Após a realização de 10 varreduras, contabilizando um total de 60 emulsões produzidas com 1% em peso dos tensoativos para o método 1 (mistura manual e com o Turrax), obtiveram-se três emulsões estáveis do tipo A/O, as quais foram descritas nas Tabela 9 e Tabela 10. A partir dessas emulsões, foram produzidas mais três emulsões com 5% em peso dos tensoativos, usando os mesmos materiais e as mesmas composições da mistura dos surfactantes, os quais são detalhados a seguir:

- Morlina 10, 20% de corte de água, 5% em peso dos tensoativos (composição da mistura dos surfactantes: 85% de Span 80 e 15% de AOT)
- Morlina 10, 30% de corte de água, 5% em peso dos tensoativos (composição da mistura dos surfactantes: 90% de Span 80 e 10% de AOT)

- Morlina 10, 40% de corte de água, 5% em peso dos tensoativos (composição da mistura dos surfactantes: 90% de Span 80 e 10% de AOT)

É relevante lembrar que tais fluidos foram misturados utilizando o método 2 de preparo, descrito na seção 3.3.2. A Figura 57 exibe os resultados do teste de gota para essas três emulsões, os quais confirmam que as emulsões com 20 e 30% de corte de água são do tipo A/O, enquanto que a emulsão com 40% de corte de água de água inverteu.

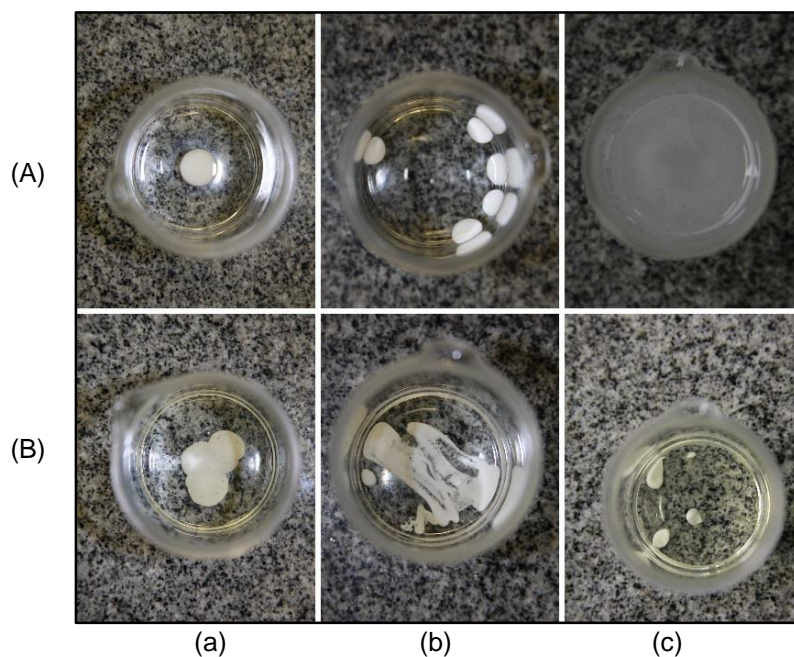


Figura 57. Teste de gota, Morlina 10, 5% em peso dos tensoativos, misturada com Turrax: (a) 20% de corte de água; (b) 30% de corte de água 5; (c) 40% de corte de água, (A) água; (B) óleo.

Ambas emulsões não inverteram e também não apresentaram separação de fases. (Figura 58).

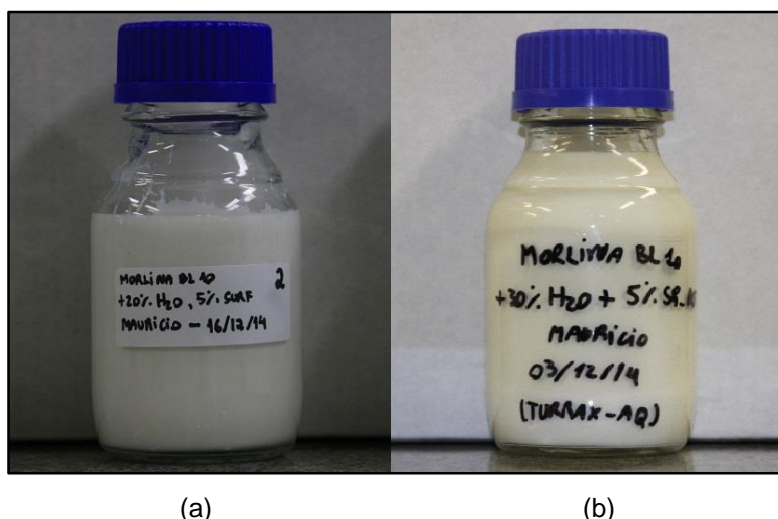


Figura 58. Teste de estabilidade, Morlina 10, 5% em peso dos tensoativos, método 2: (a) 20% de corte de água; (b) 30% de corte de água.

A Tabela 11 resume os resultados das emulsões do tipo A/O que foram obtidas com 5% (cinco por cento) em peso dos tensoativos, para os três cortes de água (20, 30 e 40%) e para mistura feita com Turrax por meio do método 2.

Tabela 11. Resultados das emulsões para método 2, 5% em peso dos tensoativos

Corte de água			
Óleo	20%	30%	40%
Morlina 10	Emulsão A/O: composição da mistura dos surfactantes: 85% de Span 80 e 15% de AOT	Emulsão A/O: composição da mistura dos surfactantes: 90% de Span 80 e 10% de AOT	Emulsão inverteu as fases

É importante ressaltar que as duas emulsões produzidas do tipo A/O mantiveram o óleo como fase contínua durante o período de três dias.

4.1.4. Método 3

O preparo de emulsões teve que ser alterado, uma vez que não foi possível repetir emulsões estáveis do tipo A/O utilizando os dois métodos acima descritos, apesar de inicialmente ter se conseguido emulsões do tipo A/O. Embora a

formulação e protocolo tenham sido fielmente executados, não se conseguiu identificar o real motivo para a inversão de fases dessas emulsões. Uma possível causa seria a aparente mudança visual do AOT, o qual ao longo do tempo absorve água, perdendo sua coloração branca inicial para uma coloração transparente e tornando-se um material mais rígido.

Foram produzidas duas emulsões com 5% em peso dos tensoativos: uma com 30% de corte de água (amostras A, B, C e D) e outra com 40% de corte de água (amostra E). Ambas emulsões são do tipo A/O, o que pode ser confirmado pelo teste de gota (Figura 59).

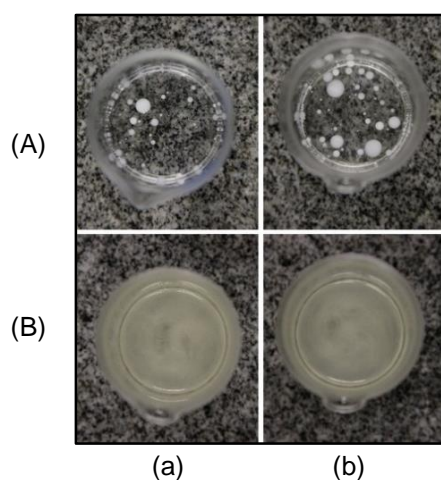


Figura 59. Teste de gota, Morlina 10, 5% em peso dos tensoativos, método 3: (a) 30% de corte de água; (b) 40% de corte de água.

A emulsão com 30% de corte de água não sofreu separação de fases. A emulsão com 40% de corte de água separou as fases no terceiro dia após sua produção (Figura 60).

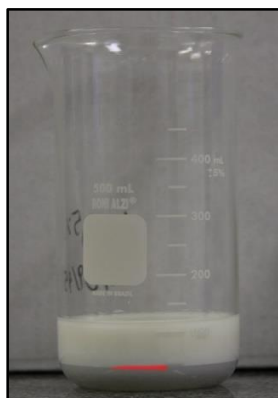


Figura 60. Teste de estabilidade, Morlina 10, 5% em peso dos tensoativos, método 3, 40% de corte de água.

4.1.5. Outros métodos

Como foi descrito na seção 3.3.4, foram empregados outros métodos de preparo na tentativa de obter emulsões do tipo A/O, os quais foram resumidos pela Tabela 8. Todas as emulsões que foram produzidas foram do tipo O/A, o que não atende ao objetivo deste estudo. As Figura 61 e Figura 62 exibem os resultados do teste de gota para essas nove emulsões em dois meios, água e óleo, confirmando que as mesmas possuem água como fase contínua. É importante dizer que o teste de gota foi realizado um dia após a emulsão ter ficado pronta, para todas as amostras.

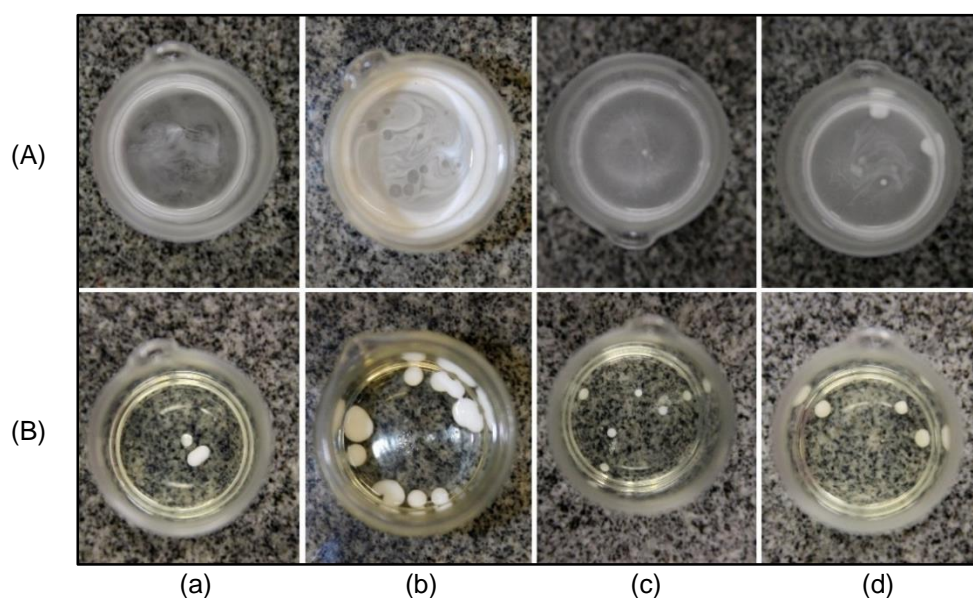


Figura 61. Teste de gota para emulsões preparadas com outros métodos: (a) emulsão 1; (b) emulsão 2; (c) emulsão 3; (d) emulsão 4; (A) água; (B) óleo.

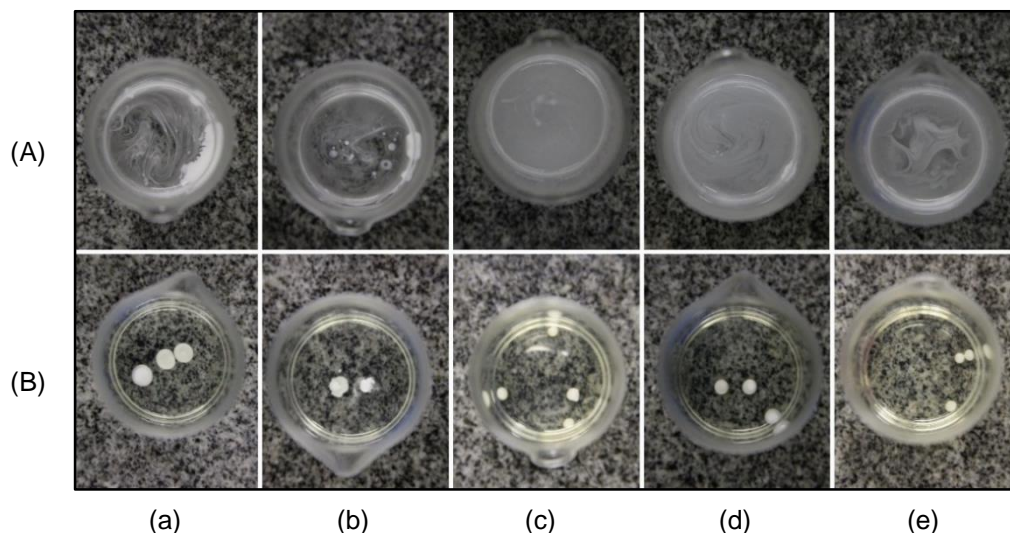


Figura 62. Teste de gota para emulsões preparadas com outros métodos: (a) emulsão 5; (b) emulsão 6; (c) emulsão 7; (d) emulsão 8; (e) emulsão 9; (A) água; (B) óleo.

4.2. Curvas de escoamento e microscopia

Foram obtidos dados reológicos de uma emulsão produzida pelo método 1 (mistura manual), uma emulsão produzida pelo método 2, e duas emulsões produzidas pelo método 3, as quais são descritas a seguir:

- Método 1 (mistura manual), Morlina 10, 20% de corte de água, 1% em peso dos tensoativos (composição da mistura dos surfactantes: 85% de Span 80 e 15% de AOT);
- Método 2, Morlina 10, 30% de corte de água, 5% em peso dos tensoativos (composição da mistura dos surfactantes: 90% de Span 80 e 10% de AOT);
- Método 3, Morlina 10, 30% de corte de água, 5% em peso dos tensoativos (composição da mistura dos surfactantes: 90% de Span 80 e 10% de AOT);
- Método 3, Morlina 10, 40% de corte de água, 5% em peso dos tensoativos (composição da mistura dos surfactantes: 90% de Span 80 e 10% de AOT).

Vale lembrar que para a emulsão preparada pelo método 1, foram utilizadas 177 (cento e setenta e sete) gramas do óleo Morlina 10, respeitando as porcentagens proporcionais de água e surfactantes. Este peso é maior do que o utilizado nas primeiras varreduras, visando-se obter um maior volume da emulsão.

4.2.1.

Método 1 (mistura manual), Morlina 10, 20% de corte de água, 1% em peso dos tensoativos

Para todos os testes reológicos realizados nesta seção, foi utilizado o reômetro Physica MCR501 e a geometria *Double Gap* – DG. Esta geometria possui um diâmetro interno do copo igual a 23,818 mm, diâmetro externo do copo de 27,590 mm, diâmetro interno do cilindro igual a 24,654 mm, diâmetro externo do cilindro de 26,664 mm e comprimento do cilindro igual a 40 mm.

A seguir serão apresentados os resultados de acordo com as amostras dessa emulsão, preparadas em dias diferentes. Essas amostras são chamadas de emulsões A, B e C. Em todos os casos das amostras, foi utilizado uma taxa de cisalhamento igual a 10 1/s devido à baixa viscosidade da emulsão, o que geraria resultados com torques a baixo da faixa confiável de operação do reômetro. Para as curvas de escoamento, a taxa de cisalhamento variou de 10 até 1000 1/s em todos os casos desta seção.

Pelos resultados mostrados na Figura 63, é possível obter o tempo necessário para atingir o regime permanente, tempo este a ser utilizado na obtenção dos dados das curvas de escoamento. Desse modo, foi utilizado o valor de 300s para a emulsão A.

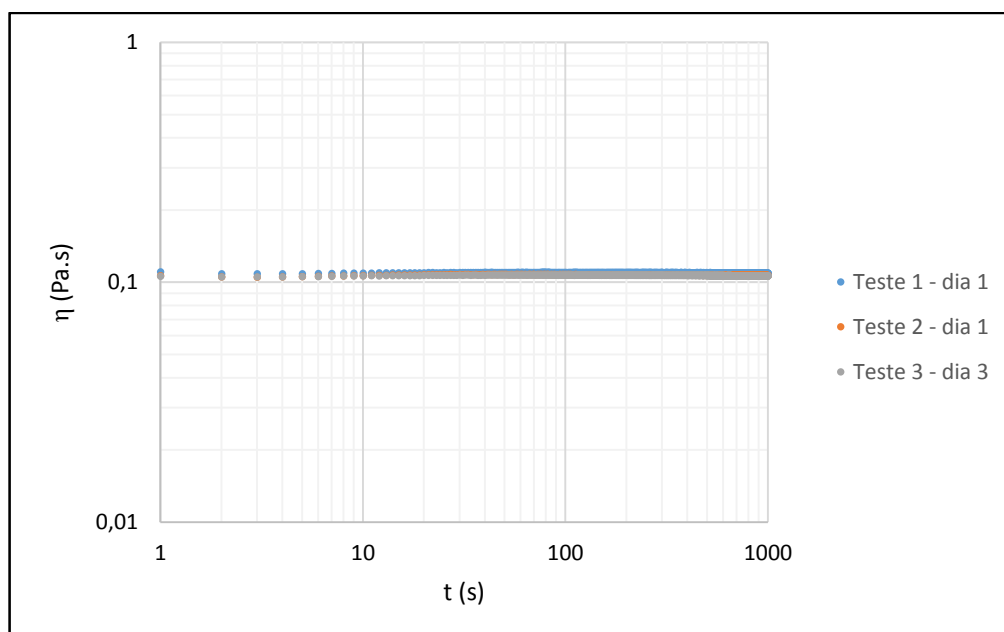
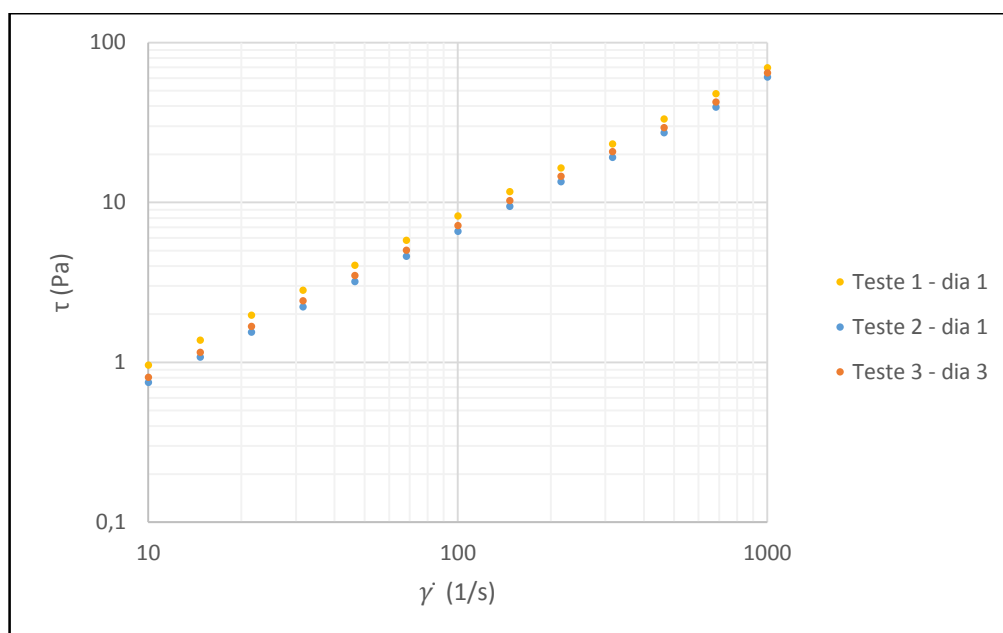


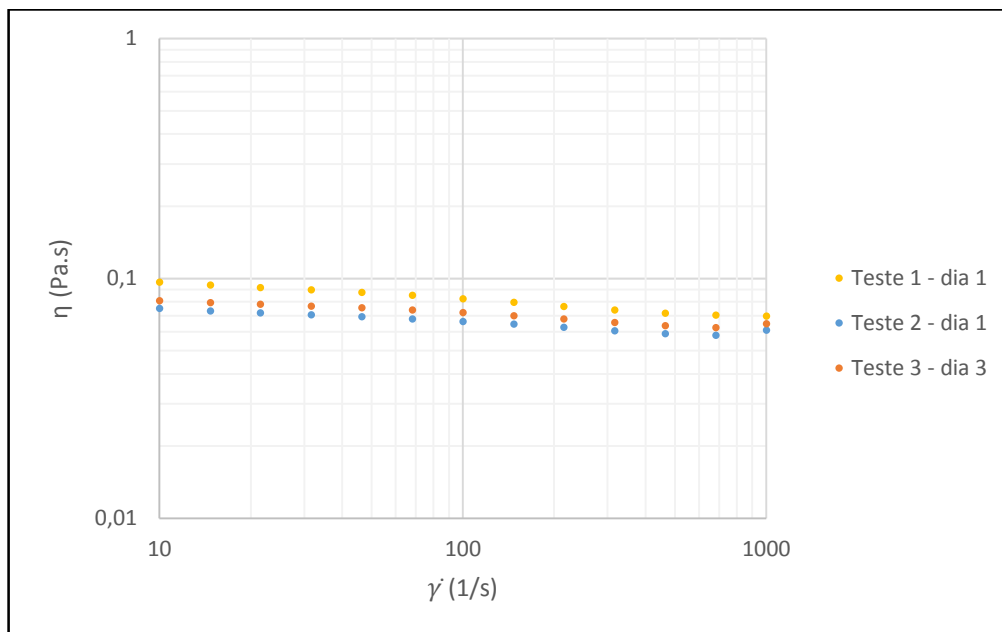
Figura 63. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 10 1/s para emulsão A, à 20 °C.

A Figura 64, a seguir, mostra os resultados das curvas de escoamento. Embora nos três testes, as curvas estejam seguindo um comportamento de fluido pseudoplástico, esses pontos tiveram um erro entre si. O erro médio entre os testes 1 e 2 é de 24,02%, entre os testes 1 e 3 é de 14,62% e entre os testes 2 e 3 é de 8,19%. Cada teste apresentou uma curva de valores. Além disso, o valor do teste de taxa de cisalhamento constante não coincidiu com este.

Uma possível explicação para a diferença de resultados na Figura 64, seria que o tamanho de gotículas para uma emulsão agitada manualmente é muito grande, variando entre 40,79 μm e 158,58 μm , de acordo com a Figura 70. Esses valores de diâmetros das gotículas de água, são maiores que o *gap* de 46 μm da geometria *Double Gap*. Desse modo, a leitura dos dados de um dia para outro poderia ser prejudicada.



(a)



(b)

Figura 64. Curvas de escoamento para emulsão A à 20 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento.

Na segunda amostra de 20% de corte de água e 1% em peso dos tensoativos, tem-se que os testes 1 e 2 que foram rodados no primeiro dia coincidiram, enquanto os testes 3 e 4 não, apesar de todos terem entrado em regime permanente (Figura 65). Apesar dessa diferença de valores, rodaram-se três testes de curva de escoamento, utilizando o tempo de obtenção de dados entre 200 e 300s.

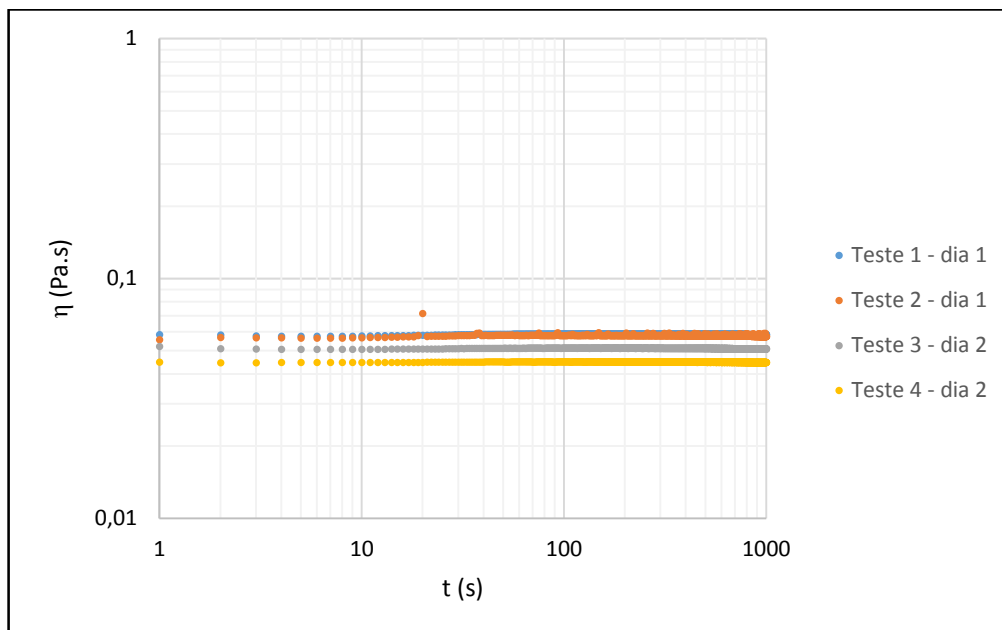
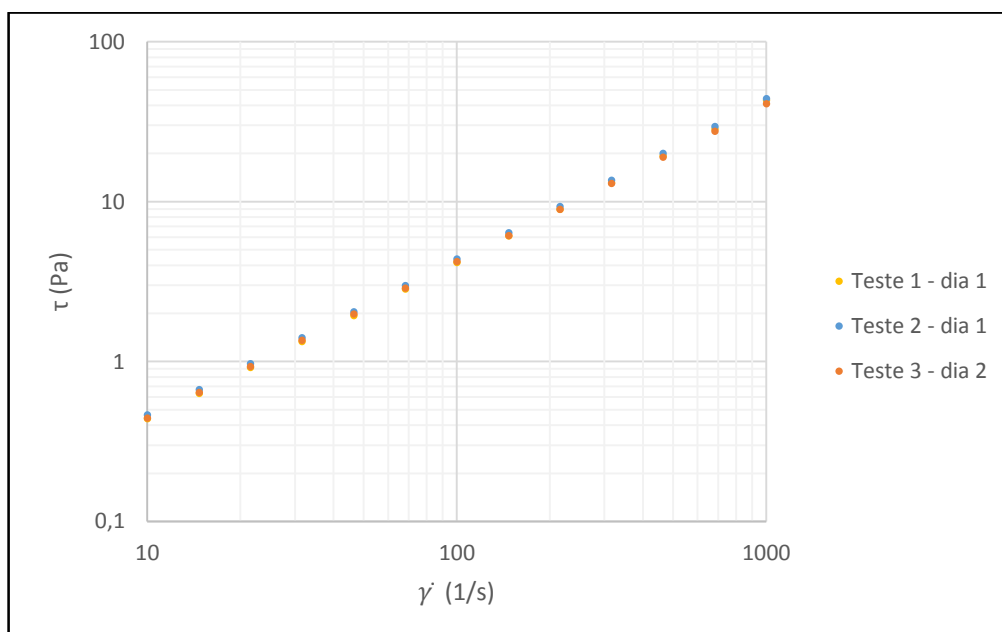
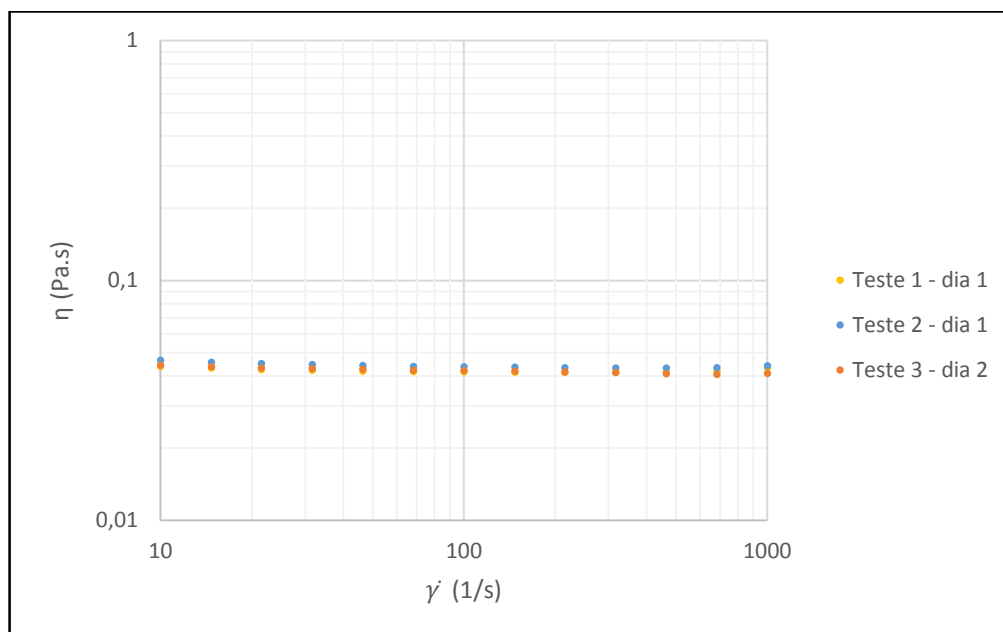


Figura 65. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 10 1/s para emulsão B, à 20 °C.

A Figura 66 exibe os resultados da curva de escoamento. Neste caso, todas as curvas coincidiram, exibindo um comportamento de um fluido Newtoniano. Um fato curioso é que os resultados da curva de escoamento concordaram com os do teste 4 de taxa de cisalhamento constante.



(a)



(b)

Figura 66. Curvas de escoamento para emulsão B à 20 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento.

Na terceira amostra de 20% de corte de água e 1% em peso dos tensoativos, nenhum dos cinco testes rodados para uma taxa de cisalhamento constante igual a 10 1/s concordaram (Figura 67). Uma possível explicação para tal comportamento seria o grande tamanho das gotas de água em relação ao *gap* da geometria, como também foi explicado anteriormente para emulsão A. Apesar dessa diferença de valores, rodaram-se três testes de curva de escoamento, utilizando o tempo de 300s para obtenção de dados.

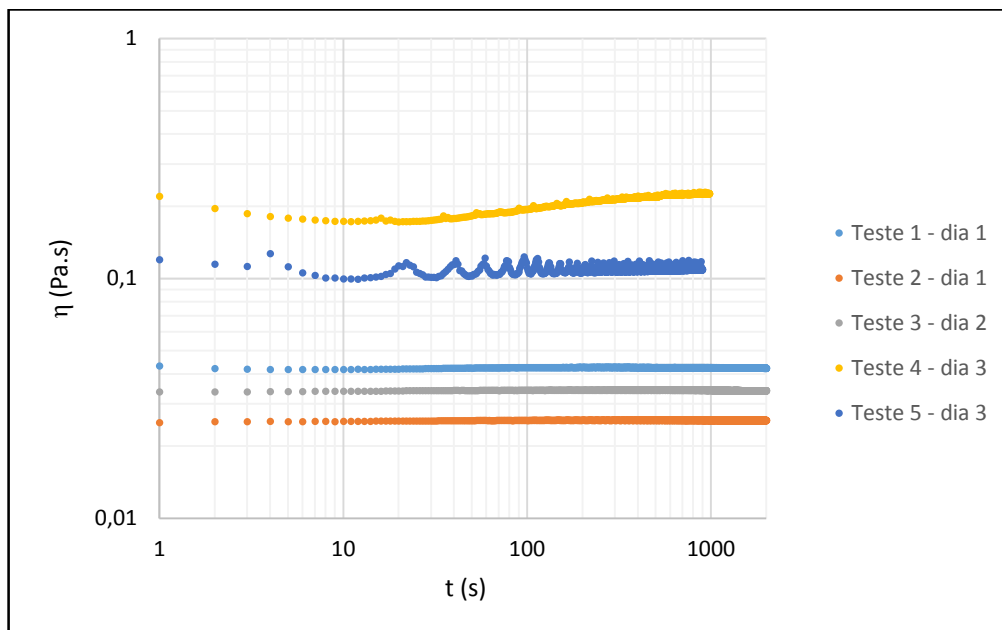
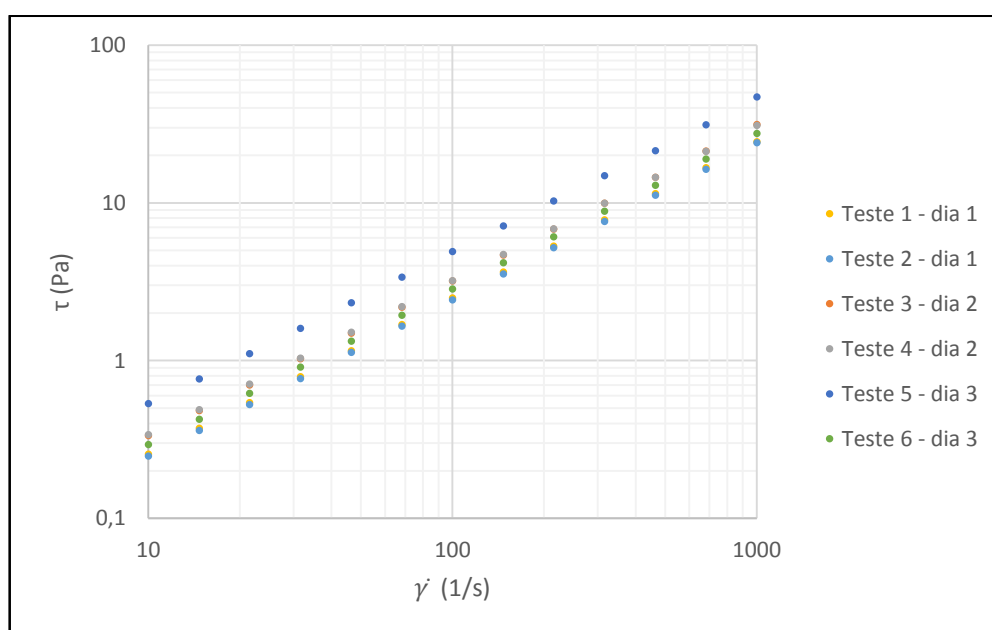
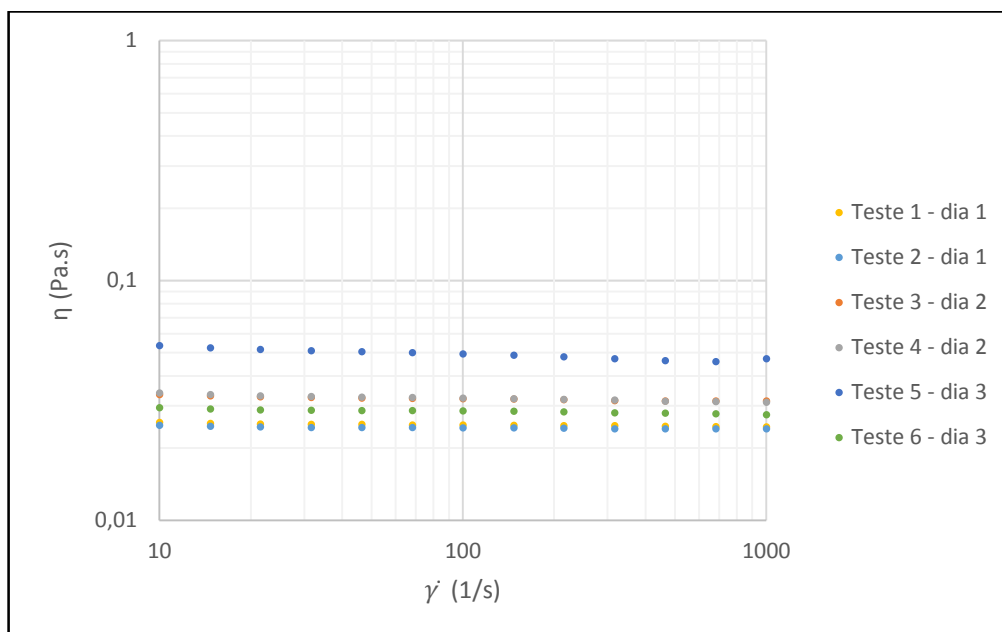


Figura 67. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 10 1/s para emulsão C, à 20 °C.

No que diz respeito aos resultados da curva de escoamento, os testes 1 e 2 realizados no primeiro dia coincidiram, fato este que ocorreu também entre os testes 3 e 4. Entretanto, não houve concordância dos resultados entre esses pares de testes. Já os testes 5 e 6, que foram rodados no terceiro dia, exibiram cada um, um valor diferente quando comparado com os outros quatro testes anteriores e entre si. Apesar desta diferença todos os resultados apresentaram comportamento Newtoniano (Figura 68).



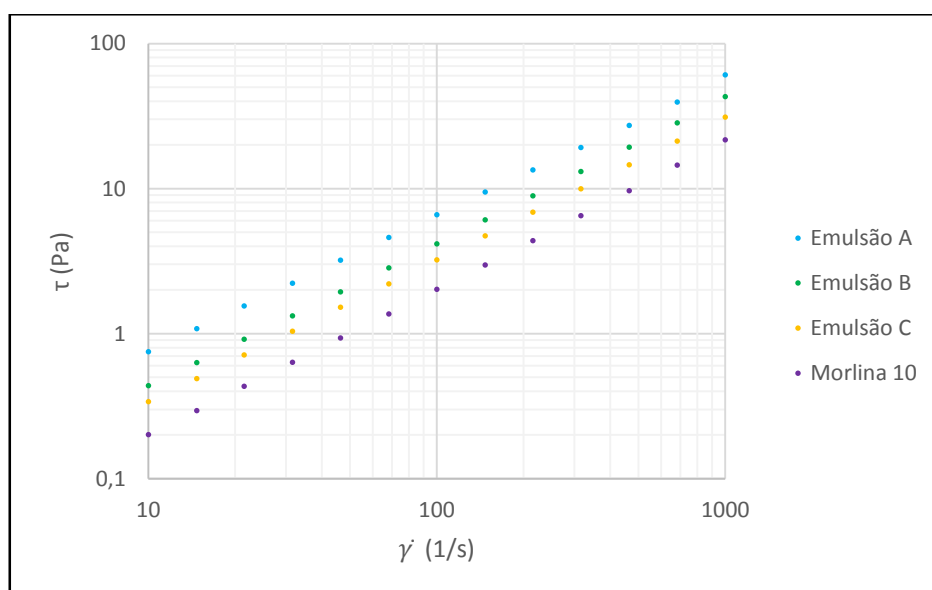
(a)



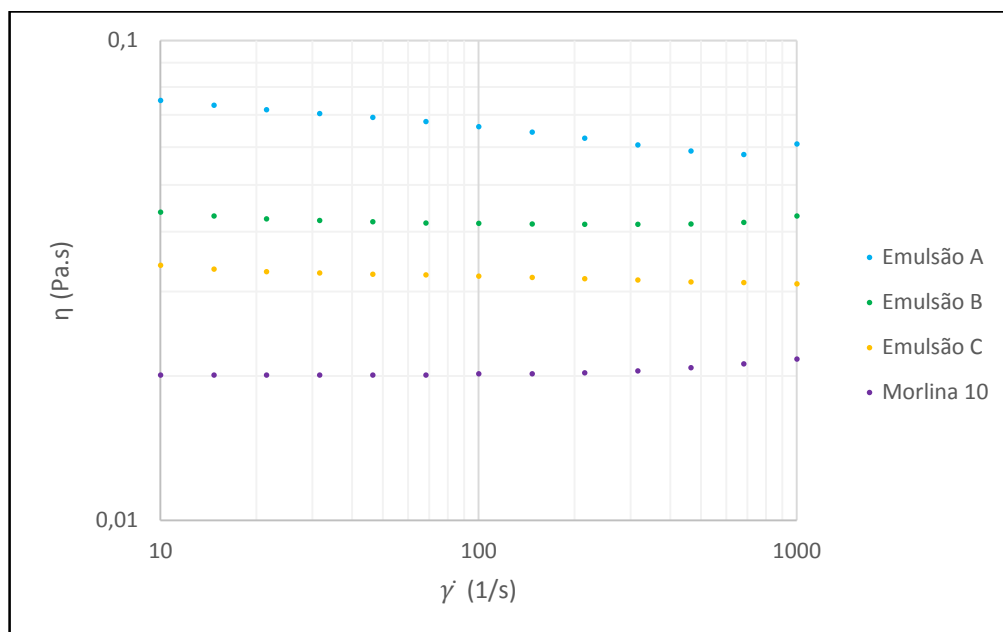
(b)

Figura 68. Curvas de escoamento para emulsão C à 20 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento.

É relevante mostrar que ao se colocar no mesmo gráfico de curva de escoamento, o resultado de cada amostra apresentada acima, será notado que há diferenças entre emulsões que possuem a mesma formulação (Figura 69). Apesar disso, todas as emulsões com 20% de corte de água, apresentaram viscosidade maior do que a do óleo Morlina 10, comportamento esperado devido a presença de gotículas em meio oleoso.



(a)



(b)

Figura 69. Curvas de escoamento para óleo Morlina 10 e emulsões A, B e C, com 20% de corte de água e 1% em peso dos tensoativos à 20 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento.

Uma possível explicação para a diferença de resultados nos testes de taxa de cisalhamento constante e nas curvas de escoamento para as emulsões pode ser encontrada na microscopia de uma emulsão com 20% de corte de água e 1% em peso dos tensoativos. Na Figura 70, o tamanho de gotas para este tipo de emulsão é grande, variando entre 40,79 μm e 158,58 μm , o que poderia prejudicar os testes no reômetro com o uso da geometria *Double Gap*. Isto ocorre porque para o *gap* desta geometria, as gotículas deveriam ter um diâmetro menor que 46 μm . Essas fotos foram obtidas no microscópio ótico, modelo Axiovert 40MAT, da Zeiss.

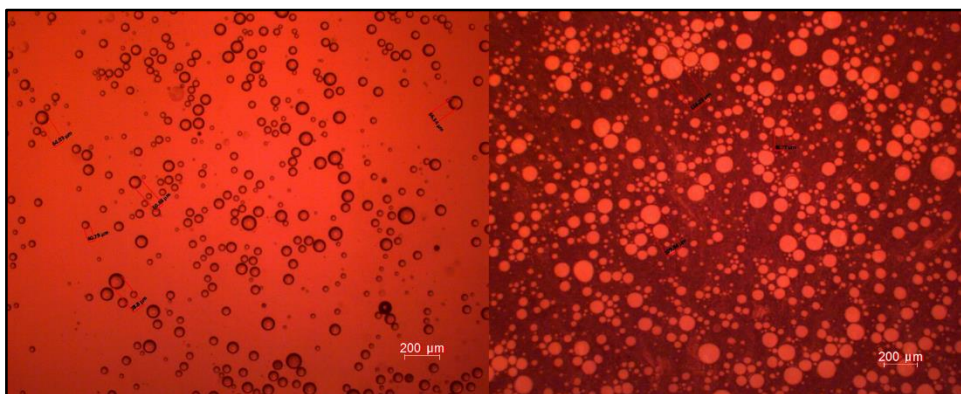


Figura 70. Microscopia para emulsão com 20% de corte de água e 1% em peso dos tensoativos.

4.2.2.

Método 2, Morlina 10, 30% de corte de água, 5% em peso dos tensoativos

Para o estudo dessas emulsões, utilizou-se o reômetro Physica MCR501. Foi utilizada a geometria *Couette*, cujo diâmetro do copo é igual a 28,920 mm, o diâmetro do cilindro é de 26,665 mm e o comprimento do cilindro é igual a 40,017 mm. Em alguns testes, foi empregada a geometria *Double Gap*, cuja especificações foram descritas na seção 4.1.2.1. A seguir, serão apresentados os resultados de acordo com as amostras dessa emulsão, preparadas em dias diferentes. Essas amostras são chamadas de emulsões D, E e F. Diferente do item 4.1.2.2, pode-se utilizar uma taxa de cisalhamento menor, igual a 1 1/s nos testes de taxa de cisalhamento constante devido à maior viscosidade da emulsão. Tal comportamento na viscosidade da emulsão é resultado de um corte de água mais elevado. Para as curvas de escoamento, a taxa de cisalhamento variou de 1 até 100 1/s em todos os casos desta seção.

Pelos resultados mostrados na Figura 71, é possível obter o tempo necessário para atingir o regime permanente, tempo este a ser utilizado na obtenção dos dados das curvas de escoamento. Desse modo, foi utilizado o valor de 100s para a emulsão D. É importante notar que os resultados dos testes 4, 5 e 7 coincidiram enquanto que o teste 1 possui uma faixa próxima a esses. Os testes 2, 3 e 6 não foram colocados no gráfico abaixo porque iriam comprometer muito a visualização dos resultados, além de exibirem resultados incoerentes.

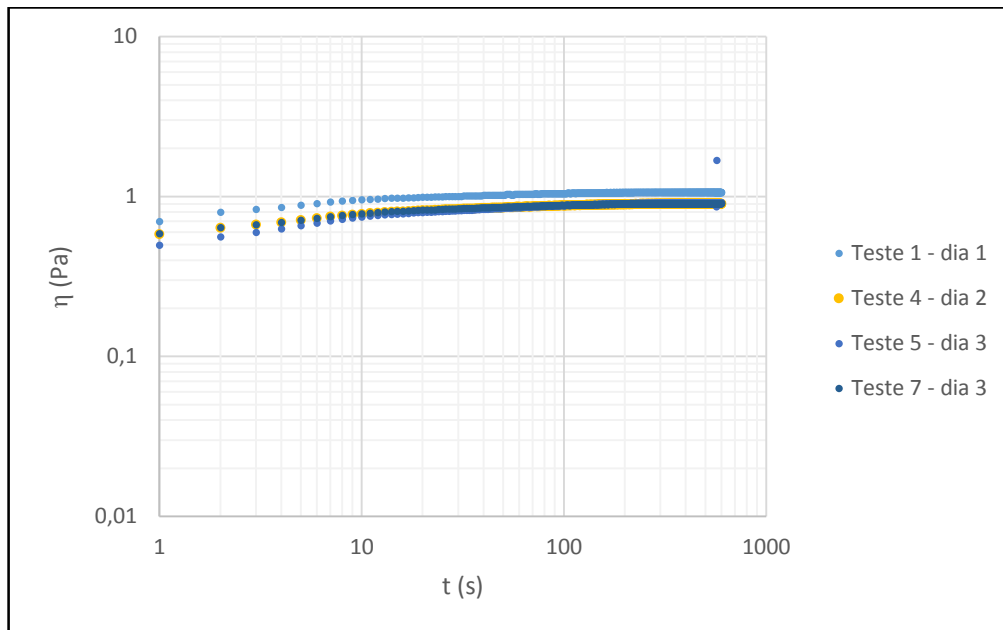
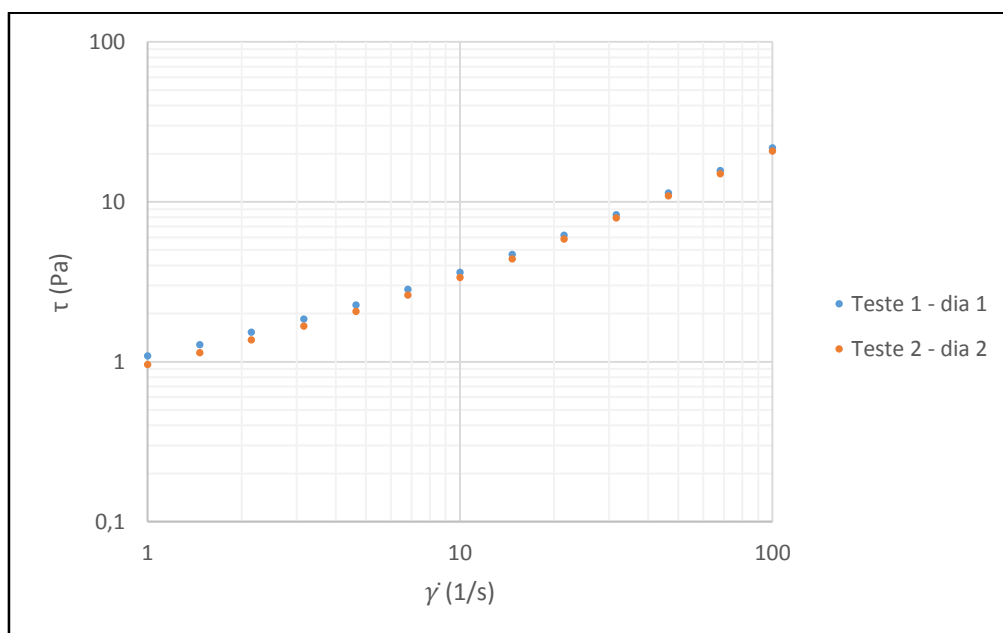
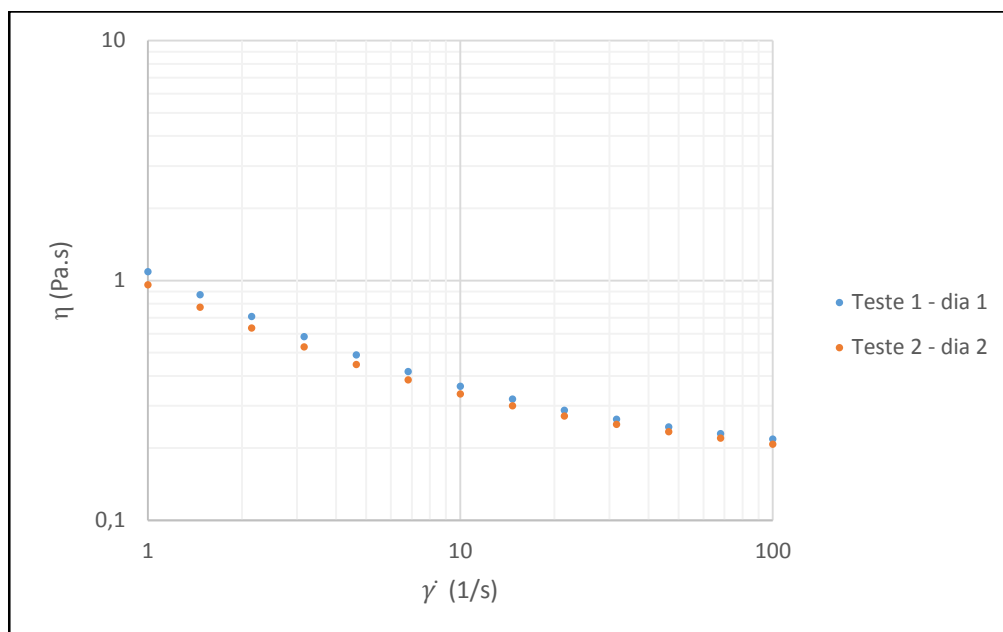


Figura 71. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para emulsão D, à 20 °C.

Em relação a curva de escoamento, os dois testes realizados apresentaram valores mais próximos na segunda década (de 10 a 100 1/s), enquanto que na primeira década (de 1 a 10 1/s), os pontos tiveram em média, uma divergência de 8,07%. Ambos testes concordaram com o teste 1 de taxa de cisalhamento constante, apresentados na Figura 72. Além disso, constata-se que a emulsão D é um fluido pseudoplástico.



(a)



(b)

Figura 72. Curvas de escoamento para emulsão D à 20 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento.

Para a segunda emulsão com corte de água de 30% e 5% em peso dos tensoativos, todos os resultados para o teste de taxa de cisalhamento constante concordaram, com exceção do teste 1 (Figura 73). Assim, para a curva de escoamento, utilizou-se o tempo de 200 s por ponto.

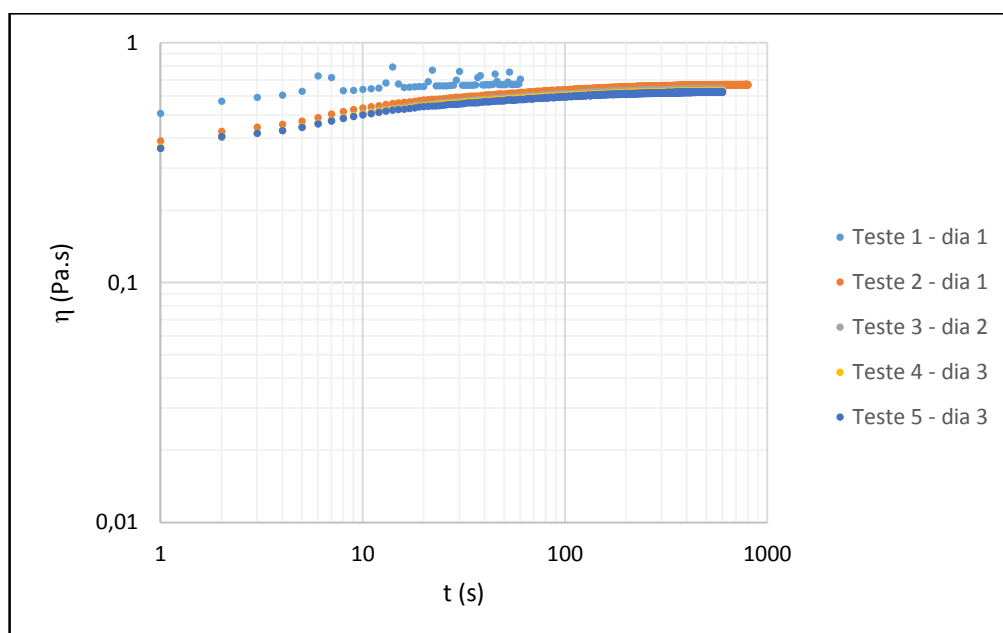
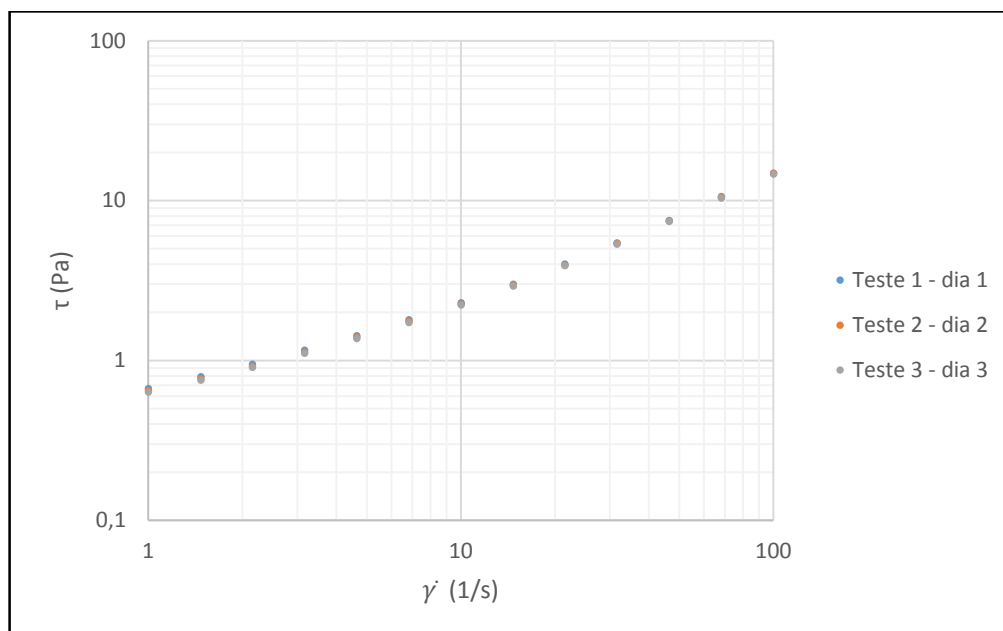
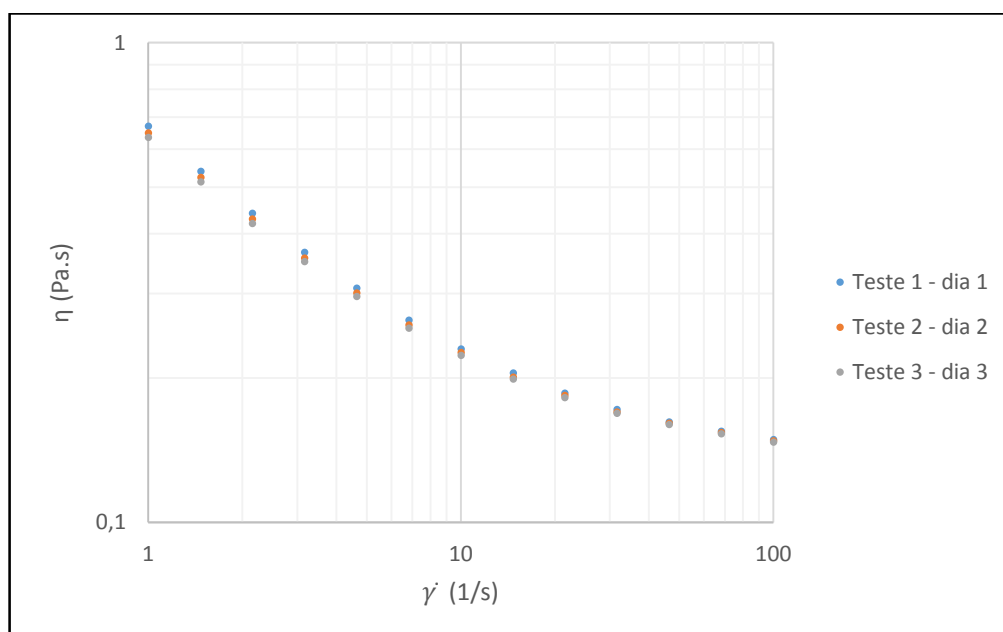


Figura 73. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para emulsão E, à 20 °C.

Para a curva de escoamento, os três testes executados apresentaram ótimos resultados, sendo que o erro entre estes foi bem pequeno (Figura 74). Somado a isso, estes resultados concordaram com os valores obtidos no teste de taxa de cisalhamento constante. Pode-se perceber que o comportamento desta emulsão é pseudoplástico.



(a)



(b)

Figura 74. Curvas de escoamento para emulsão E à 20 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento.

Para a terceira emulsão com corte de água de 30% e 5% em peso dos tensoativos, foi executado apenas um teste de taxa de cisalhamento constante, o qual demorou aproximadamente 60 s para entrar em regime permanente (Figura 75).

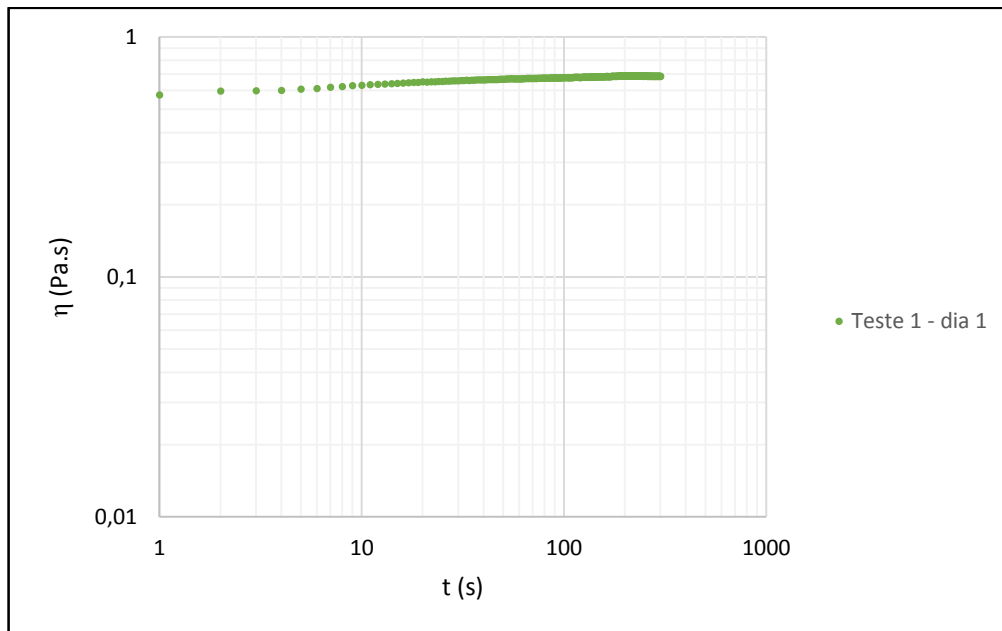
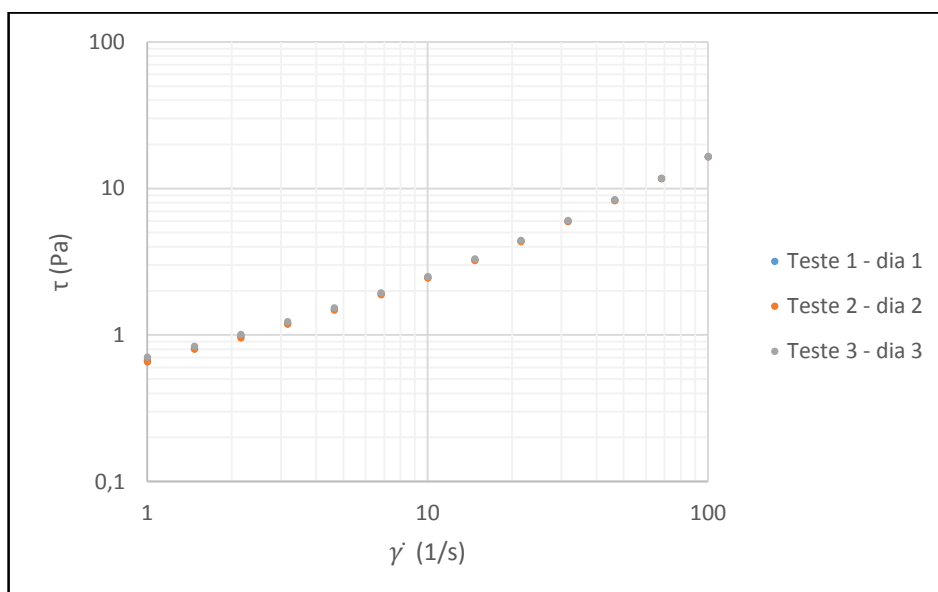
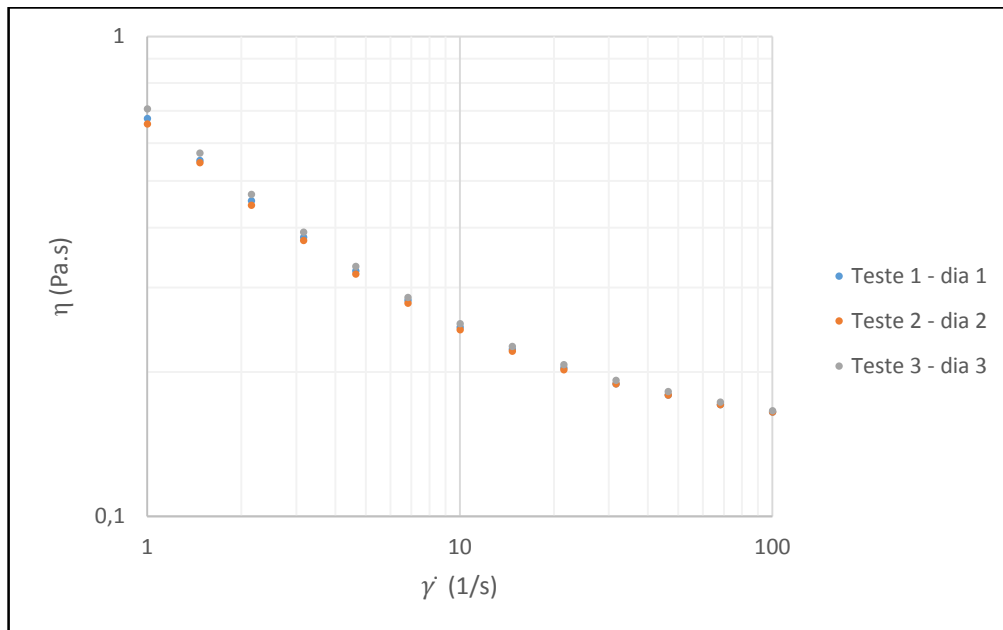


Figura 75. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para emulsão F, à 20 °C.

Foram feitos três testes para a curva de escoamento, os quais apresentaram baixo erro entre si, além de concordarem com o teste de taxa de cisalhamento constante. Este fluido possui comportamento pseudoplástico (Figura 76).



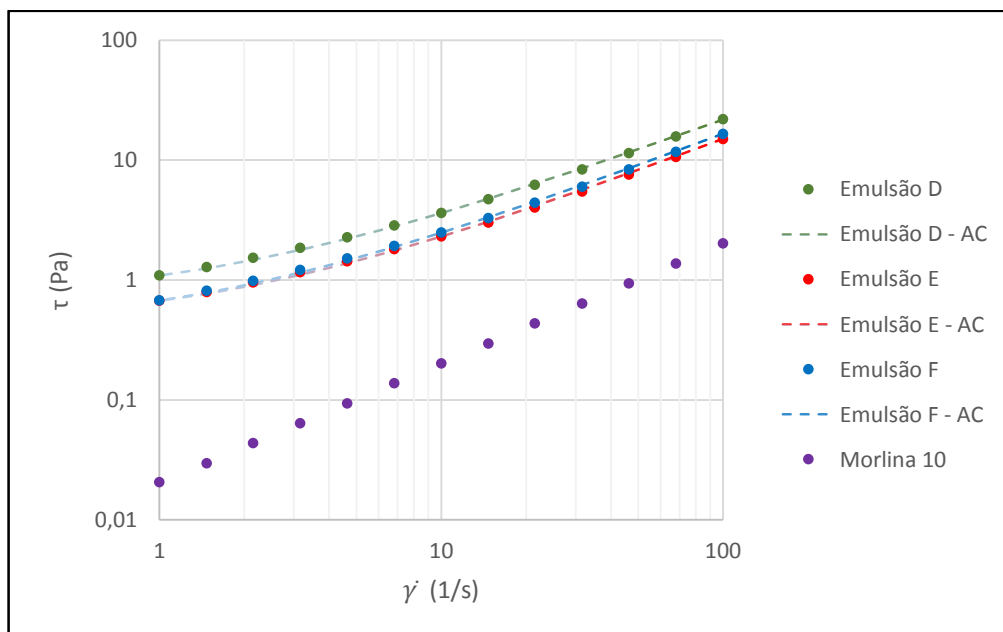
(a)



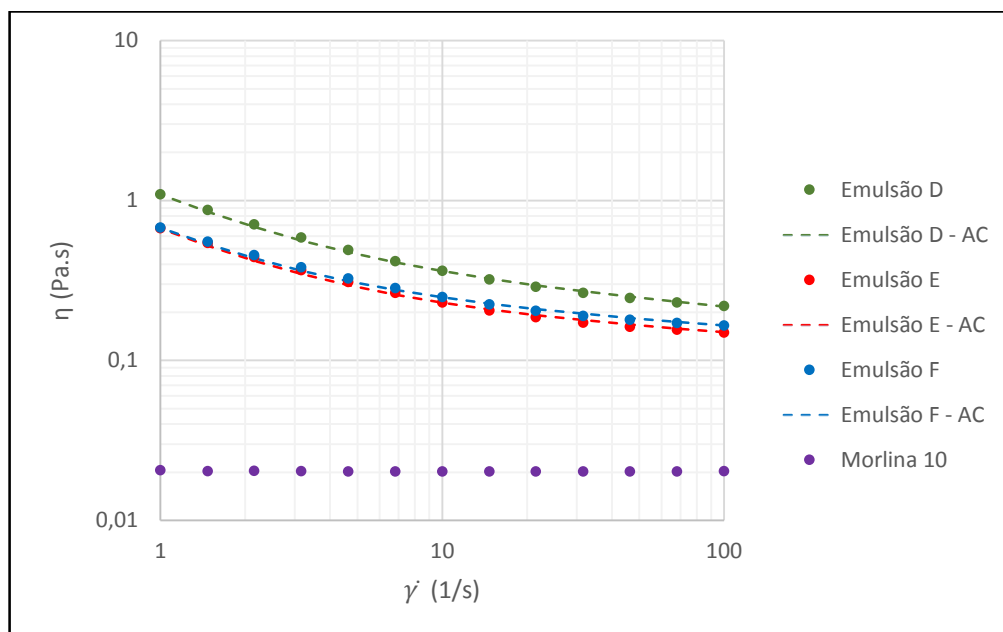
(b)

Figura 76. Curvas de escoamento para emulsão F à 20 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento.

Na Figura 77 estão colocadas juntos os resultados das três curvas de escoamento para as emulsões D, E e F. Neste caso, a emulsão D que apresentou uma maior diferença em relação às emulsões E e F. Também são exibidos os Ajustes de Curvas (AC) para cada emulsão.



(a)



(b)

Figura 77. Curvas de escoamento para óleo Morlina 10 e emulsões D, E e F, com 30% de corte de água e 5% em peso dos tensoativos à 20 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento.

Pode-se observar que o óleo Morlina 10 se ajusta ao modelo de um fluido newtoniano, enquanto que as outras três emulsões se ajustam ao modelo de Herschel-Bulkley. Na Tabela 12 estão os parâmetros utilizados para obter o ajuste de curva, nos quais k é o índice de consistência, n é o índice *power law* e R^2 é coeficiente de determinação, o qual é utilizado para medir a adequação de um modelo estatístico linear generalizado. O valor de R^2 pode variar de 0 até 1, sendo que quanto mais perto de 1, melhor se ajusta ao modelo proposto.

Todas as emulsões preparadas exibiram comportamento pseudoplástico, uma vez que o índice *power law* medido ficou menor que 1.

Tabela 12. Índices das emulsões com Morlina 10, 30% de corte de água e 5% de tensoativos

Emulsão	Tensão Limite de Escoamento (Pa)	k	n	R ²	Modelo de fluido
D	0,68	0,410	0,855	0,999	Herschel-Bulkley
E	0,43	0,240	0,891	0,999	Herschel-Bulkley
F	0,41	0,265	0,893	0,999	Herschel-Bulkley

4.2.3. Método 3

Neste tópico serão apresentados os testes reológicos e a microscopia para emulsões sem e com ciclopentano. Deve-se ressaltar que um dia após a adição de ciclopentano, todas as emulsões com ciclopentano sofreram separação de fases. Todos os testes de gota, reológicos e a microscopia referente às emulsões com ciclopentano foram realizados com a parte que não inverteu as fases, isto é, que permaneceu A/O. Em todas as figuras referentes a esta situação, a região demarcada em vermelho representa a parte do fluido utilizada para realização dos testes. Além disso, a microscopia nesta seção foi realizada com o microscópio ótico Nikon com luz polarizada, modelo Eclipse LV100N POL.

Para os ensaios reológicos foram utilizadas a geometria *Couette* e a *Double Gap* devido à baixa viscosidade do óleo Morlina 10. Os reômetros usados nestes experimentos foram o Physica MCR501, ARG2 e o Discovery HR-3. A geometria *Couette* do reômetro ARG2 possui raio do copo igual a 15 mm, raio do cilindro igual a 14 mm e o comprimento imerso do cilindro é igual a 42 mm. A geometria *Double Gap* do Discovery HR-3 possui um diâmetro interno do copo igual a 30,22 mm, diâmetro externo do copo de 37,09 mm, diâmetro interno do cilindro igual a 32,03 mm, diâmetro externo do cilindro de 34,99 mm e comprimento imerso do cilindro igual a 54,97 mm. A descrição das geometrias do Physica MCR501 foi realizada nas seções 4.2.1 e 4.2.2.

4.2.3.1. Amostra A

A amostra A é uma emulsão com corte de água de 30% e 5% em peso dos tensoativos, na qual não ocorreu separação de fases. A esta foi adicionado ciclopentano na proporção de 1:17. Como explicado anteriormente, a emulsão com ciclopentano sofreu separação de fases (Figura 78). A Figura 79 comprova que a emulsão sem CP e a emulsão com CP são do tipo A/O.

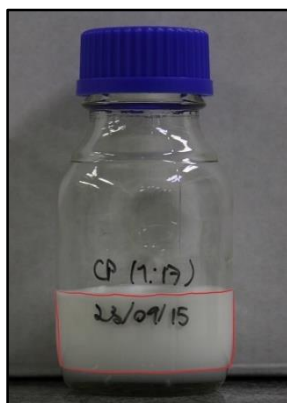


Figura 78. Teste de estabilidade para amostra A com CP.

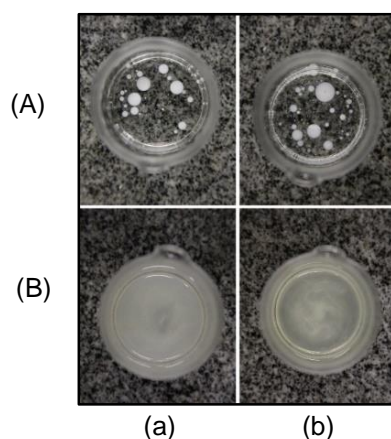


Figura 79. Teste de gota, amostra A: (a) sem CP; (b) com CP; (A) água; (B) óleo.

A microscopia das emulsões sem e com CP mostrou que a adição deste composto não interferiu na ordem de grandeza das gotículas de água. Para a emulsão sem CP, o diâmetro das gotículas de água variou de 3,41 μm a 11,43 μm , enquanto que para a emulsão com CP o diâmetro variou de 1,78 μm a 7,34 μm (Figura 80).

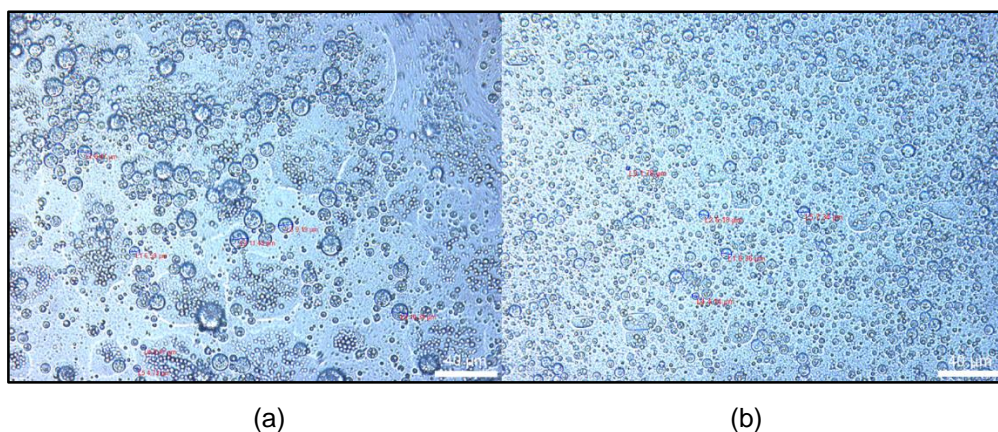


Figura 80. Microscopia para amostra A: (a) sem CP; (b) com CP.

Na Figura 81 pode-se ver os resultados dos testes de taxa de cisalhamento constante, nos quais foi empregada uma taxa igual a 1 1/s para a amostra A (corte de água de 30% e 5% em peso dos tensoativos), com o objetivo de se obter torques confiáveis. No entanto, as emulsões sem e com CP não entraram em regime permanente e desse modo, não foi obtida uma curva de escoamento. Somado a isso, vê-se também uma diferença das curvas entre os testes 1, 3, 5, 6 e 7 para emulsão sem CP o que dificultaria a determinação de um tempo padrão, o que acontece da mesma forma para os testes 8, 9 e 10 com CP. Além disso, o torque do teste 11 não é confiável, sendo então, descartado.

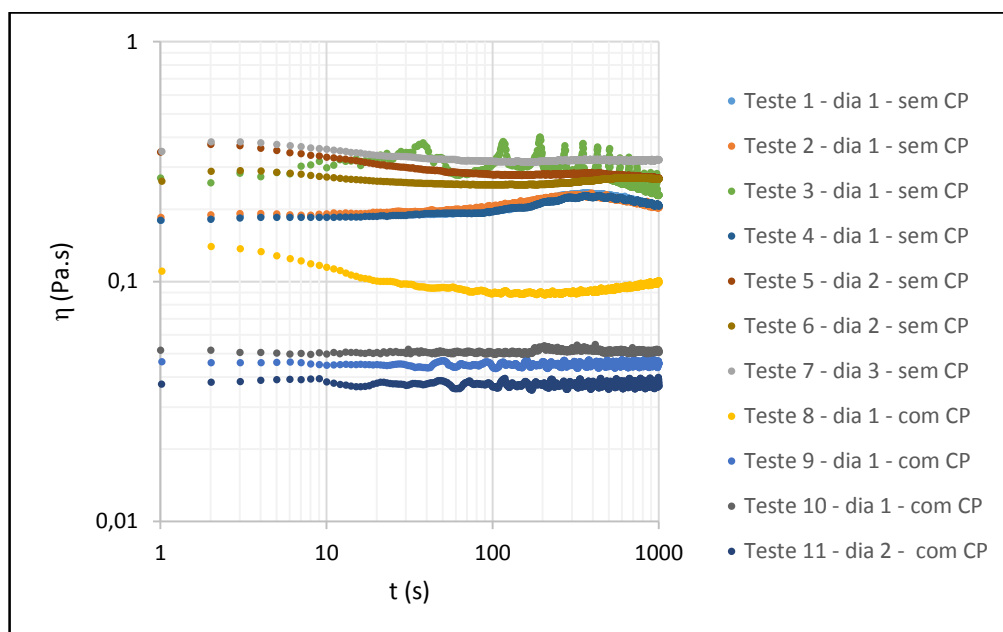


Figura 81. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para amostra C, sem e com CP, à 0,5 °C.

4.2.3.2. Amostra B

A amostra B é uma emulsão com corte de água de 30% e 5% em peso dos tensoativos, na qual não ocorreu separação de fases. A esta foi adicionada o dobro de ciclopentano calculado na proporção de 1:17. A emulsão com ciclopentano sofreu separação de fases (Figura 82). A Figura 83 comprova que a emulsão sem CP e a emulsão com CP são do tipo A/O.

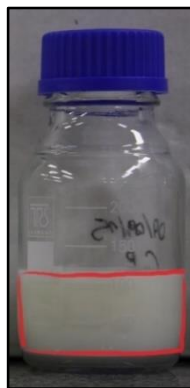


Figura 82. Teste de estabilidade para amostra B com CP.

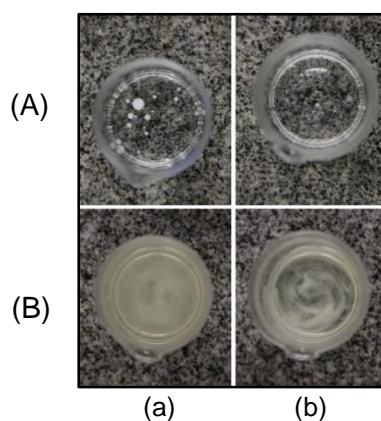


Figura 83. Teste de gota, amostra B: (a) sem CP; (b) com CP; (A) água; (B) óleo.

A microscopia das emulsões sem e com CP mostrou que a adição deste composto não interferiu na ordem de grandeza das gotículas de água. Para a emulsão sem CP, o diâmetro das gotículas de água variou de 2,16 μm a 6,26 μm , enquanto que para a emulsão com CP o diâmetro variou de 3,24 μm a 6,69 μm (Figura 84).

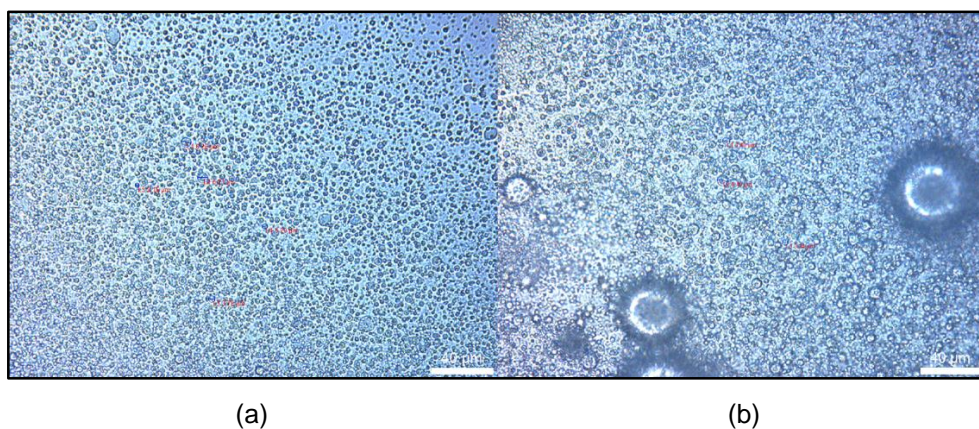


Figura 84. Microscopia para amostra B: (a) sem CP; (b) com CP.

Na Figura 85 estão os resultados dos testes de taxa de cisalhamento constante, os quais são realizados a fim de obter o tempo necessário para alcançar o regime permanente, tempo este utilizado na curva de escoamento. A taxa de cisalhamento empregada no teste foi de 1 1/s para a amostra B (corte de água de 30% e 5% em peso dos tensoativos) com o objetivo de se obter torques confiáveis. Nos testes 2 e 3, vê-se que a emulsão entrou em regime permanente num período curto. O teste 1 foi descartado, pois seu resultado é incoerente.

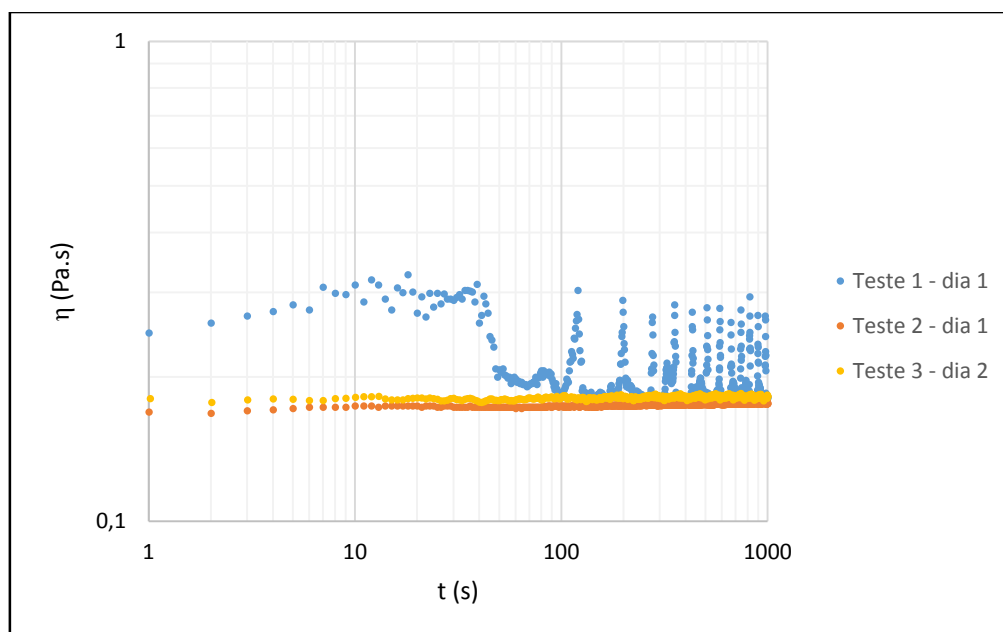
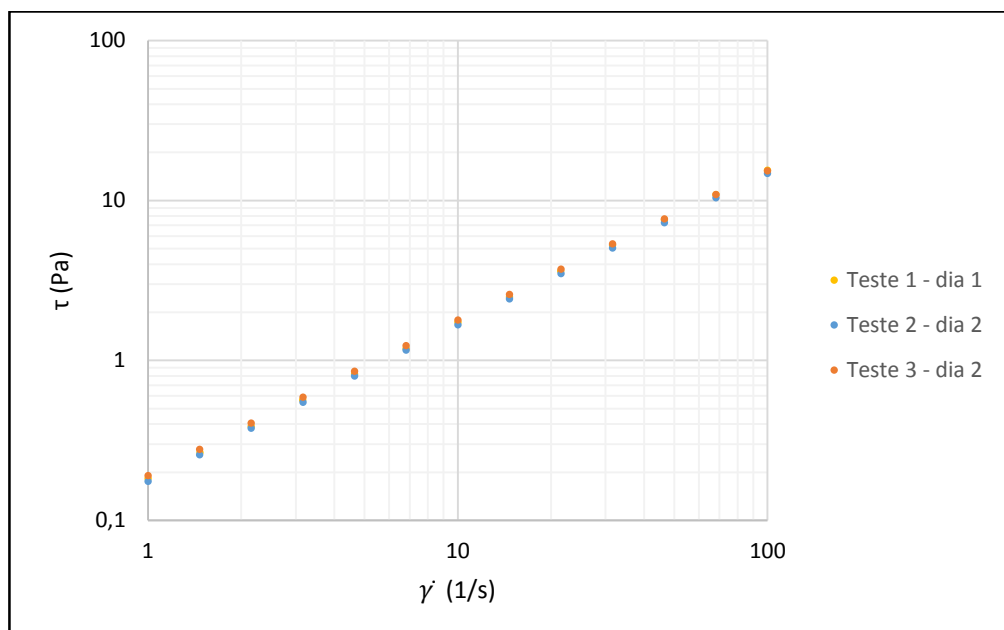
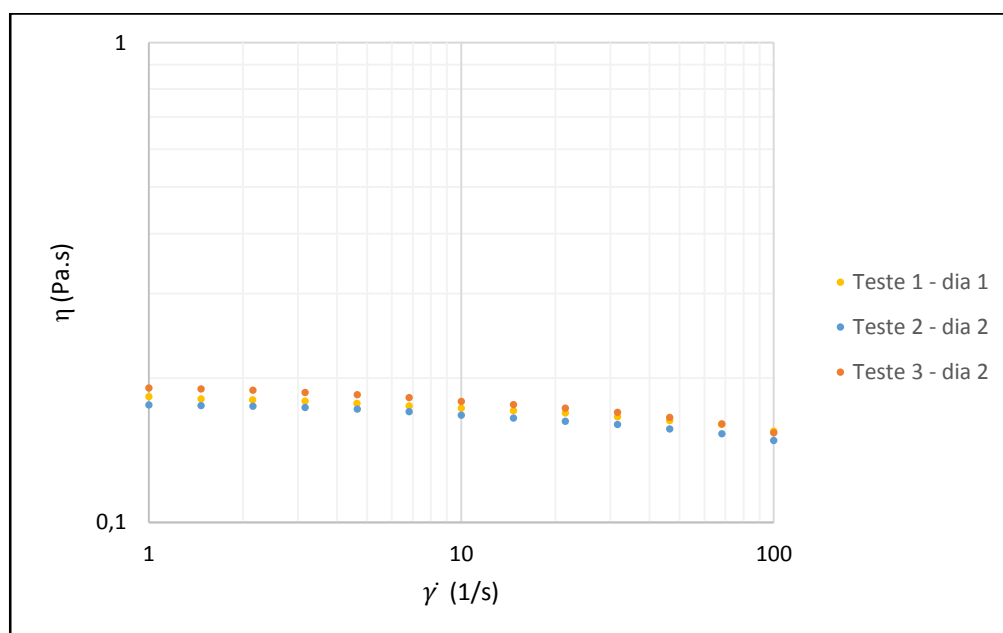


Figura 85. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para amostra B, sem CP, à $0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os resultados das curvas de escoamento podem ser vistos na Figura 86. O tempo utilizado em cada ponto da curva foi de 50 s. A amostra A apresenta um comportamento pseudoplástico, aonde há um decréscimo da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento.



(a)



(b)

Figura 86. Curvas de escoamento para amostra B, sem CP, à 0,5 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento.

4.2.3.3. Amostra C

A amostra C é uma emulsão com corte de água de 30% e 5% em peso dos tensoativos, na qual não ocorreu separação de fases. A esta foi adicionada o dobro da quantidade de ciclopentano calculada na proporção de 1:17, ou seja, 1:34. A emulsão com ciclopentano sofreu separação de fases após um dia da adição do mesmo (Figura 87). A Figura 88 mostra que a emulsão sem CP e a emulsão com CP são do tipo A/O.

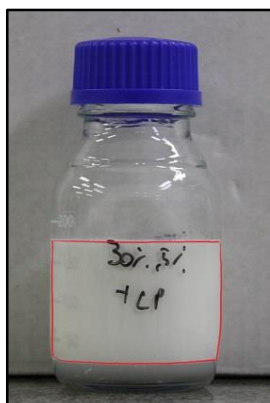


Figura 87. Teste de estabilidade para amostra C com CP.

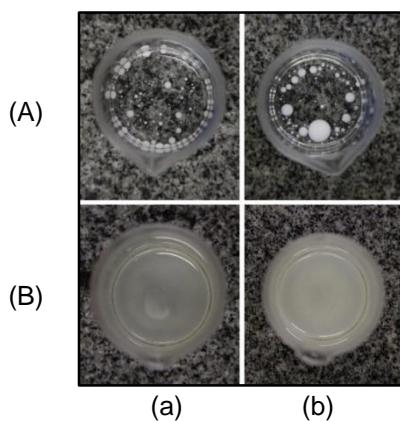


Figura 88. Teste de gota, amostra C: (a) sem CP; (b) com CP; (A) água; (B) óleo.

A microscopia das emulsões sem e com CP mostrou que a adição deste composto não interferiu na ordem de grandeza das gotículas de água. Para a emulsão sem CP, o diâmetro das gotículas de água variou de 3,43 μm a 9,02 μm , enquanto que para a emulsão com CP o diâmetro variou de 3,27 μm a 6,99 μm (Figura 89).

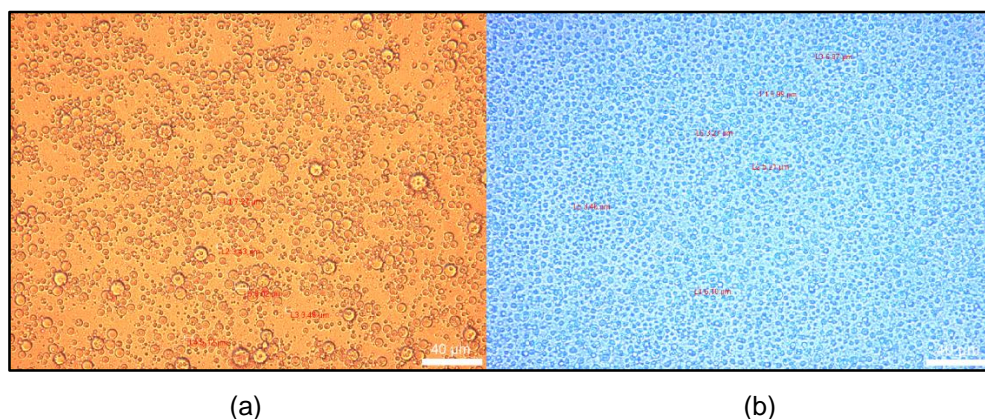


Figura 89. Microscopia para amostra C: (a) sem CP; (b) com CP.

Nas Figura 90 e Figura 91 são apresentados os resultados dos testes de taxa de cisalhamento constante, nos quais foram utilizadas taxas iguais a 1 e 10 1/s, respectivamente. No primeiro caso, a emulsão sem CP não entrou em regime permanente e como pode ser constatado, os testes 1 e 2 apresentaram uma grande diferença entre suas curvas, o que dificultaria a determinação de um tempo padrão. No caso da emulsão com CP, a redução de viscosidade gerada pela adição do ciclopentano gerou torques baixos e, portanto, não confiáveis. Além disso, a temperatura do teste não atingiu 0,5 °C, mas chegou somente à 0,7 °C, devido a uma má circulação do fluido refrigerante, o que impossibilitou os testes seguintes.

Tentou-se executar o mesmo teste com uma taxa de cisalhamento maior, igual a 10 1/s. Dois fatores contribuíram para que não se realizasse uma curva de escoamento. Na Figura 91, a amostra C não entrou em regime permanente. Além disso, no segundo dia após a produção da emulsão, a mesma apresentou separação de fases, o que impossibilitou a sequência dos testes. A marcação vermelha mostra o limite entre a separação de fases (Figura 92).

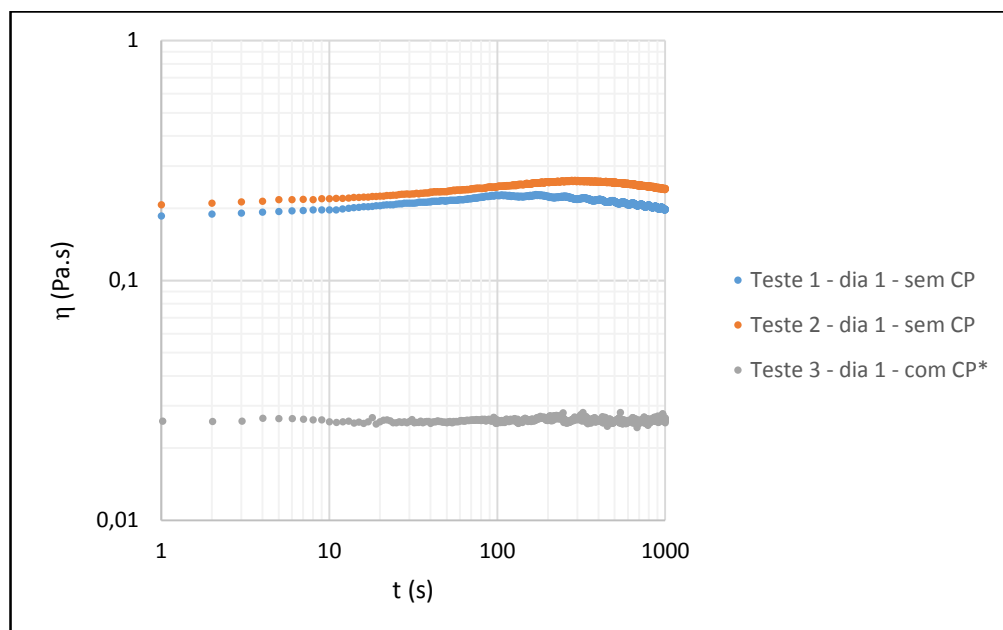


Figura 90. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para amostra C, sem e com CP, à 0,5 °C. * O teste 3 foi realizado à 0,7 °C.

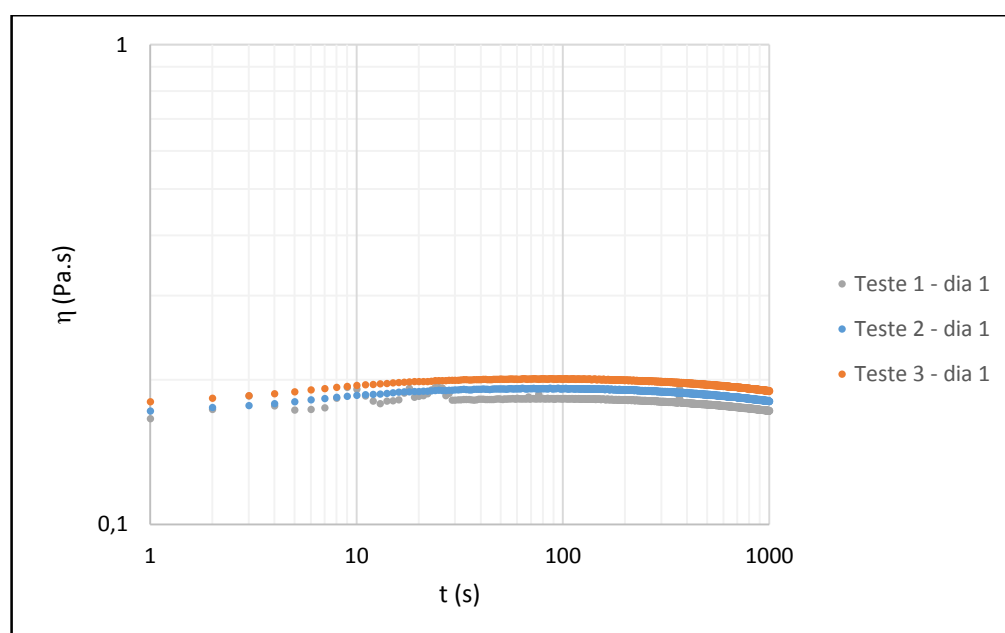


Figura 91. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 10 1/s para amostra C, sem CP, à 0,5 °C.



Figura 92. Teste de estabilidade para amostra C sem CP.

4.2.3.4. Amostra D

A amostra D é uma emulsão com corte de água de 30% e 5% em peso dos tensoativos, na qual não ocorreu separação de fases. O volume de ciclopentano adicionado foi de 50% do volume de óleo (Peixinho et al, 2010), valor aproximadamente quatro vezes a proporção de 1:17. A emulsão com ciclopentano sofreu separação de fases após dois dias da adição do mesmo (Figura 93). A Figura 94 mostra que a emulsão sem CP e a emulsão com CP são do tipo A/O.

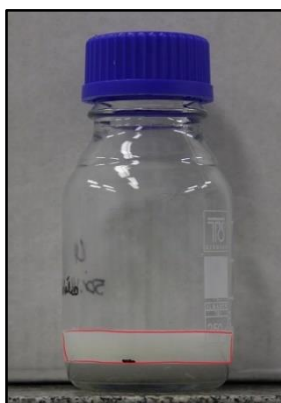


Figura 93. Teste de estabilidade para amostra D com CP.

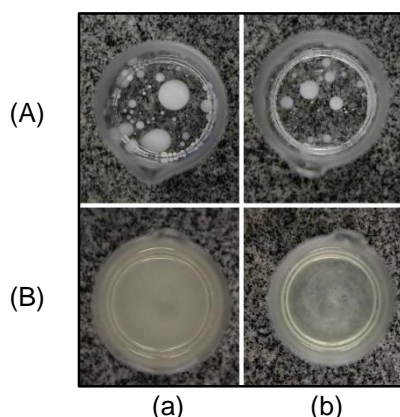


Figura 94. Teste de gota, amostra D: (a) sem CP; (b) com CP; (A) água; (B) óleo.

A microscopia das emulsões sem e com CP mostrou que a adição deste composto não interferiu na ordem de grandeza das gotículas de água. Para a emulsão sem CP, o diâmetro das gotículas de água variou de 2,77 μm a 17,35 μm , enquanto que para a emulsão com CP o diâmetro variou de 1,26 μm a 4,29 μm (Figura 95).

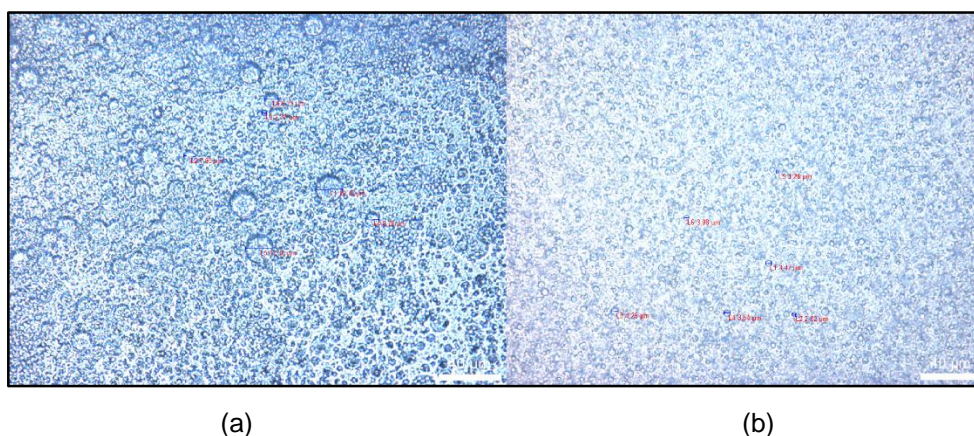


Figura 95. Microscopia para amostra D: (a) sem CP; (b) com CP.

Na Figura 96 pode-se ver os resultados dos testes reológicos com taxa de cisalhamento constante, os quais são realizados a fim de se obter o tempo necessário para alcançar o regime permanente, tempo este que seria utilizado na obtenção da curva de escoamento. A taxa de cisalhamento empregada no teste foi de 1 1/s para a amostra D (corte de água de 30% e 5% em peso dos tensoativos) com o objetivo de se obter torques confiáveis. O teste 1 foi completamente descartado, pois seus valores são implausíveis. Nos testes 3 e 4, vê-se que a emulsão entrou em regime permanente num período muito curto, mesmo comportamento observado no teste 2, porém num patamar acima. Entretanto, nos testes 5 e 6, a emulsão com CP apresentou uma viscosidade

menor, comparada com a emulsão sem CP, gerando torques muito baixos. Desse modo, realizou-se um novo teste de taxa de cisalhamento constante, com uma taxa igual a 10 1/s (Figura 97).

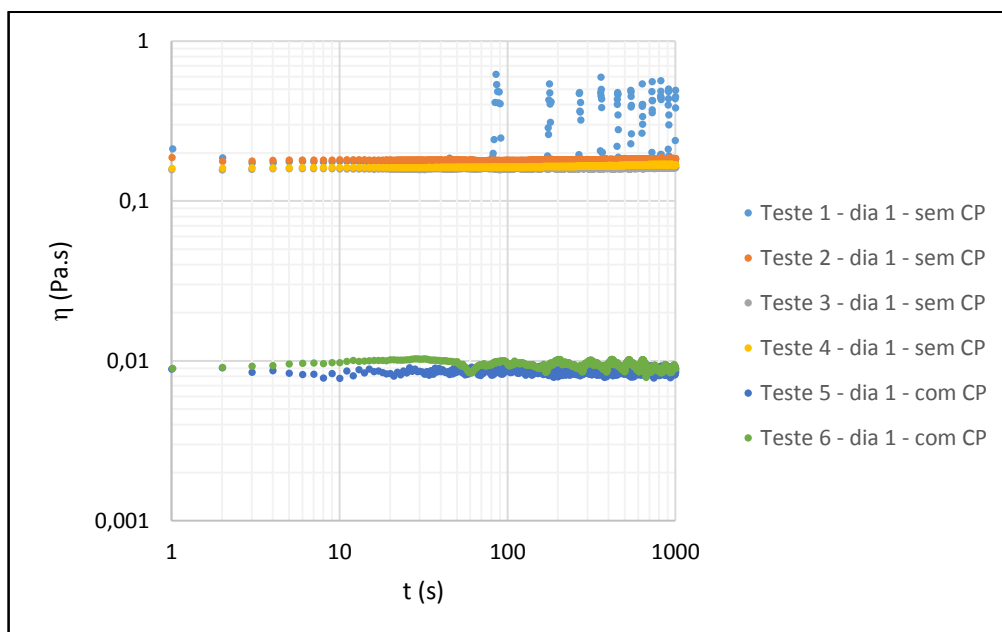


Figura 96. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para amostra D, sem e com CP, à 0,5 °C.

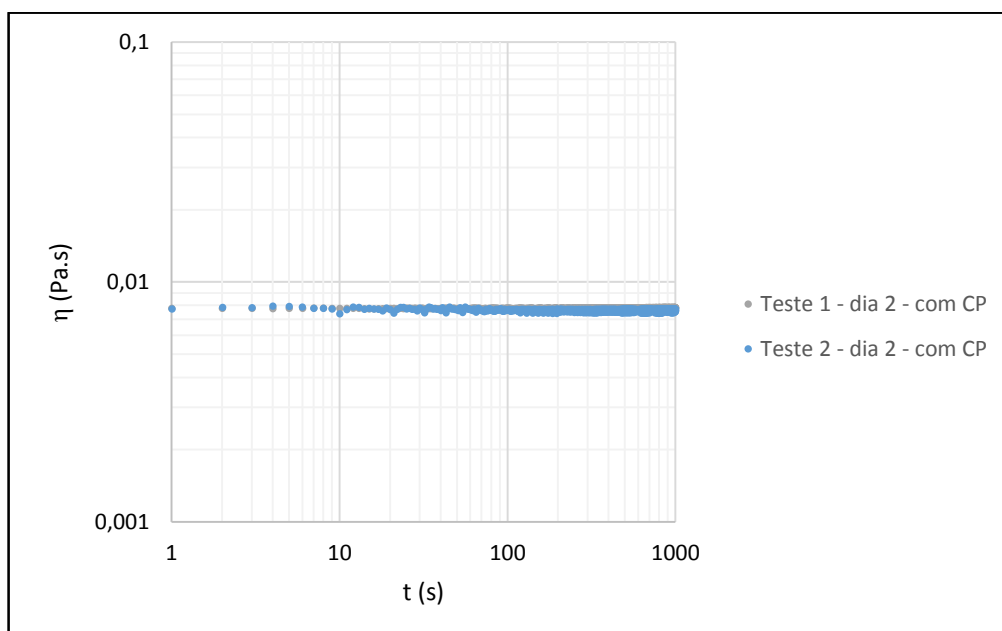
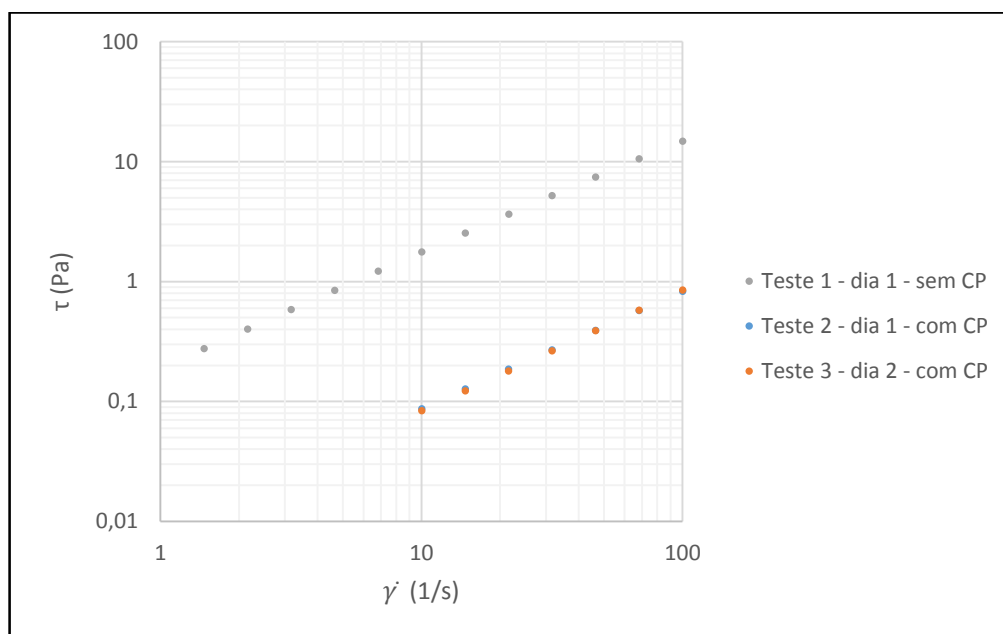


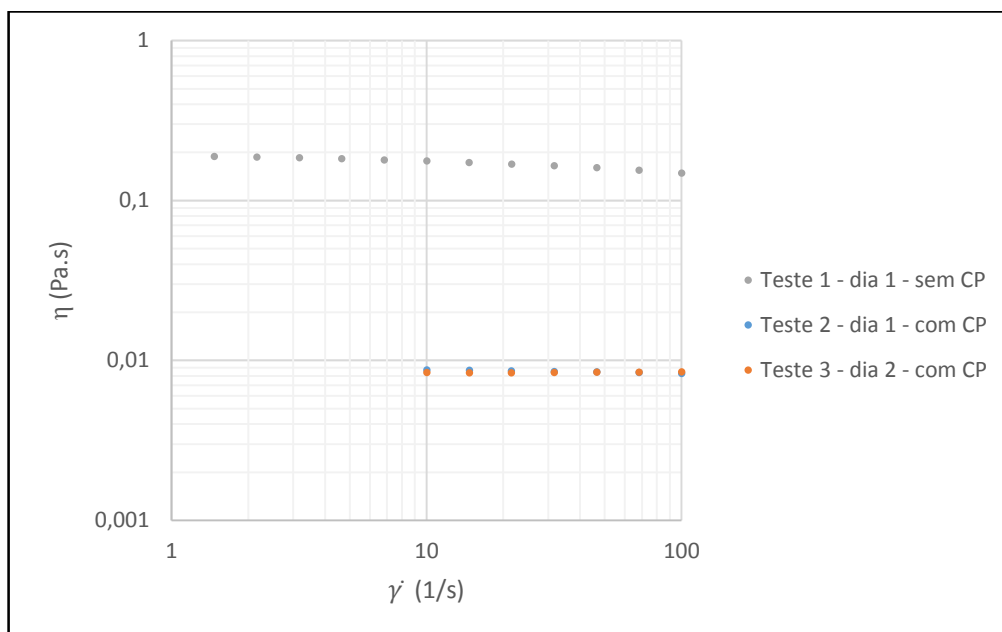
Figura 97. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 10 1/s para amostra D, com CP, à 0,5 °C.

Os resultados das curvas de escoamento mostram que a amostra D com CP possui um comportamento Newtoniano dentro do intervalo de taxa de

cisalhamento aplicado nos testes, de 10 a 100 1/s (Figura 98). O tempo utilizado em cada ponto foi de 10 s. A emulsão sem CP apresentou um comportamento pseudoplástico, sendo que o tempo empregado em cada ponto foi 200 s. Não foram realizadas mais as curvas de escoamento para a emulsão sem CP além do teste 1, porque a mesma inverteu após dois dias de ter sido produzida. O teste de gota comprovou que a emulsão se tornou do tipo O/A (Figura 99). É importante notar que a emulsão com CP apresentou uma viscosidade aparente muito menor do que a emulsão sem CP, resultado esse já esperado uma vez que a adição de ciclopentano gera uma queda na viscosidade da emulsão.



(a)



(b)

Figura 98. Curvas de escoamento para amostra D com CP à 0,5 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento.



Figura 99. Teste de gota da amostra D, sem CP: (a) água; (b) óleo.

4.2.3.5. Amostra E

A amostra E é uma emulsão com corte de água de 40% e 5% em peso dos tensoativos, na qual não ocorreu separação de fases até o segundo dia de preparo. A esta foi adicionado o dobro de ciclopentano calculado na proporção de 1:17, a qual no dia seguinte sofreu separação de fases (Figura 100). A Figura 101 comprova que a emulsão sem CP e a emulsão com CP são do tipo A/O.

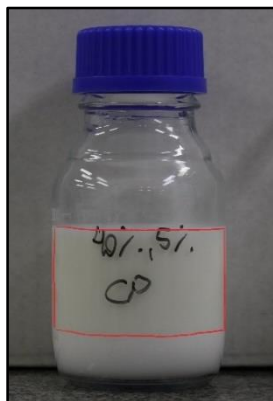


Figura 100. Teste de estabilidade para amostra E com CP.

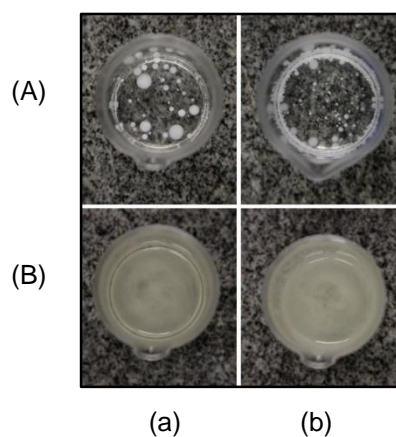


Figura 101. Teste de gota, amostra E: (a) sem CP; (b) com CP; (A) água; (B) óleo.

A microscopia das emulsões sem e com CP mostrou que a adição deste composto não interferiu na ordem de grandeza das gotículas de água. Para a emulsão sem CP, o diâmetro das gotículas de água variou de 2,10 μm a 10,84 μm , enquanto que para a emulsão com CP o diâmetro variou de 2,60 μm a 6,52 μm (Figura 102).

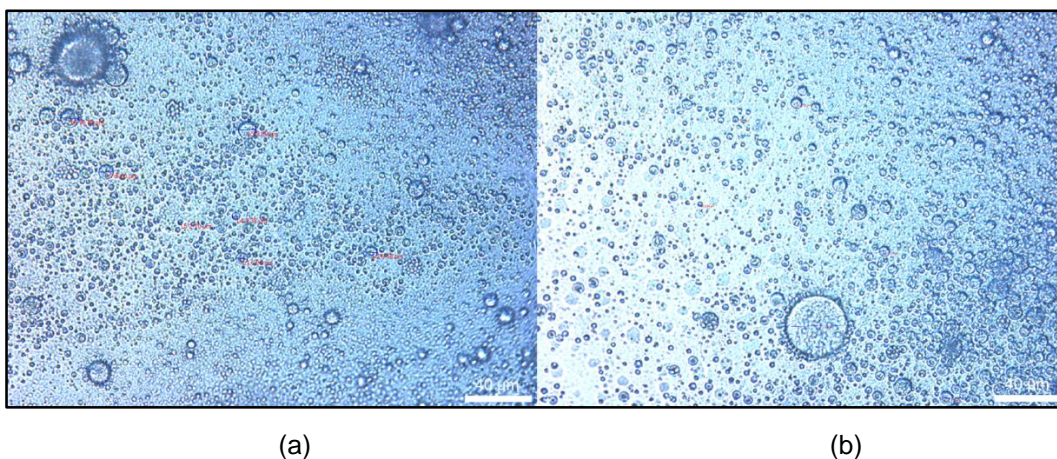


Figura 102. Microscopia para amostra E: (a) sem CP; (b) com CP.

Os testes de taxa de cisalhamento constante da amostra E encontram-se na Figura 103, nos quais foram utilizados uma taxa igual a 1 1/s. Pode-se ver que todos os testes entraram em regime permanente, sendo que os testes 1 e 2 tiveram resultados praticamente iguais e o teste 3 um resultado diferente. Apesar dessa diferença, o tempo utilizado por cada ponto no teste de curva de escoamento foi de 150 s.

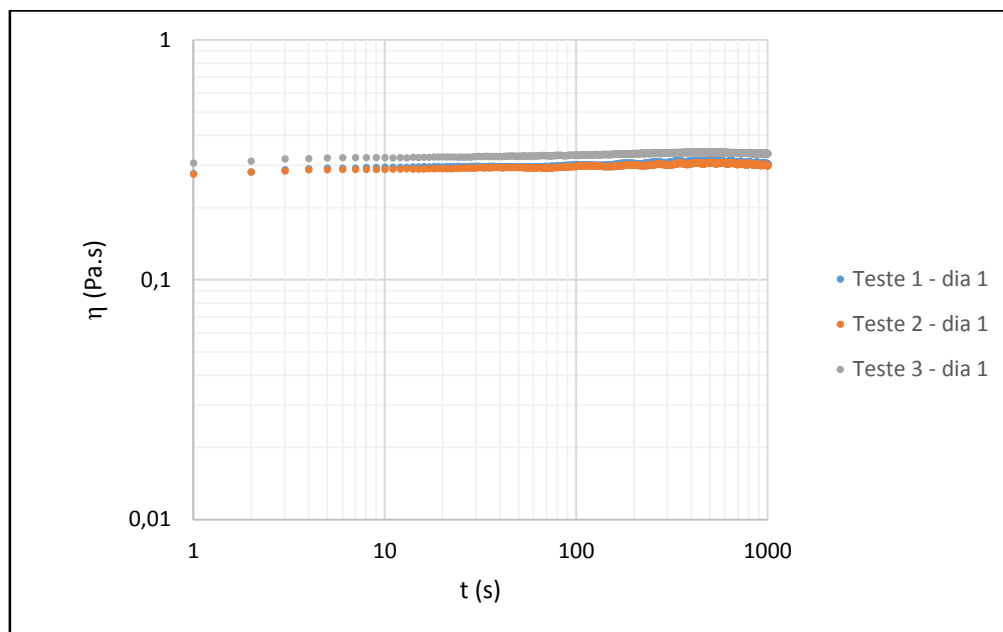
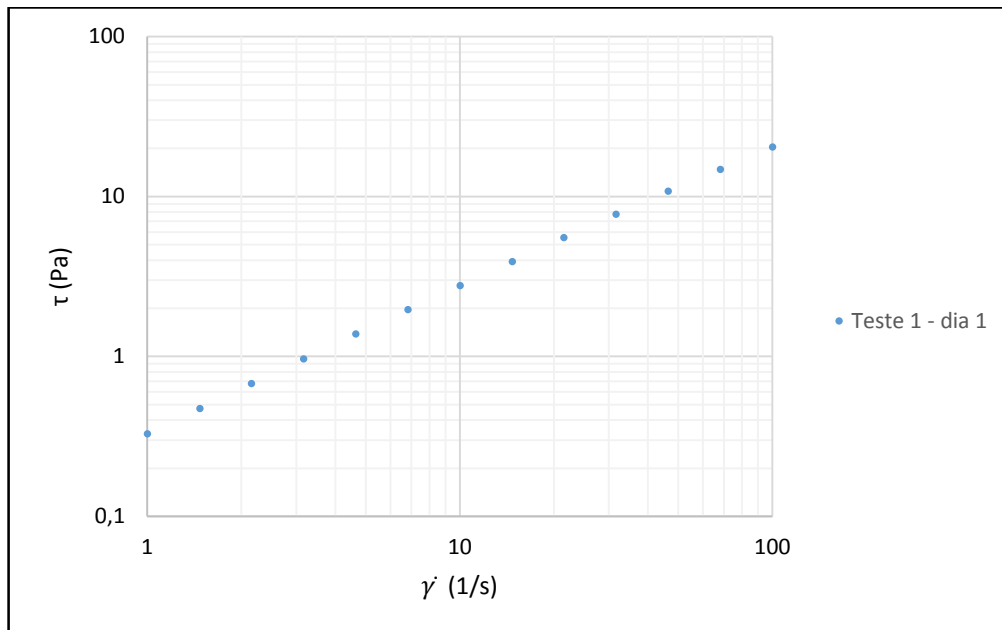
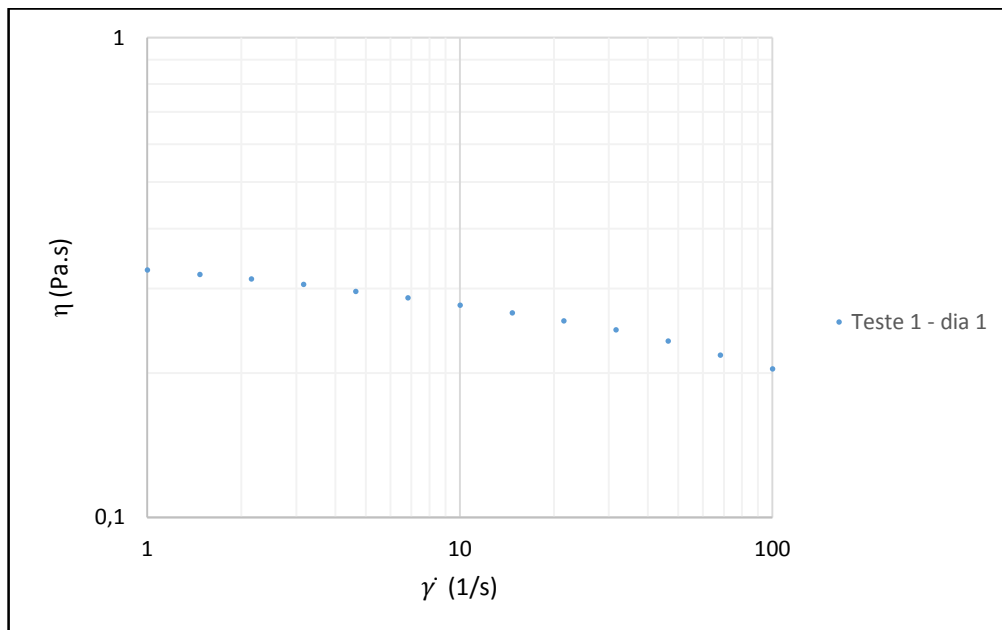


Figura 103. Viscosidade vs. tempo, taxa de cisalhamento constante de 1 1/s para amostra E, à 0,5 °C.

De acordo com a curva de escoamento vista na Figura 104, a amostra apresentou um comportamento pseudoplástico, no qual a viscosidade aparente do fluido decai com o aumento da taxa de cisalhamento. É relevante observar que o valor da viscosidade para a taxa de cisalhamento igual à 1 1/s na Figura 103, coincide o resultado do teste 3 de taxa de cisalhamento constante.



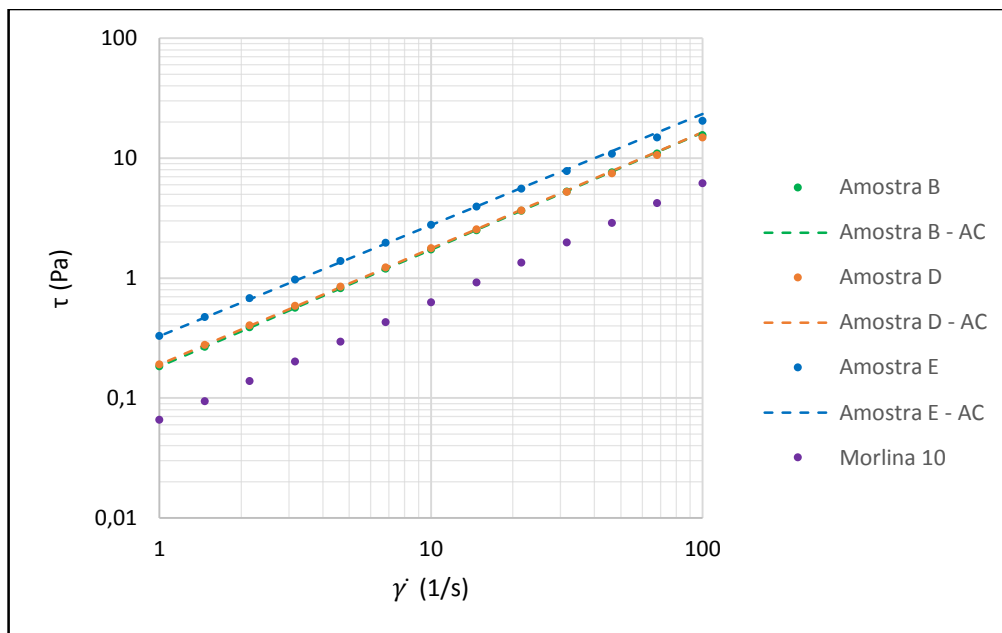
(a)



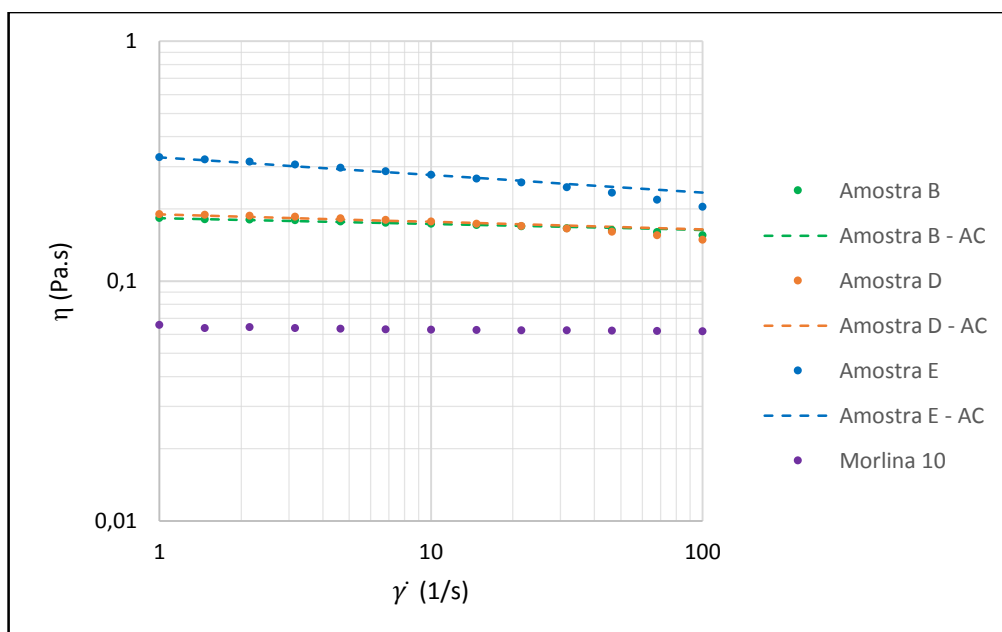
(b)

Figura 104. Curvas de escoamento para amostra E com CP à 0,5 °C: (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento.

Na Figura 105 estão colocadas juntos os resultados das três curvas de escoamento para as amostras B e D (30% de corte de água e 5% em peso dos tensoativos) e E (40% de corte de água e 5% em peso dos tensoativos). As amostras B e D apresentaram curvas bem semelhantes, enquanto que a amostra E exibiu maiores valores de viscosidade, comportamento este esperado devido ao maior corte de água presente no sistema. Também são exibidos os Ajustes de Curvas (AC) para cada emulsão.



(a)



(b)

Figura 105. Curvas de escoamento para óleo Morlina 10 e amostras B, D e E à 0,5 °C:
 (a) tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento; (b) viscosidade vs. taxa de cisalhamento.

As três amostras se ajustam ao modelo *Power-Law*. Na Tabela 13 estão os parâmetros utilizados para obter o ajuste de curva, nos quais k é o índice de consistência, n é o índice *power law* e R^2 é coeficiente de determinação, o qual é utilizado para medir a adequação de um modelo estatístico linear generalizado. O

valor de R^2 pode variar de 0 até 1, sendo que quanto mais perto de 1, melhor se ajusta ao modelo proposto.

Todas as amostras preparadas exibiram comportamento pseudoplástico, uma vez que o índice *power law* medido ficou menor que 1.

Tabela 13. Índices das amostras B, D e E

Amostra	Tensão Limite de Escoamento (Pa)	k	n	R^2	Modelo de fluido
B	-	0,183	0,975	0,999	Power-Law
D	-	0,190	0,968	0,999	Power-Law
E	-	0,328	0,926	0,999	Power-Law

4.3.

Testes oscilatórios

Neste tópico serão apresentados os resultados dos testes reológicos, apenas para as emulsões às quais foram adicionadas ciclopentano. Para tais, foi utilizada a geometria *Couette*, no reômetro Physica MCR501. Para cada amostra com CP foi realizado um teste oscilatório, uma varredura no tempo, com o objetivo de detectar a formação do hidrato por meio da leitura dos módulos elástico e viscoso. Como dado de entrada para esses testes de varredura no tempo, optou-se por uma tensão de 0,15 Pa, uma vez que está dentro do limite do torque utilizado pelo reômetro Physica MCR501, e uma frequência de 1 Hz.

Vale novamente lembrar que após um dia da adição de ciclopentano, todas as emulsões sofreram separação de fases. Todos os testes apresentados nesta seção foram realizados com a parte que não inverteu as fases, como mostraram as Figura 78, Figura 82 Figura 87, Figura 93 Figura 100.

Não foram realizados testes oscilatórios para emulsões sem ciclopentano, devido à queda na viscosidade do fluido que a adição de ciclopentano gera no sistema (ver item 3, tópico 3.4.4.).

4.3.1.

Amostra A

Na Figura 106 está o resultado da varredura no tempo, o qual nas duas primeiras horas, o módulo elástico variou entre zero e alguns picos, que podem ser referentes a uma formação de gelo e hidrato, ou a um efeito de quebra e coalescência da emulsão. Neste teste, o módulo elástico manteve-se em sua maior parte com valores iguais a zero, antes e depois de aquecer a amostra até 0,5 °C. Novamente, a amostra apresentou um comportamento puramente viscoso

quando a temperatura atingiu o patamar 0,5 °C. Após o fim do teste, a amostra não apresentou visivelmente algum hidrato, apesar da existência de ciclopentano na amostra.

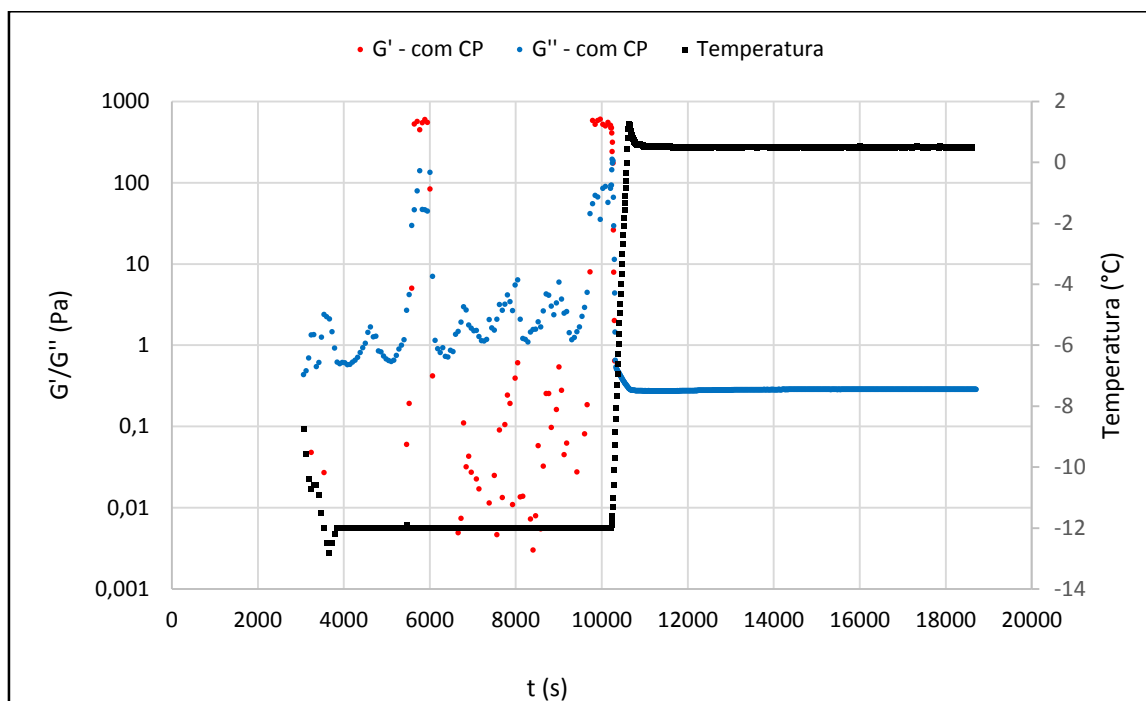


Figura 106. Varredura no tempo para amostra A com CP.

4.3.2. Amostra B

A Figura 107 mostra que nas duas primeiras horas de teste, o módulo elástico possuiu um valor maior do que o módulo viscoso devido à uma possível combinação de gelo e hidrato à -12 °C ou a efeitos de quebra e coalescência do fluido. Ao iniciar o processo de aquecimento, a uma taxa de 2 °C/min, vê-se um aumento no módulo elástico. Este aumento indica a formação de sólido, o qual poderia ser hidrato, uma vez que existe uma semente (*seed*) do hidrato. Acima dos 0,5 °C, com a fusão do gelo, a formação do hidrato estaria sendo favorecida. Anteriormente, em temperaturas negativas, com a presença do gelo, o hidrato estaria sendo cineticamente impedido de se formar, pois é difícil formá-lo com água em fase sólida. Após aproximadamente 53 min da amostra começar a aquecer até 0,5 °C, o módulo elástico foi para zero e a amostra assumiu um comportamento puramente viscoso. A princípio, esperava-se que à temperatura de 0,5 °C, o gelo fundisse e o hidrato não fosse dissociado, formando então, uma suspensão de hidratos, o que faria com que o módulo elástico não zerasse. Após,

o fim do teste, não houve a constatação de gelo na amostra e o hidrato formado não dissociou (Figura 108). O mesmo foi encontrado no fundo do copo da geometria. Uma possível explicação para o valor do módulo elástico ter assumido valores iguais a zero é que o hidrato teria se formado no fundo da geometria, e consequentemente, o fluido estaria deslizando sobre a geometria.

A densidade do hidrato de ciclopentano é igual a $968,9 \text{ kg/m}^3$. Este valor foi calculado pelo simulador PVTsim, variando na segunda casa decimal com a temperatura, na faixa 7 à $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ (Petrobras). Isto mostra que o hidrato seria mais denso que o óleo Morlina 10 (ver seção 3.1.1) e, portanto, explicaria o fato do hidrato ter sido encontrado no fundo da geometria.

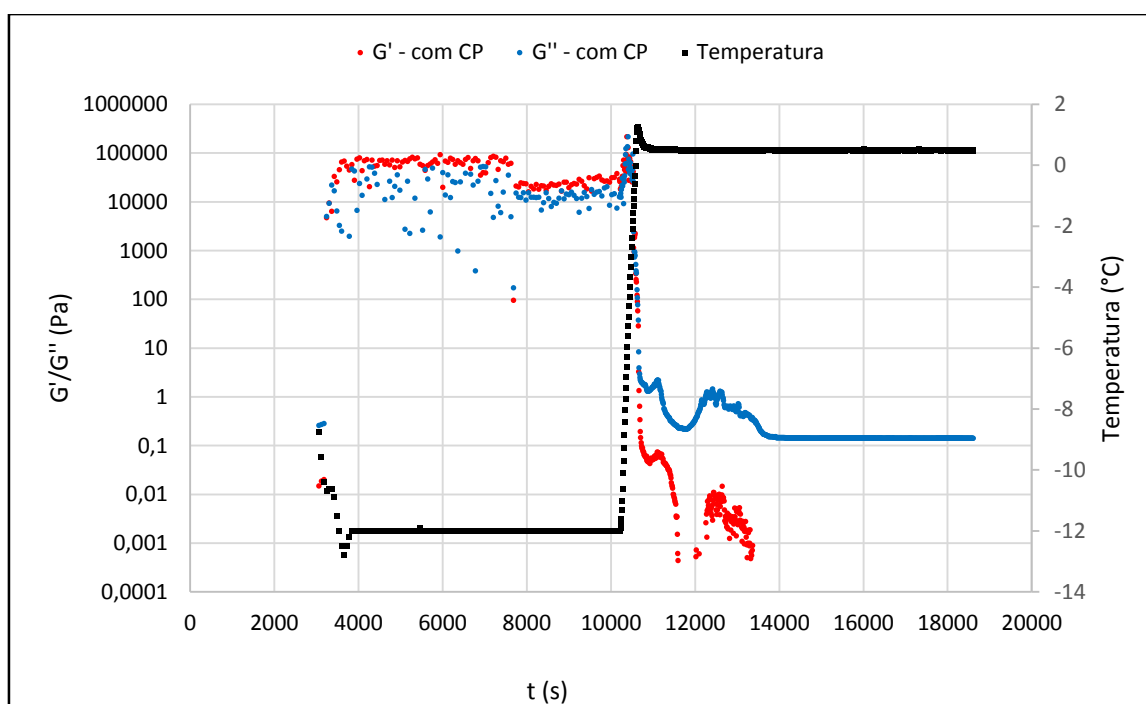


Figura 107. Varredura no tempo para amostra B com CP.



Figura 108. Hidrato formado após varredura de tempo para amostra B com CP.

4.3.3. Amostra C

A Figura 109 exibe que o módulo viscoso sobrepujou o módulo elástico durante as duas primeiras horas de teste, comportamento este contrário ao esperado. Vê-se também um aumento no módulo elástico, 30 min antes de começar o aquecimento da amostra, o que pode indicar a formação de gelo e hidrato. No início do processo de aquecimento, a uma taxa de 2 °C/min, vê-se um pequeno aumento no módulo elástico. Como descrito no tópico anterior, 4.3.1, é possível que a formação de hidrato estivesse cineticamente impedida, pois é difícil formá-lo com água em fase sólida. Após aproximadamente 7 min da amostra começar a aquecer até 0,5 °C, o módulo elástico foi para zero e a amostra assumiu um comportamento puramente viscoso, como aconteceu com as outras amostras. Nota -se que, em torno dos 16000 s do teste à 0,5 °C, ocorreram picos no módulo elástico. Isto pode ser explicado devido a uma possível formação de hidrato que, logo em seguida. Após o fim do teste, não pode ser visualizado o hidrato.

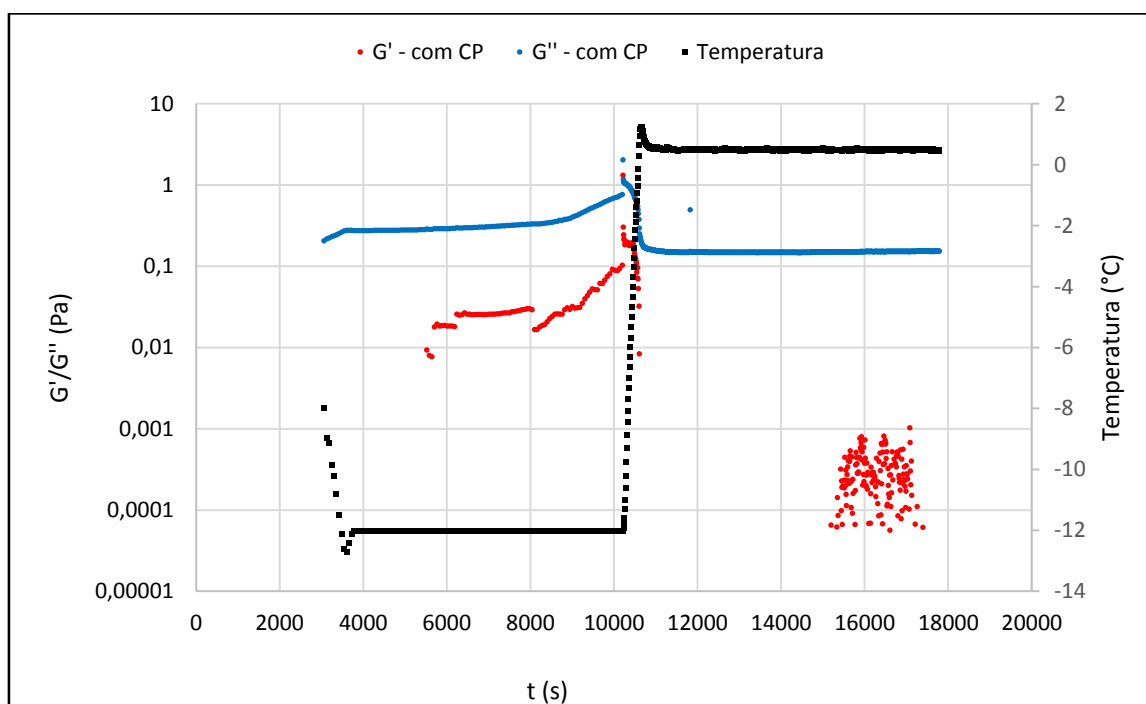


Figura 109. Varredura no tempo para amostra C com CP.

4.3.4. Amostra D

Na Figura 110 está o resultado da varredura no tempo para a amostra D, o qual entre todos os testes de varredura apresentou a menor amplitude no que diz

respeito aos valores dos módulos elástico e viscoso. Isso pode ser explicado devido a adição de uma quantidade quatro vezes maior de ciclopentano em relação a proporção de 1:17, gerando um decréscimo bem maior nos valores de viscosidade em relação às outras amostras. Os picos que podem ser identificados no gráfico, após o aumento de temperatura são consequência de uma perturbação externa realizada na amostra com um ponta de seringa, na tentativa de favorecer a formação dos hidratos. Após o fim do teste, a amostra não apresentou visivelmente algum hidrato, apesar do excesso de ciclopentano na amostra.

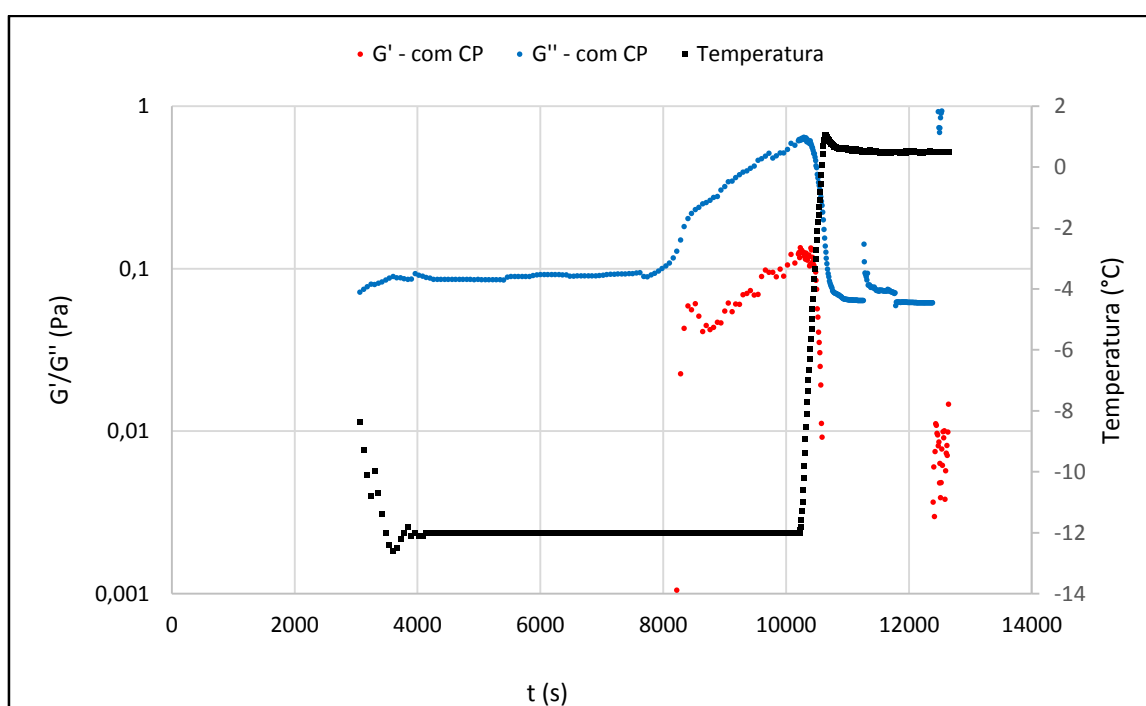


Figura 110. Varredura no tempo para amostra D com CP.

4.3.5. Amostra E

A Figura 111 mostra que nas duas primeiras horas de teste, o módulo elástico possuiu um valor inferior ao módulo viscoso, comportamento este contrário ao esperado. Conforme a temperatura foi elevada a uma taxa de 2 °C/min, observou-se um aumento de ambos os módulos, elástico e viscoso, devido a uma possível quebra do gelo e hidrato formados. Ao iniciar o processo de aquecimento, a uma taxa de 2 °C/min, viu-se um aumento no módulo elástico. No início do processo de aquecimento, a uma taxa de 2 °C/min, vê-se um pequeno aumento no módulo elástico. Como descrito no tópico anterior, 4.3.1, é possível que a formação de hidrato estivesse cineticamente impedida, pois é difícil formá-

lo com água em fase sólida. Após aproximadamente 9 min da amostra começar a aquecer até 0,5 °C, o módulo viscoso foi para zero e a amostra assumiu um comportamento puramente viscoso. Após o fim do teste, não houve a constatação de gelo na amostra e o hidrato formado não dissociou (Figura 112). O mesmo foi encontrado no fundo do copo da geometria. Uma possível explicação para o valor do módulo elástico ter assumido valores iguais a zero é que o hidrato teria se formado e permanecido no fundo da geometria, e consequentemente, o fluido estaria deslizando sobre a geometria, da mesma forma que na amostra B.

A densidade do hidrato de ciclopentano é igual a 968,9 kg/m³. Este valor foi calculado pelo simulador PVTsim, variando na segunda casa decimal com a temperatura, na faixa 7 à -15 °C (Petrobras). Isto mostra que o hidrato seria mais denso que o óleo Morlina 10 (ver seção 3.1.1) e, portanto, explicaria o fato do hidrato ter sido encontrado no fundo da geometria.

É importante observar que ambas amostras B e E utilizaram a mesma proporção de ciclopentano (duas vezes a proporção 1:17) e que foi formado mais hidrato com a amostra B, uma vez que está possui maior corte de água, e, portanto, mais gotículas de água foram convertidas em hidrato.

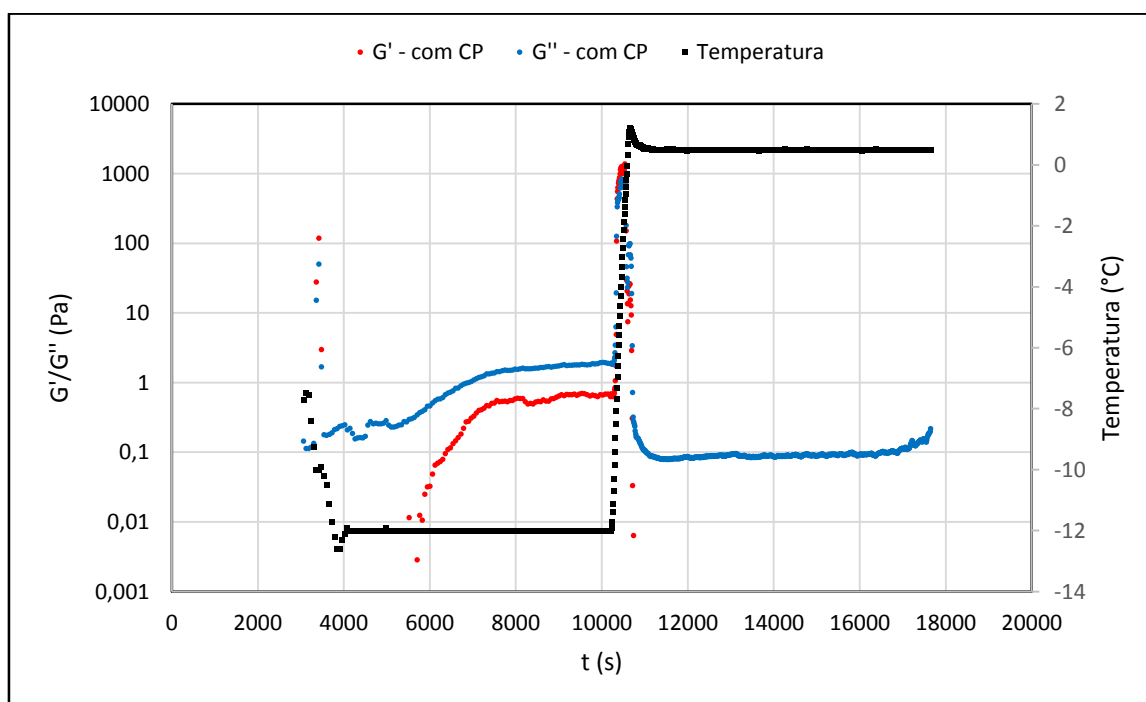


Figura 111. Varredura no tempo para amostra E com CP.

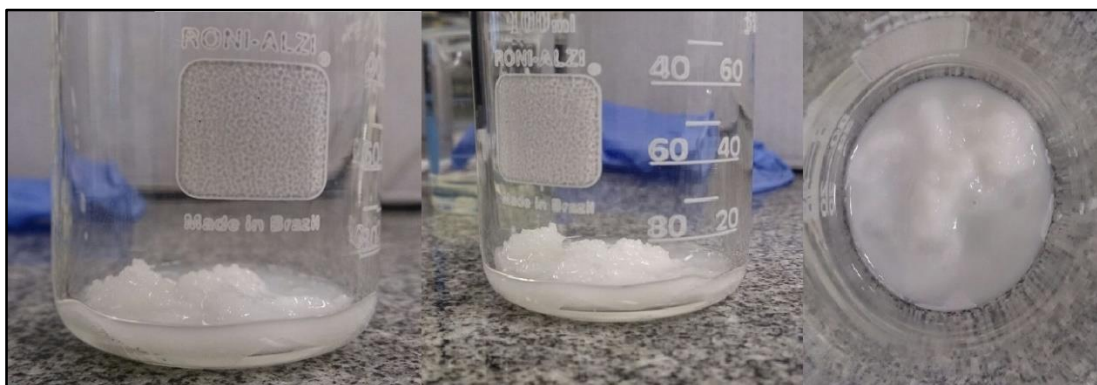


Figura 112. Hidrato formado após varredura de tempo para amostra E com CP.

5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1. Conclusões

Diversas emulsões com corte de água variando de 20 a 40% foram preparadas com os óleos minerais Morlina 10 e 150 e com os tensoativos Span 80 e AOT. Nenhuma emulsão preparada com Morlina 150 por meio do método 1 (mistura manual e com Turrax) foi do tipo A/O. No entanto, para o óleo Morlina 10 foram encontradas no total sete emulsões do tipo A/O, as quais são resumidas na Tabela 14.

Tabela 14. Resumo das emulsões do tipo A/O produzidas com óleo Morlina 10

Número da emulsão	Corte de água (em peso)			Concentração dos tensoativos (em peso)		Composição da mistura (em peso)		Método de preparo		
	20%	30%	40%	1%	5%	α	β	1	2	3
1	X			X		X		X*		
2		X		X			X	X**		
3			X	X			X	X**		
4	X				X	X			X	
5		X			X		X		X	
6		X			X		X			X
7			X		X		X			X

α 85% de Span 80 e 15 % de AOT

β 90% de Span 80 e 10 % de AOT

* mistura manual

** mistura com Turrax

As curvas de escoamento mostraram que a viscosidade da emulsão é diretamente proporcional a quantidade de água no sistema, aumentando de acordo com um maior corte de água. Além disso, tais testes mostraram que, apesar de utilizar-se a mesma formulação e o mesmo método, cada amostra de

uma mesma emulsão apresentou sua própria curva. Tal comportamento pode ser explicado pelas dificuldades em se adicionar a solução de AOT durante o primeiro minuto de mistura, além da mudança do aspecto visual do tensoativo (AOT) ao longo do tempo. No entanto, durante um período de dois a três dias, observação visual confirmou que tais emulsões não separaram as fases, e o teste de gota mostrou que todas eram do tipo A/O, não apresentando inversão de fases. Tais emulsões podem ser utilizadas para posteriores testes de formação de hidratos, considerando que se realizem testes reológicos para cada amostra produzida.

Para as emulsões nas quais foram adicionadas ciclopentano, todas sofreram separação de fases um dia após da adição. Uma possível explicação para tal comportamento é que a adição de ciclopentano diminui a viscosidade da fase externa, o que contribui para um aumento da velocidade de sedimentação das gotículas segundo a lei de Stokes. Os testes reológicos realizados com a parte que não separou as fases, mostraram que a adição do ciclopentano reduziu a viscosidade do sistema, como esperado, devido ao aumento da fase oleosa.

Para os testes oscilatórios, foram estabelecidas condições de temperaturas para formação de hidratos utilizando as emulsões com ciclopentano. Dos cinco testes realizados, foi possível observar visualmente em dois testes a formação de hidratos. Entretanto não foi possível identificar o efeito reológico da formação dos mesmos, uma vez que o módulo elástico do fluido assumiu valores iguais a zero. Isso pode ter ocorrido devido a um provável deslizamento do fluido sobre a geometria, e a consequente deposição de hidratos no fundo do copo, uma vez que tal composto é mais denso que o óleo.

Apesar do elevado subresfriamento aplicado nos testes oscilatórios, uma possível explicação para que o hidrato não tenha sido visualizado nos outros testes seria devido ao comportamento probabilístico da nucleação de hidratos, o que pode ser associado ao pouco número de testes realizados. Além disso, o elevado subresfriamento poderia estar contribuindo para um impedimento cinético da formação de hidrato, devido à resistência a transferência de massa entre o fluido com ciclopentano e gelo.

5.1.

Sugestões para próximos trabalhos

Considerando os resultados obtidos, apresentam-se as seguintes sugestões:

1. Buscar trabalhar com uma fase oleosa que seja mais viscosa a fim de retardar a sedimentação das gotas de água, além de proporcionar uma maior faixa de operação de torques confiáveis no reômetro, principalmente após a adição de ciclopentano;
2. Combinar dois tipos de óleo a fim de tonar a densidade da fase óleo mais próxima à da água, o que contribuiria para a estabilidade da emulsão;
3. Trabalhar com cortes de água mais elevados, tais como 50, 60 e 70%.
4. Buscar outras combinações de tensoativos a fim de obter emulsões mais estáveis do ponto de vista reológico;
5. Utilizar outros métodos que quantifiquem a inversão de fases, tais como a medição de condutividade elétrica;
6. Modificar parâmetros de preparo das emulsões tais como, tempo de mistura e velocidade de rotação;
7. Buscar um melhor controle da adição de água ou da solução de AOT por meio do uso de uma bomba seringa, o que poderia contribuir para uma melhor repetitividade nas propriedades das emulsões;
8. Buscar uma concentração mínima de tensoativos que seja maior que a CMC a fim de reduzir a quantidade de surfactante no sistema, o que poderia prejudicar a formação de hidrato;
9. Realizar testes rotacionais para as emulsões com ciclopentano a fim de avaliar o efeito da viscosidade na formação de hidratos;
10. Visualizar por meio de microscopia a formação de hidrato de ciclopentano, e correlacionar as propriedades reológicas com as características das emulsões (p. ex. tamanho e distribuição de gotas).

6

Referências bibliográficas

ABAY, Hailu Kebede. **Kinetics of gas hydrate nucleation and growth**. Pós Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade de Stavanger, Noruega. 126p. 2011. Disponível em: <<http://brage.bibsys.no/xmlui/bitstream/id/179370/Hailu%20Kebede%20Abay%20PhD%20thesis.pdf>>.

AHUJA, Amit. et al. **Yield stress measurements of cyclopentane hydrate slurry**. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. v. 220. p. 116-125. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037702571400216X>>.

ANDRADE, Alex Rodrigues de. **Hidratos no âmbito da perfuração: histórico, mecanismos de inibição e técnicas para análises de hidrato**. Monografia (Pós-Graduação), Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009. Disponível em: <<http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/monografias/>>.

ARANBERRI, I. et al. **Elaboracion y caracterización de emulsiones estabilizadas por polimeros y agentes tensioactivos**. Revista Iberoamericana de Polímeros, vol 7(3). p. 211-231. 2006. Disponível em: <http://www.ehu.eus/revi_berpol/pdf/AGO06/aranberri.pdf>.

BAPTISTA, J.M.M. **Análise da Formação de Hidratos em Atividades de Perfuração de Campos Petrolíferos**. Monografia (Projeto Final), Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 167p. 2007. Disponível em: <http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/projetos_finais/>.

BARNES, H. A; HUTTON, J. F; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. Rheology Series. vol. 3. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 1993. Disponível em:

<<http://home.ufam.edu.br/berti/reologia/42892162-An-Introduction-to-Rheology.pdf>>.

BIRD, R. Byron; ARMSTRONG, Robert, C.; HASSAGER, Ole. **Dynamics of Polymeric Liquids**. vol. 1. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1987.

BISHNOI, P. Raj; NATARAJAN, V. **Formation and decomposition of gas hydrates**. Fluid Phase Equilibria, vol. 117, p. 168-177. 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378381295029508>>.

BUZATOIU, B. et al. **Hydrate Problem in the Oil Production Industry**. Society of Petroleum Engineers. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas. 1999. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-50749-MS?sort=&start=0&q=Popp&from_year=1999&peer_reviewed=&published_between=on&fromSearchResults=true&to_year=2000&rows=10#>.

CAMARGO, R. et al. **Rheological Characterization of Hydrate Suspensions in Oil Dominated Systems**. Annals of the New York Academy of Sciences, vol 192. p. 906-916. 2000. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1749-6632.2000.tb06844.x/full>>.

CANSELIER, Jean Paul; Poux, Martine. **Emulsion preparation: Theoretical notions and practical aspects**. PharmaChem, jan./fev. 2004. Disponível em: <http://www.b5srl.com/articles_pharmachem.php?t=1>.

CARVALHO, Rafael Brito de. **Análise de Metodologia de Controle de Hidratos em Águas Ultra-Profundas**. Projeto de Graduação, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 45p. 2010. Disponível em: <<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10001509.pdf>>.

CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J. F. **Non-Newtonian Flow and Applied Rheology**. 2. ed. Elsevier, 2008.

DALTIN, Decio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DIRDAL, Erik Gisle. et al. **Can cyclopentane hydrate formation be used to rank the performance of kinetic hydrate inhibitors?**. Chemical Engineering Science. v. 82. Estados Unidos. p. 177-184. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250912004812>>.

ENGLEZOS, P. et al. **Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane**. Chemical Engineering Science, vol. 42, p. 2659-2666. 1987. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250987870161>>.

FAN, S. S. et al. **Hydrate Equilibrium Conditions for Cyclopentane and a Quaternary Cyclopentane-Rich Mixture**. J. Chem. Eng. Data. v. 46. Estados Unidos. p. 930-932. 2001. Disponível em: <pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je010026l>.

Folha de Dados Técnica - Shell Morlina S2 BL 10, v1. Disponível em: <<http://www.lubcenter.com/fichas%20tecnicas/shell/fispq%20shell/morlina%20s2%20bl%2010-21%203277-7468.pdf>>

Folha de Dados Técnica - Shell Morlina S2 B 150, v2. Disponível em: <<http://www.lubcenter.com/fichas%20tecnicas/shell/fispq%20shell/morlina%20s2%20b%20150-21%203277-7468.pdf>>

GALINDO, Manuella Suellen Vieira. **Desenvolvimento de uma metodologia para determinação da viscosidade de solos**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 122p. 2013. Disponível em: <<http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/>>.

GE, Sen. **Formulation of Emulsions Systems for the Preparation of Butly Rubber Gloves**. Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Universidade de Montreal. 2009. Disponível em: <<https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/handle/1866/7836>>.

GRIFFIN, William C. **Classification of Surface-Active Agents by "HLB"**. Journal of The Society of Cosmetic Chemists. v. 1. p. 311-326. 1949. Disponível em: <journal.sconline.org/contents/cc1949/cc001n05.html>.

HOLMBERG, Krister. et al. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. 2.ed. England: John Wiley & Sons. p. 562. 2002. Disponível em: <<http://rushim.ru/books/polimers/surfactants-and-polymers-in-aqueous-solution.pdf>>.

IBP, 2015. Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Informações e estatísticas da indústria. Disponível em: <<http://200.189.102.61/siee>>.

ICI Americas Inc.. **The HLB SYSTEM a time-saving guide to emulsifier selection**. Wilmington, Delaware. 1980. Disponível em: <http://www.firp.ula.ve/archivos/historicos/76_Book_HLB_ICI.pdf>.

ILO-ICSC, 2011. International Labour Organization. Disponível em: <http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0353>.

JACQUES, Alain. **Emulsions**. In: Handbook of detergents, part A: Properties. 1st. ed. Boca Raton, New York: CRC Press, 1999. p. 181-252. Disponível em: <<https://books.google.com.br>>.

JEFFREY, G. A. et al. **Hydrate inclusion compounds**. Journal of inclusion phenomena. v. 1. p. 211-222. 1984. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2F00656757#page-1>>.

KOKAL, Sunil. **Crude Oil Emulsion: A State-Of-The-Art Review**. SPE Annual Technical Conference and exhibition. v. 20. Santo Antonio, Texas. p. 5 - 13. 2005. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-77497-PA>>.

LINARES, Jose G. Delgado. et al. **Model Water-in-Oil Emulsions for Gas Hydrate Studies in Oil Continuous Systems**. Energy & Fuels. Estados Unidos. 2012. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef4004768>>.

LO, C. et al. **Adsorption of Surfactants on Two Different Hydrates**. Langmuir. v. 24. Estados Unidos. p. 12723-12726. 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la802362m>>.

LUCASSEN-REYNDERS, E. H. **Dynamic Interfacial Properties in Emulsification**. In: Encyclopedia of Emulsion Technology. v. 4. New York: Marcel Dekker Inc. 1996. p. 63-91. Disponível em: <<https://books.google.com.br>>

McCALLUM, Scott D. et al. **Effect of pressure vessel size on the formation of gas hydrates**. Journal of Petroleum Science and Engineering. v. 56. Estados Unidos. p. 54-64. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410506001896>>.

MOON, Changman. et al. **Molecular Dynamics Study of Gas Hydrate Formation**. J. AM. CHEM. SOC. v. 125. p. 4706-4707. 2003. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja028537v>>.

MOTHÉ, Michelle Gonçalves. **Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica**. Dissertação de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 182p. 2009. Disponível em: <<http://tpqb.eq.ufrj.br/>>.

MYERS, Drew. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons. 493p. 1999.

NEDDEN, Ana Gabriela Pilla zur. **Análise do processo de quebra de gotas de um emulsão óleo-água no escoamento entre discos paralelos**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 89p. 2010. Disponível em: <<http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/>>.

PAES, Diogo Melo. **Estudo da deposição de asfaltenos durante a produção de petróleo**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. 138p. 2012. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br>>.

PAEZ, J. E. et al. **Problems in Hydrates: Mechanisms and Eliminations Methods**. Society of Petroleum Engineers. SPE Production and Operations Symposium, Oklahoma City, Oklahoma. 2001. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-67322-MS>>.

PEIXINHO, Jorge. et al. **Rheology of Hydrate Forming Emulsions**. Langmuir. 26 (14). Estados Unidos. p.11699-11704. 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la101141j>>.

SALAGER, Jean-Louis. **Formulation Concepts for the Emulsion Maker**. In: Pharmaceutical Emulsions and Suspensions. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2000. p. 19-72.

SCHRAMM, Laurier L. (Ed.). **Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. Weinheim: WILEY-VCH, 2005.

SCHRAMM, Laurier L. **Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Washington: American Chemical Society, 1992.

SCHRAMM, Laurier L.; KUTAY, Susan M. **Emulsions and Foams in the Petroleum Industry**. In: Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. UK, Cambridge: Cambridge University Press, 2000. p. 79-117.

SCHULZ, Cintia Kuhn. **Tratamento de Efluentes Oleosos utilizando Processos de Separação por Membranas**. Tese de Doutorado, Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 146p. 2005. Disponível em: <<http://www.coppe.ufrj.br/ensino/teses.htm>>.

SHAW, Duncan James. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. São Paulo: Edgard Blucher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975.

SHIROMA, Priscila Hiromi. **Estudo do Comportamento Reológico de Suspensões Aquosas de Bentonita e CMC: Influência da Concentração do NaCl**. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 130p. 2012. Disponível em: <www.teses.usp.br/teses>.

SIGMA-ALDRICH, 2015a. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/SIGMA/S6760>>.

SIGMA-ALDRICH, 2015b. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/dioctylsulfosuccinatesodiumsalt4445657711711>>.

SIGMA-ALDRICH, 2015c. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/459747>>.

SILVA, Paulo Henrique de Lima. **Caracterização de emulsões de água em óleo visando ao estudo da formação de hidratos**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 94p. 2014. Disponível em: <<http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/>>.

SLOAN, E. D. Jr.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**, third edition, Vol 119. Boca Raton, Florida: Chemical Industries, CRC Press, 2008.

SLOAN, E. D.; FLEYFEL, F. **A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice**. AIChE Journal, vol. 37, p. 1281–1292. 1991. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690370902/pdf>>.

SLOAN, E. Dendy (Ed.). **Natural gas hydrates in flow assurance**. Estados Unidos: Elsevier. 2011.

SOJOUDI, Hossein. et al. **Investigation into the Formation and Adhesion of Cyclopentane Hydrates on Mechanically Robust Vapor-Deposited Polymeric Coatings**. Langmuir. v. 31. Estados Unidos. p. 6186-6196. 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.langmuir.5b00413>>.

STENDER, Alberto Sant'Anna. **Reologia de Hidratos em emulsões de água-em-óleo na presença de ciclopentano**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 108p. 2015. Disponível em: <<http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/>>.

SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. **The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability**. Industrial Engineering Chemical Resource. American Chemical Society. v. 41. North Carolina. p. 3389-3404. 2002. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie010927n>>.

SUM, Amadeu K. et al. **Clathrate Hydrates: From Laboratory Science to Engineering Practice**. Ind. Eng. Chem., vol. 48, p. 7457-7465. 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie900679m>>.

SUM, Amadeu K. et al. **Developing a Comprehensive Understanding and Model of Hydrate in Multiphase Flow: From Laboratory Measurements to Field Applications**. Energy Fuels, vol. 26, p. 4046-4052. 2012. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef300191e>>.

SUM, Amadeu K. **Hydrates in flow assurance**. In: Gas Hydrates in Flow Assurance Workshop. 2015a. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba.

SUM, Amadeu K. **Hydrates Fundamentals**. In: Gas Hydrates in Flow Assurance Workshop. 2015b. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba.

TADROS, Tharwat F. **Emulsion Science and Technology: A General Introduction**. In: Emulsion Science and Technology. Weinheim: WILEY-VCH, 2009. p. 1-55.

TADROS, Tharwat F. **Rheology of Dispersions: Principles and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2010.

TANNER, Roger, I. **Engineering Rheology**. 2. ed. United States: OXFORD University Press, 2000.

TAKEYA, Satoshi. et al. **Freezing-Memory Effect of Water on Nucleation of CO₂ Hydrate Crystals**. J. Phys. Chem. v. 104. p. 4164-4168. 2000. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp993759%2B>>.

TAYLOR, Craig J. et al. **Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface**. Chemical Engineering Science. v. 62. Estados Unidos. p. 6524-6533. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250907005428>>.

URRUTIA, Patricia Isabel. **Predicting Water-in-Oil Coalescence From Surface Pressure Isotherms**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade de Calgary. Calgary, Alberta. 2006. Disponível em: <<http://www.ucalgary.ca/ENCH/AER/theses/2006%20MSc%20Thesis%20Patricia%20Urrutia.pdf>>.

YAO, Hai-Yuan. et al. **An Experimental Investigation on Rheology of Condensate Oil/tetrahydrofuran Hydrate Slurry**. Proceedings of the 7th ISOPE Ocean Mining Symposium. Lisboa. Portugal. Julho 1-6. 2007. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/ISOPE-M-07-001>>.

ZERPA, Luis E. et al. **Surface Chemistry and Gas Hydrates in Flow Assurance**. v. 50. Estados Unidos. p. 188-197. 2011. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie100873k>>.

ZYLYFTARI, Genti. et al. **Nucleation of cyclopentane hydrate by ice studied by morphology and rheology**. Chemical Engineering Science. v. 116. Estados Unidos. p. 497-507. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250914002292>>.