

**Guilherme Lopes Barreto**

**Formação de hidrato a partir de emulsão água  
em óleo**

**Dissertação de Mestrado**

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

Orientador: Prof. <sup>a</sup> Monica Feijó Naccache

Rio de Janeiro  
Maio de 2018

**Guilherme Lopes Barreto**

**Formação de hidrato a partir de emulsão água  
em óleo**

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

**Prof.ª Mônica Feijó Naccache**

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC – Rio

**Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes**

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC – Rio

**Prof. Roney Leon Thompson**

Departamento de Engenharia Mecânica – UFRJ

**Prof. Marcio da Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC – Rio

Rio de Janeiro, 09 de maio de 2018.

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

### **Guilherme Lopes Barreto**

Guilherme Lopes Barreto graduou-se em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro [2014].

#### Ficha catalográfica

Barreto, Guilherme Lopes

Formação de Hidrato a partir de Emulsão Água em Óleo / Guilherme Lopes Barreto; orientador: Monica Feijó Naccache. – 2018.

85 f.: il. (color.); 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2018.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Hidrato. 3. Dutos. 4. Garantia de Escoamento. 5. Reologia. 6. Ciclopentano I. Naccache, Monica Feijó. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. III. Título

CDD: 621

A Deus, por tudo que me proporciona  
na vida.

## Agradecimento

Agradeço à minha mãe, meu pai (in memoriam) e meu padrasto pelo amor incondicional, pelo apoio e incentivo na busca pelos meus sonhos.

A Pontifícia Universidade Católica pelos auxílios concedidos.

Ao Centro de Pesquisa da PETROBRAS (CENPES) por ceder o espaço em laboratórios para a execução das experiências.

A minha orientadora Professora Mônica pela paciência e incentivo, e pela dedicação e amor que demonstra em tudo que faz.

Aos colegas de pesquisa do Laboratório de Reologia, amigos e professores da PUC-Rio pelo suporte e amizade.

E todos aqueles que neste período estiveram presentes e contribuíram para a minha caminhada.

## Resumo

Barreto, Guilherme Lopes; Naccache, Mônica Feijó. **Formação de hidrato a partir de emulsão água em óleo**. Rio de Janeiro, 2018. 85p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Uma combinação de fatores geológicos e econômicos exige que as empresas produzam petróleo e gás em campos com profundidades de água cada vez maiores. Muitas das vezes não é econômico, ou no pior dos casos impraticável, instalar uma plataforma sobre os cabeçotes dos poços, por isso acaba se tornando comum transportar petróleo e gás através de amarras submarinas que podem ser de até 145km ou mais. Geralmente isso significa que as temperaturas são baixas o bastante e as pressões altas o suficiente para tornar aquele ambiente dentro do que chamamos de envelope de formação de hidrato e ações deverão ser tomadas afim de evitar os plugs de hidrato. Como resultado, a indústria foi forçada a intensificar sua pesquisa em químicos e sistemas que evitasse a formação da estrutura cristalina. Uma dessas pesquisas em estudo é a avaliação de um fluido modelo, emulsão A/O, analisando suas principais características e verificando as propriedades reológicas da estrutura cristalina em formação. Para tornar a pesquisa viável, este hidrato é formado a pressão atmosférica utilizando moléculas hóspedes que proporcionam essa formação em tal pressão e baixa temperatura. Logo, é utilizada uma substância líquida chamada ciclopentano, que substituirá o gás natural e irá proporcionar a formação do hidrato nestas novas condições. Dessa forma, este trabalho apresentou diferentes emulsões A/O, de acordo com a porcentagem de água, e reologia do hidrato formado para cada uma delas.

## Palavras-chave

Hidrato; Dutos; Garantia de Escoamento; Reologia; Ciclopentano;

## Abstract

Barreto, Guilherme Lopes; Naccache, Monica Feijó (Advisor). **Clathrate hydrate forming in water-in-oil emulsions**. Rio de Janeiro, 2018. 85p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A combination of geological and economic factors requires companies to produce oil and gas in fields with increasing water depths. It is often impractical to install a platform over the heads of the wells, so it is becoming common to transport oil and gas through underwater moorings that can be up to 145 km or more. Usually this means that the temperatures are low enough and the pressures high enough to make that environment into what we call a hydrate formation envelope and actions should be taken to avoid the hydrate plugs. As a result, the industry was forced to intensify its research into chemicals and systems that prevented the formation of the crystalline structure. One of these researches is the evaluation of a model fluid, A / O emulsion, analyzing its main characteristics and checking the rheological properties of the crystalline structure in formation. To make the search feasible, this hydrate is formed at atmospheric pressure using guest molecules that provide such formation at such pressure and low temperature. Therefore, a liquid substance called cyclopentane is used, which will replace the natural gas and will provide the formation of the hydrate under these new conditions. In this way, this work presented different A / O emulsions, according to the percentage of water, and rheology of the hydrate formed for each of them.

## Keywords

Hydrate; Pipelines; Flow Assurance; Rheology; Cyclopentane;

## Sumário

1 Introdução .....	15
1.1. Motivação .....	15
1.2. Objetivo .....	19
1.3. Estrutura da Dissertação .....	20
2 Conceitos Relevantes .....	21
2.1. Reologia .....	21
2.2. Reometria.....	22
2.3. Tensão Cisalhante .....	24
2.4. Taxa de Deformação .....	24
2.5. Tensão Limite de escoamento (“ <i>Yield Stress</i> ”) .....	25
2.6. Reômetro de Cilindro Concêntrico .....	25
2.7. Fluido Newtoniano.....	26
2.8. Fluido Não-Newtoniano.....	28
2.9. Comportamento Pseudoplástico (“ <i>Shear Thinning</i> ”) .....	29
2.10. Comportamento Dilatante (“ <i>Shear Thickening</i> ”).....	30
2.11. Comportamento Viscoplastico.....	30
2.12. Varrimento crítico de tensão e deformação.....	31
2.13. Módulo Elástico ( $G'$ ) e Módulo Viscoso ( $G''$ ).....	33
2.14. Tensão Interfacial e de Superfície .....	33
2.15. Emulsão .....	34
2.16. Textura .....	37
2.17. Mistura.....	38
2.18. Concentração .....	39
2.19. Tensoativos ou Surfactantes .....	39
2.20. Tamanho das Gotículas da Emulsão .....	40
2.21. Balanço Lipofílico-Hidrofílico .....	41
2.22. Adsorção de Surfactante na Interface Líquido/Líquido.....	42
2.23. Hidratos .....	43



3 Materiais e Métodos .....	47
3.1. Materiais.....	47
3.2. Fase Oleosa .....	47
3.3. Fase Aquosa .....	48
3.4. Surfactante .....	48
3.5. Ciclopentano .....	50
3.6. Equipamentos e Acessórios.....	51
3.6.1. Reômetros e Microscópio.....	51
3.6.2. Acessórios.....	55
3.7. Métodos.....	55
3.7.1. Preparo das Emulsões .....	55
3.7.2. Caracterização das Emulsões.....	58
3.7.2.1. Análise do diâmetro da gota.....	58
3.7.2.2. Análise da distribuição das partículas .....	58
3.7.2.3. Análise da estabilidade da mistura.....	58
3.7.2.4. Análise da formação e não formação do hidrato .....	59
3.7.2.5. Análise reológica da pasta de hidrato formado .....	59
4 Resultados e Discussões .....	60
4.1. Diâmetro de partícula, distribuição e estabilização .....	60
4.2. Formação de Hidrato.....	62
5 Comentários Finais .....	81
5.1. Sugestões para próximos trabalhos .....	83
6 Referências bibliográficas .....	84

## Lista de Figuras

Figura 1 - Consumo de energia primária segmentada por combustível	15
Figura 2 - Produção de petróleo e gás no Brasil e no Mundo .....	16
Figura 3 - Layout do campo Kraken .....	18
Figura 4 - Início da formação de hidrato na parede de um tubo .....	18
Figura 5 - PIG (Site da Propipe) .....	19
Figura 6 - Movimento de partículas para o fluxo de cisalhamento e extensional .....	22
Figura 7 - Fluxo entre dois pratos paralelos .....	23
Figura 8 - Esquemático do Reômetro de Cilindro Concêntrico.....	26
Figura 9 - Sistema de Medição.....	26
Figura 10 - Representação esquemática do fluxo de cisalhamento unidirecional .....	27
Figura 11 - Curvas de fluxo qualitativo para diferentes tipos de fluidos não-newtonianos .....	29
Figura 12 - Viscosidade de uma solução de polímero em regime permanente .....	30
Figura 13 - Varredura de tensão "strain sweep" de um revestimento acrílico de base de água .....	32
Figura 14 - Ilustração de forças atrativas entre moléculas de interface ar/líquido, e no interior de bulk de líquido.....	34
Figura 15 - Formação da emulsão água em óleo .....	36
Figura 16 - Emulsão água em óleo. Gota de água em óleo, mostrando a estabilização por surfactantes e partículas .....	37
Figura 17 - Imagem de uma emulsão de petróleo, do tipo água em óleo por microscopia .....	38
Figura 18 - Ilustração e plotagem do tamanho da gotícula versus a viscosidade em um escoamento turbulento .....	40

Figura 19 - Variação da estabilidade da emulsão, tamanho de gota, tensão interfacial com a percentagem de surfactante com o alto número de HLB .....	41
Figura 20 - Representação esquemática da orientação das moléculas do surfactante .....	43
Figura 21 - Os três cristais unitários de hidrato repetitivo e suas gaiolas constitutivas .....	44
Figura 22 - Regiões de formação e dissociação de hidrato.....	45
Figura 23 - Visualização em escala de gotícula .....	46
Figura 24 - Óleo Mineral (Vaselina Líquida) .....	48
Figura 25 - ARQUAD® 2HT-75 .....	49
Figura 26 - Estrutura Molecular ARQUAD® 2HT-75 .....	50
Figura 27 - Estrutura Molecular do Ciclopentano .....	50
Figura 28 - Reômetro Physica MCR301, da Anton Paar .....	52
Figura 29 - Reômetro Physica MCR501, da Anton Paar, com a geometria de Couette.....	53
Figura 30 - Microscópio ótico Nikon com luz polarizada, modelo Eclipse LV100N POL.....	54
Figura 31 - Balança BG440 - GEHAKA (balança semianalítica, com duas casas decimais de precisão) .....	54
Figura 32 - Balanças FA2104N - Bioprecisa - GEHAKA (balança analítica, com 4 casas decimais de precisão) .....	55
Figura 33 - Amostra antes da agitação.....	56
Figura 34 - Amostra ao final da agitação no Turrax (misturador) .....	57
Figura 35 - Distribuição de tamanho das gotículas para as emulsões de 20%, 40% e 50% de H <sub>2</sub> O .....	61
Figura 36 - Amostras de 20%, 40% e 50% em repouso após semanas de sua preparação.....	62
Figura 37 - Gráfico viscosidade versus tempo para emulsão de diferentes cortes de água, 20% (cor azul, quadrado), 40% (cor vermelha, triângulo) e 50% (cor preta, esfera) à uma tensão cisalhante igual a 0,998Pa, durante 17 horas. ....	63

Figura 38 - Gráfico viscosidade versus tempo para a emulsão de 40% de H <sub>2</sub> O, com variação de temperatura. Durante 14 horas, a emulsão sofre uma tensão cisalhante de 0,998Pa a -1°C. Segunda etapa, tensão cisalhante nula e temperatura a 20°C durante 1 hora e meia. Terceira etapa, a partir de 15 horas e meia, tensão cisalhante igual a 0,998Pa a 1°C. ....	64
Figura 39 - Gráfico viscosidade versus tempo para a emulsão de 50% de corte de água sob alta tensão cisalhante de 20Pa a -1°C, durante 14 horas e em seguida tensão cisalhante de 0,998Pa a 1°C, a partir de 14 horas. ....	66
Figura 40 - Emulsão de 50% de corte de água. Taxa de deformação igual a 2 s <sup>-1</sup> a 1°C durante 3,8 horas. A partir de 3,8 horas, foi inserida uma tensão cisalhante de 0,998Pa a 1°C, durante 16,2 horas. ....	67
Figura 41 - Emulsão de 30% H <sub>2</sub> O. Aplicação de taxa de deformação igual a 2 s <sup>-1</sup> , à uma temperatura de 1°C, durante 6,33 horas e após esse tempo tensão cisalhante constante igual a 0,998Pa, à uma temperatura de 1°C. ....	68
Figura 42 - Emulsão de 40% H <sub>2</sub> O. Aplicação de taxa de deformação igual a 2 s <sup>-1</sup> , à uma temperatura de 1°C, durante 6,33 horas e após esse tempo tensão cisalhante constante igual a 0,998Pa, à uma temperatura de 1°C. ....	68
Figura 43 - Emulsão de 50% de corte de água. Teste realizado para duas diferentes taxas de deformação iguais a 9 s <sup>-1</sup> e 20 s <sup>-1</sup> , à uma temperatura de 1°C. ....	69
Figura 44 - Amostra do hidrato formado a partir de uma emulsão de 50%, aplicando uma taxa de deformação de 2 s <sup>-1</sup> , à uma temperatura de 1°C. ....	71
Figura 45 – Taxa de deformação decrescente para a emulsão de 50% H <sub>2</sub> O a 1°C, durante 23 horas. ....	71
Figura 46 - Viscosidade x Tempo – Emulsão de 50% - Taxa de deformação crescente 2 s <sup>-1</sup> , 10 s <sup>-1</sup> , 40 s <sup>-1</sup> , 70 s <sup>-1</sup> e 100 s <sup>-1</sup> e depois decrescente. ....	73

Figura 47 - Curva de escoamento do hidrato formado a partir da emulsão de 50% .....	74
Figura 48 - Emulsão de 50%, sem período de estabilização, nucleação e não formação de hidrato. Foram realizadas cinco taxas de deformação, começando as 5 primeiras horas com $2\text{ s}^{-1}$ , em seguida $10\text{ s}^{-1}$ , $40\text{ s}^{-1}$ , $70\text{ s}^{-1}$ em intervalos de 5 horas e ao final $100\text{ s}^{-1}$ . .....	75
Figura 49 - Gráfico de viscosidade versus tempo para taxas de deformação de $2\text{ s}^{-1}$ , $10\text{ s}^{-1}$ , $40\text{ s}^{-1}$ , $70\text{ s}^{-1}$ e $100\text{ s}^{-1}$ em uma emulsão de 30%. .....	77
Figura 50 - Curva de escoamento para a emulsão de 30% .....	77
Figura 51 - Gráfico de viscosidade versus tempo para emulsão de 50% $\text{H}_2\text{O}$ com uma taxa de deformação de $2\text{ s}^{-1}$ , durante 6,3 horas.78	
Figura 52 - Gráfico de módulo elástico ( $G'$ ) e módulo viscoso ( $G''$ ) versus tensão cisalhante para a emulsão de 50% de corte de água.79	
Figura 53 - Viscosidade versus tempo para emulsão de 40% $\text{H}_2\text{O}$ com taxa de deformação de $2\text{ s}^{-1}$ , durante 6,4 horas a $1^\circ\text{C}$ . .....	80
Figura 54 - Módulo elástico ( $G'$ ) e módulo viscoso ( $G''$ ) versus tensão cisalhante para a emulsão de 40% de corte de água. ....	80

## Lista de tabelas

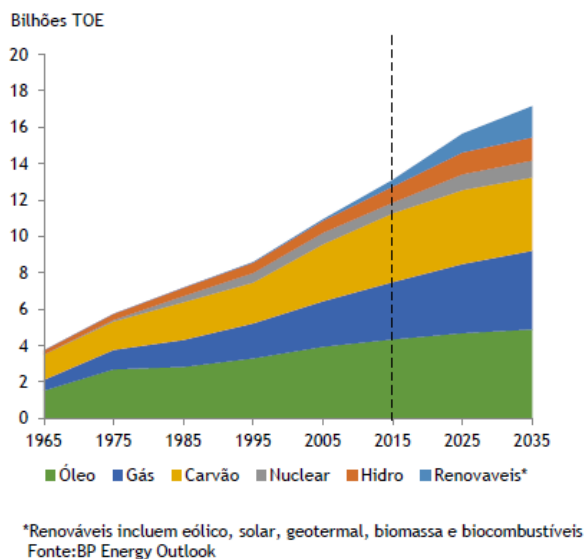
Tabela 1 - Sumário das faixas de HLB e suas aplicações .....	41
Tabela 2 - Propriedades do Óleo Mineral.....	47
Tabela 3 - Propriedades físicas e químicas do ARQUAD® 2HT-75.....	49
Tabela 4 - Valores de mínimo e máximo das variáveis do reômetro Anton Paar .....	53
Tabela 5 - Composição da amostra A/O com ciclopentano .....	56

# 1 Introdução

## 1.1. Motivação

Diante da 4ª Revolução Industrial, a era digital, a demanda de energia para atender a toda esta necessidade cresce cada vez mais. No atual cenário da economia, é incansável a busca por novas técnicas de geração de energia e aperfeiçoamento das já existentes. As fontes energéticas tanto de combustíveis fósseis quanto as alternativas são mais exigidas e procuradas.

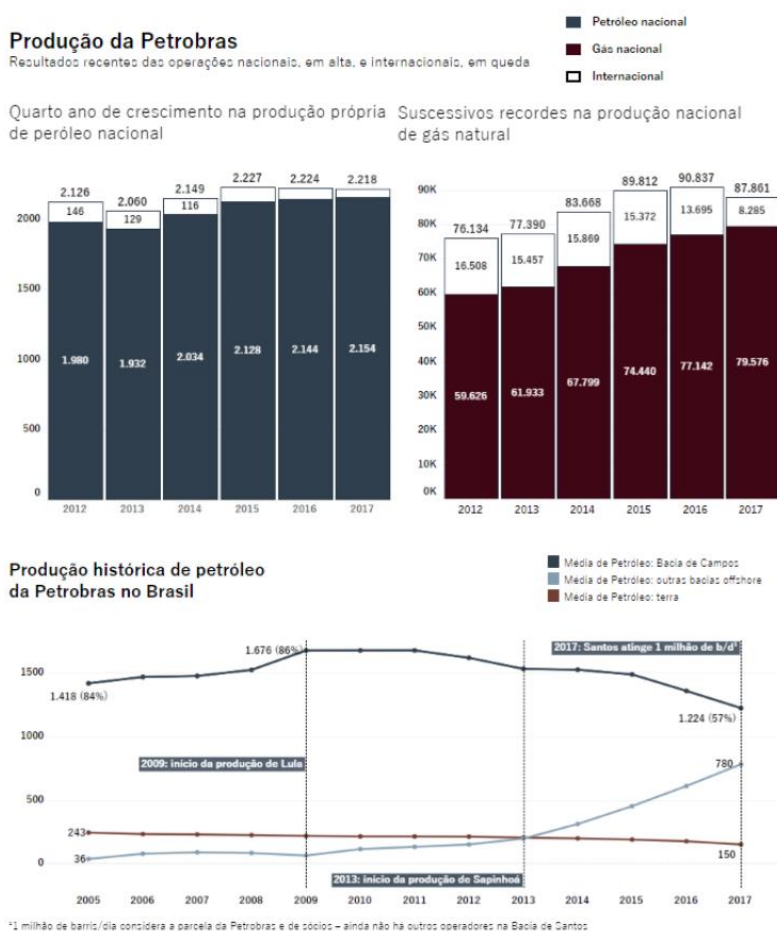
Consequimos notar através da Figura 1 fornecido pelo BP Energy Outlook, que a demanda de energia primária para óleo e gás vem aumentando e tem uma expectativa de crescer nos próximos anos. Apesar de a partir de 2015 a participação de renováveis cresce de forma mais aguda, verificamos a supremacia de óleo e gás em relação a todos os outros setores até 2035.



**Figura 1 - Consumo de energia primária segmentada por combustível  
(BP Energia Outlook, 2017)**

Se por um lado a energia alternativa ou renovável é vista como uma grande forma de tornar o meio ambiente mais limpo, evitando a intensificação do efeito estufa, por outro se dependêssemos apenas desse tipo de energia, as indústrias entrariam em colapso por falta de energia. Essa grande demanda de energia que cresce ao longo dos anos, exige sim a criação e modernização de suas fontes, porém é visto que há a necessidade de tanto a energia limpa quanto a suja estarem atuando sempre em paralelo.

Na Figura 2, conseguimos visualizar a quantidade de petróleo e gás produzida nacional e internacional até 2017. Apesar de ter uma queda na produção de petróleo nacional entre 2012 e 2013, a partir de 2013 é observado o aumento da produção até 2017 e a tendência é continuar assim. Apesar de no cenário internacional estar havendo queda da produção, podemos notar que esta queda é quase imperceptível e assim consideramos estável e constante.



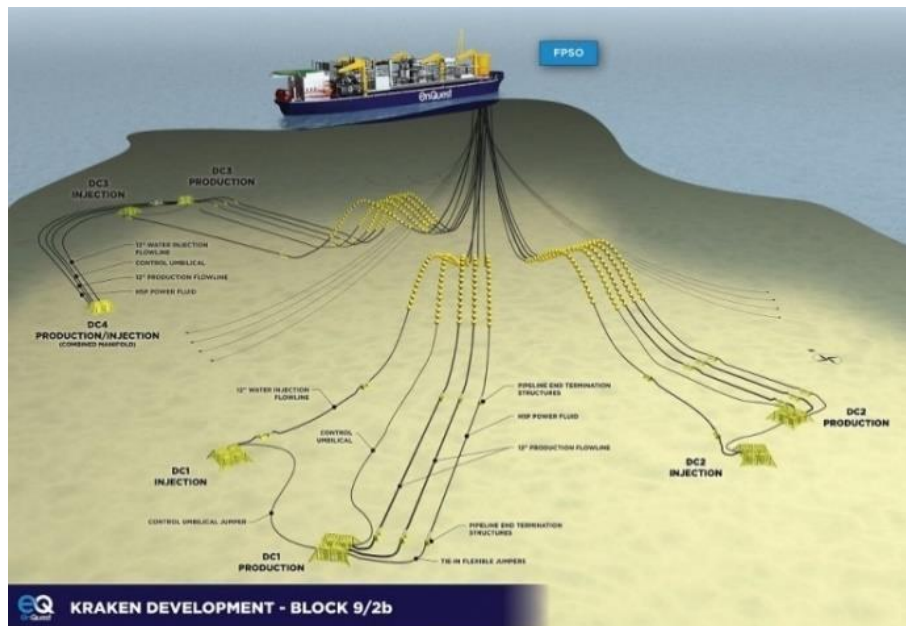
**Figura 2 - Produção de petróleo e gás no Brasil e no Mundo (PETROBRAS, 2018)**



A Bacia de Campos é conhecida atualmente como a bacia dos campos maduros, devido ao tempo de exploração de petróleo e gás nessa região. A tendência desses poços é produzir cada vez menos petróleo e por isso observamos a queda de produção em alguns campos. Hoje em dia, já observamos o esforço da Petrobras em buscar novas tecnologias que consigam extrair ainda mais o petróleo desses campos, visto que a realidade de extração do reservatório é relativamente baixa. De modo geral, a Bacia de Santos, conhecida pelos seus poços do Pré Sal estão com a produção em alta e seus reservatórios estão em águas profundas e ultraprofundas.

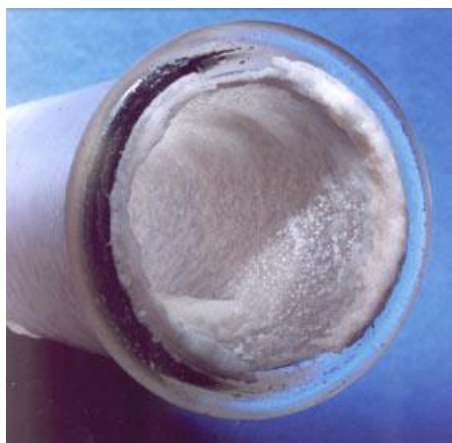
Essa certeza de que a produção de óleo e gás continuará crescendo e se manterá ao longo dos anos, proporciona as empresas operadoras a continuarem buscando novos poços de petróleo no mundo. É notável que a área offshore é a mais buscada por essas empresas, já que muitos dessas áreas ainda são desconhecidas, além disso possuem um teor de óleo mais leve que os demais onshore. Nessa busca, as fontes se encontram em regiões cada vez mais profundas, aumentando o risco de produção e o desenvolvimento de novas tecnologias para viabilizar o projeto.

As plataformas FPSO (Floating, Production, Storage and Offloading) são utilizadas para águas profundas e ultraprofundas. Nestas regiões, conforme podemos observar na Figura 3, existem uma série de equipamentos e linhas que irão tornar possível a chegada do petróleo nas plataformas. No entanto, estas plantas de produção por estarem em condições severas de baixa temperatura e alta pressão, podem sofrer efeitos de deposição orgânica, como: hidratos, asfaltenos e parafinas que provocam o entupimento das linhas e paralisam a produção.



**Figura 3 - Layout do campo Kraken  
(Almeida, 2014)**

Os hidratos de gás natural são compostos formados pela combinação física de moléculas de água e certas moléculas pequenas em fluidos hidrocarbonetos tais como metano, etano, propano, nitrogênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Os hidratos são facilmente formados quando o gás de hidrocarbonetos contém água a alta pressão e temperatura relativamente baixa. A formação do hidrato é um dos principais problemas encontrados na indústria offshore, podendo se manifestar tanto na etapa de perfuração quanto na de produção. (Bai, 2005)



**Figura 4 - Início da formação de hidrato na parede de um tubo  
([www.iku.sintef.no/content/lab/hydrate.htm](http://www.iku.sintef.no/content/lab/hydrate.htm))**

Conforme podemos observar na Figura 4, uma camada de hidrato estava se formando em volta do diâmetro interno do duto e que provavelmente se este sistema continuasse nas mesmas condições, haveria o entupimento da linha por completo. As técnicas convencionais na prevenção de problemas de hidrato de gás incluem: desidratação, injeção de inibidores termodinâmicos (álcoois e glicóis), manutenção da temperatura do sistema fora da zona de estabilidade do hidrato (ex: isolamento e / ou aquecimento), utilização de baixas doses de inibidores de hidrato (ex: inibidores cinéticos e / ou anti-aglomerantes), ou em uma combinação das anteriores. (Tohidi et al, 2012)

Um método mecânico chamado de *pigging* não é recomendado para remover plug de hidrato, pois o plug pode se comprimir, o que irá agravar o problema. Se o bloqueio estiver completo, não será possível fazer a corrida do PIG. E para um bloqueio parcial, o *pigging* pode criar um bloqueio mais grave. (Bai, 2005)



**Figura 5 - PIG (Site da Propipe)**

Apesar de não se utilizar esta ferramenta para remover o hidrato, o PIG é muito utilizado para fazer a limpeza interna do duto e verificar se as suas dimensões estão de acordo com o requerido no procedimento. Os PIGs serão fundamentais para garantir os requisitos de projeto dos dutos e a aprovação de sua integridade e livre de resíduos para operar.

## **1.2. Objetivo**

O presente trabalho visa determinar as condições e propriedades que o hidrato deverá ter para ser removido do duto, de forma que não comprometa a integridade do duto e a paralisação da produção. O custo para a utilização de

inibidores pode tornar inviável a produção de um certo poço, por isso a escolha em formar uma pasta de hidrato ao invés de evitar sua formação, tornando um ambiente economicamente mais vantajoso.

### **1.3. Estrutura da Dissertação**

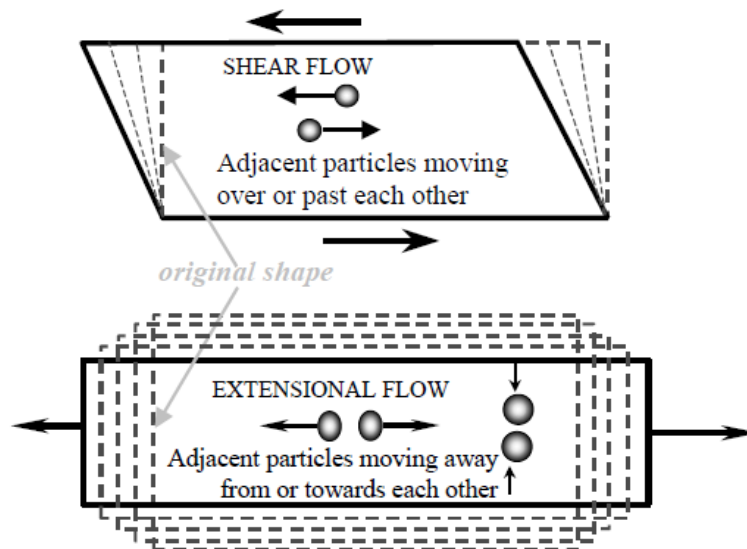
Este trabalho possui a seguinte composição: No Capítulo 1, é apresentada a Introdução, na qual é descrita a motivação, e o objetivo do trabalho. O Capítulo 2, apresenta conceitos relevantes detalhando o significado dos principais assuntos da dissertação: reologia, emulsões e hidratos. No Capítulo 3, são descritos os materiais, equipamentos métodos utilizados na pesquisa. No Capítulo 4, é possível conferir os resultados gerados das emulsões formadoras de hidrato através do reômetro. O Capítulo 5, apresenta a conclusão dos resultados obtidos.

## 2 Conceitos Relevantes

### 2.1. Reologia

O termo “reologia” foi inventado pelo professor Bingham de Lafayette College Easton, sob o conselho de um colega, o professor de clássicos. Significa o estudo da deformação e fluxo de matéria. Esta definição foi aceita quando a Sociedade Americana de Reologia foi fundada em 1929. Essa primeira reunião incluiu artigos sobre as propriedades e o comportamento de materiais tão diferentes como asfalto, lubrificantes, tintas, borrachas, o que dá uma ideia do alcance do assunto e de numerosas disciplinas científicas que provavelmente estarão envolvidas. [Barnes, 1993]

A reologia foi devidamente definida como o estudo do fluxo e deformação de materiais, com especial ênfase no primeiro. Existem dois tipos básicos de fluxo com movimento relativo de partículas adjacentes de líquido; eles são chamados de fluxo de cisalhamento e extensional. No fluxo cisalhamento, os elementos líquidos fluem sobre ou passados um para o outro, enquanto que no fluxo extensional, os elementos adjacentes fluem para ou afastam um do outro. Na Figura 6, observamos o fluxo e deformação cisalhante e extensional respectivamente. [Barnes, 2000]



**Figura 6 - Movimento de partículas para o fluxo de cisalhamento e extensional  
(H.A.Barnes, Handbook of elemental rheology, 2000)**

Dado tempo e força suficientes, todas as substâncias, sólidas, líquidas ou gases, eventualmente fluem. A temperatura, a pressão, e a taxa e a duração do cisalhamento podem afetar as propriedades reológicas. [Faerggestand, 2016]

A caracterização reológica é particularmente importante para a indústria de petróleo e gás. A reologia afeta os fluidos de produção, perfuração, cimentação, completação e a garantia de escoamento em dutos. Ela afeta também a produção de óleo pesado pois a alta viscosidade torna difícil a sua exploração. [Faerggestand, 2016]

## 2.2. Reometria

Reometria é a tecnologia de medição utilizada para determinar os dados reológicos. Sistemas de medição, instrumentos, métodos de teste e análise são realizados para se obter estes dados. Ambos, líquidos e sólidos podem ser investigados usando reômetros rotacionais e oscilatórios. Os testes rotacionais são performados para caracterizar o comportamento viscoso, enquanto que para avaliar o comportamento viscoelástico, são realizados testes de fluência (*creep tests*), testes de relaxamento (*relaxation tests*) e teste oscilatórios. [Mezger, 2011]

Os programadores analógicos e os gravadores on-line para traçar curvas de fluxo estão no mercado desde 1970. Em 1980, surgiram instrumentos controlados

digitalmente que permitiram armazenar dados de medição e usar uma variedade de métodos de análise, incluindo também os complexos. A evolução da tecnologia de medição está constantemente ultrapassando os limites. Ao mesmo tempo, graças a sistemas e procedimentos de medição padronizados, a medição dos resultados pode ser comparada em todo o mundo. Enquanto isso, vários fabricantes de reômetros podem oferecer condições de teste para clientes em muitos ramos industriais que se aproximam muito das condições de processo na prática.

As medidas de viscosidade dos líquidos primeiro requerem a definição dos parâmetros que são envolvidos no escoamento. Em seguida, é preciso encontrar condições de teste adequadas que permitam a mensuração das propriedades de fluxo de forma objetiva e reproduzível. Isaac Newton foi o primeiro a expressar a lei básica de viscosimetria descrevendo o comportamento do fluxo de um líquido ideal. [Schramm, 2000]

$$\tau = \eta * \dot{\gamma}$$

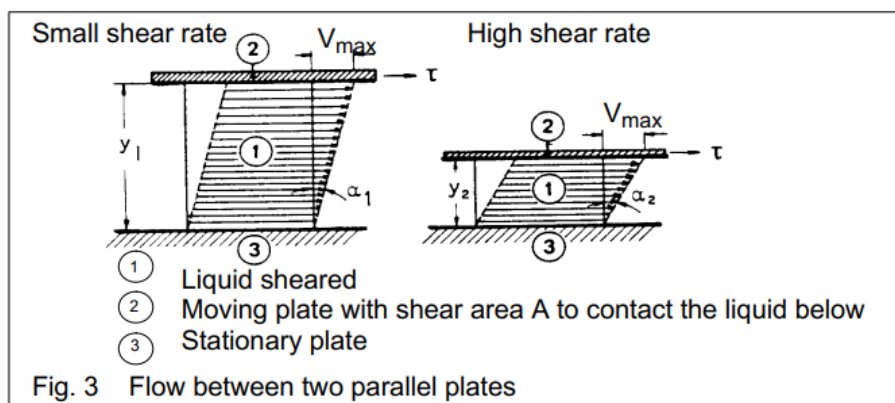
onde:

$\tau$  é a tensão cisalhante;

$\eta$  é a função viscosidade

$\dot{\gamma}$  é a taxa de deformação;

O modelo de pratos paralelos ajuda a definir tanto a tensão cisalhante quanto a taxa de deformação, pela Figura 7:



**Figura 7 - Fluxo entre dois pratos paralelos**

**(Gebhard Schramm, A practical approach rheology and rheometry, 2000)**

### 2.3. Tensão Cisalhante

A força  $F$  aplicada tangencialmente à área  $A$  sendo a interface entre a placa superior e o líquido por baixo, conduz a um fluxo na camada líquida. A velocidade de fluxo que pode ser mantida para uma determinada força é controlada pela resistência interna do líquido, isto é, pela sua viscosidade. A tensão cisalhante é definida conforme a equação abaixo: [Schramm, 2000]

$$\tau = \frac{F_{(força)}}{A_{(área)}} = \frac{N_{(newton)}}{m^2} = Pa [Pascal]$$

### 2.4. Taxa de Deformação

A tensão cisalhante  $\tau$  faz com que o líquido escoe em um padrão especial. Uma velocidade de fluxo máxima é encontrada no limite superior.

A velocidade cai através do tamanho do espaço  $y$  para baixo para  $v_{min} = 0$  no limite inferior contatando a placa estacionária. O fluxo laminar significa que as camadas líquidas infinitesimalmente finas deslizam uma sobre a outra. Uma camada laminar é então deslocada em relação às adjacentes por uma fração do deslocamento total encontrado no líquido entre as duas placas. A queda de velocidade através do tamanho da lacuna é denominada taxa de deformação e, na sua forma geral, é especificada matematicamente por um diferencial. [Schramm, 2000]

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} = \frac{m/s}{m} = \frac{1}{s} = [s^{-1}]$$



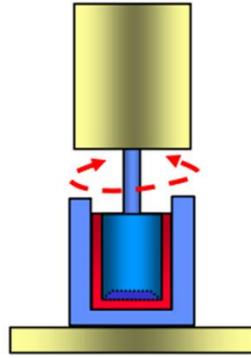
## 2.5. Tensão Limite de Escoamento (“*Yield Stress*”)

Os fluidos estruturados geralmente não escoam a menos que tenham atingido um nível de tensão crítico chamado tensão limite de escoamento, abaixo do qual o material é totalmente elástico e acima do qual a estrutura do material quebra e flui. A tensão limite de escoamento é um parâmetro importante na entrega e uso do produto, como aquele com o qual o shampoo pode ser dispensado numa garrafa ou a consistência do creme. No caso de produção de petróleo em plataformas, a tensão limite de escoamento determina a força necessária para começar a bombear o fluido através de um duto ou para encher um tanque com o produto. [Frank, 2004]

## 2.6. Reômetro de Cilindro Concêntrico

O primeiro reômetro rotacional foi o instrumento de cilindro concêntrico de Maurice Couette (1980). Como mostrado na Figura 8, Couette utilizou um copo externo rotativo e um cilindro interno suspenso por um fio de torsão. A deflexão angular do fio foi medida por um espelho e indicou o torque do cilindro interno. Hoje, a maioria dos instrumentos comerciais utiliza conceitos de design semelhantes. Equações de trabalho relativas a tensão cisalhante para medições de torque, a taxa de deformação para velocidade angular, e coeficientes de tensões normais para a diferença de pressão radial são dadas pelo Macosko. [Macosko, 1994]

Para Figura 8, considere o fluxo de um fluido confinado entre os cilindros concêntricos com o cilindro interno girando no eixo.



**Figura 8 - Esquemático do Reômetro de Cilindro Concêntrico**  
(D. A. Bohnsack, Basic theory & applications training, 2011)



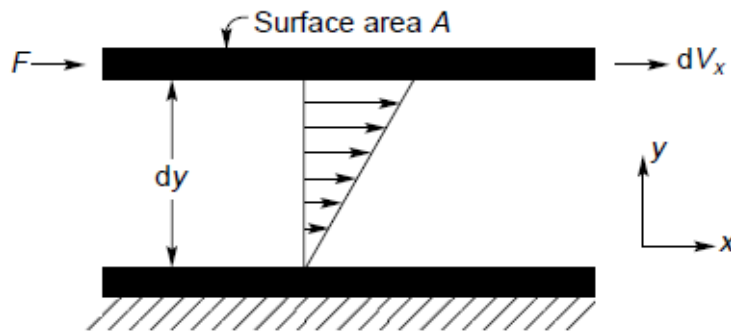
**Figura 9 - Sistema de Medição**  
(Dr. Adrian Hill, Introducing Rotational Rheology & Kinexus, 2016)

## 2.7. Fluido Newtoniano

Considere uma camada fina de um fluido contido entre dois planos paralelos, a uma distância separada, de acordo com a Figura 10. Agora, se em condições de estado estacionário, o fluido é submetido a um cisalhamento pela aplicação de uma força  $F$  como mostrado, isso será equilibrado por uma força de atrito interna igual e oposta no fluido. Para um fluido newtoniano incompressível no fluxo laminar, o esforço de cisalhamento resultante é igual ao produto da taxa de deformação e da viscosidade do meio fluido. Neste caso simples, a taxa de deformação pode ser expressa como o gradiente de

velocidade na direção perpendicular à da força de cisalhamento: [Chhabra, 1994]

$$\frac{F}{A} = \tau_{xy} = \mu \left| -\frac{dV_x}{dy} \right| = \mu \dot{\gamma}$$



**Figura 10 - Representação esquemática do fluxo de cisalhamento unidirecional**  
(R. P. Chhabra et al, *Non-Newtonian Flow in Process Industries*, 1999)

O comportamento newtoniano em experimentos conduzidos a temperatura e pressão constante tem as seguintes características: [Barnes, 1993]

- i) A única tensão gerada no fluxo de cisalhamento simples é a tensão cisalhante, sendo a diferença das duas tensões normais igual a zero;
- ii) A viscosidade de cisalhamento não varia com a taxa de deformação;
- iii) A viscosidade é constante em relação ao tempo de cisalhamento e a tensão no líquido cai para zero imediatamente que o cisalhamento é interrompido. Em qualquer cisalhamento subsequente, por mais longo que seja o período de repouso entre medições, a viscosidade é assim previamente medida;
- iv) As viscosidades medidas em diferentes tipos de deformação estão sempre em proporção simples entre si, de modo que, por exemplo, a viscosidade medida em um fluxo extensional uniaxial é sempre três vezes o valor medido em fluxo de cisalhamento simples.

Um líquido que apresente qualquer desvio de comportamento citado acima é Não-Newtoniano.

## 2.8. Fluido Não-Newtoniano

Um fluido não-newtoniano é aquele cuja curva de fluxo (tensão de cisalhamento versus taxa de deformação) não é linear ou não passa pela origem. Ou seja, a viscosidade aparente, tensão de cisalhamento dividida pela taxa de deformação, não é constante a uma determinada temperatura e pressão, mas depende de condições de fluxo, tais como geometria do fluxo, taxa de deformação e as vezes até mesmo a história da cinemática do elemento do fluido deve ser levada em consideração. Esses materiais podem ser agrupados em 3 classes gerais, Figura 11: [Chhabra, 1999]

- I. Fluidos para os quais a taxa de deformação em qualquer ponto é determinada apenas pelo valor da tensão cisalhante nesse ponto neste instante. Esses fluidos são conhecidos como “independentes do tempo”, “puramente viscosos”, “inelásticos” ou “fluidos newtonianos generalizados”;
- II. Fluidos mais complexos para os quais a relação entre a tensão cisalhante e a taxa de deformação depende, além disso, da duração de cisalhamento e da sua história cinemática. Eles são chamados de “fluidos dependentes do tempo”;
- III. Substâncias que exibem características de fluidos ideais e sólidos elásticos e que mostram recuperação elástica parcial, após a deformação. Estes são classificados como “fluidos visco-elásticos”.

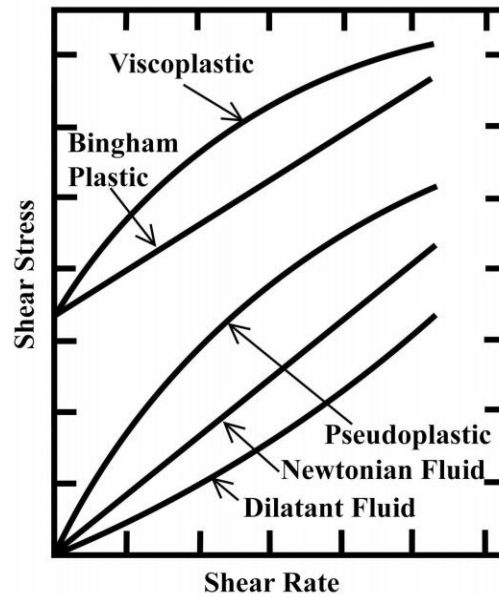


Figura 11 - Curvas de fluxo qualitativo para diferentes tipos de fluidos não-newtonianos

(R. P. Chhabra, Bubbles, drops and particles in non-Newtonian Fluids, 2006)

## 2.9. Comportamento Pseudoplástico (“*Shear Thinning*”)

Este é talvez o tipo de comportamento de fluido não-newtoniano independente do tempo, mais amplamente encontrado, na prática de engenharia. É caracterizada por uma viscosidade aparente  $\eta$  (definida como  $\sigma_{yx}/\dot{\gamma}_{yx}$ ) que diminui gradualmente com o aumento da taxa de deformação, conforme visto na Figura 12.

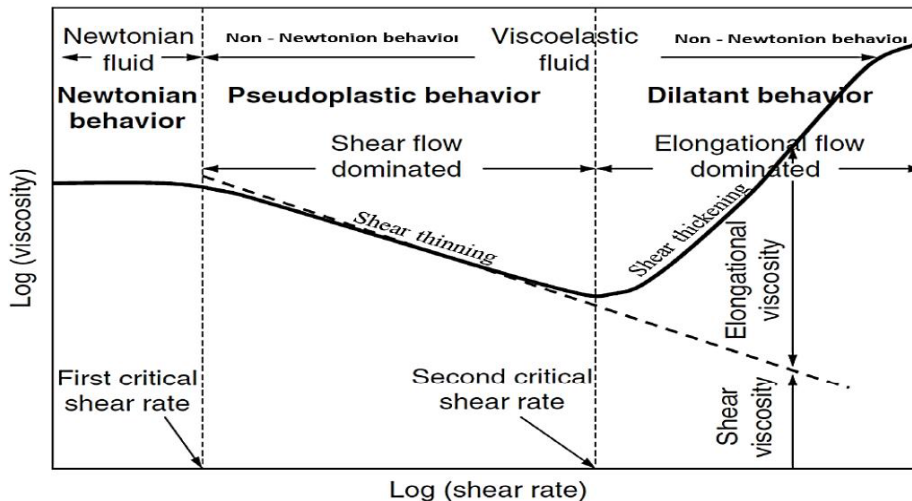


Figura 12 - Viscosidade de uma solução de polímero em regime permanente (Sheng, 2011)

## 2.10. Comportamento Dilatante (“*Shear Thickening*”)

Esta classe de fluidos é semelhante aos sistemas pseudoplásticos, na medida em que eles não apresentam uma tensão limite de escoamento, mas a sua viscosidade aparente aumenta com o aumento da taxa de deformação e, portanto, o nome de dilatante. [Tanner, 2000]

## 2.11. Comportamento Viscoplastico

Este tipo de comportamento de fluido não-newtoniano caracteriza-se pela existência de um limite de tensão (chamado tensão limite de escoamento,  $\sigma_0$ ) que deve ser excedido para que o fluido se deforme ou escoar. Por outro lado, tal substância irá comportar-se como um sólido elástico (ou escoar em massa como um corpo rígido) quando a tensão aplicada for menor que a tensão limite de escoamento,  $\sigma_0$ . Uma vez que a tensão limite de escoamento excede o valor  $\sigma_0$ , o fluido pode exibir características pseudoplástico, isto é,  $\eta(\dot{\gamma})$ . Quantitativamente, esse tipo de comportamento pode ser formulado da seguinte maneira: uma substância em repouso consiste em estruturas tridimensionais de rigidez

suficiente para resistir a qualquer tensão limite de escoamento externa menor que  $\sigma_0$  e, portanto, oferece uma enorme resistência ao fluxo, embora ainda possa se deformar elasticamente. Para níveis de tensão acima de  $\sigma_0$ , no entanto, a estrutura quebra e a substância se comporta como um material viscoso. Em alguns casos, a formação e quebra da estrutura foi considerada reversível, ou seja, a substância pode recuperar o seu valor (inicial ou um pouco menor) da tensão limite de escoamento. [Chhabra, 2010]

Um fluido com uma curva de fluxo linear para  $\sigma > \sigma_0$  é chamado de plástico de Bingham e é caracterizado por um valor constante de viscosidade  $\eta_B$ . Assim, no corte unidimensional, o modelo de Bingham é escrito:

$$\sigma_{xy} = \sigma_0^B + \eta_B * \dot{\gamma}_{yx} , \quad |\sigma_{yx}| > |\sigma_0^B|$$

$$\dot{\gamma}_{yx} = 0 , \quad |\sigma_{yx}| < |\sigma_0^B|$$

Um material viscoplástico que mostra comportamento pseudoplástico em níveis de tensão que excedem  $\sigma_0$  é frequentemente aproximado pelo chamado modelo de fluido Herschel-Bulkley escrito para um fluxo de cisalhamento unidimensional da seguinte forma:

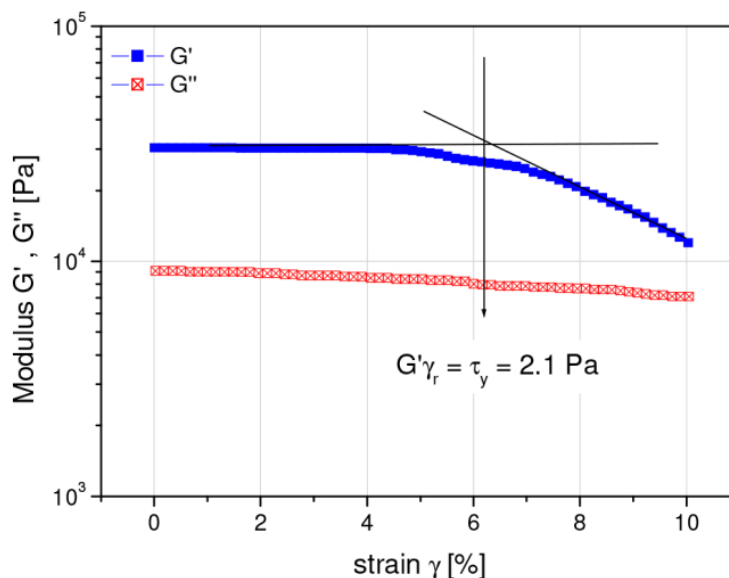
$$\sigma_{xy} = \sigma_0^H + m(\dot{\gamma}_{yx})^n , \quad |\sigma_{yx}| > |\sigma_0^H|$$

$$\dot{\gamma}_{yx} = 0 , \quad |\sigma_{yx}| < |\sigma_0^H|$$

## 2.12. Varrimento crítico de tensão e deformação

Os líquidos viscosos não apresentam uma forma geométrica padrão e bem delineada, onde fluem irreversivelmente ao ser submetido pelas forças externas. Já os sólidos elásticos possuem forma geométrica definida e quando deformados por forças externas, atingem um equilíbrio com outra forma. Vários materiais possuem um comportamento mecânico entre esses dois lados, apresentando propriedades elásticas e viscosas, logo são chamados de viscoelásticos. [Barnes, 1993]

Normalmente, as propriedades elásticas de um material são independentes da tensão até um nível crítico  $\sigma_c$ . Para além deste nível de tensão crítica, o comportamento do material não é linear e o módulo de armazenamento ( $G'$ ) diminui. Portanto, a medição da dependência da amplitude de deformação dos módulos elástico e viscoso ( $G'$  e  $G''$ ) é um bom passo na caracterização do comportamento viscoelástico. Uma varredura de tensão estabelecerá a extensão de linearidade do material. A Figura 13 mostra uma varredura de deformação para um revestimento acrílico à base de água. Neste caso, a tensão crítica  $\sigma_c$  é 6%. Abaixo da tensão de 6%, a estrutura é intacta, o material se comporta como um sólido, e  $G' > G''$ , indicando que o material é bastante estruturado. Aumentando a tensão acima da tensão crítica, quebra a estrutura da rede. [Frank, 2004]



**Figura 13 - Varredura de tensão "strain sweep" de um revestimento acrílico de base de água**

**(A. J. Frank, Understanding Rheology of Structured Fluids, 2004)**

O material torna-se progressivamente mais parecido com um fluido, com o declínio dos módulos e quando  $G''$  excede o  $G'$  eventualmente. A resistência das forças coloidais é refletida pela  $\tan \phi = (G'' / G')$ .

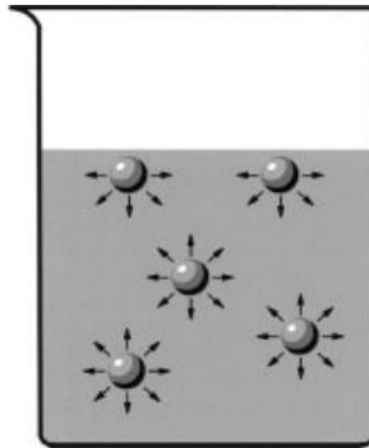


### **2.13. Módulo Elástico ( $G'$ ) e Módulo Viscoso ( $G''$ )**

O componente semelhante ao sólido em qualquer frequência particular é caracterizado pelo módulo de armazenamento ou elástico,  $G'$ , e a resposta semelhante ao líquido é descrita pelo módulo de perda ou viscoso complementar,  $G''$ . As unidades de ambos os módulos são as mesmas da tensão. Os valores de ambos os parâmetros variam com a frequência aplicada,  $\omega$ , que é dada por  $2\pi f$ , onde  $f$  é a frequência em Hertz (Hz). [Barnes, 2000]

### **2.14. Tensão Interfacial e de Superfície**

Conforme mostrado na Figura 14 para um líquido exposto a um gás, as forças atrativas de Van de Waals entre moléculas são sentidas igualmente por todas as moléculas exceto aquelas na região facial. Este desequilíbrio puxa as últimas moléculas para o interior do líquido. A força contratante na superfície é conhecida como tensão superficial. Uma vez que a superfície tende a se contrair espontaneamente para minimizar a área superficial, as gotas de líquido e as bolhas de gás tendem a adotar uma forma esférica, reduzindo a energia livre da superfície total. Para dois líquidos imiscíveis, ocorre uma situação semelhante, haverá um desequilíbrio das forças intermoleculares resultando em uma tensão interfacial e a interface adotar uma configuração que minimiza a energia livre interfacial.



**Figura 14 - Ilustração de forças atrativas entre moléculas de interface ar/líquido, e no interior de bulk de líquido**

**(L. L. Shcramm, Emulsions, Foams, and Suspensions – Fundamental and Applications, 2006)**

## **2.15. Emulsão**

As emulsões são dispersões coloidais em que um líquido é disperso numa fase líquida contínua de composição diferente. A fase dispersa às vezes é referida como a fase interna (dispersa) e a fase contínua como a fase externa. As emulsões práticas podem conter gotículas que excedam os limites clássicos da gama de tamanhos indicados acima, às vezes variando para cima ou dezenas de centímetros de micrômetros. Na maioria das emulsões, um dos líquidos é aquoso enquanto o outro é um hidrocarboneto e referido como óleo. Dois tipos de emulsão são facilmente distinguidos em princípio, dependendo do tipo de líquido que forma a fase contínua: [Shcramm, 2006]

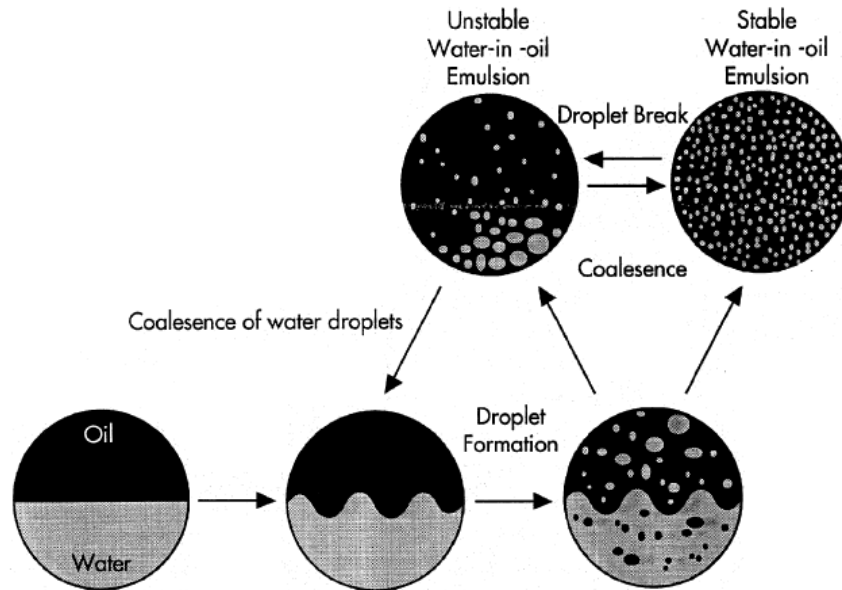
- Óleo em água (O/A) para gotas de óleo dispersas em água;
- Água em óleo (A/O) para gotas de água dispersas em óleo.

Os coloides compreendem uma classe muito ampla de materiais. Sua estrutura básica consiste em uma dispersão de uma fase em outra, na qual a fase dispersa possui uma escala de comprimento típica variando de alguns tamanhos de moléculas até vários microns. As emulsões são um exemplo de coloides metaestáveis. Geralmente são feitas de dois fluidos imiscíveis, sendo um disperso no outro na presença de agentes tensoativos. Eles são obtidos por corte de dois fluidos imiscíveis, levando à fragmentação de uma fase na outra. As gotículas de

emulsão exibem todos os comportamentos clássicos de coloides metaestáveis: movimento browniano, transições de fases reversíveis como resultado de interações de gotículas e transições irreversíveis que geralmente envolvem a destruição da emulsão.

As emulsões de petróleo bruto e água podem ser encontradas em vários estágios durante a perfuração, produção, transporte e processamento do óleo cru e em muitos locais, como em reservatórios de hidrocarbonetos, poços, instalações de superfície, sistemas de transporte e refinarias. Um estudo detalhado dessas emulsões é essencial para controlar e melhorar os processos em todas as etapas, e principalmente evitar danos em linhas e equipamentos de produção, como por exemplo a formação de hidrato. Apesar de décadas de estudos sobre essas emulsões que levam a uma maior compreensão desse sistema, ainda existem muitas questões não resolvidas relacionadas ao comportamento peculiar destas emulsões. A complexidade vem principalmente da composição do óleo, em particular das moléculas tensoativas contidas no petróleo. Essas moléculas cobrem uma grande variedade de estruturas químicas, pesos moleculares e valores de HLB (equilíbrio hidrófilo-lipofílico), podendo interagir entre si e/ou se reorganizar na interface água/óleo. Para aumentar a complexidade do sistema, muitas destas emulsões de petróleo também podem conter sólidos e gases.

Certos óleos crus quando misturados com água do mar formam emulsões água em óleo que consistem em gotículas de água dispersas no óleo Figura 15. A energia de mistura, necessária para formar emulsões, é fornecida no oceano por turbulência induzida por vento e ondas. As emulsões estáveis de água em óleo são caracterizadas por um alto teor de água (50-90%), alta viscosidade, pequenas gotas de águas e maior densidade do que o óleo original.

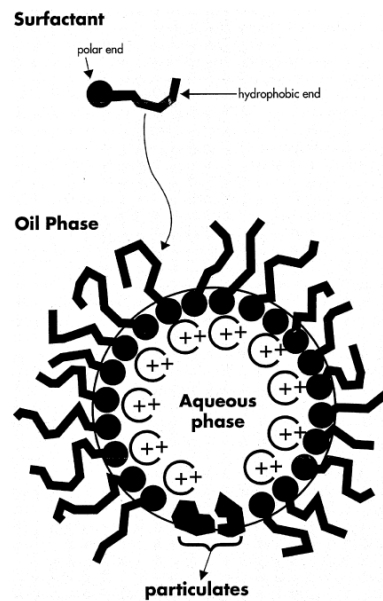


**Figura 15 - Formação da emulsão água em óleo**

(R. L. Lee, *Agents which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions*, 1999)

As emulsões estáveis são caracterizadas por propriedades que impedem a coalescência de suas pequenas gotículas de água (1 a 10  $\mu\text{m}$ ), enquanto que em emulsões instáveis as gotículas de água maiores se juntam rapidamente, conforme podemos observar na Figura 15. O tamanho de água em emulsões de água em óleo foi investigado por microscopia de luz e eletrônico [Mikula, 1992]. O petróleo bruto da plataforma continental norueguesa formou emulsões contendo gotículas de água com dimensões na faixa de 10 a 30  $\mu\text{m}$  [Sj oblom et al., 1990a]. Uma emulsão de petróleo bruto do Mar do Norte tinha gotículas de água com um diâmetro médio de 10  $\mu\text{m}$  [Thompson et al., 1985]. Uma emulsão estável é composta por uma fase aquosa, uma fase oleosa e um agente emulsificante. As partículas e os surfactantes encontrados no óleo cru podem agir como agentes emulsificantes, e podem promover e estabilizar as emulsões água em óleo. [Bobra, 1990, 1991]

Se as concentrações de partículas e surfactantes forem suficientemente altas, então a coalescência de gotas de água é evitada, levando a emulsões estáveis, Figura 15. As partículas no oceano podem entrar em uma mancha de óleo e atuar como agentes emulsificantes. As partículas encontradas nos óleos brutos incluem parafinas e asfaltenos, enquanto que as partículas encontradas na água do mar incluem sedimentos e/ou partículas em suspensão. Os surfactantes dissolvidos que se acumulam na interface água/óleo incluem sais metálicos, ácidos orgânicos, bases orgânicas e organometálicos. [Lee, 1999]



**Figura 16 - Emulsão água em óleo. Gota de água em óleo, mostrando a estabilização por surfactantes e partículas**

(R. F. Lee, *Agents which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions*, 1999)

Os compostos oxigenados no óleo são pensados para aumentar a solubilidade da água de modo que após a mistura turbulenta, a água em óleo está em uma condição supersaturada. Isto é seguido pela precipitação de água como uma pequena gota em óleo, Figura 16. Os surfactantes e partículas acumulados no filme da interface, estabilizam a gota de água e conseqüentemente estabilizam a emulsão. [Lee, 1999]

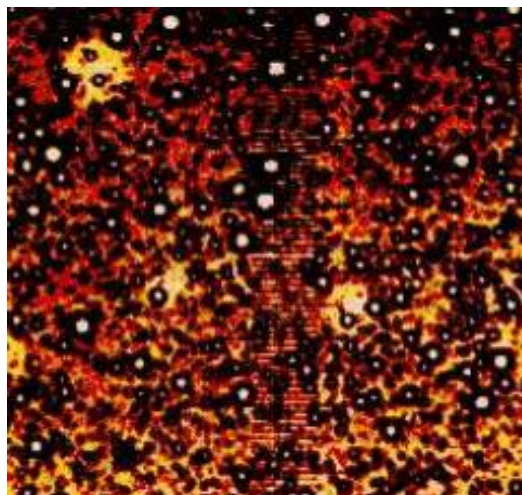
## 2.16. Textura

A textura de uma emulsão frequentemente reflete a da fase externa. Assim, as emulsões O/A geralmente são “aquosas ou cremosas” enquanto que as emulsões A/O parecem “oleosas ou gordurosas”. Essa distinção torna-se menos evidente à medida que a viscosidade da emulsão aumenta, de modo que uma emulsão O/A, muito viscosa, pode parecer oleosa. [Shcramm, 2006]. Para o nosso caso que será mencionado mais adiante, dependendo da concentração de água, a emulsão A/O ficava num aspecto mais cremosa ou viscosa.

## 2.17. Mistura

As fases, água e óleo, são encontradas separadamente no reservatório, Figura 17. Porém, devido à forte agitação que ocorre durante o processo de elevação e do intenso cisalhamento por causa da atuação de válvulas, como por exemplo forte despressurização através da válvula Choke, emulsões do tipo A/O podem ser formadas. A função da válvula Choke é regular e criar um limite para a vazão de produção dos poços.

Uma emulsão mistura rapidamente com um líquido que é miscível com a fase contínua. Assim o leite (O/A) pode ser diluído com água enquanto a “maionese” (A/O) pode ser diluída com óleo. Geralmente, uma emulsão que mantém uma aparência uniforme e leitosa quando muito diluída é mais estável que uma que se agrega após a diluição. [Shcramm, 2006]. Esta definição se aplica diretamente com o nosso caso, pois em certos momentos obtivemos uma emulsão uniforme, cremosa e unifásica, enquanto em outros casos fazendo os mesmos procedimentos a emulsão se tornou bifásica após passar pelo misturador e tinha um aspecto mais áspero e um aglomerado de partículas instáveis.



**Figura 17 - Imagem de uma emulsão de petróleo, do tipo água em óleo por microscopia**

**(R. Kunert, Processamento primário de petróleo, Petrobras, 2007)**

## **2.18. Concentração**

Um aspecto importante da caracterização da emulsão é a composição. O óleo é frequentemente um líquido hidrocarboneto simples ou óleo cru. As quantidades relativas de óleo e água são indispensáveis em aplicações de emulsão, pois irão determinar o produto. Em muitas áreas de aplicação, a presença e concentração de partículas sólidas e outros componentes dissolvidos também são muito relevantes. Para o trabalho em estudo foi utilizado um surfactante na forma sólida e foram geradas emulsões que se diferenciam pela porcentagem de água e óleo presentes nela.

## **2.19. Tensoativos ou Surfactantes**

Os surfactantes podem ser classificados como emulsionantes, agentes espumantes, agentes molhantes, dispersantes ou similares. Eles podem ser também classificados de acordo com algumas características físicas, tais como grau de solubilidade em água ou óleo, ou a sua estabilidade em ambientes agressivos. Alternativamente, alguns aspectos específicos da estrutura química dos materiais em questão podem servir como base primária para a classificação, um exemplo seria o tipo de grupo de ligação (oxigênio, nitrogênio, amida, etc.) entre o hidrófilo e o hidrófobo. Talvez o esquema mais útil do ponto de vista geral, no entanto, seja baseado na estrutura química geral dos materiais em questão, em particular seu caráter iônico. Em tal sistema de classificação, é mais fácil correlacionar as estruturas químicas com a atividade interfacial e, assim, desenvolver algumas regras gerais das relações de desempenho da estrutura do surfactante. [D. Myers, 1999]

## 2.20. Tamanho das Gotículas da Emulsão

O tamanho das gotículas em emulsão é importante em muitos sistemas industriais, biológicos e ambientais, pois determina a estabilidade, reologia e área disponível na emulsão para processos físicos ou químicos que ocorrem na interface. Enquanto o equilíbrio da inércia fluídica e da tensão superficial na determinação do tamanho das gotículas sob mistura turbulenta na subfaixa inercial está bem estabelecido, a previsão clássica de escala por Shinnar, meio século atrás da dependência do tamanho das gotículas na viscosidade da fase contínua na subfaixa viscosa, não foi claramente validado no teste. No experimento de Boxall, Figura 18, uma ampla gama de medidas permitiu a identificação de um regime de dimensionamento de tamanho de gotícula proporcional à raiz quadrada inversa da viscosidade, consistente com a teoria de subfaixa viscosa de Shinnar. Uma única curva para o tamanho de gotículas com base nos números de Reynolds e Weber é mostrada para prever com precisão o tamanho das gotículas para uma variedade de taxas de cisalhamento, geometrias de mistura, tensões interfaciais e viscosidades. O controle da subfaixa viscosa das gotículas é importante para altas tensões de cisalhamento viscosas, isto é para altas taxas de deformação, como é desejado ou encontrado em muitos processos industriais ou naturais, ou então para viscosidades muito altas. [Boxall et al, 2011]

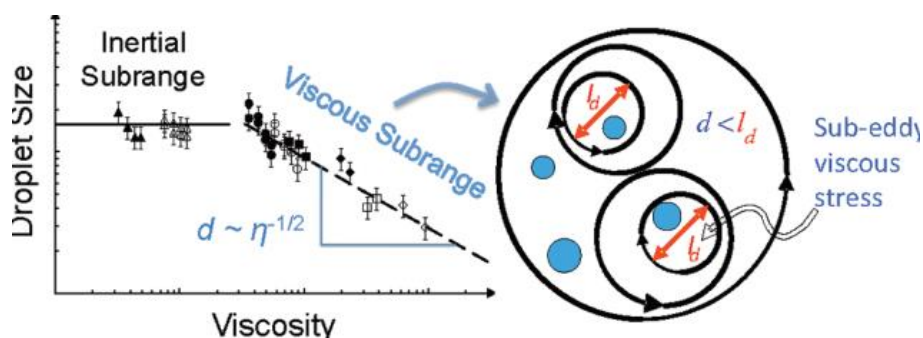


Figura 18 - Ilustração e plotagem do tamanho da gotícula versus a viscosidade em um escoamento turbulento

(C. A. Koh et al, J. A. Boxall, Droplet Size Scaling of Water-in-Oil Emulsions under Turbulent, 2011)

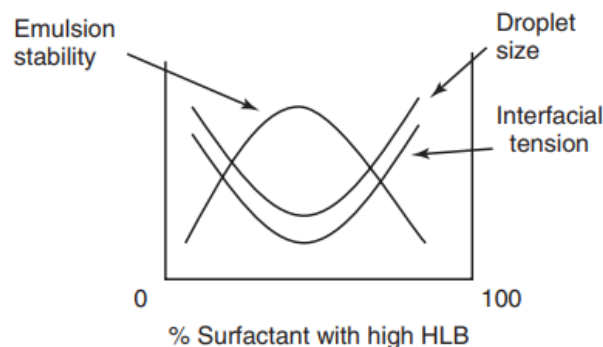


## 2.21. Balanço Lipofílico-Hidrofílico

A seleção de diferentes surfactantes na preparação de emulsões O/A ou A/O é muitas vezes ainda feita de uma forma empírica. Uma escala semiempírica para selecionar surfactantes é o número de HLB desenvolvido por Griffin. [Griffin, 1954]. Esta escala baseia-se na porcentagem relativa de grupos hidrofílicos à lipofílicos (hidrofóbicos) na(s) molécula(s) de surfactante. Para uma gota de emulsão O/A, a cadeia hidrofóbica reside na fase do óleo, enquanto o grupo de cabeça hidrofílica reside na fase aquosa. Para uma gota de emulsão A/O, o(s) grupo(s) hidrofílico(s) reside(m) na gota de água, enquanto que os grupos lipofílicos residem na fase hidrocarbonada. A tabela a seguir, fornece um guia para a seleção de surfactantes para uma aplicação específica. O número HLB depende da natureza do óleo. [Tadros, 2013]

**Tabela 1 - Sumário das faixas de HLB e suas aplicações**  
(T. F. Tadros, *Emulsion Formation, Stability and Rheology*, 2013)

HLB range	Application
3–6	W/O emulsifier
7–9	Wetting agent
8–18	O/W emulsifier
13–15	Detergent
15–18	Solubilizer



**Figura 19 - Variação da estabilidade da emulsão, tamanho de gota, tensão interfacial com a porcentagem de surfactante com o alto número de HLB**

(T. F. Tadros, *Emulsion Formation, Stability and Rheology*, 2013)

A importância relativa dos grupos hidrofílicos e lipofílicos foi reconhecida pela primeira vez ao usar misturas de surfactantes contendo proporções variáveis de um baixo e alto número de HLB. Verificou-se que a eficiência de qualquer combinação (como julgado por separação de fases) passou um máximo quando a mistura continha uma proporção particular do surfactante com o número de HLB mais elevado. Isto é ilustrado, na Figura 19, que mostra a variação da estabilidade da emulsão, tamanho de gotícula e tensão interfacial com porcentagem de surfactante com o alto número de HLB. [Tadros, 2013]

A média do número de HLB pode ser calculado a partir da:

$$HLB = x_1HLB_1 + x_2HLB_2$$

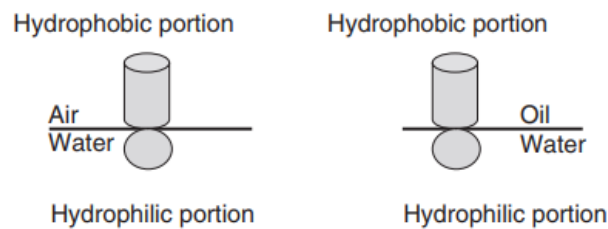
onde  $x_1$  e  $x_2$  são as frações mássicas dos dois surfactantes com  $HLB_1$  e  $HLB_2$ .

## 2.22.

### Adsorção de Surfactante na Interface Líquido/Líquido

Os surfactantes se acumulam nas interfaces, um processo descrito como adsorção. As interfaces mais simples são ar/água e óleo/água. A molécula de surfactante orienta-se na interface com a porção hidrofóbica orientando-se para a fase hidrofóbica (ar ou óleo) e a porção hidrofílica orientando-se para a fase hidrofílica (água). Isso é esquematicamente mostrado na Figura 20. Como resultado da adsorção, a tensão de superfície da água é reduzida de 72mN/m antes da adsorção para 30 - 40mN/m e a tensão interfacial para o sistema O/A diminui o seu valor de 50mN/m (para um óleo alcan) antes da adsorção para um valor de 1 - 10mN/m dependendo da natureza do surfactante.

Duas abordagens podem ser aplicadas para tratar a adsorção de surfactantes, Figura 20, na interface ar/líquido (A/L) e líquido/líquido L/L: a abordagem de Gibbs trata o processo como um fenômeno de equilíbrio. Neste caso, pode-se aplicar a segunda lei da termodinâmica. O método da equação de estado pelo qual o filme de surfactante é tratado como uma camada bidimensional com uma pressão de superfície  $\pi$ . A abordagem da equação de estado permite estudar a orientação do surfactante na interface.



**Figura 20 - Representação esquemática da orientação das moléculas do surfactante**

(T. F. Tadros, *Emulsion Formation, Stability and Rheology*, 2013)

### 2.23. Hidratos

Os hidratos de gás natural são estruturas de água cristalinas com moléculas convidadas de baixo peso molecular. Eles são frequentemente referidos como hidratos de claratos. A presença das moléculas de gás leva à estabilidade da estrutura cristalina, permitindo que os hidratos existam em temperaturas muito maiores do que o gelo. Os hidratos de gás natural tipicamente formam uma das três estruturas de cristal, dependendo principalmente dos tamanhos das moléculas convidadas. São minerais metaestáveis cuja formação, estabilidade e decomposição dependem da pressão, temperatura, composição e outras propriedades do gás e da água. Os formadores de hidrato incluem nitrogênio, dióxido de carbono, sulfato de hidrogênio, metano, etano, propano, isobutano, n-butano e alguns C5-C8 ramificados ou cíclicos hidrocarbonetos. [Bai, 2010]

Todas as estruturas de hidrato possuem unidades de cristais repetitivas, como mostrado na Figura 21, composta por gaiolas assimétricas semelhantes a moléculas esféricas de água ligadas a hidrogênio. É importante rever essas estruturas para obter o básico entendimento no nível microscópico, que impacta macroscopicamente nos *plugs* de hidrato. [Sloan, 2008]. E conforme identificado na Figura 21, para o nosso caso o hidrato formado é composto pela estrutura de número 2.

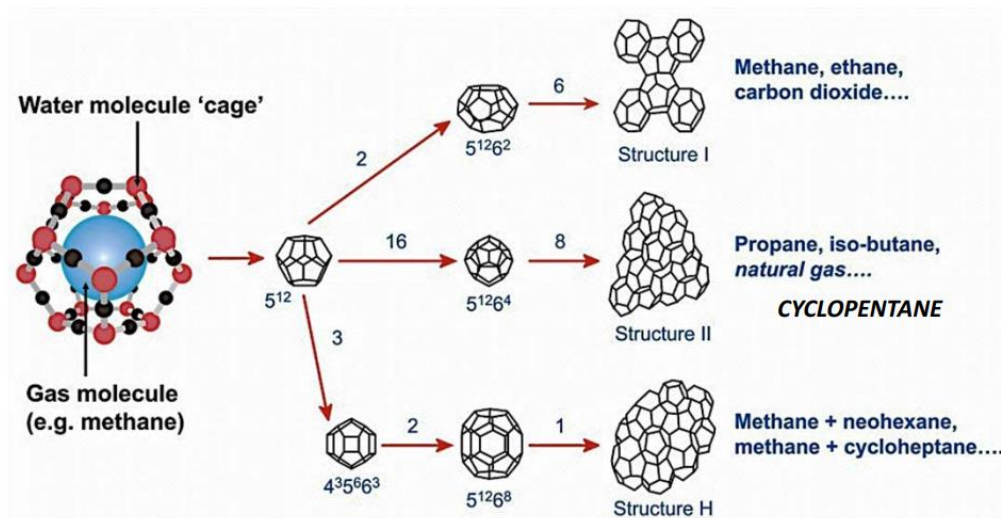


Figura 21 - Os três cristais unitários de hidrato repetitivo e suas gaiolas constitutivas

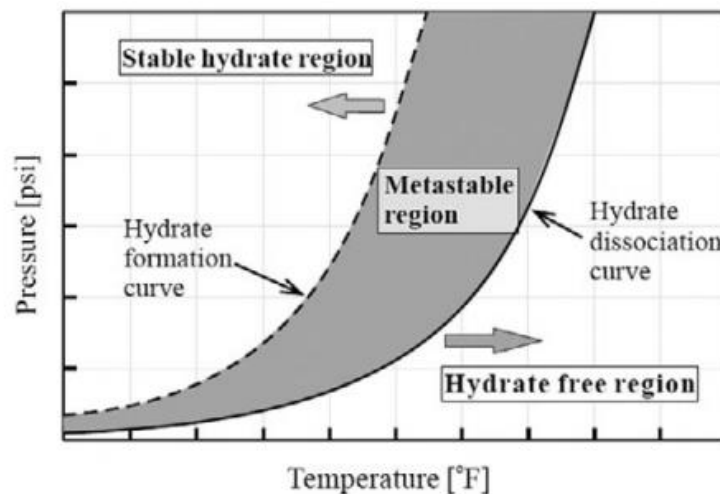
(Morris, Hydrate Forming Emulsions, 2015)

São necessários quatro componentes para formar hidratos de gás: água, gases de hidrocarbonetos leves, baixa temperatura e alta pressão. Se algum desses componentes estiver ausente, então os hidratos de gás não se formarão. Os problemas de hidrato podem aparecer durante a produção normal, mas as operações transitórias são muito mais vulneráveis. Por exemplo, durante uma parada de produção, a temperatura da linha submarina cai para a do ambiente circundante. Dado tempo suficiente sob estas altas pressões e baixas temperaturas, o hidrato se formará. [Bai, 2010]

As curvas de formação e dissociação são usadas para definir a relação entre pressão e temperatura nas quais os hidratos se formam e se dissociam. Essas curvas podem ser geradas por uma série de experimentos de laboratório, ou mais comum, são previstos usando software termodinâmico, como o Multi-Flash ou PVTSIM baseado na composição das fases hidrocarbonadas e aquosas no sistema. A curva de formação de hidrato define o envelope de temperatura e pressão em que todo o sistema de hidrocarbonetos submarinos deve operar em condições estacionárias e transitórias para evitar a possibilidade de formação de hidrato. [Ellison, 2000]

A Figura 22 mostra um exemplo dessas curvas, que apresenta a estabilidade dos hidratos de gás natural em função da pressão e da temperatura. À direita da curva de dissociação é a região na qual os hidratos não se formam, operar nesta região é seguro contra bloqueios de hidratos. À esquerda da curva de formação de hidrato é a região onde os hidratos são termodinamicamente estáveis e tem um grande potencial de formação. Isso não significa que os hidratos

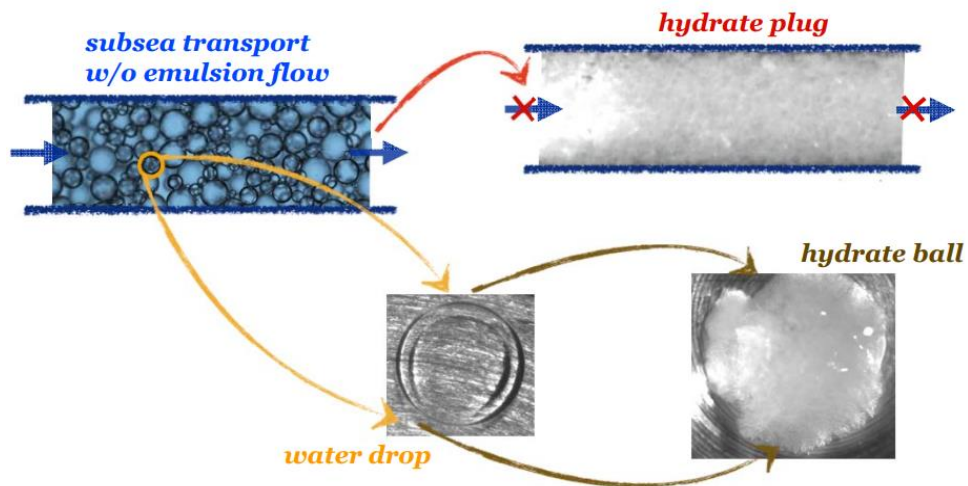
formem necessariamente ou que os hidratos formados causem dificuldades operacionais. A estabilidade dos hidratos aumenta com o aumento da pressão e a diminuição da temperatura. Muitas vezes, há um tempo de atraso ou a temperatura deve ser reduzida um pouco abaixo da temperatura de estabilidade do hidrato, para que os hidratos se formem. O sub-resfriamento de um sistema é frequentemente usado quando se discute os hidratos de gás, que é definido como a diferença entre a temperatura de estabilidade do hidrato e a temperatura de operação real com a mesma pressão. [Bai, 2010]



**Figura 22 - Regiões de formação e dissociação de hidrato**  
(Y. Bai and Q. Bai, *Subsea Engineering Handbook*, 2010)

O sub-resfriamento de um Sistema sem formação de hidrato leva a uma área entre a temperatura de formação de hidrato e a temperatura de dissociação do hidrato, denominada metaestável, onde o hidrato não é estável. A operação regular dentro desta região metaestável é arriscada. Embora tais diferenças nas temperaturas de formação e dissociação de hidrato são rapidamente observadas no laboratório, a magnitude quantitativa dessa histerese é o aparelho e dependente da técnica. [Bai, 2010]

Pela Figura 23 conseguimos visualizar de forma microscópica as gotículas da emulsão A/O se transformarem em esferas de hidrato, até formar um *plug* cristalino estruturado.



**Figura 23 - Visualização em escala de gotícula  
(Morris, Hydrate Foring Emulsion, 2015)**

Podemos perceber na emulsão a mistura de gotículas de A/O, e as de gás, que num certo momento estas gotículas irão aprisionar as moléculas de gás formando em volta do duto um filme de hidrato. E aos poucos essa formação vai se expandindo, entupindo completamente o espaço anular do duto com uma estrutura densa cristalina. Nesses casos, o melhor a ser feito é fazer a substituição deste trecho de linha por um novo trecho.

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1. Materiais

No estudo realizado foram executadas diversas emulsões de água em óleo (A/O), diferenciadas pela porcentagem em massa de cada componente. Por sua vez, estas emulsões foram analisadas microscopicamente e após sua inserção no reômetro, as propriedades reológicas foram medidas. Após a adição de todos os componentes no *Becker* e antes da agitação, é adicionado um surfactante para dar estabilidade ao sistema.

#### 3.2. Fase Oleosa

Foi utilizado um óleo mineral fabricado pela VETEC, chamado de Nujol. A vaselina líquida é transparente, oleosa, inodora e incolor. Suas propriedades de viscosidade e densidade podem ser consultadas na Tabela 2, a seguir:

**Tabela 2 - Propriedades do Óleo Mineral**

Características	Valor
Densidade (25 °C)	845 – 905 kg/m <sup>3</sup>
Viscosidade (40 °C)	34,7 cps



Figura 24 - Óleo Mineral (Vaselina Líquida)

### 3.3. Fase Aquosa

Para a fase aquosa foi utilizada a água deionizada.

### 3.4. Surfactante

O surfactante mais comum misturados a emulsão A/O para estes sistemas é o Monooleato de Sorbitano (SPAN-80). No entanto, devido a trabalhos e pesquisas passadas desenvolvidos na PUC-RIO, optou-se pelo tensoativo ARQUAD® 2HT-75.

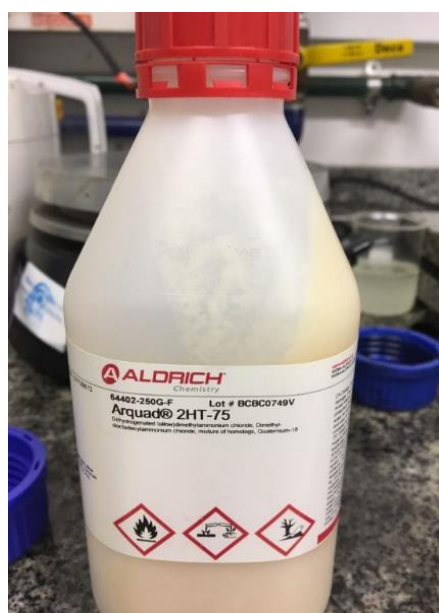
A sua escolha foi fundamental para tornar as emulsões mais estáveis, o que torna fundamental para geração do produto de interesse. Seu nome científico é dioctadecyl cloreto de dimetil amônio/dimetil di (hidrogenado sebo) cloreto de amônio, com fórmula molecular  $C_{38}H_{80}ClN$  e peso molecular igual a 586,50 g/mol.

O ARQUAD® 2HT-75 é insolúvel em água e solúvel em álcoois, estável, antiestática e bactericida, capaz de suavizar e é compatível com não iônico ou surfactantes zwitterionic.



**Tabela 3 - Propriedades físicas e químicas do ARQUAD® 2HT-75**

Propriedades Físicas e Químicas	Valores Típicos
Aparência (Forma)	Pasta
Ponto de Fulgor	25 °C
Temperatura de ignição	>100 °C
pH	5 - 9
HLB	13 (Escala Davies)
Ponto de Fusão	30 – 35 °C
Ponto de Ebulição	80 °C
Pressão de Vapor	170 hPa @ 50 °C
Densidade	850 kg/m <sup>3</sup> @ 60 °C
Solubilidade em água	Dispersível
Viscosidade dinâmica	70 mPa.s @ 60 °C

**Figura 25 - ARQUAD® 2HT-75**

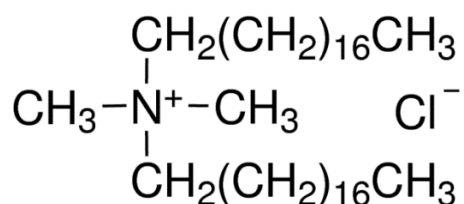


Figura 26 - Estrutura Molecular ARQUAD® 2HT-75  
(Sigma-Aldrich)

### 3.5. Ciclopentano

O ciclopentano é um hidrocarboneto cíclico, ou seja, de cadeia fechada, que possui o formato de um pentágono, Figura 27. Possui fórmula química  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , massa molar de 70,13 g/mol, densidade de 751 kg/m<sup>3</sup> e viscosidade de 0,44 mPa.s a 20°C. O surfactante é um líquido aquoso, sem coloração, odor suave, flutua na água, inflamável [FISPQ]. Ele é armazenado em temperatura ambiente, usado como solvente e seu grau de pureza é de 98% para a pesquisa em questão.

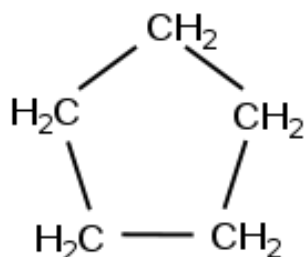


Figura 27 - Estrutura Molecular do Ciclopentano

O ciclopentano é um composto imiscível em água que forma a estrutura SII de hidrato à pressão atmosférica com ou sem a ajuda de gás. [Mohammadi and Richon. 2009]. A temperatura de equilíbrio para o hidrato de ciclopentano à pressão atmosférica foi testada por vários grupos e resultados estavam entre 7°C e 7,9°C. Dirdal e seus colaboradores descobriram que o hidrato de ciclopentano pode ser mantido em um frigorífico abaixo de 7,7°C para deter a decomposição [Dirdal, 2012], que está acima do ponto do gelo. Isso é útil para garantir que não haja gelo no sistema de hidrato. Corak (2011) relatou que existem diferentes cinéticas de formação de hidrato de ciclopentano em diferentes graus de sub-resfriamento, e ela mostra a cinética da formação de hidrato de ciclopentano em

sub-resfriamento de 5,6°C é significativamente mais rápida do que a cinética de sub-resfriamento de 3,6°C.

Levando em consideração o hidrato formado conforme a estrutura SII, a razão entre a molécula convidada e a molécula de água por cavidade, para a maior cavidade serão 8 moléculas convidadas e 136 moléculas de água, que é uma molécula de ciclopentano para 17 moléculas de água, 1:17. [Sloan and Koh, 2008]

### **3.6. Equipamentos e Acessórios**

- O Microscópio ótico Nikon com luz polarizada, modelo Eclipse LV100N POL;
- Ultra – Turrax – IKA Modelo T25;
- Reômetro Physica MCR501, da Anton Paar;
- Reômetro Physica MCR301, da Anton Paar;
- BG440 – GEHAKA (balança semianalítica, com duas casas decimais de precisão);
- Balanças FA2104N – Bioprecisa – GEHAKA (balança analítica, com 4 casas decimais de precisão);
- Béquer de 25, 50 ml e 100 ml;
- Frasco de vidro de 100 ml;
- Pipetas Pasteur;
- Bastão de vidro;
- Vidro relógio;
- Câmera Canon.

#### **3.6.1. Reômetros e Microscópio**

Para os testes realizados foram utilizados dois reômetros Anton Paar para garantir a veracidade dos testes, o MCR 301, Figura 28, e o MCR 501, Figura 29. Em ambos, utilizamos a geometria Couette com o copo ranhurado afim de evitar qualquer deslizamento de parede durante o teste, que provavelmente iria gerar

erros ao longo do processo em caso de parede lisa. Conforme mencionado anteriormente, a geometria é a de cilindros concêntricos rugosos.

Os testes executados para as curvas viscosidade x tempo, *flow curve* e *oscillatory curve* tenderam para o mesmo resultado independentemente do tipo de reômetro.



**Figura 28 - Reômetro Physica MCR301, da Anton Paar**



Figura 29 - Reômetro Physica MCR501, da Anton Paar, com a geometria de Couette

Tabela 4 - Valores de mínimo e máximo das variáveis do reômetro Anton Paar

Variáveis	Mínimo	Máximo
Torque	0,1 $\mu\text{Nm}$	230 mNm
Frequência	$10^{-5}$ Hz	100 Hz
Temperatura	- 150 °C	1000 °C

A Tabela 4, verificamos os valores de mínimo e máximo do reômetro para as variáveis de torque, frequência e temperatura. Com estes valores, realizamos os testes impondo as variáveis dentro dessas faixas, evitando assim qualquer obtenção de dado que possa nos levar ao erro e à uma conclusão equivocada.

O microscópio, Figura 30, terá valor fundamental para medirmos os diâmetros das partículas para cada emulsão, e que veremos mais tarde a sua influência na formação da estrutura cristalina.



**Figura 30 - Microscópio óptico Nikon com luz polarizada, modelo Eclipse LV100N POL**

Com as balanças identificadas na Figura 31 e Figura 32, foram feitas as pesagens tanto da amostra que estava sendo preparada para inserir no reômetro, quanto pequenos cristais de hidrato para nuclear as emulsões.



**Figura 31 - Balança BG440 - GEHAKA (balança semianalítica, com duas casas decimais de precisão)**



**Figura 32 - Balanças FA2104N - Bioprecisa - GEHAKA (balança analítica, com 4 casas decimais de precisão)**

### **3.6.2. Acessórios**

Apesar de se mostrarem menos importantes que os equipamentos, os acessórios nos dão a certeza de que todas as emulsões estão sendo realizadas com a mesma medida e procedimento, pois o principal produto que é o hidrato deverá ser comparado com os demais. Logo o uso de pipetas, béquers, frasco de vidro, vidro relógio e bastão de vidro foram importantes para tornar padrão todo o teste.

### **3.7. Métodos**

#### **3.7.1. Preparo das Emulsões**

O método utilizado para preparar as emulsões foi o mesmo para todos os experimentos garantindo que o produto formado poderia ser comparado para diferentes composições de emulsão.

O modo de preparo foi realizado a partir de trabalhos desenvolvidos no laboratório da PUC-Rio, pela Roberta Kamei, Paulo Henrique Silva e Maurício Barçante. Logo, o princípio utilizado foi bem simples para obter a emulsão, onde cada componente foi pesado de acordo com a sua porcentagem em massa, considerando uma amostra de 70g.

**Tabela 5 - Composição da amostra A/O com ciclopentano**

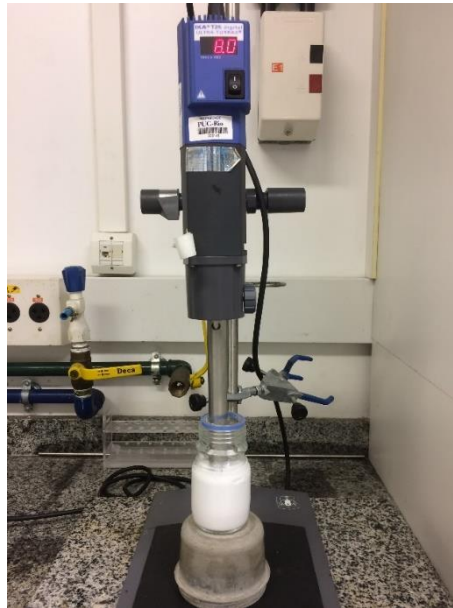
Amostras	H2O (%)	Óleo (%)	C5H10 (%)
1	20	58	20
2	30	48	20
3	40	38	20
4	50	28	20

Por exemplo, na Figura 33, primeiramente foi inserido num becker 2% em massa do surfactante ARQUAD®, com o peso de 1,4g, em seguida óleo com 58% em massa, 40,6g, água com 20% em massa, 14g e por último 20% de ciclopentano, 14g. Após a adição dos componentes, o becker foi inserido no Turrax para a sua agitação, Figura 34.



**Figura 33 - Amostra antes da agitação**





**Figura 34 - Amostra ao final da agitação no Turrax (misturador)**

Conforme podemos observar na Figura 33, a amostra se encontra com todos os componentes, porém ainda não foi agitada. Com isso, conseguimos visualizar duas fases, uma sólida correspondente ao surfactante ARQUAD® na cor areia, e a outra fase líquida transparente correspondente a água, ao óleo e ao ciclopentano. Então, a mistura passa por um processo de agitação de 8,0 rpm, durante 8 minutos. Claramente, conseguimos visualizar na Figura 34, que a emulsão foi formada e ficou estável, apresentando apenas uma fase na cor esbranquiçada.

Após a agitação a amostra é deixada em repouso durante 5 minutos, para observarmos se há a estabilidade na emulsão. Caso não haja, será possível visualizar duas fases no sistema, uma transparente e uma esbranquiçada, e para este caso a emulsão deve ser novamente realizada, não a testando. Em muitos casos, principalmente com as emulsões de 20% e 30% de água, após a passagem pelo misturador, elas apresentaram separação de fases. Para resolver este problema foi tomado o seguinte procedimento, primeiro fazer a agitação do sistema óleo + água + surfactante, e após verificar uma única fase, adicionar o ciclopentano e recomeçar a agitação. A razão para este acontecimento, provavelmente é devido ao grande excesso de ciclopentano e por ele ser imiscível à água, então a mistura não conseguia obter o rendimento das outras emulsões durante o Turrax.

Com a amostra pronta para ser utilizada no reômetro, é feita a retirada apenas do volume necessário para fazer o teste. O volume da amostra que sobre e permanece no frasco, é guardada no congelador por dois motivos: o primeiro

para manter a estabilidade da emulsão, e a segunda formar hidrato que servirá de nucleação para as seguintes amostras.

### **3.7.2. Caracterização das Emulsões**

#### **3.7.2.1. Análise do diâmetro da gota**

Utilizando o microscópio ótico Nikon com luz polarizada, foram coletadas amostras das emulsões pertinentes para a análise. Essas amostras eram gotículas inseridas no microscópio e em algumas situações misturadas com água ou óleo para favorecer a sua visualização. O princípio desta análise é caracterizar as emulsões de acordo com o tamanho do diâmetro das gotículas, e como este tamanho pode favorecer ou não a sua estabilidade.

#### **3.7.2.2. Análise da distribuição das partículas**

As mesmas imagens geradas pelo microscópio para avaliar o tamanho das gotículas, também foram utilizadas para verificar a distribuição das partículas do fluido. A análise visa observar o comportamento destas partículas e como estão distribuídas no meio para cada tipo de emulsão. Vale ressaltar que para esta análise e a do diâmetro de gota, as emulsões se encontravam homogêneas, numa única fase.

#### **3.7.2.3. Análise da estabilidade da mistura**

Para este teste as emulsões após seguirem restritas etapas de preparação, são colocadas em repouso à temperatura ambiente. Estas amostras ficaram em

lugares sem a incidência de sol e outros fenômenos naturais que possam influenciar a sua estabilidade. Diariamente essas emulsões foram monitoradas para analisar o surgimento da separação de fases. O objetivo desta análise é estabelecer a influência da porcentagem de água na estabilidade da emulsão, e como essa estabilidade irá promover a formação do hidrato.

#### **3.7.2.4.**

#### **Análise da formação e não formação do hidrato**

Um dos principais produtos deste trabalho é a verificação da formação ou não de hidrato nas emulsões modelo geradas. Alguns meios baseados em referência de livros e artigos foram utilizados para acelerar e reestruturar o produto cristalino formado, como por exemplo: a nucleação e a variação de temperatura durante o processo de formação. Foram também mantidas, para todos os hidratos as mesmas condições do ambiente para a sua formação, ou seja, em baixa temperatura e pressão atmosférica com a utilização do ciclopentano.

#### **3.7.2.5.**

#### **Análise reológica da pasta de hidrato formado**

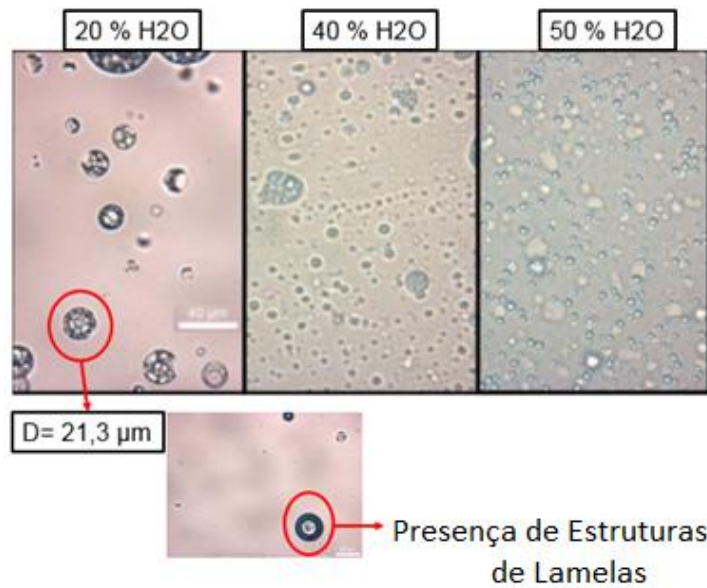
Com a formação da pasta de hidrato, foi feito então o estudo da sua reologia. Impondo diferentes tensões cisalhantes e taxas de deformação foi possível analisar a estrutura cristalina e suas características reológicas, como a tensão limite de escoamento, módulo viscoso e módulo elástico.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1. Diâmetro de partícula, distribuição e estabilização

Conforme visto o modo de preparo da emulsão A/O, com a adição do surfactante e do ciclopentano, a emulsão já preparada é então analisada no microscópio Nikon de luz polarizada. Ou seja, os componentes foram todos adicionados, o tempo de mistura no Turrax de 8 minutos foi realizado, e o tempo de estabilização de 5 minutos foi respeitado. Com a garantia que o procedimento de preparo da emulsão foi rigorosamente executado, uma gota da emulsão completamente homogeneizada é inserida no microscópio e juntamente a ela, podemos adicionar uma gota de água ou de óleo para ajudar na visualização microscópica.

Foram feitas três emulsões com cortes de água diferentes (20%, 40% e 50% H<sub>2</sub>O em massa), e retiradas amostras de cada uma delas para analisarmos o diâmetro das partículas através do microscópio. Definimos uma escala de 40µm para as três imagens, e medimos o diâmetro das gotículas para fazer a comparação, conforme podemos observar para a emulsão de 20% H<sub>2</sub>O. As imagens obtidas são mostradas na Figura 35.



**Figura 35 - Distribuição de tamanho das gotículas para as emulsões de 20%, 40% e 50% de H<sub>2</sub>O**

Comparando as imagens geradas para as emulsões de 20%, 40% e 50% de H<sub>2</sub>O, observamos que a emulsão de 20% H<sub>2</sub>O possui gotículas com maior diâmetro se comparado com as demais emulsões, apresentando um diâmetro de gota de 21,3μm. Um maior diâmetro de partícula pode dificultar na estabilidade da emulsão, no entanto um fator que favorece a estabilidade da emulsão de 20% é o fato de sua distribuição de tamanho ser mais uniforme. A presença de estruturas de lamelas fornece maior estabilidade para emulsão, havendo camadas intercaladas de tensoativo, água e óleo.

Para as emulsões de 40% e 50% de H<sub>2</sub>O é clara a visualização de um menor tamanho de diâmetro das gotículas, no entanto a distribuição de partículas não é uniforme, mostrando um efeito contrário ao da emulsão de 20%. Pode haver a presença de lamelas, no entanto não tão evidenciado quanto na primeira emulsão.

Para investigar a estabilidade das emulsões, as amostras foram colocadas em diferentes recipientes e deixadas em repouso. Após algumas semanas nesse estado, elas foram analisadas visualmente, e algumas apresentaram separação de fases, enquanto outras se mantiveram no estado.



**Figura 36 - Amostras de 20%, 40% e 50% em repouso após semanas de sua preparação**

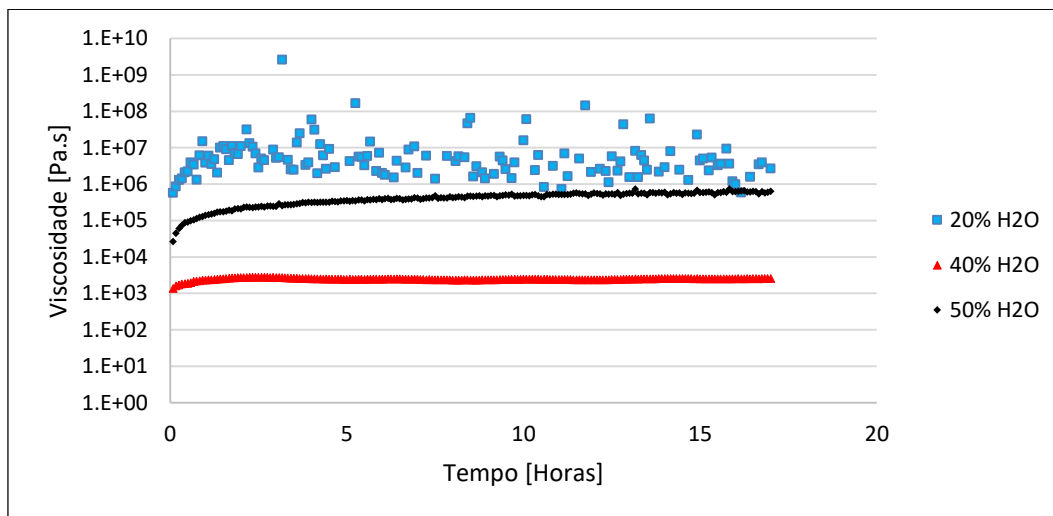
Conforme podemos ver na Figura 36, para a emulsão de 50% de H<sub>2</sub>O fica bem evidenciado a separação de fases, com uma fase na cor transparente e uma fase na cor branca meio a meio, na emulsão de 40% é possível ver um filme transparente de espessura mínima se formando em cima da fase branca, identificando também a separação de fases. Para a emulsão de 20% de H<sub>2</sub>O é visto a mesma fase contínua da cor branca vista após ela passar pelo misturador Turrax, além disso possui um aspecto mais cremoso em relação as demais, talvez pelo fato de uma maior presença de estruturas de lamelas.

Esta análise foi feita durante semanas e os resultados foram bem significativos. A emulsão de 50% apresentou separação de fases a partir de 3 semanas, e a de 40% a partir de 6 semanas o filme transparente acima da camada branca começou a surgir. Como esperado a emulsão de 20% H<sub>2</sub>O permaneceu estável durante muitas semanas, até que depois de 12 semanas foi notado a separação de fases da emulsão.

#### **4.2. Formação de Hidrato**

A partir das emulsões geradas com diferentes composições, onde foi mantida a sua base, e alteradas apenas as porcentagens de água e óleo para cada uma, são efetuadas as condições para o favorecimento da formação do hidrato. Após sucessivos testes, impondo diferentes forças na mistura, tivemos a certeza de que a estrutura cristalina estava se formando para todas as emulsões naquelas condições.

Estabelecida a condição padrão imposta para obter a formação de hidrato em todas as emulsões, é realizado então uma comparação entre elas, conforme podemos ver na Figura 37. Nesta imagem é exposto um gráfico de viscosidade versus tempo para as três emulsões simultaneamente. As emulsões com 20%, 40% e 50% de H<sub>2</sub>O ficaram em repouso no reômetro durante meia hora em uma temperatura de -3°C e após esse tempo foi imposta uma tensão cisalhante igual a 0,998Pa, com temperatura de 1°C. O experimento durou cerca de 17 horas nessas condições citadas para se ter a certeza de que o hidrato estava se formando e assim tornar possível o efeito de comparação entre o produto de cada emulsão.



**Figura 37 - Gráfico viscosidade versus tempo para emulsão de diferentes cortes de água, 20% (cor azul, quadrado), 40% (cor vermelha, triângulo) e 50% (cor preta, esfera) à uma tensão cisalhante igual a 0,998Pa, durante 17 horas.**

Uma semelhança entre as três curvas, pela Figura 37, é um aumento abrupto de viscosidade bem no início do teste. Esse aumento é um sinal da formação de pequenos cristais de hidrato na emulsão. Ao longo do tempo essas estruturas se propagam e eventualmente se aglomeram em todo o fluido até se formar por completo um bloco.

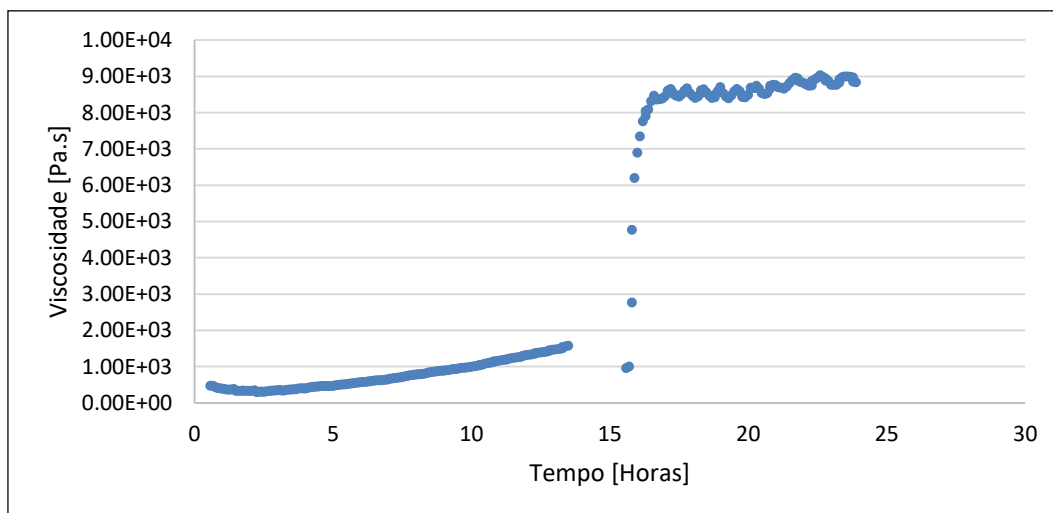
A emulsão de 20% de corte de água (cor azul) apresenta o maior nível de viscosidade, enquanto que a emulsão de 40% possui o menor nível de viscosidade. É relevante mostrar que a emulsão de 20% ficou bem viscosa e com uma aparência cremosa antes de ser imposta no reômetro, este pode ser um motivo de essa mistura apresentar patamar de viscosidade maior que as outras emulsões após o teste.

Como observado pelo gráfico, todas as emulsões apresentaram um alto nível de viscosidade indicando a formação da estrutura cristalina. Para as

emulsões de 40% e 50% o aumento ocorreu de forma contínua e gradativa, e assim após 16 horas de teste, conseguimos ter certeza da formação do hidrato. Já para a emulsão de 20% essa estrutura se apresentou muito sólida, logo o próprio reômetro não conseguiu medir de forma efetiva o comportamento dessa formação apresentando uma variação muito discrepante.

Continuando a comparar apenas as emulsões de 40% e 50%, podemos concluir que quanto maior foi o corte de água, maior foi a viscosidade e por isso mais hidrato foi formado. Lembrando que os níveis de surfactante e ciclopentano não se alteraram, e sim a porcentagem de água e óleo para cada amostra.

Para melhorar o processo de formação de hidrato para a emulsão de 40% H<sub>2</sub>O, ou seja, tornar uma estrutura cristalina mais sólida e em menos tempo, foram utilizadas técnicas de nucleação e alternâncias de temperatura. De acordo com a Figura 38, podemos observar três passos que foram seguidos. O primeiro foi aplicar uma tensão cisalhante de 0,998Pa durante 13 horas em temperatura negativa. Em seguida, a amostra ficou em repouso com uma rampa linear de temperatura indo de -1°C a 20°C, permanecendo nesta faixa durante 1 hora e meia. Por último essa amostra ficou nas condições padrões para a formação de hidrato, com tensão cisalhante de 0,998Pa e temperatura de 1°C.



**Figura 38 - Gráfico viscosidade versus tempo para a emulsão de 40% de H<sub>2</sub>O, com variação de temperatura. Durante 14 horas, a emulsão sofre uma tensão cisalhante de 0,998Pa a -1°C. Segunda etapa, tensão cisalhante nula e temperatura a 20°C durante 1 hora e meia. Terceira etapa, a partir de 15 horas e meia, tensão cisalhante igual a 0,998Pa a 1°C.**

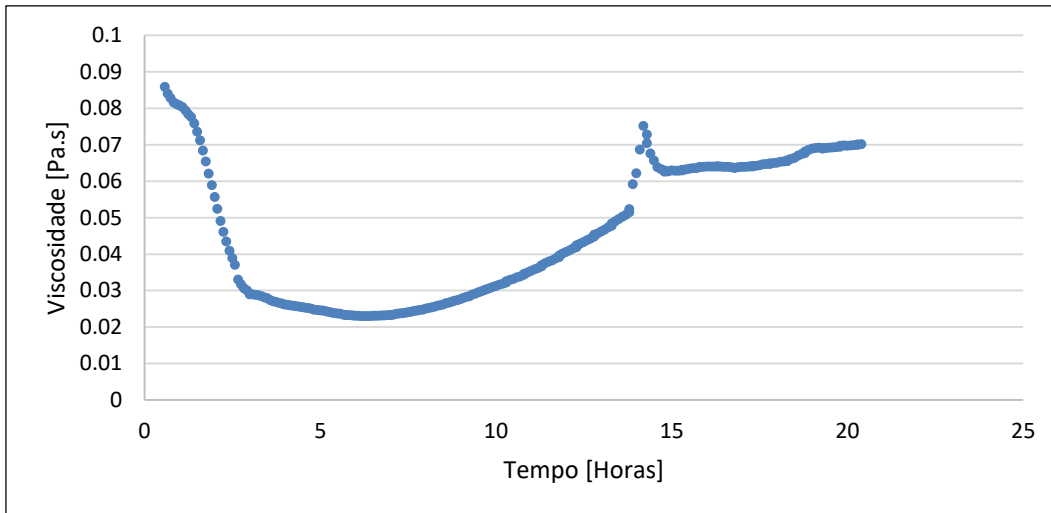
Para a primeira etapa deste experimento foi imposta uma temperatura negativa para a formação de hidrato e gelo, e uma tensão cisalhante de 0,998Pa. Durante essas 14 horas, é possível verificar pelo gráfico, Figura 38, um aumento



agudo da viscosidade, indicando que está ocorrendo a formação de estruturas cristalinas. A segunda etapa correspondeu a dissociação do hidrato e gelo, devido à alta temperatura de 20°C e tensão cisalhante nula. Claramente é visto uma queda instantânea da viscosidade, que não é possível identificar os pontos no gráfico. A terceira etapa começa a partir de 16 horas, onde as condições padrões deste trabalho são impostas com temperatura de 1°C e tensão cisalhante de 0,998Pa. Neste momento há o aumento vertiginoso da viscosidade indicando a reestruturação do hidrato. Um fato curioso é o patamar de viscosidade ter atingido um nível mais alto que a primeira etapa e numa velocidade espantosa. A explicação deste evento se dá por dois motivos, o primeiro a questão da memória do hidrato que se formou anteriormente, isso fez com que o novo hidrato formado na terceira etapa se estruturasse muito mais rápido que anteriormente. O segundo ponto que diz respeito ao patamar mais alto de viscosidade é ter formado mais hidrato do que na primeira etapa, pois não houve a formação de gelo, abrindo assim mais espaço para uma maior quantidade de hidrato formado.

Após 20 horas é possível observar uma pequena oscilação da viscosidade e aumento de viscosidade ao longo do tempo. É possível que a formação do hidrato tenha chegado à um estado estacionário, e esta condição é ideal para a análise das propriedades reológicas da pasta de hidrato formada, como módulo elástico, módulo viscoso e tensão limite de escoamento.

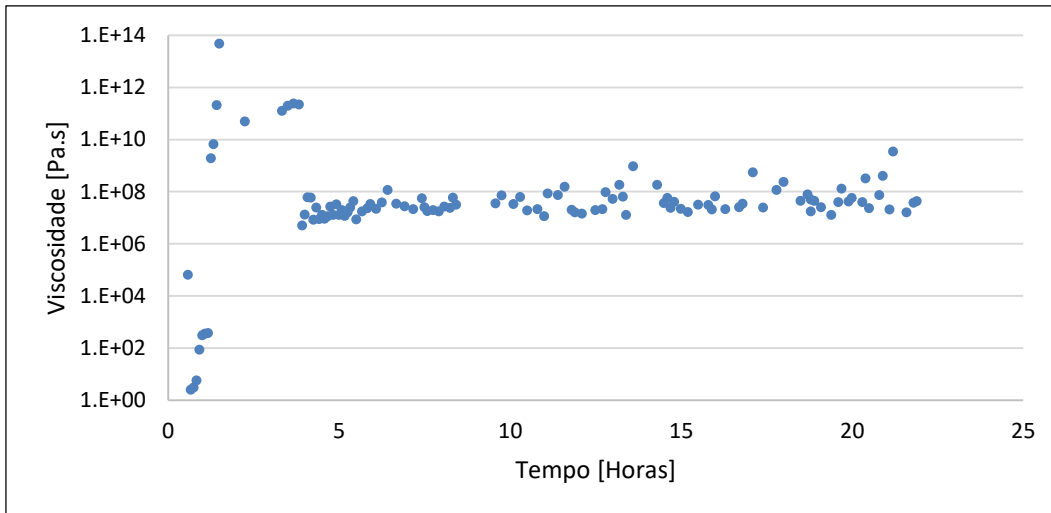
Na Figura 39 apresenta-se o resultado de um teste realizado numa emulsão com corte de água de 50%. Neste teste, impõe-se uma tensão cisalhante de 20Pa a -1°C, durante 14 horas. A partir das 14 horas, a emulsão passa a estar sob tensão cisalhante de 0,998Pa a 1°C e permanece nessas condições durante 6 horas. Na primeira etapa desse processo, com temperatura abaixo de zero, haveria uma expectativa do aumento de viscosidade ao longo do tempo. Porém nesse mesmo período foi possível notar que a alta tensão cisalhante imposta, inibiu qualquer formação de hidrato ou gelo. Depois desse período, as condições de formação de hidrato são atingidas com tensão cisalhante de 0,998Pa à uma temperatura de 1°C. Apesar de uma reação imediata de aumento brusco de viscosidade, o valor da viscosidade se mantém baixo.



**Figura 39 - Gráfico viscosidade versus tempo para a emulsão de 50% de corte de água sob alta tensão cisalhante de 20Pa a  $-1^{\circ}\text{C}$ , durante 14 horas e em seguida tensão cisalhante de 0,998Pa a  $1^{\circ}\text{C}$ , a partir de 14 horas.**

Além de se utilizar a técnica de temperaturas negativas para incitar um aumento de viscosidade e formação de cristais, foi também realizado o recurso de nucleação para a amostra. Mesmo com essas técnicas altamente eficazes, a tensão aplicada de 20Pa é tão alta para esta emulsão que inibiu a formação de estruturas cristalinas ao longo do teste.

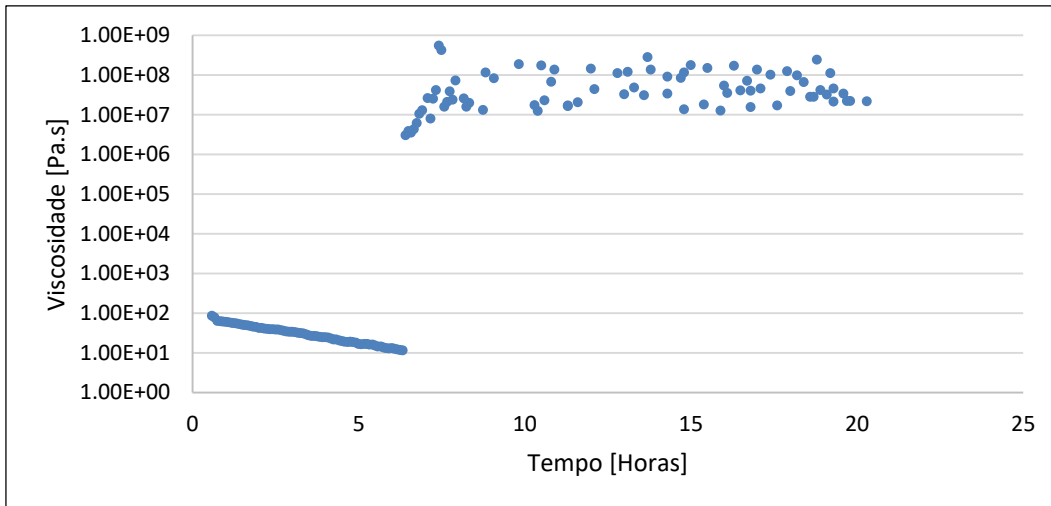
No teste mostrado na Figura 40, a emulsão de 50% de  $\text{H}_2\text{O}$  está sob uma taxa de deformação de  $2\text{s}^{-1}$  a  $1^{\circ}\text{C}$  durante 3,8 horas. Passado este intervalo de tempo, foi imposta uma tensão cisalhante constante no valor de 0,998Pa à  $1^{\circ}\text{C}$  durante 16,2 horas.



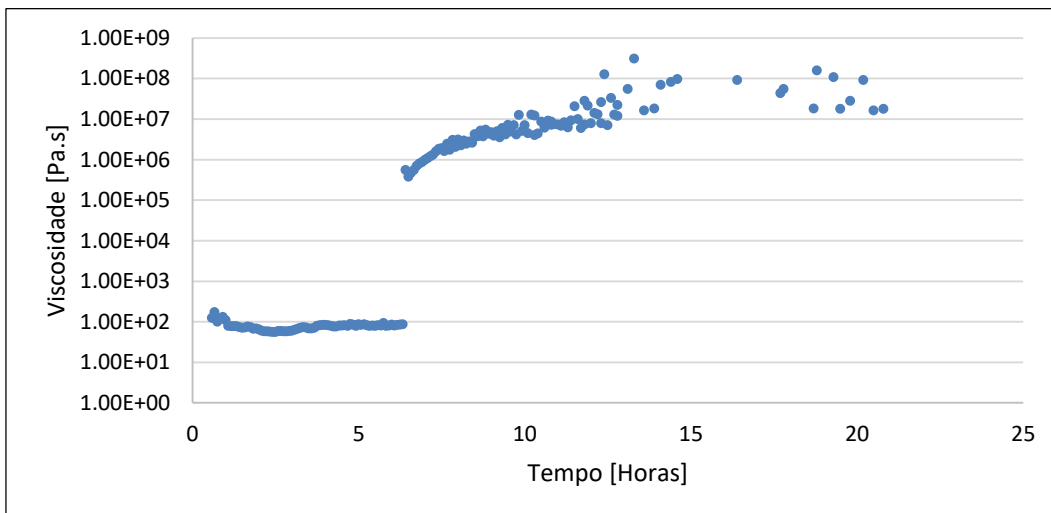
**Figura 40 - Emulsão de 50% de corte de água. Taxa de deformação igual a  $2 \text{ s}^{-1}$  a  $1^\circ\text{C}$  durante 3,8 horas. A partir de 3,8 horas, foi inserida uma tensão cisalhante de  $0,998\text{Pa}$  a  $1^\circ\text{C}$ , durante 16,2 horas.**

Atuando com uma baixa e constante taxa de deformação, o hidrato se formou com característica mais sólida e estruturada, e em um período muito mais curto se comparado com as experiências anteriores. Após a alteração da aplicação de taxa de deformação constante ( $2 \text{ s}^{-1}$ ) para tensão de cisalhamento constante ( $0,998\text{Pa}$ ), foi possível notar uma queda de viscosidade e uma tentativa do hidrato se reestruturar. Os valores obtidos de tensão cisalhante durante a taxa de deformação constante não são confiáveis, pois formou-se um bloco de hidrato, o mesmo ocorre para os valores de taxa de deformação, durante a tensão de cisalhamento constante. Após 5 horas de teste, verifica-se que o bloco sólido de hidrato formado nas primeiras horas do teste está se quebrando e se reestruturando formando uma pasta, até entrar em regime permanente. Com isso, as propriedades reológicas do hidrato poderiam ser pesquisadas de imediato. No entanto, o que foi apresentado no gráfico é que há uma inconstância permanente da viscosidade e assim concluímos que o hidrato não entrou em regime permanente e continuou num aspecto sólido.

Devido ao sucesso na formação do hidrato em um curto espaço de tempo, e com uma estrutura mais sólida, esse mesmo teste foi realizado para emulsões de 30% e 40% de água conforme observamos na Figura 41 e Figura 42.



**Figura 41 - Emulsão de 30% H<sub>2</sub>O. Aplicação de taxa de deformação igual a 2 s<sup>-1</sup>, à uma temperatura de 1 °C, durante 6,33 horas e após esse tempo tensão cisalhante constante igual a 0,998Pa, à uma temperatura de 1 °C.**



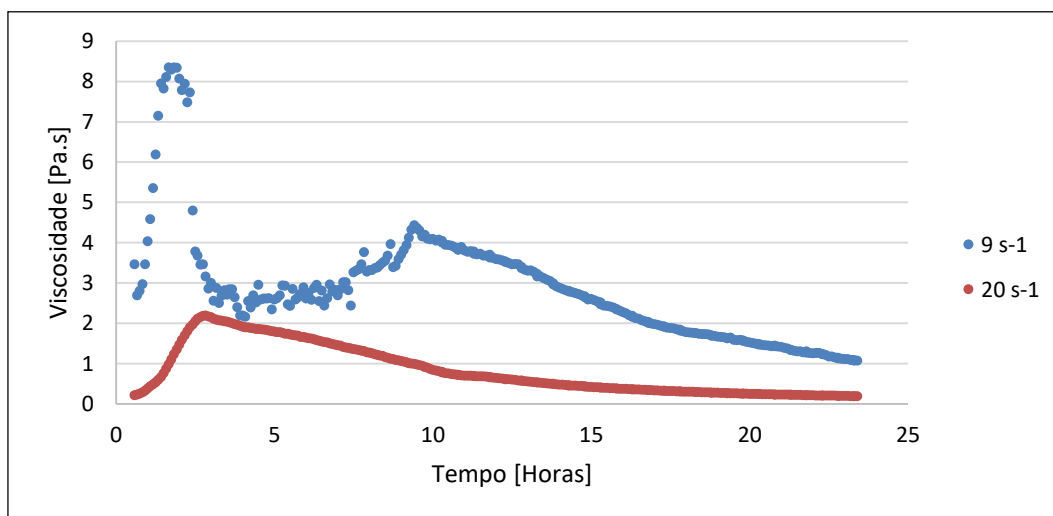
**Figura 42 - Emulsão de 40% H<sub>2</sub>O. Aplicação de taxa de deformação igual a 2 s<sup>-1</sup>, à uma temperatura de 1 °C, durante 6,33 horas e após esse tempo tensão cisalhante constante igual a 0,998Pa, à uma temperatura de 1 °C.**

Para os cortes de água de 30% e 40%, as primeiras 6 horas com taxa de deformação de 2 s<sup>-1</sup> houve um comportamento do fluido diferente dos testes realizados com a emulsão de 50%. Para este caso só houve um aumento abrupto da viscosidade, indicando formação de hidrato, após 6 horas de teste quando foi aplicada uma tensão cisalhante constante de 0,998Pa. Comparando variáveis iguais, temos a seguinte relação: Emulsão de 30% à taxa de deformação constante de 2 s<sup>-1</sup>, gerou uma tensão cisalhante média de 65,8Pa, e à tensão cisalhante de 0,998Pa, não foi possível achar a sua taxa de deformação pois foi gerado um sólido de hidrato. Para a emulsão de 40% a uma taxa de deformação de 2 s<sup>-1</sup>, gerou uma tensão cisalhante média de 158Pa, e à tensão cisalhante de

0,998Pa (após 6 horas de teste), não foi possível determinar a taxa de deformação devido ao bloco de hidrato formado.

Observa-se que, devido a quantidade de hidrato formado (aparentemente toda a água teria sido convertida em hidrato) formou-se um bloco sólido de hidrato, não sendo possível obter as propriedades reológicas do material resultante devido às limitações do reômetro.

Na Figura 43, foi realizado o teste para taxas de deformações maiores que  $2s^{-1}$ , na mistura de 50%, respeitando sempre o período de estabilização da emulsão no reômetro à uma temperatura de  $-3^{\circ}C$  durante 30 minutos. A curva indicada pela cor azul, representa o teste para uma taxa de deformação igual à  $9s^{-1}$  e a viscosidade atingiu um valor entre 8 e  $9Pa.s$ , e a curva indicada pela cor laranja representa o teste para uma taxa de deformação igual à  $20s^{-1}$  e sua viscosidade atingiu uma faixa entre 2 e  $3Pa.s$ . Apesar de diferentes taxas de deformação, os hidratos foram formados na mesma temperatura e respeitando o mesmo limite de tempo.



**Figura 43 - Emulsão de 50% de corte de água. Teste realizado para duas diferentes taxas de deformação iguais a  $9 s^{-1}$  e  $20 s^{-1}$ , à uma temperatura de  $1^{\circ}C$ .**

O primeiro detalhe a ser encontrado no gráfico é a diferença de amplitude das curvas para cada taxa de deformação. A curva em azul, taxa de deformação de  $9 s^{-1}$ , apresenta uma amplitude da curva viscosidade versus tempo maior que a curva de taxa de deformação de  $20 s^{-1}$ . O patamar de viscosidade atingido pelas duas curvas só pode nos garantir que o hidrato foi formado, no entanto apenas com esses valores não podemos afirmar qual que teve uma maior formação da estrutura cristalina. Essa informação de maior quantidade de hidrato formado e estrutura cristalina mais compacta é obtida através da amplitude de formação, ou

seja, da diferença entre a viscosidade da base com a viscosidade do pico que geralmente é encontrada no início do teste para este tipo de procedimento. Logo notamos que pelas curvas quanto menor a taxa de deformação, mais hidrato é formado.

Outro resultado possível de ser analisado é o comportamento da curva ao longo do tempo. Para a taxa de deformação de  $9 \text{ s}^{-1}$ , a curva oscila depois do pico de viscosidade e ainda assim após o período de oscilação, ela fica decaindo sem aparentar estar se estabilizando. Para a taxa de deformação  $20 \text{ s}^{-1}$ , após o pico de viscosidade, a curva tende a cair de forma menos acentuada até que a partir de 15 horas de experimento, a viscosidade começa a se estabilizar. É possível afirmar que quanto mais hidrato formado e maior estruturação, altos níveis de viscosidade podem ser alcançados e pode-se atingir o limite de torque do reômetro. Assim observa-se uma oscilação da curva de viscosidade. Além disso o aparecimento de muitos cristais pode dificultar o regime estacionário do fluido, pois o torna menos estável. Já por exemplo para a curva laranja, é notável uma pasta de hidrato não tão estruturada quanto aquela encontrada na curva azul, e assim nota-se que o regime permanente é atingido em tempo muito menor, e poucas oscilações são observadas ao longo do experimento.

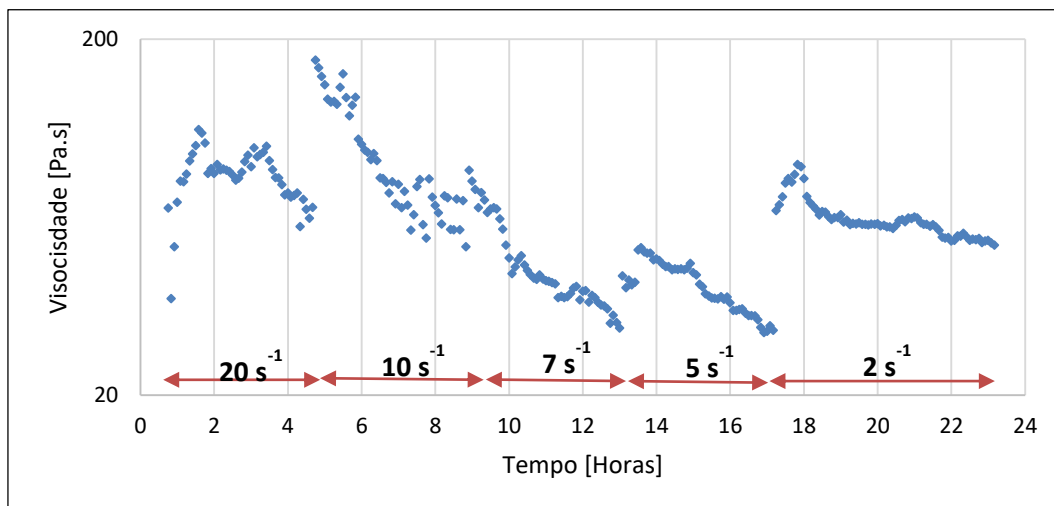
Na imagem retratada na Figura 44, é visto a forma de um hidrato sólido gerado a partir de uma emulsão de 50%  $\text{H}_2\text{O}$  submetida a uma taxa de deformação de  $2 \text{ s}^{-1}$  a  $1^\circ\text{C}$ . Esta emulsão passou por todos os procedimentos eficazes para a formação, como o período de estabilização a  $-3^\circ\text{C}$  e a nucleação. Nessas condições, o reômetro não consegue fazer as medições corretas de viscosidade e muito menos das propriedades reológicas do material devido a rede cristalina muito compacta e sólida. No entanto, é um resultado positivo para se fazer uma análise visual do bloco de hidrato e medição do tempo de dissociação. Conforme mencionado anteriormente, com este tipo de estrutura não é possível estudar a reologia do hidrato, logo o ideal para fazer esta análise seria através de uma pasta.



**Figura 44 - Amostra do hidrato formado a partir de uma emulsão de 50%, aplicando uma taxa de deformação de  $2 \text{ s}^{-1}$ , à uma temperatura de  $1^\circ\text{C}$ .**

Quando o hidrato foi retirado do reômetro, observou-se o tempo de dissociação da estrutura. Comparando com a dissociação de um gelo, por exemplo, onde apenas temos o fluido água, foi possível notar que houve um tempo muito maior de dissociação do hidrato em relação ao gelo.

A Figura 45 mostra a variação da viscosidade com o tempo e com a taxa de deformação, para uma emulsão que formou hidrato.



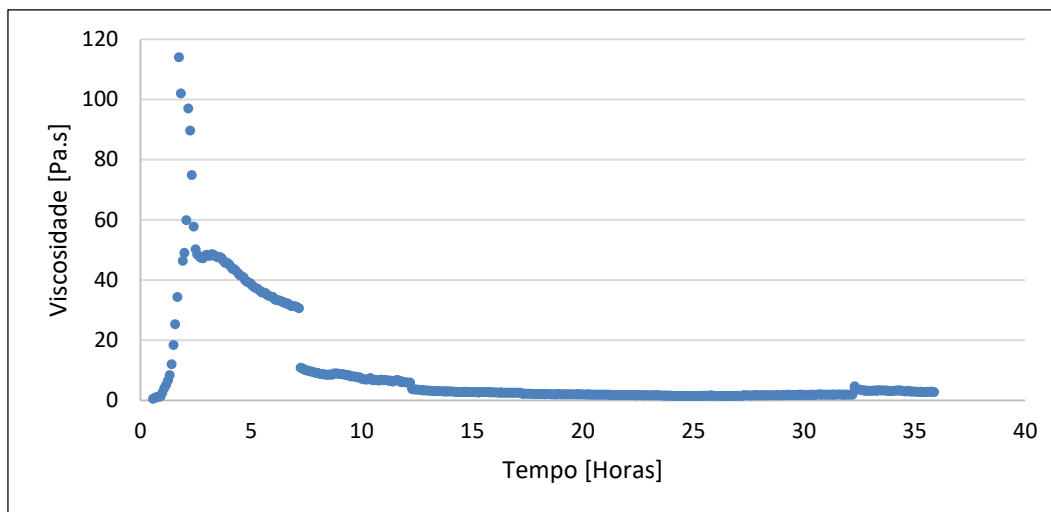
**Figura 45 – Taxa de deformação decrescente para a emulsão de 50%  $\text{H}_2\text{O}$  a  $1^\circ\text{C}$ , durante 23 horas.**

Na Figura 45, vimos que a emulsão passou por um processo de cinco taxas de deformação consecutivas decrescentes. Na primeira etapa, após o período de estabilização, uma taxa de deformação igual a  $20 \text{ s}^{-1}$  foi imposta à uma

temperatura de 1°C durante 4,6 horas, identificando o primeiro pico de viscosidade e acentuada amplitude. Com a diminuição da taxa de deformação de 20 s<sup>-1</sup> para 10 s<sup>-1</sup>, há o surgimento de um novo pico de viscosidade maior que o anterior. Neste processo de transição, é levantada a hipótese de que o hidrato ainda estava em processo de formação e reduzindo a força atuante no fluido, fez com que menos estruturas se quebrassem e acabassem se aglomerando, formando ainda mais hidrato. Depois de 4 horas mais uma etapa de transição é iniciada para uma taxa de deformação igual a 7 s<sup>-1</sup>. Conseguimos observar que a viscosidade deu um salto quando passou de 10 s<sup>-1</sup> para 7 s<sup>-1</sup>, porém o pico de viscosidade para esta etapa não ficou perto de superar as anteriores. Molecularmente é viável que exatamente na transição, houve uma reação imediata de aglomeração dos cristais ao diminuir a taxa de deformação, no entanto em poucos minutos esse fluido começou a ter sua viscosidade decaindo indicando quebra dos cristais que não se aglomeraram no início. Observamos o mesmo efeito para a transição e o período para a taxa de deformação de 5 s<sup>-1</sup>. Por último a taxa de deformação de 2 s<sup>-1</sup>, ou seja, a menor taxa de deformação entre as demais, propiciou um pico de viscosidade próximo da primeira etapa e em poucos minutos ela pareceu estar entrando em regime permanente. Esse ciclo de formação e quebra de cristais influenciou a estabilização e regime permanente do hidrato ao chegar na mais baixa taxa de deformação. Em nenhuma outra experiência utilizando esta taxa de deformação de 2 s<sup>-1</sup>, conseguiu-se chegar ao regime permanente.

Utilizando o mesmo artifício de teste realizado da Figura 45, na Figura 46 é realizada a continuação das sucessivas taxas de deformação que são impostas no hidrato. Num primeiro momento temos a taxa de deformação crescente ao longo do tempo, 2 s<sup>-1</sup>, 10 s<sup>-1</sup>, 40 s<sup>-1</sup>, 70 s<sup>-1</sup> e 100 s<sup>-1</sup>, obedecendo em média 5 horas para cada taxa, com exceção de 2 s<sup>-1</sup> que durou cerca de 7 horas para garantir a formação do hidrato nas condições requeridas. Num segundo momento após passar pelo período de 5 horas em uma taxa de deformação de 100 s<sup>-1</sup>, começou a decrescer as taxas de deformação também obedecendo em média um período de 5 horas.





**Figura 46 - Viscosidade x Tempo – Emulsão de 50% - Taxa de deformação crescente  $2\text{ s}^{-1}$ ,  $10\text{ s}^{-1}$ ,  $40\text{ s}^{-1}$ ,  $70\text{ s}^{-1}$  e  $100\text{ s}^{-1}$  e depois decrescente.**

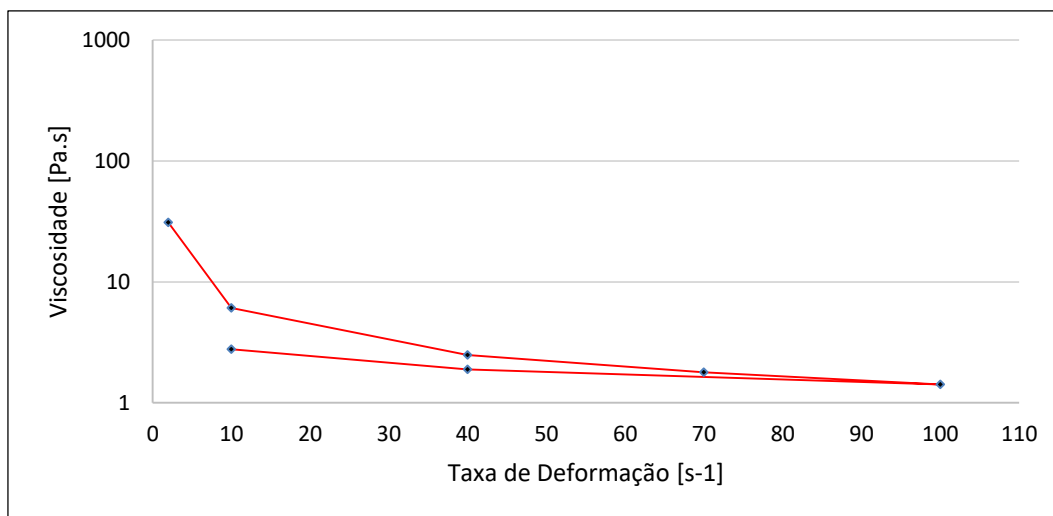
No que diz respeito aos resultados encontrados na Figura 46, nas primeiras horas de teste observamos um aumento abrupto dos valores de viscosidade, até cair depois e começar a se tornar estável. Esse trecho corresponde a 7 horas de teste com taxa de deformação de  $2\text{ s}^{-1}$ . Quando a taxa de deformação aumenta para  $10\text{ s}^{-1}$ , vimos que as estruturas de hidrato se quebraram havendo uma grande queda da viscosidade. A partir então da taxa de deformação de  $20\text{ s}^{-1}$ , é nítido que as estruturas de hidrato continuam presentes no sistema, no entanto estão sendo quebradas constantemente, mantendo a viscosidade do fluido bem baixo, em torno de  $10\text{ Pa}$ . O ponto mais baixo de viscosidade é encontrado quando a mistura passa por uma taxa de deformação de  $100\text{ s}^{-1}$ , atingido a viscosidade de  $1,4\text{ Pa}$ .

Quando a taxa de deformação decresce até  $10\text{ s}^{-1}$ , a viscosidade volta a subir, porém em patamares menores se comparado com as mesmas taxas do início do teste. Após a taxa de deformação de  $100\text{ s}^{-1}$ , foram feitos dois intervalos antes de terminar o teste, sendo o primeiro com taxa de deformação a  $40\text{ s}^{-1}$ , durante 5 horas, e o segundo de  $10\text{ s}^{-1}$ , no mesmo período. Devido à grande duração do teste, não foram incluídas as taxas de  $70\text{ s}^{-1}$ , e  $2\text{ s}^{-1}$ , mas por interpolação conseguimos concluir que a viscosidade aumentou para estes dois valores.

Neste teste vimos que o hidrato quando submetido a altas taxas de deformação tem a sua rede cristalina quebrada, porém ao diminuir os valores dessas taxas, o hidrato volta a se reestruturar e a viscosidade do fluido aumenta. Apesar de o hidrato possuir a vantagem de se reestruturar após ter a sua rede danificada, essa reestruturação não possui uma eficiência de  $100\%$ . Por isso, a sua viscosidade não volta a ter os mesmos patamares de antes. Pela curva de

escoamento (“Flow Curve”), podemos fazer essa comparação dos patamares, pois é plotado viscosidade versus taxa de deformação.

A Figura 47, mostra a curva de escoamento para a emulsão de 50% H<sub>2</sub>O testada no experimento da Figura 46. Nesta curva é plotada viscosidade versus taxa de deformação, onde é retirado o ponto de viscosidade no regime permanente do hidrato para cada taxa de deformação. A consistência do hidrato nesse teste foi essencial para obter esta curva, pois ele precisa estar em forma de pasta e assim conseguimos observar o seu comportamento pseudoplástico. Caso a rede cristalina estivesse muito compacta e em formato sólido, o reômetro não conseguiria extrair os dados corretos para tal medição.



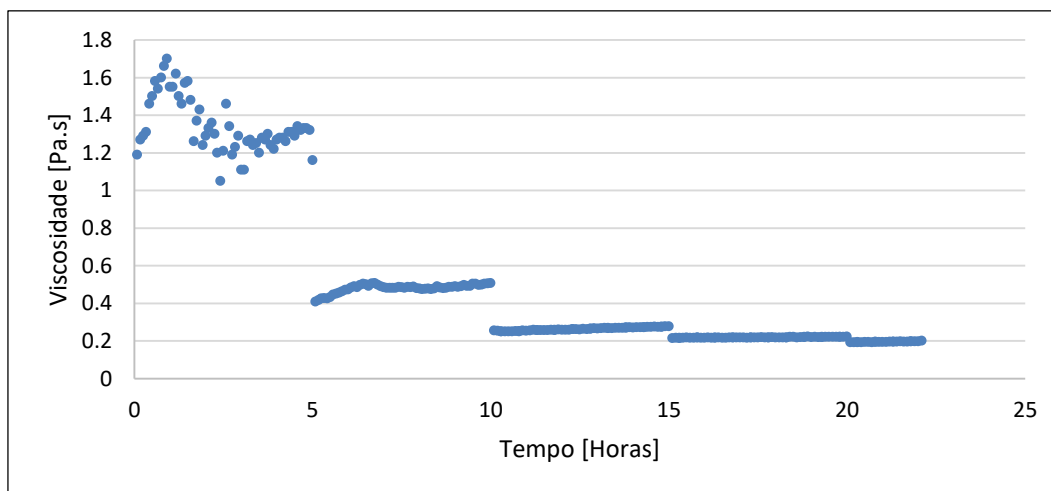
**Figura 47 - Curva de escoamento do hidrato formado a partir da emulsão de 50%**

Neste gráfico, Figura 47, apesar de ser um teste contínuo, podemos dividir em duas partes. A primeira sendo uma taxa de deformação crescente, 2s<sup>-1</sup> a 100 s<sup>-1</sup>, onde o fluido diminui a sua viscosidade com o aumento da taxa de deformação. O segundo momento ocorre quando há uma taxa de deformação decrescente, 100s<sup>-1</sup> a 10s<sup>-1</sup>, e assim a viscosidade aumenta novamente só que atingindo valores menores que os registrados na primeira parte para as mesmas taxas de deformação.

É notável o comportamento pseudoplástico para a pasta de hidrato, visto que quanto maior for a taxa de deformação, menor é a sua viscosidade. Enquanto que para uma taxa de deformação de 2s<sup>-1</sup> obtemos viscosidade numa faixa entre 10 e 1000Pa, para uma taxa de deformação de 100s<sup>-1</sup>, essa viscosidade cai para valores entre 1 e 10Pa.

Comparando com uma emulsão de 50% de porcentagem de água que não sofreu nenhuma influência dos métodos anteriores expostos para formar hidrato, a Figura 48 mostra o comportamento da curva viscosidade versus tempo sem a presença de hidrato. Neste teste não houve o período de estabilização da emulsão à uma temperatura negativa que influencia a formação de hidrato e gelo mesmo num curto período de 30 minutos, além de isenção de nucleação e variação de temperatura brusca. A mistura foi apenas inserida no reômetro à uma temperatura de 1°C e sob diferentes taxas de deformação de  $2\text{ s}^{-1}$ ,  $10\text{ s}^{-1}$ ,  $40\text{ s}^{-1}$ ,  $70\text{ s}^{-1}$  e  $100\text{ s}^{-1}$ . Com exceção da taxa de deformação de  $100\text{ s}^{-1}$ , os outros intervalos duraram em média de 5 horas para a análise do comportamento do fluido sem a formação de hidrato.

É possível identificar uma transformação da estrutura molecular da emulsão nas primeiras 5 horas em que está sendo imposta a taxa de deformação de  $2\text{ s}^{-1}$ . Pela baixa viscosidade que a mistura estava atingindo nestas circunstâncias é pouco provável que a pasta de hidrato se formasse, porém, cristais não visíveis a olho nu poderiam estar se estruturando. Com a crescente taxa de deformação nos seguintes intervalos, a viscosidade tendeu cair cada vez mais, e o estado permanente foi rapidamente atingido nos períodos.



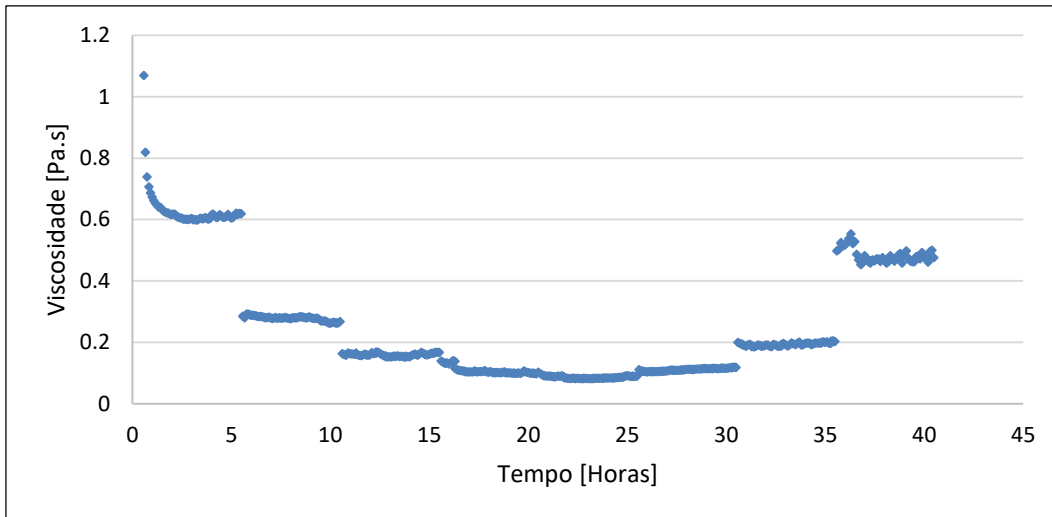
**Figura 48 - Emulsão de 50%, sem período de estabilização, nucleação e não formação de hidrato. Foram realizadas cinco taxas de deformação, começando as 5 primeiras horas com  $2\text{ s}^{-1}$ , em seguida  $10\text{ s}^{-1}$ ,  $40\text{ s}^{-1}$ ,  $70\text{ s}^{-1}$  em intervalos de 5 horas e ao final  $100\text{ s}^{-1}$ .**

Se compararmos a Figura 46 com a Figura 48, conseguimos ver que o comportamento da viscosidade versus tempo é parecido, pois a cada aumento da taxa de deformação há uma queda da viscosidade. O que diferencia esses dois testes é que nos resultados apresentados na Figura 46 quando ocorreu a

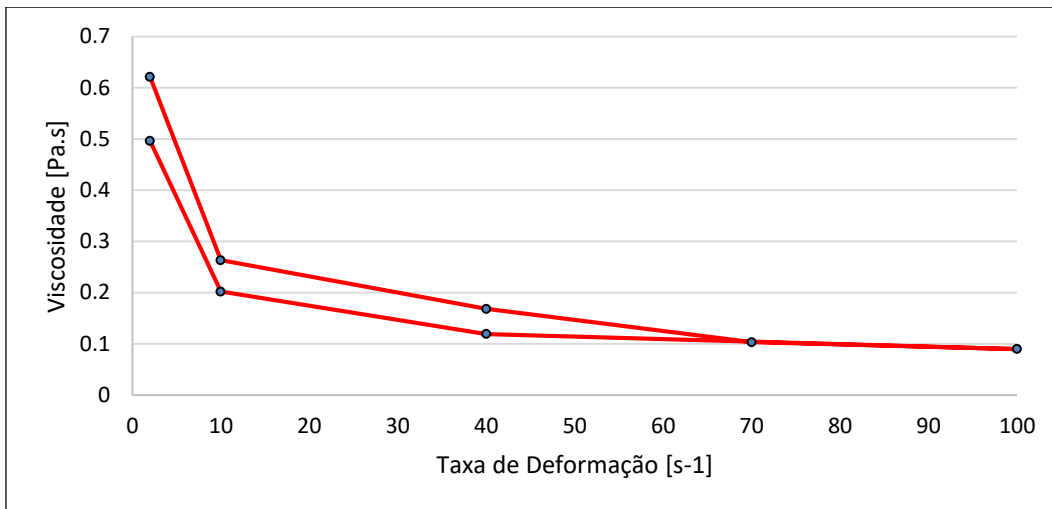
formação do hidrato, a queda de viscosidade foi bastante evidenciada quando passou-se de  $2 \text{ s}^{-1}$  para  $10 \text{ s}^{-1}$ , já para a Figura 48, a queda foi equivalente a 0,6 Pa.s de viscosidade, bem pequena. Em relação as quedas de viscosidades obtidas a partir de  $10 \text{ s}^{-1}$ , também podemos afirmar que elas foram bem pequenas para os dois testes.

Na Figura 49, o teste é feito para uma emulsão de 30% de corte de água. Seguindo a mesma direção do teste anterior, esta emulsão é analisada sem ser influenciada por período de estabilização, nucleação ou qualquer outro método para propiciar a formação de hidrato. O teste é realizado em diferentes taxas de deformação a uma temperatura de  $1^\circ\text{C}$ , possuindo cada período em média 5 horas em uma determinada taxa. O teste começa na taxa de deformação de  $2 \text{ s}^{-1}$  até  $100 \text{ s}^{-1}$ , e volta novamente a  $2 \text{ s}^{-1}$ . Neste teste conseguimos gerar tanto a curva viscosidade versus tempo quanto a curva de escoamento.

A primeira observação neste teste é que não foi verificada nenhuma oscilação da curva viscosidade versus tempo em qualquer taxa de deformação. Apesar das quedas de viscosidade a medida que ocorria o aumento da taxa de deformação e vice-versa, ou seja, a viscosidade aumentando com a diminuição da taxa de deformação, é possível garantir que nenhuma estrutura molecular de hidrato foi formada. Em todos os intervalos de tempo é visto o estado permanente da emulsão imediatamente após a incidência de uma nova taxa de deformação.



**Figura 49 - Gráfico de viscosidade versus tempo para taxas de deformação de 2 s<sup>-1</sup>, 10 s<sup>-1</sup>, 40 s<sup>-1</sup>, 70 s<sup>-1</sup> e 100 s<sup>-1</sup> em uma emulsão de 30%.**



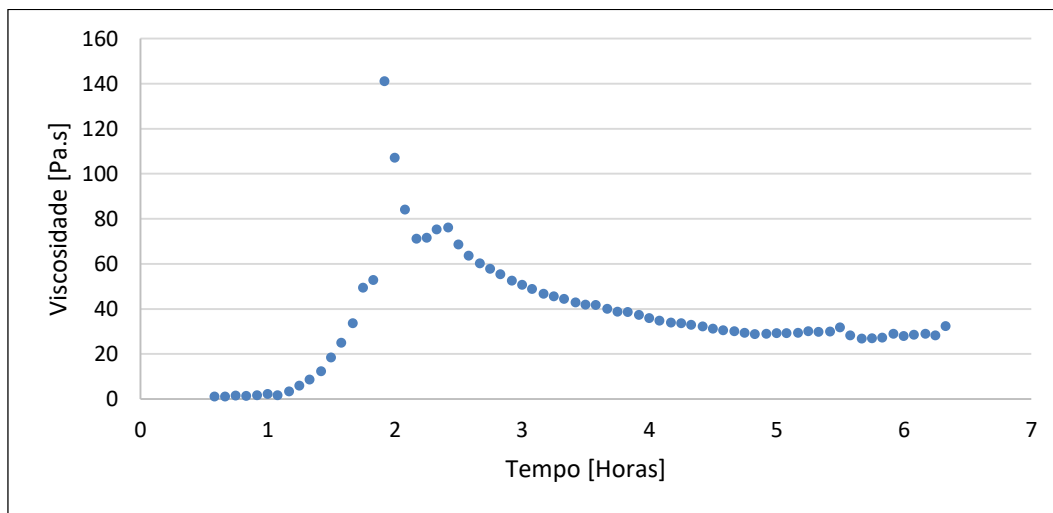
**Figura 50 - Curva de escoamento para a emulsão de 30%**

A efeito de comparação da Figura 50 e a Figura 47, o comportamento da curva de escoamento é semelhante, onde os valores finais quase retornam para os valores iniciais para suas respectivas emulsões. A diferença entre as curvas, é o valor numérico da viscosidade para cada taxa de deformação quando há a formação do hidrato. Enquanto que para a emulsão de 30% H<sub>2</sub>O, onde não há formação de hidrato, a viscosidade varia entre 0,1 e 0,63 Pa.s, para a emulsão de 50%, onde há a formação de hidrato, a viscosidade varia entre 1,3 e 50 Pa.s. Para a emulsão de 50% H<sub>2</sub>O, o hidrato se quebrou quando atingiu-se altas taxas de deformação, por isso o retorno da sua curva, à taxas de deformações menores, foi ligeiramente menos eficaz que a emulsão que não houve a existência de hidrato.

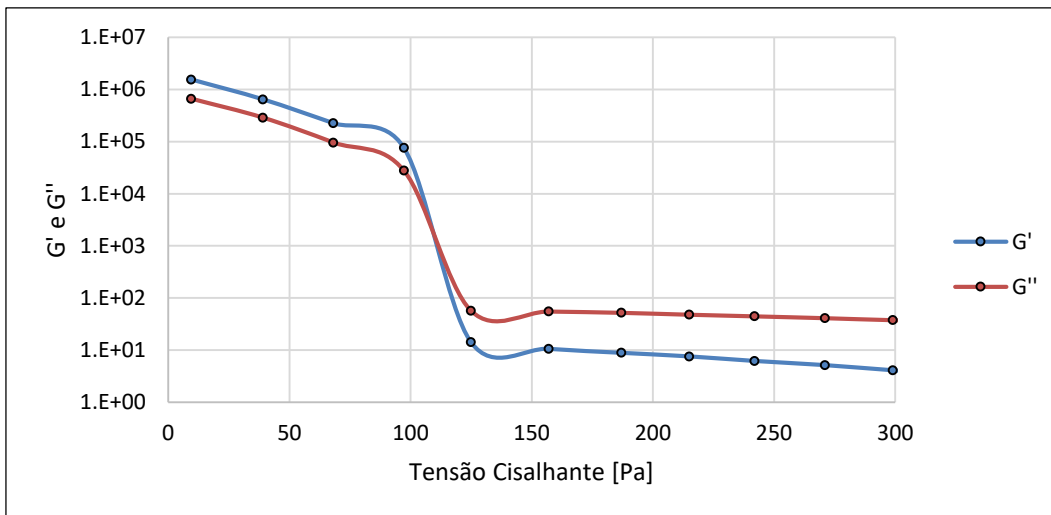
Devido às dificuldades e custo associado a remoção do hidrato, usualmente tenta-se reduzir a formação de cristais e trabalhar com a presença do hidrato em menor quantidade. A injeção de inibidores é a técnica mais utilizada para fazer com que a formação do hidrato ocorra em forma de pasta e não de sólido. Apesar de a utilização de agentes químicos ser uma técnica cara, a remoção de uma pasta é mais viável que a de um bloco sólido, visto que para o segundo caso teria que ser feita a substituição de longos trechos de dutos. Por este motivo, apresenta-se agora a caracterização reológica de algumas pastas de hidratos.

Na Figura 51, a pasta de hidrato é formada rapidamente com taxa de deformação de  $2\text{s}^{-1}$  à temperatura de  $1^\circ\text{C}$ . O fluido passou pelo período de estabilização de 30 minutos a  $-3^\circ\text{C}$  e nucleação antes de iniciar a taxa de deformação no reômetro. Na Figura 51, podemos observar o pico de viscosidade e alta amplitude em relação ao patamar zero de viscosidade que apontam a formação do hidrato. Além disto, observa-se que o regime permanente é atingido após 5 horas de teste.

Após 6 horas de formação da pasta e garantia de regime permanente, é iniciado a medição de módulo elástico ( $G'$ ) e módulo viscoso ( $G''$ ) para um certo intervalo de tensão cisalhante. Podemos observar este teste por meio da Figura 52.



**Figura 51 - Gráfico de viscosidade versus tempo para emulsão de 50%  $\text{H}_2\text{O}$  com uma taxa de deformação de  $2\text{ s}^{-1}$ , durante 6,3 horas.**

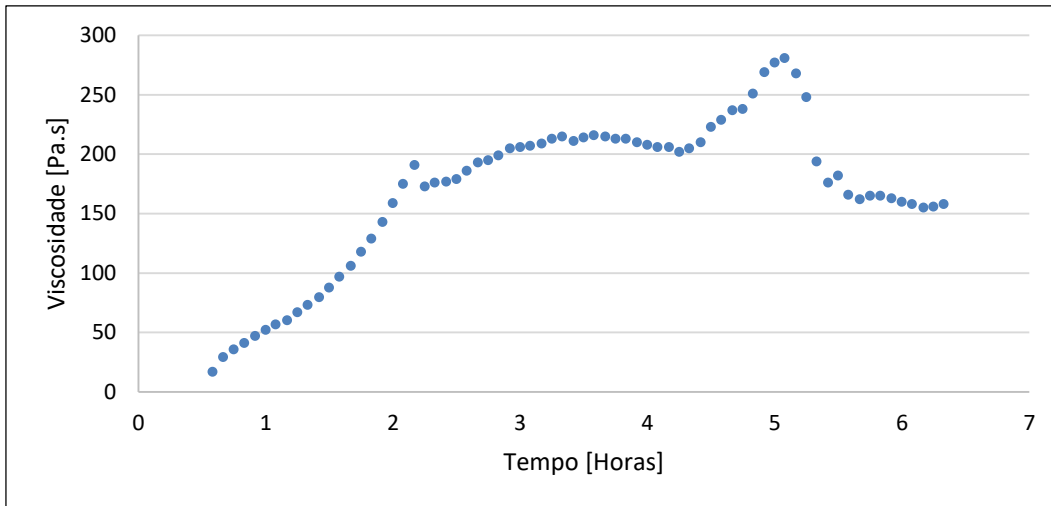


**Figura 52 - Gráfico de módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') versus tensão cisalhante para a emulsão de 50% de corte de água.**

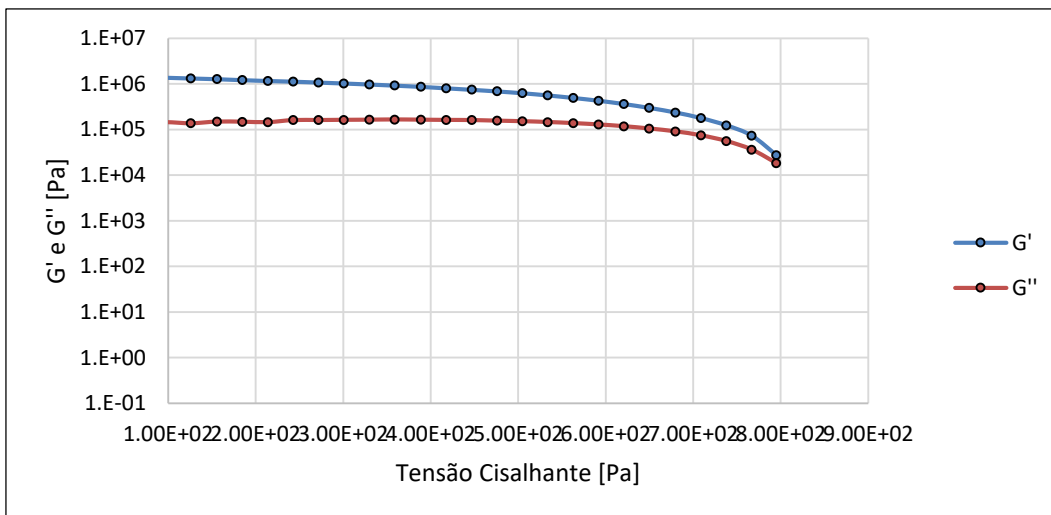
No início do teste, tensão cisalhante entre 0 e 70Pa na Figura 52, as curvas do G' e G'' deveriam se manter constante pois não estão sofrendo deformação, logo esta pequena queda das curvas pode significar que não estavam em perfeito regime permanente para iniciar o teste. Para a pasta de hidrato de uma emulsão de 50% H<sub>2</sub>O, com viscosidade de 30Pa, a faixa de tensão limite de escoamento foi entre 80 a 120 Pascal. Logo a partir desta faixa de tensão cisalhante poderemos ver o fluido se mover, apresentando deformações. Com uma frequência de 1 Hz, as curvas G' e G'' se cruzam em 120Pa aproximadamente. Em relação aos valores dos módulos nesta faixa, temos que para o módulo elástico varia de 105 a 101 e o módulo viscoso varia de 104 a 102.

Esta tensão limite de escoamento e as propriedades químicas e físicas do hidrato são essenciais para a análise de sua remoção em um cenário de escoamento da produção offshore através de dutos. Principalmente na ocorrência de paradas de produção em que a emulsão fica em repouso dentro do duto a altas pressões e baixas temperaturas, o surgimento de hidrato é comum e crítico. Com o estudo dessas propriedades citadas, é possível evitar o entupimento do duto, expulsando o hidrato com a mínima força necessária.

Para a emulsão de 40% de corte de água, foi realizado o período de estabilização a -3°C, durante 30 minutos e nucleação. A emulsão permaneceu no reômetro durante 6,4 horas com uma taxa de deformação de 2 s<sup>-1</sup>, apresentando, conforme a Figura 53, uma curva de viscosidade versus tempo adequada para o seu estudo reológico. Formada a pasta de hidrato e em regime permanente a partir de 5,6 horas, são medidos os módulos elástico e viscoso para um dado intervalo de tensão cisalhante.



**Figura 53 - Viscosidade versus tempo para emulsão de 40% H<sub>2</sub>O com taxa de deformação de 2 s<sup>-1</sup>, durante 6,4 horas a 1°C.**



**Figura 54 - Módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') versus tensão cisalhante para a emulsão de 40% de corte de água.**

O teste foi realizado para uma amplitude de tensão cisalhante de 100 a 1000 Pascal. Diferentemente do que aconteceu para a emulsão de 50%, é gerado um erro após 800Pa, ou seja, em vez de aumentar a tensão cisalhante depois do valor de 800Pa, as curvas de G' e G'' começam a retroceder para menores tensões. Este fato ocorre devido a um erro gerado no próprio reômetro, quando se atinge altas rotações para este tipo de pasta de hidrato, com viscosidade de 160 Pa.s.

Se considerarmos que este erro poderia não acontecer, então provavelmente estas curvas se cruzariam no intervalo entre 800 e 900Pa. Por este motivo, consideramos que a faixa de tensão limite de escoamento está neste intervalo, pois temos o decaimento mais acentuado das curvas, e o ponto em que elas se cruzam, indicando que o material está sendo deformado.



## 5 Comentários Finais

Neste trabalho foram preparadas emulsões água-em-óleo de 20 a 50% de corte de água e feita a sua análise microscópica. Essa análise baseou-se na estabilidade, tamanho de gotículas e distribuição de partículas para ao final do trabalho observar sua influência na formação de hidrato. Como esperado, quanto maior a estabilidade da emulsão, mais uniforme a distribuição e menor o diâmetro das gotículas, o que resultará numa formação de hidrato mais estruturado. A emulsão com corte de água de 20% em massa, no entanto, não pode ser comparada com as demais emulsões devido a consistência da mistura e a relação água / ciclopentano que estará numa razão molar 1:1. Para todas as emulsões verificou-se também uma estabilidade mais duradoura após a mistura no Turrax, devido ao uso do tensoativo ARQUAD ao invés do SPAN 80.

Este procedimento de estudo da emulsão é essencial nos poços de produção para se fazer uma análise do hidrato que pode ser formado, permitindo assim a proposta de meios mais econômicos e viáveis para mitigar este problema. Por exemplo, numa parada de produção uma menor quantidade de inibidores pode ser injetada caso haja um conhecimento sobre o hidrato que está se formando, diminuindo significativamente o custo deste procedimento. Por isso, além da monitorização das condições ambientais dos dutos de produção para verificar se estão na zona do envelope de formação de hidrato, é muito importante coletar amostras da emulsão e fazer uma análise microscópica delas.

Nas condições de baixa temperatura e pressão atmosférica utilizando ciclopentano e seguindo os mesmos procedimentos para a preparação da emulsão, foi verificada para todas as misturas, de diferentes cortes de água, a formação de hidrato. No início do trabalho houve o surgimento de pequenos cristais através do reômetro, depois um bloco sólido de hidrato se estruturou, e por fim e mais desejado uma pasta de hidrato foi obtida.

No reômetro foram impostas ou taxas de deformação constantes ou tensões de cisalhamento constantes nas emulsões em condições de formação de hidrato. As variadas taxas de deformação permitiram controlar a quantidade de estrutura cristalina a ser formada. Para menores taxas de deformação foi obtido um hidrato

pastoso ou sólido, enquanto que para taxas de deformação maiores, pequenas aglomerações de hidratos geradas, devido à quebra das estruturas.

As técnicas para influenciar a formação da estrutura cristalina foram de extrema importância para o teste, pois aceleraram o processo de formação e em alguns casos tornaram o hidrato mais estruturado. Das técnicas realizadas, duas foram as mais significativas nessa formação, como a nucleação que imita o estado de memória do hidrato e a variação de temperatura durante o período de formação do hidrato no reômetro. Esses meios são importantes tanto para formar hidrato, cenário de laboratório, quanto para evitar a sua formação, cenário real de produção da plataforma. Para um arranjo de produção offshore, podem haver mudanças drásticas de temperatura e memória de cristais de hidrato, que irão influenciar diretamente numa formação de hidrato mais estruturado e em menor tempo.

Para os testes oscilatórios, as emulsões que tornaram possível o estudo da reologia do hidrato foram as com corte de água de 40% e 50% em massa. Nestas duas emulsões, os hidratos formados estavam em forma pastosa, tornando viável a medição do módulo viscoso e elástico e a tensão limite de escoamento. Como observado nos resultados, a tensão limite de escoamento para a emulsão de 40% foi muito maior que para a emulsão de 50%. Este resultado nos indica que a tensão cisalhante necessária para deformar e iniciar o escoamento do fluido é maior para uma emulsão de 40% do que para uma emulsão de 50%, e por isso o fato de haver um hidrato mais estruturado para a emulsão de 40%.

A tensão limite de escoamento e a viscosidade estão diretamente ligadas, pois se um fluido possui uma maior viscosidade, então possuirá uma tensão limite de escoamento maior para ser deformado. No teste em que realizamos o *oscillatory curve*, a viscosidade da emulsão de 50% H<sub>2</sub>O acabou ficando menor que a viscosidade da emulsão de 40% H<sub>2</sub>O, por isso apresentou uma tensão limite de escoamento menor. As formações de hidrato não ocorrem de forma padrão, há a possibilidade, conforme visto, de a emulsão de 40% H<sub>2</sub>O formar mais hidrato em um dos experimentos realizados, comparando com a emulsão de 50% H<sub>2</sub>O.

## 5.1. Sugestões para próximos trabalhos

Em acordo com os resultados e conclusões, seguem as seguintes sugestões:

1. Trabalhar com cortes de água mais elevado, 60 e 70%;
2. Buscar um óleo que tenha propriedades próximas a da água, como a densidade e viscosidade que favorecem a estabilidade da emulsão;
3. Executar testes em pastas de hidratos para gerar *flow curves* com emulsões de cortes de água de 20% e 40%;
4. Realizar testes em pastas de hidrato para gerar o *oscillatory curve* com emulsão de cortes de água de 20% e 30%;
5. Visualizar microscopicamente as amostras de hidrato para cada corte de água;
6. Testar diferentes porcentagens de tensoativo para a formação do hidrato e analisar seu efeito nas propriedades reológicas da pasta;
7. Testar a emulsão com ciclopentano em alta pressão;
8. Medir a calorimetria para formação e dissociação do hidrato.

## 6

### Referências bibliográficas

BAI, Y.; Bai, Q. **Subsea Engineering Handbook**, Elsevier Science Publishers B.V., 2010.

BARNES, H. A. **A Handbook of Elementary Rheology**, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, 2000.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; Walters, K. F. R. S. **An Introduction to Rheology**, Elsevier Science Publishers B.V., 1993, Third Edition.

BOXALL, J. A.; KOH, C. A. **Droplet Size Scaling of Water-in-Oil Emulsions Under Turbulent Flow**, 2011.

CHHABRA, R. P. **Non-Newtonian Fluids: An Introduction**, Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Kanpur, 2010.

CHHABRA, R. P.; Richardson, J. F. **Non-Newtonian Flow in the Process Industries, Fundamentals and Engineering Applications**, 1999.

ELLISON B.T., GALLAGHER, C.T. **The Physical Chemistry of Wax, Hydrates and Asphaltene**, OTC 11963, 2000.

FAERGESTAD, I. M. **Rheology**, Schlumberger, 2016.

FRANCK, A. **Understanding Rheology of Structured Fluids**, 2004.

LEE, R. F. **Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions**, Elsevier, 1999.

MACOSKO, C. W. **Rheology: Principles, Measurements, and Applications**, Advanced in Interfacial Engineering Series, First Edition, 1994.

MEZGER, T. G. **The Rheology Handbook**, European Coatings Tech Files, Third Revised Edition, 2011.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids - Principles and applications**, VCH Publishers, 1999.

SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**, 2000, 2nd edition.

SCHRAMM, Laurier L. **Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2005.

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

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

TANNER, R. I. **Engineering Rheology**, Oxford Engineering Science Series, 2000, 2nd edition.

THARWAT, F. T. **Emulsions Formation, Stability and Rheology**, 2013.

TOHIDI, B.; Anderson, R.; Chapoy, A.; Yang, J.; Burgass, R. W. **Article Do We Have New Solutions to the Old Problem of Gas Hydrates?**, Energy Fuels, 2012.