



**Caroline Oliveira Paes de Barros**

**Análise do efeito da distribuição do tamanho  
de gotas na estabilidade de emulsões água em  
óleo**

**Dissertação de Mestrado**

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

Orientador : Prof. Mônica Feijó Naccache  
Coorientador: Priscilla Ribeiro Varges

Rio de Janeiro  
Maio de 2021



**Caroline Oliveira Paes de Barros**

**Análise do efeito da distribuição do tamanho  
de gotas na estabilidade de emulsões água em  
óleo**

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

**Prof. Mônica Feijó Naccache**

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**Priscilla Ribeiro Varges**

Coorientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**Dr. André Leibsohn Martins**

CENPES/PETROBRAS

Rio de Janeiro, 3 de Maio de 2021

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

**Caroline Oliveira Paes de Barros**

Engenheira de Petróleo formada pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio, 2018.

Ficha Catalográfica

Barros, Caroline Oliveira Paes de

Análise do efeito da distribuição do tamanho de gotas na estabilidade de emulsões água em óleo / Caroline Oliveira Paes de Barros; orientador: Mônica Feijó Naccache; coordenador: Priscilla Ribeiro Varges. – 2021.

82 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2021.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Emulsão. 3. Estabilidade. 4. Distribuição do tamanho de gotas. 5. Microscopia. 6. Bottle Test. I. Naccache, Mônica Feijó. II. Varges, Priscilla Ribeiro. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD: 621

À minha família, em especial, minha mãe, por todo apoio  
e suporte.

## Agradecimentos

À minha orientadora, Mônica Feijó Naccache, e a minha coorientadora, Priscilla Ribeiro Vargas, pela contribuição e ensinamentos dados ao longo da execução deste trabalho.

À minha família, que sempre me apoiou e torceu por mim em cada desafio, sempre vibrando com as minhas conquistas. Em especial à minha mãe, por ter sido minha base durante toda minha vida. Obrigada por ter sido meu maior exemplo com toda sua dedicação. Sem o seu suporte incondicional nada disso seria possível.

Ao grupo do GReo, por ter me recebido tão bem e estarem sempre dispostos a me ajudar, principalmente no início, onde tudo era muito novo para mim.

Aos meus amigos, Malu e Raphael, que sem eles, não sei o que seria de mim. Muito obrigada pela paciência, pelo companherismo e apoio durante todos esses anos mesmo que de longe. Aos meus amigos do colégio, Anna, André, Arthur, Vini, Casta, Marina, Yulli e Ricardo que sempre acreditaram na minha capacidade e torceram por mim.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## Resumo

Barros, Caroline Oliveira Paes de; Naccache, Mônica Feijó; Varges, Priscilla Ribeiro. **Análise do efeito da distribuição do tamanho de gotas na estabilidade de emulsões água em óleo.** Rio de Janeiro, 2021. 82p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Com as novas regulamentações ambientais proibindo o uso de fluidos de perfuração que apresentassem em sua composição elementos como óleo diesel, se fez necessário a busca por novos componentes que, além de serem eficazes em sua função, apresentassem característica de biodegradabilidade sendo, assim, menos danoso ao meio ambiente. A base do fluido de perfuração escolhida para se enquadrar as novas regras foi estudada neste trabalho com objetivo de avaliar a sua estabilidade e o seu comportamento reológico. O fluido trabalhado é uma emulsão inversa cuja fase contínua é a olefina e a fase dispersa, salmoura de NaCl, acrescido de um emulsificante primário, Cybermul, e um secundário, Cyberplus. Para retardar o processo de desestabilização, majoritariamente caracterizado pela sedimentação, em um segundo momento, foi adicionada a cal hidratada. Os testes realizados foram divididos em duas etapas: a primeira avaliando emulsões preparadas a 5000 rpm, 7500 rpm e 10000 rpm sem cal em sua composição e a segunda avaliando emulsões preparadas com a mesma velocidade de rotação, entretanto com cal hidratada. A principal variável adotada foi a velocidade de rotação com objetivo de ratificar o conhecimento de que quanto maior a velocidade de agitação durante a emulsificação, menores são as gotas geradas e, conseqüentemente, mais estável a emulsão. Os testes foram compostos por tensão interfacial, *bottle test*, distribuição do tamanho de gotas (microscopia e espalhamento dinâmico de luz) e testes de comportamento reológico, que incluem, tensão constante, curva de escoamento e varredura de tensão e tempo. Os resultados obtidos permitiram relacionar o tamanho das gotas geradas com a estabilidade da emulsão e com a sua viscosidade.

## Palavras-chave

Emulsão; Estabilidade; Distribuição do tamanho de gotas; Microscopia; Bottle Test.

## Abstract

Barros, Caroline Oliveira Paes de; Naccache, Mônica Feijó (Advisor); Varges, Priscilla Ribeiro (Co-Advisor). **Analysis of the effect of droplet size distribution on the stability of water-in-oil emulsions**. Rio de Janeiro, 2021. 82p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Since new environmental regulations were established prohibiting the use of drilling fluids that had elements such as diesel in their composition, it was necessary to search for new components that, besides being effective in their function, had a biodegradability characteristic, thus being less harmful to the environment. The base of the drilling fluid chosen to fit the new rules was studied in this thesis in order to characterize its stability and rheological behavior. The fluid used is an inverse emulsion whose continuous phase is the olefin and the dispersed phase, brine, plus a primary emulsifier, Cybermul, and a secondary one, Cyberplus. To delay the destabilization process, mainly characterized by sedimentation, in a second moment, hydrated lime was added to the emulsion's composition. The tests performed were divided into two stages: the first, emulsions prepared at 5000 rpm, 7500 rpm and 10,000 rpm without lime in their composition were analyzed and the second, emulsions prepared at the same rotation velocities however with hydrated lime in their composition. The main variable adopted was the speed of rotation in order to confirm the knowledge that the higher is the speed of agitation during emulsification, the smaller are the drops generated and, consequently, the more stable is the emulsion. The tests consisted of interfacial tension, bottle test, droplet size distribution (microscopy and dynamic light scattering) and rheological behavior tests, which include, creep tests, flow curve and stress and time sweep tests. The results obtained allowed to relate the size of the drops with the emulsion's stability and with its viscosity.

## Keywords

Emulsion; Stability; Droplet size distribution; Microscopy; Bottle Test.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>15</b>
1.1	Objetivo	16
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>18</b>
2.1	Fluido de Perfuração	18
2.2	Emulsão	22
2.3	Emulsificação	23
2.4	Teorias da emulsificação	25
2.4.1	Teoria da tensão interfacial	25
2.4.2	Teoria da Cunha Orientada	26
2.4.3	Teoria do filme interfacial	27
2.5	Desestabilização de emulsões	28
2.5.1	Floculação	29
2.5.2	Creaming e sedimentação	29
2.5.3	Coalescência	31
2.5.4	Inversão de Fase	32
2.5.5	Maturação de Ostwald	33
2.6	Fatores que influenciam a estabilidade de emulsões	33
2.6.1	Temperatura	33
2.6.2	Volume da fase dispersa	34
2.6.3	Distribuição do tamanho das gotas	34
2.6.4	Viscosidade da fase contínua	34
2.7	Reologia	35
2.7.1	Fluidos newtoniano e Fluidos não newtonianos	35
2.7.2	Modelos reológicos	38
<b>3</b>	<b>Metodologia Experimental</b>	<b>40</b>
3.1	Objetivo	40
3.2	Preparo da amostra	40
3.3	Teste de Tensão Interfacial	42
3.4	Bottle Test	43
3.5	Distribuição do tamanho de gotas	44
3.5.1	Microscopia	45
3.5.2	Espalhamento dinâmico de luz	47
3.6	Testes de comportamento reológico	48
3.6.1	Taxa de cisalhamento constante	50
3.6.2	Curva de escoamento	51
3.6.3	Testes oscilatórios	51
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>54</b>
4.1	Resultados da tensão interfacial	54
4.2	Resultados do Bottle Test	56
4.3	Resultados distribuição do tamanho das gotas	61
4.3.1	Resultados da microscopia	61



4.3.2	Resultados do Zetasizer	64
4.4	Resultado dos testes de reologia	68
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>75</b>
5.1	Trabalhos futuros	76
	<b>Referências bibliográficas</b>	<b>78</b>

## Lista de figuras

Figura 2.1	Classificação dos fluidos de perfuração.	19
Figura 2.2	Classificações de emulsões: óleo em água (O/W), água em óleo (W/O) e água em óleo em água (W/O/W) [6].	22
Figura 2.3	O esquema representa o processo de formação da gota. O caminho de A a B representa a expansão da interface de uma gota, isto é, sua deformação. Já o percurso B a C, trata-se da ruptura de uma em duas gotas. De C a D, acontece a colisão entre gotas, que pode resultar em uma coalescência (D-A) ou não [9].	25
Figura 2.4	Representação da teoria da tensão interfacial [11].	26
Figura 2.5	Partes hidrofílica e hidrofóbica de um emulsificante [11].	27
Figura 2.6	Emulsificantes em um arranjo de cunha na superfície e interior de cada fase [11].	27
Figura 2.7	Representação da teoria do filme interfacial [11].	28
Figura 2.8	Processos de desestabilização de emulsões [8].	29
Figura 2.9	Representação da floculação. Na presença de uma força de repulsão fraca as gotas se aproximam formando um agregado [14].	29
Figura 2.10	Efeito Gibbs-Marangoni no processo de coalescência em uma emulsão O/A [12].	32
Figura 2.11	Inversão de fase por aumento da fração volumétrica da fase dispersa. Transição entre uma emulsão do tipo A/O para O/A [18].	32
Figura 2.12	Relação entre tensão e taxa de deformação para fluidos newtonianos e não newtonianos.	36
Figura 2.13	Comportamento da viscosidade para: a) fluido dilatante - suspensões com diferentes concentrações de partículas sólidas; b) fluido pseudoplástico [27].	37
Figura 3.1	Tensiômetro utilizado para a medição da tensão interfacial das amostras sem e com cal.	42
Figura 3.2	Método da placa de Wilhelmy para medição da tensão interfacial [31].	43
Figura 3.3	Representação do processo creaming de uma emulsão O/A polidispersa com detalhes da distribuição das gotas ao longo do tempo. A primeira imagem retrata o sistema inicial homogeneizado e, a última, retrata a completa migração das gotas de óleo para superfície formando duas camadas [13].	44
Figura 3.4	Microscópio Nikon Eclipse LV100.	46
Figura 3.5	A foto da esquerda é antes da análise enquanto que a da direita é após tratamento do MATLAB®.	47
Figura 3.6	Representação do espalhamento dinâmico de luz utilizado pelo Zetasizer [34].	48
Figura 3.7	Reômetro rotacional Physica MCR301, da Anton Paar.	50

Figura 4.1 Resultado do Bottle Test de uma emulsão preparada sem cal a 5000 rpm: a) tempo inicial: 0 h; b) tempo final: 2 horas.	56
Figura 4.2 Resultado do Bottle Test de uma emulsão sem cal preparada a 7500 rpm: a) tempo inicial: 0 h; b) tempo final: 2 horas.	57
Figura 4.3 Resultado do Bottle Test de uma emulsão preparada sem cal a 10000 rpm: a) tempo inicial: 0 h; b) tempo final: 2 horas.	57
Figura 4.4 Evolução temporal da camada sobrenadante para as amostras sem cal preparadas a 5000, 7500 e 10000 rpm.	58
Figura 4.5 Resultado do Bottle Test de uma emulsão preparada com cal a 5000 rpm: a) tempo inicial: 0 h; b) tempo final: 2 horas.	59
Figura 4.6 Resultado do Bottle Test de uma emulsão preparada com cal a 7500 rpm: a) tempo inicial: 0 h; b) tempo final: 2 horas.	59
Figura 4.7 Resultado do Bottle Test de uma emulsão preparada com cal a 10000 rpm: a) tempo inicial: 0 h; b) tempo final: 2 horas.	60
Figura 4.8 Evolução temporal da camada sobrenadante para as amostras com cal preparadas a 5000, 7500 e 10000 rpm.	60
Figura 4.9 Imagem microscópica, à esquerda, e gráfico da frequência do tamanho de gotas, à direita, da emulsão sem cal preparada a 5000 rpm.	62
Figura 4.10 Imagem microscópica, à esquerda, e gráfico da frequência do tamanho de gotas, à direita, da emulsão sem cal preparada a 7500 rpm.	62
Figura 4.11 Imagem microscópica, à esquerda, e gráfico da frequência do tamanho de gotas, à direita, da emulsão sem cal preparada a 10000 rpm.	62
Figura 4.12 Imagem microscópica, à esquerda, e gráfico da frequência do tamanho de gotas, à direita, da emulsão com cal preparada a 5000 rpm.	63
Figura 4.13 Imagem microscópica, à esquerda, e gráfico da frequência do tamanho de gotas, à direita, da emulsão com cal preparada a 7500 rpm.	63
Figura 4.14 Imagem microscópica, à esquerda, e gráfico da frequência do tamanho de gotas, à direita, da emulsão com cal preparada a 10000 rpm.	63
Figura 4.15 Distribuição do tamanho de gotas para amostra sem cal preparada a 5000 rpm.	65
Figura 4.16 Distribuição do tamanho de gotas para amostra sem cal preparada a 7500 rpm.	65
Figura 4.17 Distribuição do tamanho de gotas para amostra sem cal preparada a 10000 rpm.	66
Figura 4.18 Distribuição do tamanho de gotas para amostra com cal preparada a 5000 rpm.	67
Figura 4.19 Distribuição do tamanho de gotas para amostra com cal preparada a 7500 rpm.	67
Figura 4.20 Distribuição do tamanho de gotas para amostra com cal preparada a 10000 rpm.	67

Figura 4.21 Resultados do teste de taxa de cisalhamento constante para os fluidos sem cal, à esquerda, e com cal, à direita.	69
Figura 4.22 Taxa de deformação vs. tensão de cisalhamento para a emulsão preparada a 5000 rpm sem cal, à esquerda, e com cal, à direita	69
Figura 4.23 Taxa de deformação vs. tensão de cisalhamento para a emulsão preparada a 7500 rpm sem cal, à esquerda, e com cal, à direita	70
Figura 4.24 Taxa de deformação vs. tensão de cisalhamento para a emulsão preparada a 10000 rpm sem cal, à esquerda, e com cal, à direita	70
Figura 4.25 Curva de viscosidade das amostras sem cal, à esquerda, e com cal, à direita.	71
Figura 4.26 Microestrutura do sistema em repouso e em escoamento. Adaptado de [28].	72
Figura 4.27 Linhas de fluxo ao redor de uma partícula sólida [47].	73
Figura 4.28 Resultados dos testes oscilatórios para amostras sem cal, à esquerda, e para amostras com cal, à direita.	74

## Lista de tabelas

Tabela 2.1	Principais aditivos presentes no fluido de perfuração e suas funções. Adaptado de [3].	21
Tabela 2.2	Composição típica de um fluido de perfuração base óleo. Adaptado de [3].	22
Tabela 3.1	Composição da emulsão.	41
Tabela 4.1	Resultados do teste de tensão interfacial para amostras diluídas sem e com cal.	55
Tabela 4.2	Tamanhos de gota predominante em cada amostra sem cal assim como sua frequência de aparição para cada gráfico gerado.	66
Tabela 4.3	Tamanhos de gota predominante em cada amostra com cal assim como sua frequência de aparição para cada gráfico gerado.	68
Tabela 4.4	Resultados da viscosidade quando uma taxa de 1 l/s é aplicada para amostras sem e com cal.	73

*"Você nunca deve ver os seus desafios como uma desvantagem. Em vez disso, é importante entender que as experiências que você adquire enquanto enfrenta e supera as adversidades é, na verdade, uma das suas maiores vantagens. "*

**Michelle Obama**, discurso proferido no City College of New York.

# 1

## Introdução

A degradação do ambiente marinho com a poluição dos oceanos e rios, a preocupação com a segurança dos funcionários que trabalham com componentes de alta toxicidade e com a saúde das populações próximas aos locais de desenvolvimento da produção foram argumentos fundamentais que impuseram mudanças significativas no setor petrolífero. De acordo com as diretrizes firmadas através da Instrução Normativa pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis publicada no Diário Oficial da União em 11 de janeiro de 2018, na qual estabeleceu as condições ambientais para o uso e descarte de fluidos, cascalhos e pastas de cimento nas atividades de perfuração marítima e produção de petróleo e gás, ficou proibido, no Brasil, o uso de fluido de perfuração que apresentasse em sua composição elementos como óleo diesel, cromo hexavalente e ligas de ferrocromo [1]. As grandes empresas, portanto, precisaram se adaptar ao novo cenário, buscando alternativas eficazes e seguras para exploração *offshore*.

O fluido de perfuração é uma mistura complexa de líquidos, sólidos e, em alguns casos, gás. A base do fluido é formada por uma emulsão, que é uma mistura entre dois fluidos imiscíveis, sendo que um é denominado como fase dispersa, encontrada na forma de micro gotículas no interior da fase contínua. Esta, por sua vez, é responsável por determinar o tipo do fluido, podendo ser classificado como base óleo, base água, base sintética ou base ar. Para cada tipo de poço perfurado, existe um fluido mais adequado para ser utilizado [2].

A escolha do fluido de perfuração depende de muitos fatores, entre eles, o tipo de formação rochosa a ser perfurada e o tipo de perfuração. Os primeiros poços foram perfurados utilizando água, pois amolecia a rocha facilitando a penetração e fragmentação pela broca. Na exploração offshore, as primeiras fases do poço ainda são perfuradas utilizando água, pois, nestas, não há o retorno do fluido para superfície. Após essa perfuração inicial, são instalados os equipamentos de segurança, *blow out preventors*, e os apoios necessários para a conexão do *riser*, permitindo, assim, o retorno do fluido até a superfície com os cascalhos. À medida que o poço vai se tornando mais profundo, o fluido de perfuração deve ser capaz de estabilizar as paredes da formação, evitando, assim, o colapso do poço, deve ser capaz de lubrificar a coluna de perfuração,

reduzindo o atrito entre rocha e equipamento e, conseqüentemente, evitando danos permanentes, e de ter a capacidade de transportar os fragmentos de rocha gerados pela broca até a superfície. Portanto, a água do mar é substituída.

Com a aprovação das novas leis ambientais e, conseqüentemente, proibição do uso de fluido base óleo por apresetar alto grau de poluição, foi necessário o desenvolvimento de um novo fluido. Este deve ser estável quimicamente, não reagir com o sal, apresentar baixo grau de corrosão e abrasão e ser capaz de lubrificar a coluna, principalmente, durante as perfurações direcionais, nas quais o contato da coluna com a formação rochosa é maior, resultando em um atrito mais elevado [3].

A solução proposta foi a elaboração de um fluido de base não aquosa cuja fase contínua é composta por uma base orgânica. Trata-se de uma emulsão inversa, isto é, gotas de água se encontram distribuídas na fase contínua, que pode ser n-parafina ou olefina [3]. Este tipo de fluido apresenta algumas características semelhantes ao de base óleo diesel, entretanto, apresentam as vantagens da biodegradabilidade e da bioacumulação, sendo menos poluente e danoso ao meio ambiente [4].

## 1.1

### Objetivo

Como já mencionado anteriormente, o fluido de perfuração possui funções importantes relacionadas à segurança do poço durante a perfuração; portanto, o controle de suas propriedades é de extremo interesse para que tal operação seja executada com sucesso. Tendo isto em vista, o presente trabalho analisa experimentalmente as propriedades de uma emulsão inversa que constitui a base de um fluido de perfuração sintético.

O objetivo é analisar o comportamento reológico de uma emulsão cuja fase contínua é a olefina. Necessário, também, determinar como a distribuição do tamanho das gotas afeta a sua estabilidade. A análise experimental incluiu os seguintes testes: (I) testes de tensão interfacial a 25°C, entre as fases óleo e água, (II) *bottle test*, (III) curva de escoamento, (IV) microscopia, (V) distribuição de tamanho de gotas pelo Zetasizer.

Os experimentos foram divididos em duas etapas: primeiramente, o fluido trabalhado corresponde à uma emulsão formada por olefina e salmoura de NaCl na proporção de 65/35, respectivamente, com dois tipos de emulsificantes, Cybermul, que é um sal de ácido graxo, e Cyberplus, que é uma mistura de amidas e aminas de ácidos graxos. Entretanto, a ausência de outros componentes, tornou a emulsão muito instável e, conseqüentemente, os resultados foram



inconclusivos. Já a segunda etapa consistiu na introdução da cal hidratada na composição o que representou uma melhora na estabilidade.

Esta dissertação está dividida em capítulos para uma melhor compreensão. A introdução apresenta a motivação e descrição do problema, e corresponde ao capítulo 1. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre fluido de perfuração e emulsões, assim como suas classificações, processos de formação e de desestabilização, além de abordar temas relacionados à reologia. O capítulo 3 descreve a metodologia experimental, incluindo o procedimento de preparo da amostra, análise dos equipamentos utilizados e dos testes realizados. O capítulo 4 aborda os resultados e discussões. E, por fim, o capítulo 5 discorrendo sobre as conclusões finais relacionadas à pesquisa e recomendações para trabalhos futuros.

## 2

## Fundamentação Teórica

### 2.1

#### Fluido de Perfuração

A perfuração de poços de petróleo é uma das etapas de maior risco no setor petrolífero, tanto no quesito financeiro quanto na segurança. Primeiramente porque trata-se da única forma de comprovar a existência de uma jazida após o estudo sísmico localizar possíveis reservas de hidrocarbonetos. De acordo com dados fornecidos pela Petrobras em 2014, o custo para perfuração na camada do pré-sal gira em torno de US\$ 66 milhões, o que inclui gastos com o aluguel da sonda, equipamentos, funcionários, completação do poço, entre outros aspectos [5]. Caso o volume e/ou a qualidade do óleo não sejam satisfatórios para que haja um retorno financeiro, o investimento realizado na perfuração é perdido e o poço, então, abandonado. Já no quesito segurança, caso a operação seja realizada de forma errada, pode resultar em grandes desastres ambientais, como foi o caso do Deepwater Horizon em 2010 no Golfo do México. Considerado como um dos maiores desastres ambientais do mundo, o acidente foi resultado de um *blow out* seguido por uma sequência de erros humanos e falhas nos equipamentos de segurança do poço. O *blow out* é caracterizado por um fluxo não controlado de hidrocarbonetos no interior do poço chegando a superfície quando há um desbalanceamento entre a pressão hidrostática do fluido de perfuração ou fluido de completação e a pressão da formação [3]. Uma das formas de prevenir a ocorrência do *blow out* é controlando algumas das propriedades do fluido de perfuração, principalmente, sua densidade específica, por isso o estudo de suas propriedades e comportamento reológico é de grande importância para uma operação de perfuração em segurança.

O fluido de perfuração é uma mistura de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, gases, projetado para otimizar a perfuração. No ponto de vista químico, os fluidos podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, e eles são classificados de acordo com a composição da sua fase contínua. Formado por água doce ou salgada acrescido de aditivos químicos, para entre outras funções, controlar a viscosidade e pH, encontra-se os fluidos à base água. Já os que apresentam como fase contínua uma base

orgânica, são classificados como fluido à base não aquosa. Por último, à base de ar ou gás, podendo ser formado apenas por ar comprimido ou nitrogênio, por uma mistura de água dispersa no ar chamada de névoa ou por ar disperso em líquido, que é o caso da espuma [2]. Do ponto de vista reológico, eles são classificados como não newtonianos, o que significa que a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação não é constante. A Figura 2.1 mostra a classificação dos fluidos de perfuração.

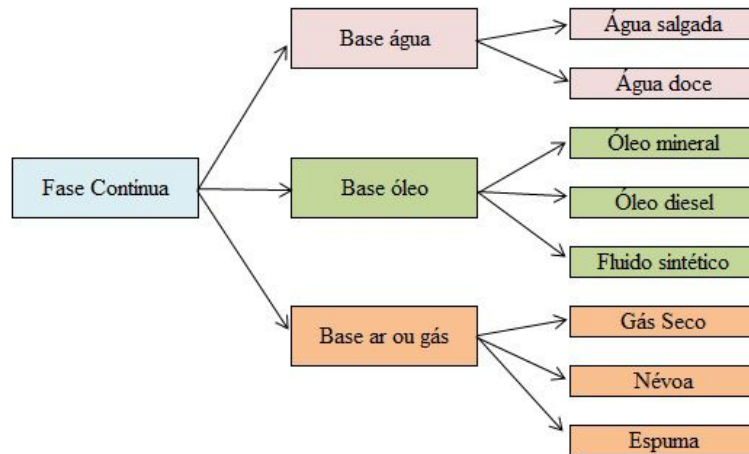


Figura 2.1: Classificação dos fluidos de perfuração.

Variações de pressão, temperatura, profundidade e interação com a formação rochosa são alguns dos fatores que afetam os fluidos de perfuração, portanto, para cada tipo de formação existe um fluido com composição e propriedades específicas para ser utilizada. Um fluido é diferenciado do outro por suas propriedades, como densidade, viscosidade, teor de sólidos, forças géis, pH, alcalinidade, salinidade e resistência elétrica. Entretanto, todos os fluidos devem apresentar as seguintes características [2]:

- Estabilidade química;
- Ser passível de bombeamento;
- Aceitar tratamentos químicos e físicos, facilitando a separação de cascalhos;
- Não danificar às formações rochosas;
- Apresentar baixo grau de abrasão;
- Não ser corrosivo aos equipamentos;
- Não ser agressivo ao meio ambiente e não oferecer riscos à saúde;
- Ser economicamente viável.

Os fluidos de perfuração, como mencionado, são projetados para otimizar a perfuração e torná-la uma operação segura, portanto, elas devem desempenhar as seguintes funções [3]:

- Transmitir potência hidráulica para broca maximizando a taxa de penetração;
- Limpar o fundo do poço removendo os cascalhos e transportando-os até a superfície;
- Manter os sólidos em suspensão quando não há bombeamento do fluido evitando a sua decantação. Isso só é possível devido as forças gel, isto é, quando o fluido para de se movimentar, sua viscosidade aumenta e, conseqüentemente, ele se torna um gel que mantém os fragmentos de rocha suspensos; quando o bombeamento é reiniciado, ele se torna menos viscoso e passa a se comportar como um líquido;
- Exercer pressões hidrostáticas sobre as formações para contrabalancear com a pressão de poros evitando o fluxo indesejado de fluidos para o interior da coluna de perfuração (*kick*);
- Estabilizar as paredes do poço;
- Formar um reboco fino e pouco permeável de forma a impedir a invasão do fluido na rocha reduzindo o dano a formação;
- Resfriar e lubrificar a coluna de perfuração, reduzindo o atrito desta com a formação e, conseqüentemente, aumentando sua vida útil.

As propriedades dos fluidos que os diferenciam entre si, como, viscosidade, consistência de gel, controle de filtrado e presença de sólidos, também são fatores que influenciam diretamente o desempenho das funções mencionadas anteriormente. É esperado que os fluidos de perfuração apresentem tixotropia, isto é, quando estão sendo bombeados poço adentro, devem apresentar viscosidades baixas de forma a possibilitar a sua circulação. Entretanto, quando o bombeamento é interrompido, o fluido deve se gelificar, aumentando consideravelmente sua viscosidade, de forma a manter os cascalhos em suspensão, impedindo que estes se sedimentem e provoquem o aprisionamento da coluna de perfuração. Por isso, a realização dos testes reológicos para entender como as taxas de deformação influenciam na viscosidade do fluido são importante para que as atividades no campo sejam executadas de forma segura. Além disso, a análise do processo de sedimentação é um indicativo de quanto tempo o fluido consegue manter suas propriedades inalteradas, o que conseqüentemente, influencia no tempo em que o bombeamento durante a operação de perfuração pode ficar paralisado.

Para o controle de algumas propriedades químicas e físicas dos fluidos de perfuração, são acrescentados em sua composição aditivos, como, lubrificante, viscosificante, redutor de filtrado, anticorrosivos, antiespumantes, floculantes e dispersantes. A Tabela 2.1 apresenta os aditivos mais comuns assim como suas respectivas funções.

Tabela 2.1: Principais aditivos presentes no fluido de perfuração e suas funções. Adaptado de [3].

<b>Aditivo</b>	<b>Função</b>
Goma xantana, bentonita	Viscosificante
Amido, bentonita, lignitos	Controladores de filtrado
Aminas	Emulsionantes
Cal hidratada, soda cáustica	Alcalinizantes
Triazina	Bactericida
Cloreto de sódio, de potássio	Inibidores de hidratação de argilas
Baritina, carbonato de cálcio	Adensantes
Fibras de celulose	Materiais de combate a perda de circulação
Líquidos sintéticos, glicóis	Lubrificantes

Inicialmente, os poços de petróleo eram perfurados com fluido base água, com ou sem adição de sais, por ser um elemento abundante e de fácil manuseio. Entretanto, com o avanço da tecnologia, perfurações direcionais e cada vez mais profundas, o fluido base não aquosa começou a se destacar, principalmente por ser mais estável a altas temperaturas e fornecer uma melhor lubrificação. Todavia, há alguns contrapontos na sua utilização, como, seu custo é mais elevado, deve ser usado com mais cautela sendo necessário equipamentos especiais com o propósito de evitar a contaminação do meio ambiente, apresenta alto grau de toxicidade e, por razões de solubidade do gás na fase orgânica, dificulta a detecção e o controle de *kick* [4].

A preocupação crescente com o meio ambiente levou diversos países a adotar novas regulações ambientais e, entre elas, proibiu o uso de materiais tóxicos e não-biodegradáveis e, conseqüentemente, o fluido base óleo foi desaprovada. Surgiu, então, a necessidade de desenvolver um novo fluido que apresentasse as vantagens da base óleo com as características de descarte da base água e novos lubrificantes, por exemplo, os à base de glicol. A solução proposta foi a formulação de um fluido sintético podendo apresentar em sua composição ésteres metílicos ou etílicos, n-parafinas, iso-parafinas e olefinas internas. A escolha destes componentes teve como objetivo reduzir ou eliminar o conteúdo aromático presente em grande quantidade na composição química do óleo diesel que é a causa da sua toxicidade [4]. A composição típica de um fluido sintético está apresentada na Tabela 2.2 a seguir.

Tabela 2.2: Composição típica de um fluido de perfuração base óleo. Adaptado de [3].

Quantidade (%)	Componente
54	Base orgânica
34	Solução salina (CaCl <sub>2</sub> ou NaCl para inibir inchamento de argilas)
9	Sólidos de alta densidade ( aumento do peso específico)
3	Aditivos (viscosificantes, emulsionantes, adensantes, etc)

2.2  
Emulsão

As emulsões são comumente utilizadas em diferentes indústrias seja alimentícia (bebidas, molhos, maionese), cosméticos (creme hidratante, loções, protetor solar), agroindústria, farmacêutica ou petróleo e gás. Trata-se de uma mistura entre dois líquidos imicíveis, isto é, que não se misturam, como a água e o óleo, podendo apresentar em sua composição também gás e sólidos [6]. Ela é constituída por uma fase contínua ou externa na qual encontram-se gotículas espalhadas da fase dispersa ou interna [7]. As emulsões podem ser classificadas de acordo com as suas fases e existem os seguintes tipos: água em óleo (A/O), óleo em água (O/A) e emulsões complexas (água em óleo em água (A/O/A) e óleo em água em óleo (O/A/O)). O tipo de emulsão formada depende de alguns fatores, por exemplo, a quantidade presente de cada fase, temperatura e a natureza dos emulsificantes. A sua nomenclatura é iniciada com a fase dispersa seguida pela contínua, portanto, uma emulsão A/O apresenta gotículas de água distribuídas no meio da fase óleo. A Figura 2.2 mostra as diferentes classificações de emulsões.

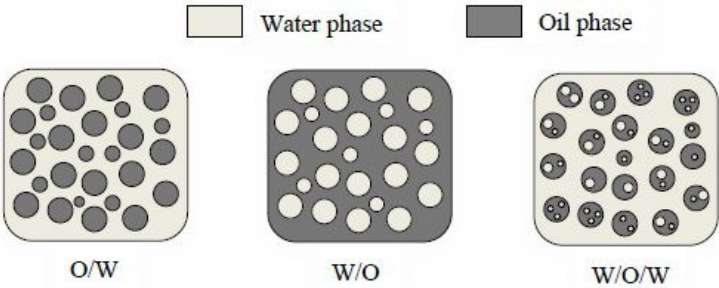


Figura 2.2: Classificações de emulsões: óleo em água (O/W), água em óleo (W/O) e água em óleo em água (W/O/W) [6].

As emulsões também podem ser classificadas de acordo com o tamanho das gotas da fase dispersa. Elas podem ser divididas em duas categorias: (1)

macro-emulsão, na qual as gotas, em geral, apresentam um diâmetro maior que 0.1  $\mu\text{m}$ , ou, (2) micro-emulsão, neste caso, o diâmetro é menor que 10 nm. As macroemulsões são consideradas instáveis termodinamicamente uma vez que as gotas tendem a coalescerem resultando na separação das fases, ao contrário das micro-emulsões, que são estáveis [7]. O tamanho das gotas formadas está diretamente relacionado a quantidade de cisalhamento imposta no processo de emulsificação. Quanto maior a taxa de cisalhamento, menores serão as gotas.

## 2.3

### Emulsificação

Para formação de uma emulsão são necessários os líquidos imiscíveis, agentes emulsificantes e uma grande quantidade de energia. Existem diversos meios pelos quais elas podem ser formadas, como, ultra-som, misturadores estáticos e agitadores ou misturadores de alta velocidade, e o processo é denominado emulsificação [8]. Também podem ser induzidas por um fluxo através de uma membrana ou por meio de reações químicas. Nas atividades petrolíferas, água é frequentemente produzida junto com o óleo e o seu fluxo através de válvulas resulta na formação de emulsões estáveis devido à presença de tensoativos naturais na composição do petróleo, como, o asfalteno [7]. Elas são prejudiciais à indústria, pois podem causar problemas como bloqueio de produção e corrosão, além de dificultarem a separação de fases durante o processamento primário.

Quando dois líquidos imiscíveis são colocados em um mesmo recipiente, por não se misturarem, eles são separados por meio de uma interface, que apresenta uma pequena espessura com propriedades que diferem daquelas dos dois volumes das fases contínua e dispersa [8]. Para que haja a formação de uma emulsão, esta superfície de contato deve ser rompida e a força por unidade de comprimento necessária para isso é denominada de tensão superficial, quando aplicada em uma interface entre um líquido e um gás, ou interfacial, neste caso entre dois líquidos. A tensão interfacial  $\gamma$  pode ser obtida a partir do modelo de Gibbs-Duhem. A seguir, o modelo proposto:

$$dG = -SdT + Ad\gamma + \sum n_i d\mu_i \quad (2-1)$$

O lado esquerdo corresponde a energia livre, já do lado direito da equação, o primeiro termo se refere à relação entropia  $S$  e temperatura  $T$ ,  $A$  é de área da interface,  $n$  de número de mols de um determinado componente com seu respectivo potencial químico  $\mu$ . Quando a composição, a temperatura e a pressão permanecem constantes, a tensão interfacial, é obtida através da

seguinte equação [8]:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n_i} \quad (2-2)$$

A unidade utilizada para definir a tensão é  $\text{mNm}^{-1}$ .

O processo de emulsificação necessita que a tensão interfacial seja reduzida favorecendo a formação de gotas da fase dispersa que serão distribuídas na fase contínua. Neste caso, a formação de gotas menores, porém mais abundantes, não só representa um aumento na área interfacial total, aumentando a energia superficial, como na entropia. Com a composição permanecendo constante, pela segunda lei da termodinâmica, a energia livre de Gibbs varia, durante a emulsificação da seguinte forma:

$$\Delta G^{form} = \Delta A \gamma - T \Delta S \quad (2-3)$$

Sendo:  $\gamma$  a tensão interfacial entre as duas fases,  $\Delta A$  a variação da área interfacial total,  $T$  a temperatura e  $\Delta S$  a variação da entropia do sistema. Em geral, o primeiro termo à direita ( $\Delta A \gamma$ ) é muito maior que o segundo ( $T \Delta S$ ), logo, a diferença de energia livre para a emulsificação ( $\Delta G^{form}$ ) assume um valor positivo. Portanto, trata-se de um processo não espontâneo e não é termodinamicamente estável. Isto significa que, na ausência de um mecanismo de estabilização, ocorrerá a separação de fases. Por isso, é essencial a presença de um emulsificante de forma a introduzir uma barreira de energia entre as gotas [8].

No caso das interfaces curvas, é necessário levar em consideração o efeito de raio de curvatura. Este tipo de interface pode produzir efeitos físicos que afetam as propriedades das emulsões, como, a pressão de Laplace, que é a diferença de pressão, determinada pelos raios de curvatura das gotas, causada pela tensão interfacial [8]. A seguir, como a pressão de Laplace é calculada:

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2-4)$$

Sendo,  $P_{int}$  a pressão interna da gota,  $P_{ext}$  a pressão externa da gota e  $r$  os raios de curvatura são os principais raios de curvatura da interface.

A energia, como mencionado anteriormente, é fundamental para o processo de emulsificação. Ela é necessária para que haja a expansão da interface e, conseqüentemente, a gota seja deformada. Para a formação de gotas cada vez menores, a quantidade de energia fornecida deve ser grande, portanto, maior deve ser a velocidade de agitação durante a mistura dos líquidos imiscíveis, logo, maior também será a taxa de deformação [8]. A Figura 2.3 representa os processos que ocorrem diversas vezes durante a emulsificação, entre eles, a adsorção do emulsificante, a deformação da gota, sua ruptura e a colisão entre



gotas, que pode resultar em coalescência ou não.

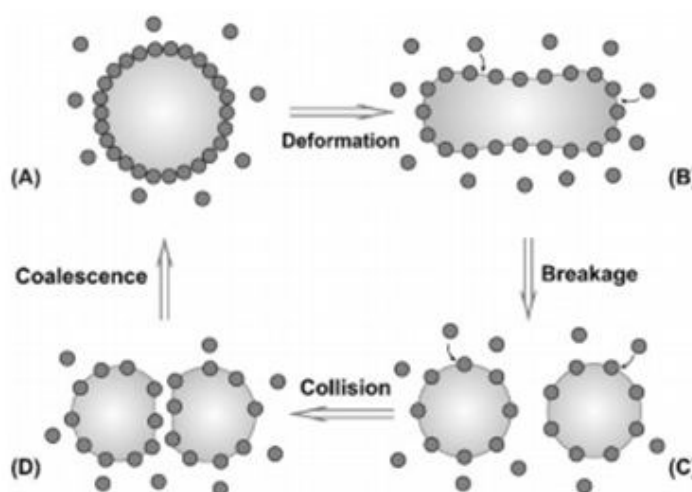


Figura 2.3: O esquema representa o processo de formação da gota. O caminho de A a B representa a expansão da interface de uma gota, isto é, sua deformação. Já o percurso B a C, trata-se da ruptura de uma em duas gotas. De C a D, acontece a colisão entre gotas, que pode resultar em uma coalescência (D-A) ou não [9].

O emulsificante presente na composição tem duas funções principais: reduzir a tensão interfacial, conseqüentemente, diminuindo  $\Delta p$ , o que significa que menor será a tensão necessária para quebrar as gotas, e evitar a coalescência entre elas [8]. A concentração de emulsificante também representa um importante fator no tamanho médio das gotas. Quando a sua concentração é baixa, o tamanho das gotas diminui à medida que mais emulsificante é adicionado à emulsão. Quando a sua concentração é elevada, o tamanho das gotas é praticamente independente da quantidade de emulsificante e passa a ser dependente do processo de deformação e quebra em gotas menores [9].

## 2.4

### Teorias da emulsificação

A seguir, serão apresentadas as teorias da tensão interfacial, da cunha orientada e do filme interfacial, que foram propostas com o intuito de explicar como os emulsificantes promovem a emulsificação e como mantêm a estabilidade das emulsões.

#### 2.4.1

##### Teoria da tensão interfacial

Quando dois líquidos imiscíveis entram em contato, ocorre a formação de um interface, isto é, uma camada formada por ambos os fluidos que promove

a separação das fases aquosa e oleosa. A força que faz com que cada uma das fases resista à fragmentação em gotas cada vez menores é conhecida como tensão interfacial. Quanto mais alta for esta tensão, mais difícil se torna o processo de emulsificação, por isso, é necessário que haja a adição de um terceiro elemento na composição da mistura para reduzir a tensão interfacial: o emulsificante. A teoria da tensão interfacial diz que a adição de agentes emulsificantes provoca a diminuição da tensão interfacial entre as fases aquosas e oleosas, reduzindo as forças de repulsão entre as moléculas das diferentes fases e, conseqüentemente, favorecendo a formação de gotas menores. As forças de atração entre moléculas da mesma fase também são reduzidas de forma a evitar a coalescência, contribuindo, assim, para a estabilidade da emulsão. Retardar o processo de coalescência das gotas é fundamental para estabilidade, pois os líquidos tem a tendência de assumir uma forma que produza a menor área superficial, neste caso, a existência de uma única gota, pois apresenta uma menor área quando comparada a presença de muitas gotas menores [10]. A Figura 2.4 mostra o processo de adsorção do emulsificante na interface das fases.

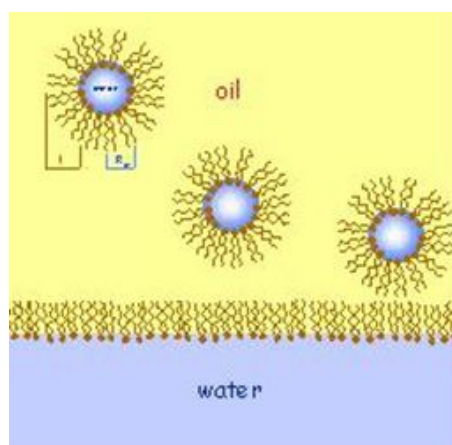


Figura 2.4: Representação da teoria da tensão interfacial [11].

### 2.4.2

#### Teoria da Cunha Orientada

A teoria da cunha orientada assume que os agentes emulsificantes possuem uma porção hidrofílica e outra hidrofóbica (Figura 2.5) e estes formam camadas monomoleculares dispostas ao redor das gotas da fase dispersa da emulsão. A teoria se baseia na hipótese de que os emulsificantes se orientam na superfície e no interior de cada fase de acordo com a sua solubilidade e propriedades químicas. A forma e o tamanho da molécula do agente emulsificante

influencia na formação de uma estrutura com o arranjo em cunha conforme pode ser visto na Figura 2.6.

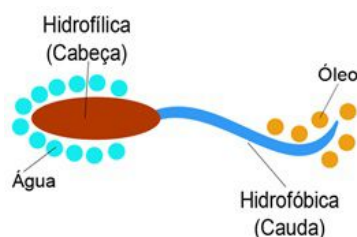


Figura 2.5: Partes hidrofílica e hidrofóbica de um emulsificante [11].

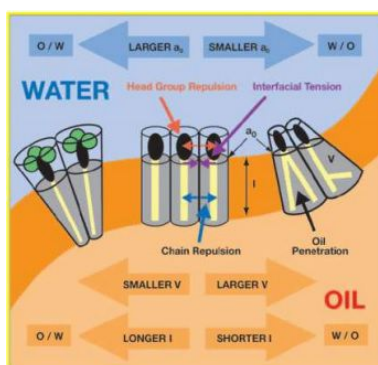


Figura 2.6: Emulsificantes em um arranjo de cunha na superfície e interior de cada fase [11].

Se um emulsificante apresenta característica mais hidrofílica, isto é, possui mais afinidade com a água, ele penetrará com maior profundidade na fase aquosa que se curvará sobre a fase oleosa formando uma emulsão do tipo O/A. Ao contrário do emulsificante mais hidrofóbico, que penetra mais profundamente na fase oleosa e se curva sobre a fase aquosa produzindo uma emulsão A/O [10].

### 2.4.3

#### Teoria do filme interfacial

A teoria do filme interfacial propõe que o agente emulsificante é encontrado na interface entre as fases óleo e água na forma de um filme adsorvido. As moléculas desses agentes se dispõem ao redor das gotas da fase interna formando uma estrutura de empacotamento apertado, portanto, a quantidade de emulsificante deve ser satisfatória de maneira a formar um filme capaz de cobrir as superfícies de todas as gotículas [12].

Esta teoria também propõe uma relação entre a solubilidade do emulsificante e o tipo de emulsão formada. Se for mais solúvel em água, a emulsão formada é do tipo O/A, mas caso o emulsificante seja mais solúvel em óleo, a

emulsão será A/O [10]. A teoria do filme interfacial está representada a seguir na Figura 2.7.

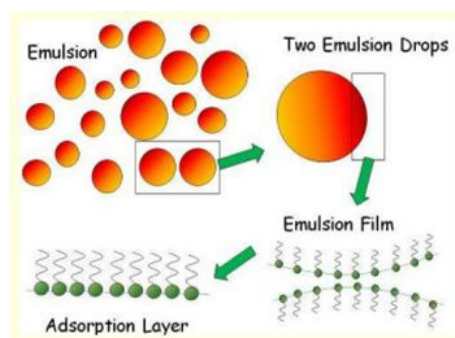


Figura 2.7: Representação da teoria do filme interfacial [11].

## 2.5

### Desestabilização de emulsões

Independentemente da aplicabilidade da emulsão, é desejável que ela se mantenha estável, isto é, ela deve ser capaz de preservar suas propriedades por um longo período de tempo. Entretanto, como mencionado anteriormente, as emulsões são termodinamicamente instáveis. O movimento aleatório das gotas, movimento browniano, pode ocasionar diversos choques entre gotas menores e, de acordo com a termodinâmica, a tendência é que gotas maiores sejam formadas após a colisão, uma vez que reduz a área superficial total e, conseqüentemente, reduz também a energia livre, tornando o sistema termodinamicamente menos desfavorável. Além do movimento browniano, a força da gravidade, a solubilidade da fase dispersa e a magnitude das forças de atração e repulsão também são fatores determinantes no processo de desestabilização de emulsões [8].

Os principais fenômenos associados à desestabilização de emulsões são coalescência e floculação, mas além destes, há ainda o *creaming*, sedimentação, inversão de fases e maturação de Ostwald. A separação de fases pode ser resultado de um ou mais fenômenos que podem ocorrer simultaneamente. A seguir, cada um deles será discutido mais detalhadamente e a Figura 2.8 esquematiza os diferentes processos.

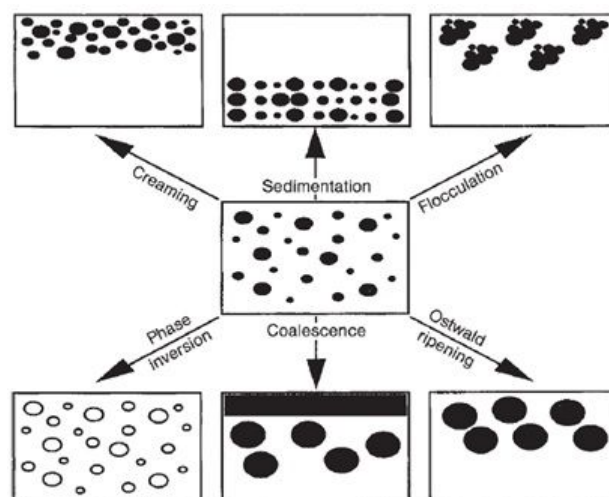


Figura 2.8: Processos de desestabilização de emulsões [8].

### 2.5.1

#### Floculação

O processo de floculação ocorre quando duas ou mais gotas se aproximam, isto é, a força de atração é dominante em relação as forças de repulsão a longo alcance, formando um agregado sem que haja alteração no tamanho original das gotas. Durante a formação do agregado, as gotas permanecem separadas por uma camada fina de líquido da fase contínua, pois a força de repulsão a curto alcance é dominante [13]. Como grandes flocos são criados, a floculação acelera o processo de *creaming* ou sedimentação, dependendo das densidades das fases [14]. A Figura 2.9 representa duas gotas separadas por uma camada de líquido da fase contínua durante a floculação.

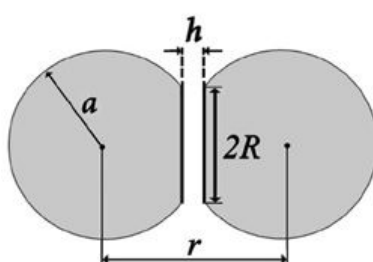


Figura 2.9: Representação da floculação. Na presença de uma força de repulsão fraca as gotas se aproximam formando um agregado [14].

### 2.5.2

#### Creaming e sedimentação

O *creaming* e sedimentação são processos de desestabilização de emulsões governados por forças externas, mais precisamente, pela força gravitacional ou

pela força centrífuga [8]. Em função da diferença de densidades entre as fases contínua e dispersa, as gotas migram para o topo da emulsão (*creaming*), caso a sua densidade seja menor, no contrário, migram para o fundo (sedimentação). Nestes fenômenos, o tamanho médio da gota não se altera, logo a emulsão não é quebrada, ocorre apenas a separação em duas emulsões com diferentes concentrações de gotas. Portanto, elas podem retornar a sua condição original com o fornecimento de energia, por exemplo, uma simples agitação, logo, trata-se de um processo reversível [12].

A taxa com que ocorre a sedimentação ou o *creaming* vai depender das características do sistema. Segundo a Lei de Stokes, em emulsões muito diluídas, cuja fração volumétrica ( $\phi$ ) é menor que 0,01, o processo se torna mais rápido com o aumento da diferença de densidades das fases, redução da viscosidade, aumento da força gravitacional ou centrífuga e aumento do tamanho das gotas. Portanto, emulsões com menores gotas sedimentam mais lentamente [15]. A seguir, a Lei de Stokes para calcular a velocidade terminal de sedimentação:

$$v_o = \frac{g (\rho_D - \rho_C) d^2}{\mu_C} \quad (2-5)$$

Sendo,  $v$  a velocidade terminal,  $g$  a aceleração da gravidade,  $\rho_D$  e  $\rho_C$  as densidades da fase dispersa e contínua, respectivamente,  $d$  o diâmetro da gota e  $\mu_C$  a viscosidade da fase contínua. O sinal da velocidade determina o tipo de movimento da gota, caso o sinal seja positivo, ocorre o processo de *creaming*, caso contrário, trata-se da sedimentação [13].

Para emulsões semi-diluídas ( $0,1 < \phi < 0,2$ ), as interações hidrodinâmicas entre as gotas devem ser levadas em consideração. Neste caso, a velocidade terminal passa a ser calculada utilizando a seguinte expressão matemática [8]:

$$v = v_o (1 - \kappa \phi) \quad (2-6)$$

Sendo  $\kappa$  uma constante que leva em consideração as interações hidrodinâmicas. Seu valor é na ordem de 6,5 o que significa que a velocidade de sedimentação ou *creaming* é reduzida em aproximadamente 65%. Para emulsões concentradas ( $\phi > 0,2$ ), a velocidade terminal se torna uma função complexa da fração volumétrica. Neste caso, a velocidade diminui com o aumento da fração volumétrica até se aproximar a zero. Isto acontece quando  $\phi$  excede um valor crítico, o  $\phi_p$ , que é o chamado de fração máxima de empacotamento [8].

### 2.5.3

#### Coalescência

A coalescência é o processo no qual duas ou mais gotas se fundem formando uma única gota com maior diâmetro. O seu aumento, como observado a partir da Lei de Stokes, contribui com o aceleração do processo de *creaming* ou sedimentação [13]. A coalescência provoca a redução do número de gotas e, consequentemente, pode levar a uma possível separação completa de fases.

Este processo de desestabilização de emulsão pode ser explicado através do efeito Gibbs-Marangoni. As gotas são revestidas por um filme estabilizado por emulsificantes que quando sofre algum tipo de estresse, seja por colisão de gotas, cisalhamento ou alongamento, apresenta partes com uma menor concentração de emulsificantes adsorvidos, uma vez que ocorreu uma expansão da área superficial. Consequentemente, a tensão interfacial aumenta provocando uma contração da superfície. Esta, por sua vez, induz um fluxo de líquido da região de baixa para alta tensão de forma a reestruturar o filme contraído. Tal fenômeno é conhecido como efeito Marangoni. Este efeito permanece até que o equilíbrio de emulsificantes seja estabelecido na região. A difusão dos agentes estabilizantes das regiões de baixa para alta tensão ao longo do filme é chamada de efeito Gibbs-Marangoni [16].

O fenômeno da coalescência é caracterizado pela redução do filme intersticial por meio da drenagem até um valor crítico. As gotas após se chocarem, tendem a apresentar uma superfície deformada com baixa concentração de tensoativos, resultando em um gradiente de tensão interfacial como explicado anteriormente. A baixa concentração de emulsificantes e o gradiente de tensão são responsáveis pelo fluxo reverso que promove a difusão das moléculas de emulsificante das regiões de menores tensões para as regiões de alta tensão, arrastando líquido presente na gota. Trata-se, portanto, do efeito Gibbs-Marangoni que atua de forma contrária à drenagem da fase contínua entre as gotas. A fusão das interfaces de duas ou mais gotas é favorecida por não apresentarem uma boa estabilidade mecânica e viscoelasticidade. Em seguida, ocorre a difusão dos agentes tensoativos pela interface da nova gota reestabelecendo o equilíbrio. A Figura 2.10 ilustra o efeito Gibbs-Marangoni durante a coalescência.

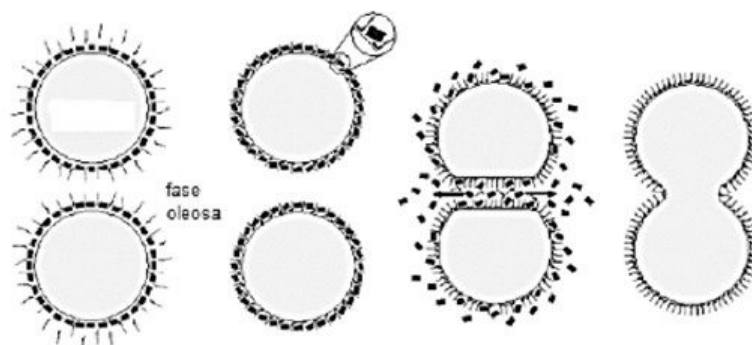


Figura 2.10: Efeito Gibbs-Marangoni no processo de coalescência em uma emulsão O/A [12].

#### 2.5.4

##### Inversão de Fase

A inversão de fases é o processo no qual ocorre uma troca entre as fases contínua e dispersa, isto é, uma emulsão A/O pode se transformar em uma do tipo O/A [8]. Este fenômeno, em geral, é desencadeado por alguma mudança no sistema, isto é, aumento do volume da fase dispersa, maior concentração de emulsificante assim como acréscimo de diferentes emulsificantes e aditivos químicos, temperatura ou agitação mecânica [13].

Este tipo de desestabilização de emulsões pode ser classificado como inversão transitória ou inversão catastrófica. A primeira é induzida pela alteração da afinidade dos emulsificantes por cada fase. Já a inversão catastrófica é resultado de uma alteração na proporção entre as fases água e óleo, isto é, aumento da fração volumétrica da fase dispersa [17]. O momento em que ocorre a inversão de fase é chamado de ponto de equilíbrio, neste ponto, é possível encontrar no sistema emulsões do tipo A/O, O/A e emulsões complexas [13]. A Figura 2.11 ilustra a inversão catastrófica.

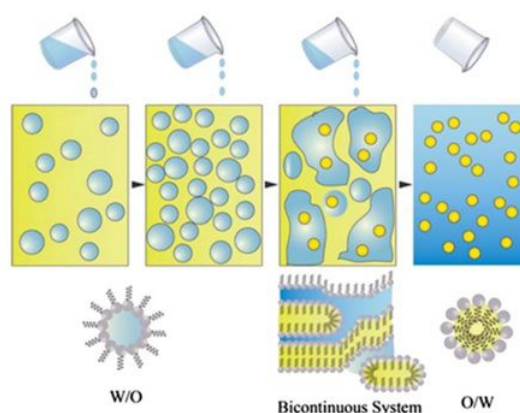


Figura 2.11: Inversão de fase por aumento da fração volumétrica da fase dispersa. Transição entre uma emulsão do tipo A/O para O/A [18].



### 2.5.5

#### Maturação de Ostwald

A maturação de Ostwald, ou Ostwald ripening, está diretamente relacionada com a solubilidade finita das fases líquidas. O processo resulta na redução do tamanho das gotas menores enquanto que as gotas maiores crescem ao longo do tempo. As gotas cada vez menores desaparecem na fase contínua e, por meio da difusão de monômeros, suas moléculas são depositadas nas gotas maiores. Portanto, a maturação induz ao aumento do diâmetro médio das gotas [19].

Este fenômeno de difusão é decorrente de uma disparidade no potencial químico do material no interior das gotas, causada pela diferença no raio de curvatura. A equação de Kelvin a seguir descreve como o potencial químico ou solubilidade de um material aumenta com a redução do seu respectivo raio [20]:

$$c(r) = c_{\infty} \exp \left[ \frac{2\gamma M}{\rho R r T} \right] \quad (2-7)$$

Sendo  $\gamma$  a tensão interfacial,  $M$  a massa molar,  $R$  a constante dos gases perfeitos,  $T$  a temperatura absoluta,  $r$  o raio,  $\rho$  a densidade e  $c_{\infty}$  a solubilidade do material da gota. Portanto, por apresentarem uma maior solubilidade, a difusão de massa ocorre das menores para as maiores gotas.

## 2.6

### Fatores que influenciam a estabilidade de emulsões

Existem diversos fatores que influenciam a estabilidade de emulsões, entre eles, a temperatura, o volume da fase dispersa, a distribuição do tamanho das gotas, presença de emulsificantes e viscosidade da fase contínua. A seguir, cada um destes fatores será discutido com mais detalhes.

#### 2.6.1

##### Temperatura

A temperatura é um fator que pode influenciar a estabilidade de emulsões por meio de modificações na tensão interfacial, na adsorção dos emulsificantes e na viscosidade. Quanto maior for a temperatura durante a emulsificação, mais eficiente é o processo de mistura das fases, uma vez que a viscosidade e a tensão interfacial são menores. A tensão superficial/interfacial, do ponto de vista atômico, é reduzida porque o aumento da agitação térmica provoca um maior distanciamento entre moléculas e, conseqüentemente, as forças atrativas intermoleculares se tornam mais fracas [21]. As condições de adsorção do emulsificante na interface óleo-água também é alterada, a elevação na temperatura reduz a adsorção do agente que se separa da emulsão, desestabilizando-a [22].

### 2.6.2

#### Volume da fase dispersa

A concentração de gotas, que pode ser medida em termos da fração volumétrica da fase dispersa, influencia diferentes propriedades das emulsões, como textura, aparência e estabilidade. A fração volumétrica da fase dispersa ( $\Phi$ ) é a razão entre o volume das gotas e o volume total da emulsão [13] e, quanto menor for esse valor, melhor será o empacotamento das gotas, garantindo uma melhor estabilidade [12].

À medida que o teor volumétrico da fase dispersa aumenta, maior será o número de gotas e, conseqüentemente, maior será a probabilidade de colisão e coalescência entre elas. Além disso, como mencionado anteriormente, existe um ponto de equilíbrio no qual o sistema atinge seu limite de empacotamento. Quando a fração volumétrica da fase dispersa ultrapassa o valor máximo de empacotamento, que é 0,74 para um empacotamento hexagonal considerando as gotas perfeitamente esféricas, a inversão de fases ocorre fruto de uma coalescência completa das gotas, desestabilizando a emulsão [8] [18].

### 2.6.3

#### Distribuição do tamanho das gotas

O tamanho médio das gotas é resultado de dois fatores: a velocidade de agitação durante o preparo da emulsão, isto é, a quantidade de energia fornecida para deformação, e, a concentração de emulsificante. A uma pequena concentração, a interface das gotas não é completamente adsorvida pelos agentes emulsificantes e por isso apresenta baixa estabilidade. Conseqüentemente, o processo de coalêscencia ocorre mais facilmente, favorecendo a formação de gotas maiores [23].

A distribuição do tamanho das gotas é um fator importante que contribui para a estabilidade da emulsão. Em geral, quanto menor for o seu tamanho, maior é a estabilidade. Como a velocidade de sedimentação é proporcional ao diâmetro, como visto na Lei de Stokes anteriormente, gotas menores retardam o processo de sedimentação/*creaming*. Entretanto, esta relação não é válida para a maturação de Ostwald, uma vez que a solubilidade é inversamente proporcional ao diâmetro [19].

### 2.6.4

#### Viscosidade da fase contínua

A viscosidade é uma medida qualitativa da interação molecular em um líquido, trata-se de uma resistência interna quando uma camada do fluido se move em relação a uma camada subjacente. Quanto maior for a viscosidade,

maiores serão as forças atrativas intermoleculares, logo maior será a resistência ao fluxo [24].

A viscosidade da fase contínua tem um importante papel na estabilidade da emulsão uma vez que a taxa de formação de agregados é inversamente proporcional. O aumento da viscosidade da fase contínua reduz a mobilidade das gotas, prevenindo a floculação e coalescência [25], além de reduzir a velocidade de sedimentação como visto anteriormente.

## 2.7

### Reologia

Entender o comportamento do fluido de perfuração quando submetido a diferentes taxas de cisalhamento é fundamental para garantir uma operação segura de perfuração. A área responsável por estudar a relação entre deformação de líquidos e tensões é a reologia. E para compreendê-la melhor é necessário ter conhecimento de alguns conceitos que serão descritos a seguir.

#### 2.7.1

##### Fluidos newtoniano e Fluidos não newtonianos

A tensão de cisalhamento pode ser relacionada com a taxa de deformação de forma linear ou não e o tipo de relação que apresentam é um fator importante para a classificação dos fluidos. Eles podem ser considerados como um fluido newtoniano ou não newtoniano.

Os fluidos newtonianos são aqueles em que a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é linearmente proporcional à taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ). A relação entre esta tensão e a taxa de deformação pode ser descrita através da equação conhecida como lei de Newton da viscosidade. A equação, na notação vetor-tensor, está representada a seguir:

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu \left( \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^t \right) + \left( \frac{2}{3} - \kappa \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \boldsymbol{\delta} \quad (2-8)$$

Sendo,  $\mu$  a viscosidade,  $(\nabla \mathbf{v})$  o tensor gradiente da velocidade,  $(\nabla \mathbf{v})^t$  o transposto do tensor gradiente de velocidade,  $\kappa$  a viscosidade dilatacional,  $(\nabla \cdot \mathbf{v})$  o divergente do vetor velocidade e  $\boldsymbol{\delta}$  o tensor unitário com componentes  $\delta_{ij}$ . Quando o fluido é considerado como incompressível, o segundo termo à direita é nulo, uma vez que  $(\nabla \cdot \mathbf{v})=0$ . Portanto, sob estas condições, a equação é simplificada para:

$$\boldsymbol{\tau} = \mu \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (2-9)$$

Já os fluidos não newtonianos são aqueles em que a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento não obedece à linearidade mencionada acima.

O comportamento do fluido não newtoniano, em geral, pode ser descrito pelo modelo newtoniano generalizado, no qual a viscosidade constante ( $\mu$ ) é substituída pela viscosidade não newtoniana ( $\eta$ ), que é uma função da taxa de deformação:

$$\boldsymbol{\tau} = \eta \left( \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^t \right) \quad (2-10)$$

Sendo:

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}) \quad (2-11)$$

A função da viscosidade não newtoniana pode ser descrita por diferentes modelos reológicos, como, Power-Law e Herschel-Bulkley [26]. A Figura 2.12 mostra as diferentes relações entre a tensão e a taxa de cisalhamento para fluidos newtonianos e não newtonianos.

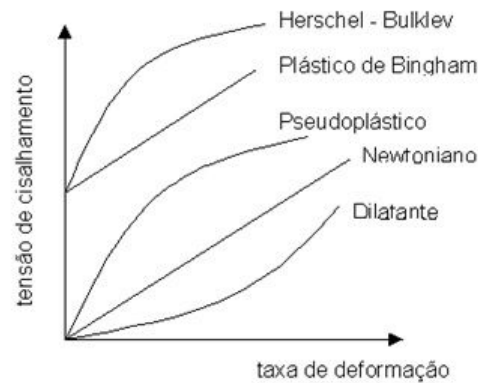


Figura 2.12: Relação entre tensão e taxa de deformação para fluidos newtonianos e não newtonianos.

No caso dos fluidos newtonianos, o gráfico tensão ( $\tau$ ) x taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) é representado por uma reta cuja inclinação corresponde à viscosidade ( $\mu$ ), como expressa pela lei de Newton da viscosidade. Contrariamente, os fluidos não newtonianos apresentam viscosidades que variam conforme a taxa de deformação aplicada. Portanto, não apresentam uma viscosidade bem definida.

Entre os fluidos não newtonianos encontram-se os fluidos dilatantes ou shear-thickening e os pseudoplásticos ou shear-thinning. Os fluidos dilatantes são aqueles que à medida em que uma deformação é imposta, sua microestrutura é reorganizada de forma que sua resistência ao escoamento aumenta [27]. Para baixas taxas de deformação, sua viscosidade começa a diminuir e seu comportamento pode ser descrito pelo modelo Power-Law. Entretanto, após a taxa atingir um valor crítico, a viscosidade começa a aumentar. O comportamento shear-thickening, muito comum em suspensões, depende de parâmetros relacionados à fase dispersa, como, volume, tamanho e formato das partículas, e à fase contínua, como, viscosidade [28]. Já os fluidos pseudoplásticos são

aqueles cuja viscosidade permanece constante a baixas taxas de deformação e, à medida que esta aumenta, a viscosidade diminui até atingir um novo valor constante menor que o inicial. Essas duas regiões cuja viscosidade permanece constante são chamadas de região Newtoniana inferior e superior, respectivamente [27]. Ambos os fluidos não necessitam de uma tensão mínima para iniciar o escoamento. O comportamento da viscosidade dos fluidos dilatante e pseudoplástico pode ser observado na Figura 2.13.

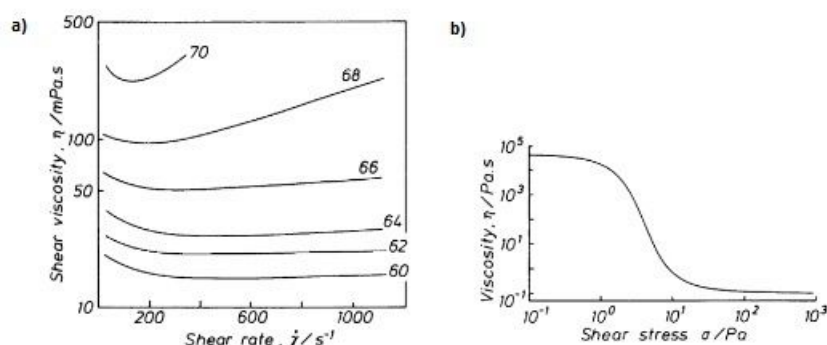


Figura 2.13: Comportamento da viscosidade para: a) fluido dilatante - suspensões com diferentes concentrações de partículas sólidas; b) fluido pseudoplástico [27].

Há ainda os fluidos que resistem ao escoamento a baixas tensões, como é o caso dos fluidos viscoplásticos, que podem ser modelados pela equação de plástico de Bingham. Trata-se de materiais que se comportam como sólido elástico, resistindo a deformação, quando as tensões aplicadas são inferiores a um valor crítico. Entretanto, quando a tensão excede este valor, conhecido como tensão limite de escoamento, o material passa a se comportar como um líquido e se deforma continuamente. O modelo de Herschel-Bulkley também pode ser utilizado para descrever este comportamento, entretanto, ao contrário do plástico de Bingham, a sua viscosidade diminui com o aumento da taxa após o início da deformação [29].

Por outro lado, há os fluidos que podem ser considerados como não newtonianos dependentes do tempo cuja viscosidade aparente não é função apenas da tensão ou taxa de deformação, mas também da duração que o fluido foi submetido ao cisalhamento. Neste caso, há os tixotrópicos, cuja viscosidade diminui com o tempo de aplicação de uma taxa constante, e os reopéticos, que se tornam mais viscosos ao longo do tempo [29].

Há ainda os fluidos viscoelásticos cujo comportamento mecânico apresenta características semelhantes tanto dos sólidos elásticos quanto dos materiais viscosos. Para um sólido elástico ideal, a lei de Hooke explica a relação entre a tensão e a deformação, sendo a constante de proporcionalidade o

módulo de Young (G), que mede a resistência de um material para ser elasticamente deformado. A deformação elástica é aquela que o material retorna ao seu estado original quando a tensão é removida. Já os materiais puramente viscosos são aqueles que obedecem a Lei de Newton, ou seja, apresentam viscosidade constante e quando submetidos a uma tensão, escoam. Logo, os fluidos viscoelásticos são aqueles que ao se deformarem, apresentam a capacidade de armazenar energia e restaurar sua estrutura, assim como os sólidos elásticos, entretanto, não retornam ao seu estado original completamente, pois não são perfeitamente elásticos [29].

### 2.7.2

#### Modelos reológicos

Anteriormente, foi visto que os fluidos não newtonianos apresentam uma relação entre tensão e taxa de deformação não linear. A viscosidade é definida como sendo a razão entre a tensão e taxa de cisalhamento num escoamento simples de cisalhamento em regime permanente. Trata-se de uma propriedade reológica que é função da taxa de cisalhamento que pode ser descrita através de modelos matemáticos, sendo os mais conhecidos, o modelo Power-Law e o de Herschel-Bulkley.

O modelo Power-Law é um dos mais simples e faz uso de dois parâmetros para a caracterização do fluido. Os parâmetros reológicos utilizados são o índice de consistência (K), que está relacionado ao grau de resistência do fluido ao escoamento, e o índice de potência (n), que representa fisicamente o afastamento do fluido do modelo newtoniano [16]. A seguir, a representação matemática da viscosidade no modelo Power-Law:

$$\eta(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2-12)$$

O valor que índice de potência assume indica o tipo de fluido analisado. Quando  $n=1$ , o fluido é newtoniano, para  $n$  menor que 1, pseudoplástico e por fim, para  $n$  maior que 1, dilatante. Em termos de tensão e taxa de cisalhamento, o modelo pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (2-13)$$

O modelo de Herschel-Bulkley é muito utilizado para descrever o comportamento de fluidos viscoplásticos. Trata-se de uma variação do modelo anterior com o acréscimo de um termo que representa a tensão limite de escoamento ( $\tau_o$ ), isto é, a tensão mínima necessária para iniciar o escoamento. O modelo de Herschel-Bulkley é representado da seguinte forma [29]:

$$\begin{aligned}\tau &= \tau_o + K\dot{\gamma}^n & |\tau| > |\tau_o| \\ \dot{\gamma} &= 0 & |\tau| < |\tau_o|\end{aligned}\quad (2-14)$$

Quando a taxa de deformação tende a zero, a viscosidade aparente tende ao infinito, por isso o fluido não escoar, se comportando como um sólido.

Outro modelo bastante utilizado na indústria do petróleo é o modelo de Bingham. Trata-se de um modelo com dois parâmetros reológicos: tensão limite de escoamento ( $\tau_o$ ) e a viscosidade plástica do fluido ( $\mu_p$ ). A tensão limite de escoamento é a representação da resistência inicial do fluido ao escoamento, isto é, ele só começa a escoar quando a tensão de cisalhamento excede um certo valor. Depois que o fluido começa a escoar, há uma relação linear entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento. O modelo de Bingham é representado da seguinte forma [29]:

$$\begin{aligned}\tau &= \tau_o + \mu_p \dot{\gamma} & |\tau| > |\tau_o| \\ \dot{\gamma} &= 0 & |\tau| < |\tau_o|\end{aligned}\quad (2-15)$$

Outro modelo reológico utilizado para descrever o comportamento de fluidos não newtonianos é o modelo de Carreau-Yasuda. Ele prevê um platô newtoniano, no qual a viscosidade é elevada e constante, quando as taxas são baixas. À medida que a taxa aumenta, o fluido passa a apresentar um comportamento pseudoplástico no qual a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento até atingir um segundo platô newtoniano, no qual a viscosidade é constante e menor do que no primeiro platô. O modelo é representado da seguinte forma [30]:

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) [1 + (\lambda \dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (2-16)$$

Sendo  $\eta_0$  e  $\eta_\infty$  as viscosidades do primeiro e segundo platô newtoniano, respectivamente,  $\lambda$  uma constante de tempo,  $n$  o expoente do modelo Power-Law e  $a$  um parâmetro adimensional usado para descrever a região de transição entre o primeiro platô newtoniano e a região que é descrita pelo modelo Power-Law.

## 3 Metodologia Experimental

### 3.1 Objetivo

Esta dissertação tem como objetivo principal estabelecer uma relação entre a distribuição do tamanho de gotas e a estabilidade de uma emulsão além de estudar o seu comportamento reológico. O fluido estudado é a base de um fluido de perfuração sintético formado por uma emulsão inversa. Sua fase contínua (fase oleosa) é composta por olefina enquanto sua fase dispersa (fase aquosa) é de salmoura de cloreto de sódio (NaCl).

Neste projeto foi elaborado um planejamento experimental que consiste na realização de testes como: tensão interfacial, *bottle test*, distribuição do tamanho de gotas (microscopia e Zetasizer) e testes relacionados ao comportamento reológico (taxa de cisalhamento constante, curva de escoamento, *stress sweep*, *time sweep*). A seguir, o preparo da emulsão e os testes realizados são descritos mais detalhadamente.

### 3.2 Preparo da amostra

A emulsão estudada foi preparada no laboratório a uma temperatura de 25°C seguindo instruções fornecidas pela Petrobras com todos os componentes fornecidos pela mesma. Para o seu preparo foram utilizados os seguintes componentes e instrumentos:

- Cal hidratada, olefina, emulsificantes (Cybermul e Cyberplus) e salmoura NaCl;
- Balança semi-analítica, com duas casas decimais de precisão, BG4400 – GEHAKA, para medição da quantidade de emulsificantes e cal hidratada;
- Béquer de 100 ml;
- Proveta de 100 ml, para medição da quantidade de olefina, mistura olefina/emulsificantes e salmoura de NaCl;
- Pipetas descartáveis;



- Agitador mecânico Ultra - Turrax® - IKA modelo T25 para realizar o processo de emulsificação.

O procedimento fornecido para o preparo da emulsão é descrito a seguir:

1. Separar o volume necessário de base orgânica (que seja suficiente para realização do teste);
2. Adicionar o(s) emulsificante(s) na concentração descrita na Tabela 3.1 abaixo;
3. Adicionar a cal hidratada na concentração descrita na Tabela 3.1 abaixo;
4. Agitar por 5 minutos no agitador mecânico Turrax T25 com rotação de 10000 rpm (ciclo 1);
5. Está pronta a composição;
6. Imediatamente após o preparo da composição, incorporar a salmoura na proporção de 35% em volume (para cada 0,65 volume de composição adicionar 0,35 volume de salmoura).
7. Agitar por mais 5 minutos (ciclo 2);
8. Está pronta a emulsão.

Tabela 3.1: Composição da emulsão.

Base Orgânica	Salmoura	Emulsificante primário		Emulsificante Secundário		Cal Hidratada
		Tipo	Conc. g/L*	Tipo	Conc. g/L*	Conc. g/L*
Olefina Interna	NaCl	Cybermul	36,2	Cyberplus	18,1	45,2

\*Massa de emulsificante ou cal por volume de base orgânica.

Como mencionado anteriormente, a primeira etapa do projeto consistiu na análise da emulsão sem a presença da cal, portanto, neste caso, o passo 3 do protocolo não foi levado em consideração. As concentrações dos demais componentes foram mantidas. A retirada da cal hidratada da composição foi em razão da dificuldade em visualizar os tamanhos das gotas de água pelo microscópio, uma vez que os grãos da cal são, em geral, maiores. Durante a segunda etapa, houve a reintrodução da cal em função do seu papel fundamental na estabilidade do fluido.

Durante o preparo de cada emulsão são utilizados dois tipos de emulsificantes: o primário, Cybermul, e o secundário, Cyberplus. O primeiro tem a função de atuar na interface fluido/fluido, já o segundo, atua na interface líquido/sólido.

Para estabelecer uma relação entre a distribuição do tamanho de gotas e a estabilidade da emulsão, uma variável foi adotada durante o processo de emulsificação: velocidade de rotação do agitador mecânico. As velocidades foram escolhidas considerando que o fluido de perfuração está sujeito a diferentes taxas de cisalhamento no processo produtivo. Outra variável escolhida para ser analisada determinando sua influência na estabilidade foi a ausência/presença de cal hidratada na composição da emulsão.

### 3.3

#### Teste de Tensão Interfacial

Existem diferentes técnicas para se medir a tensão superficial entre líquido/ar e a tensão interfacial entre dois líquidos. Como neste trabalho o objetivo era o estudo da interface olefina/salmoura, o método escolhido foi o da placa Wilhelmy. Trata-se de uma placa de platina retangular presa a uma balança por meio de um fio de metal fino acoplado ao tensiômetro. Ela é imersa em um fluido orientada perpendicularmente à interface. A tensão superficial ou interfacial é diretamente proporcional a força de umedecimento na placa e pode se calculada usando a equação de Wilhelmy [31]:

$$\gamma = \frac{F}{l \cos \theta} \quad (3-1)$$

Sendo  $F$  a força exercida sobre a placa,  $l$  o perímetro molhado,  $\theta$  o ângulo de contato entre a fase líquida e a placa e  $\tau$ , a tensão superficial/interfacial (mN/m). Para a realização deste teste foi utilizado um tensiômetro do modelo K100 da marca Krüss como observado na Figura 3.1. Sua faixa de medição de tensão é de 1 à 2000 mN/m.



Figura 3.1: Tensiômetro utilizado para a medição da tensão interfacial das amostras sem e com cal.

O primeiro passo na montagem do experimento consistiu na limpeza da placa de forma a retirar qualquer impureza que pudesse entrar em contato com a amostra comprometendo a medição da tensão superficial e interfacial. Esta limpeza é feita com a utilização de uma chama uma vez que o material pode ser danificado ao ser muito manuseado. A placa é pendurada no transdutor e é colocado um recipiente com aproximadamente 40 ml de olefina com os emulsificantes sem/com cal. Em seguida, o recipiente é deslocado até que seja formado um menisco e, então, a placa é elevada de modo que a sua borda inferior fique no plano da superfície do fluido, como observado na Figura 3.2. O recipiente é retirado e o procedimento de limpeza da placa é repetido. Um novo recipiente é colocado, mas, dessa vez, é preenchido com a salmoura. Ele é deslocado até que a placa fique parcialmente abaixo da superfície da água e, então, adiciona-se a fase mais leve, olefina, até que a placa seja completamente submersa.

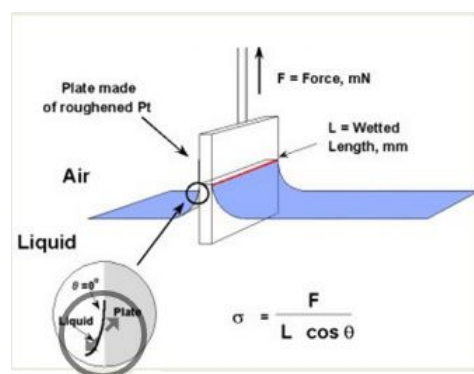


Figura 3.2: Método da placa de Wilhelmy para medição da tensão interfacial [31].

Os testes foram programados para durarem aproximadamente 1800 segundos de forma que o regime permanente fosse estabelecido. Foi utilizado um *software* do próprio equipamento para análise dos dados medidos. Os testes foram realizados para as amostras sem e com cal.

### 3.4 Bottle Test

Como se trata de uma emulsão cujas gotículas apresentam uma densidade diferente do líquido que as rodeia, é esperado que a força gravitacional atue sobre eles desestabilizando o sistema por meio da sedimentação ou do *creaming*. De forma a analisar a evolução temporal do processo de desestabilização foi realizado um *bottle test*.

O comportamento das gotas vai depender da sua densidade assim como a da fase contínua. Para as emulsões do tipo O/A, as gotas de óleo por serem

menos densas que a água se deslocam para a superfície, caracterizando o *creaming*. O oposto é esperado para emulsões A/O, na qual as gotas de água por serem mais densas tendem a sedimentar. No caso de emulsões polidispersas, a velocidade de sedimentação é diferente para cada tamanho de gota, sendo que as de maior diâmetro se sedimentam mais rapidamente [13]. Ambos os processos podem ocorrer mais rapidamente em consequência da coalescência das gotas. A Figura 3.3 representa o comportamento esperado para uma emulsão O/A polidispersa ao longo do tempo.

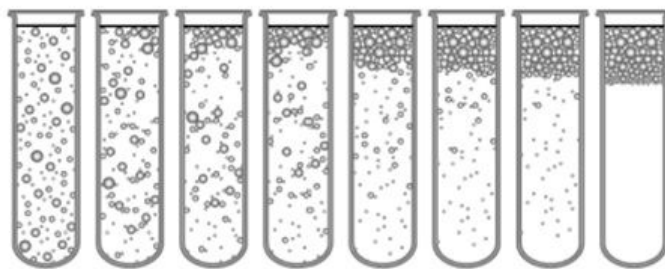


Figura 3.3: Representação do processo *creaming* de uma emulsão O/A polidispersa com detalhes da distribuição das gotas ao longo do tempo. A primeira imagem retrata o sistema inicial homogeneizado e, a última, retrata a completa migração das gotas de óleo para superfície formando duas camadas [13].

A montagem do experimento é simples e necessita apenas da proveta com a amostra e uma câmera fotográfica para o registro ao longo do tempo. Após a emulsificação, a amostra foi colocada em um proveta limpa cuja extremidade foi fechada com papel laminado para evitar a contaminação e/ou evaporação do fluido. Em seguida, o sistema foi colocado em uma superfície plana e a câmera foi ajustada para capturar registros ao longo do processo de separação de fases. Apesar do resultado não ser tão detalhado no ponto de vista microscópico, o *bottle test* é eficiente para a análise da estabilidade da emulsão a curto e longo prazo.

Em geral, este tipo de teste pode durar dias, entretanto, diante da instabilidade do fluido estudado, ele foi realizado durante um período de 2 horas, sendo que cada registro foi obtido a cada 10 minutos. A escolha pela duração de 2 horas é justificada pelo fato de ser o tempo necessário para realizar um teste no reômetro, assim é possível verificar se os resultados foram comprometidos pela desestabilização da emulsão.

### 3.5

#### Distribuição do tamanho de gotas

Apesar de serem comumente classificadas a partir de um tamanho médio de gota, sabe-se que as emulsões são sistemas polidispersos, isto é, apresentam

gotas com diferentes diâmetros. Portanto, a melhor forma de caracterização é a partir de uma distribuição do tamanho de gotas (DTG) que pode ser representada por um histograma de tamanhos ou uma função de distribuição, caso haja dados suficientes [15].

Conhecer o tamanho das gotas, concentração e a sua distribuição estatística é importante para compreender propriedades relacionadas à reologia, aparência (cor, opacidade, textura) e à estabilidade da emulsão [32]. Existem diversos métodos para determinação da DTG, porém, neste trabalho, os resultados foram obtidos apenas a partir da microscopia e do espalhamento dinâmico de luz. A escolha de cada método é baseada na faixa de tamanho das partículas e das gotas a serem analisadas.

### 3.5.1

#### Microscopia

A microscopia é uma técnica que permite obter imagens ampliadas de elementos não visíveis a olho nú graças ao seu poder de resolução. A imagem obtida pelo microscópio é caracterizada pelos seguintes parâmetros: aumento, que é a razão entre o tamanho da imagem e do elemento, resolução, que é a capacidade de observar detalhes, e contraste, que é a capacidade de realçar estruturas do elemento sobre o plano de fundo [33]. O equipamento apresenta um limite de ampliação e só será um meio eficiente para determinar a forma e o tamanho das gotas caso essas tenham diâmetros superiores a este limite.

Para a realização deste teste foi utilizado um microscópio do modelo Nikon Eclipse LV100, como mostrado na Figura 3.4. Todas as amostras, com ou sem cal, para cada um dos níveis de velocidade adotado, foram observadas com lentes que permitiam um aumento de 50x, para as amostras de 5000 e 7500 rpm, e 100x, para as amostras de 10000 rpm. Levando em consideração a alta concentração de gotas na emulsão, as amostras tiveram que ser diluídas. A diluição foi feita com o uso de uma fase oleosa, EXXSOL D60, com uma pequena concentração dos dois emulsificantes presentes na emulsão. A presença dos emulsificantes na solução diluente é importante para que não ocorra a difusão das moléculas dos emulsificantes da interface água/óleo para o óleo diluente, pois caso isto ocorra, a superfície das gotas se tornam menos rígidas e definidas e, conseqüentemente, dificulta a obtenção das imagens no microscópio.

Para a realização dos testes, foi utilizada uma placa de Petri tratada com um produto hidrofóbico, Glass Shield Cristalizados de vidros Autoshine, de forma que as gotas das amostras não se espalhassem, isto é, se deformassem, ao entrar em contato com o fundo da placa. O produto foi aplicado e deixado

em repouso por um dia e, em seguida, a placa foi lavada com detergente para retirar o excesso. Uma pequena quantidade da amostra foi colocada na placa e foi levada ao microscópio. Em seguida, a intensidade de luz que atinge o campo de visão foi ajustada e, então, foi escolhida a objetiva a ser usada. Posteriormente, foram feitos os ajustes macrométrico, regulando a altura da mesa, e os ajustes micrométricos, relacionados ao foco.



Figura 3.4: Microscópio Nikon Eclipse LV100.

As imagens foram capturadas com o auxílio de uma câmera integrada e do software do microscópio. Os resultados obtidos podem ser analisados através de códigos no MATLAB® que podem auxiliar na medição dos diâmetros das gotas. O objetivo do programa é identificar os contornos das gotas das emulsões, isto é, suas interfaces. Para isso, é utilizada uma função que faz uso de um parâmetro de sensibilidade que serve como um controlador de aceitabilidade para definir se a partícula é ou não esférica e, assim, aquelas que são detectadas, são destacadas, como observado na Figura 3.5. Após a identificação destas, o programa determina o tamanho das gotas, fornecendo o diâmetro médio e dados estatísticos, sendo o índice de polidispersão o mais importante, que é calculado a partir da divisão entre o desvio padrão e a média dos diâmetros obtidos. Ele indica a homogeneidade do sistema. Quanto menor for o valor obtido, mais homogênea é a distribuição do tamanho de gotas.

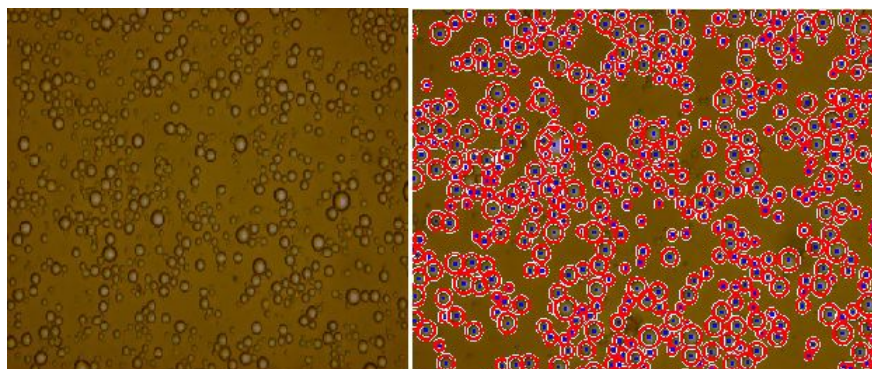


Figura 3.5: A foto da esquerda é antes da análise enquanto que a da direita é após tratamento do MATLAB®.

### 3.5.2

#### Espalhamento dinâmico de luz

O segundo método para medição DTG foi o espalhamento dinâmico de luz (sigla em inglês DLS), técnica utilizada no equipamento Zetasizer Nano ZS, fabricado pela Malvern com faixa de medição de 0.3nm a 5 $\mu$ m. O DLS é usado para medição do tamanho de partículas e moléculas e é baseado no movimento browniano, isto é, no movimento aleatório das partículas.

À medida que as partículas se movimentam, a chance de haver colisões com moléculas da fase contínua é elevada e, como consequência, uma quantidade de energia é transferida. Esta transferência de energia tem maior influência nas partículas de menor diâmetro que, com o aumento de sua energia cinética, se movimentam mais rapidamente que as demais. A velocidade é dada pelo coeficiente de difusão translacional (D). A relação entre a velocidade e o tamanho é obtida utilizando a equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (3-2)$$

Sendo D o coeficiente de difusão translacional (m<sup>2</sup>/s),  $k_B$  a constante de Boltzmann (m<sup>2</sup>kg/Ks<sup>2</sup>), T a temperatura (K),  $\eta$  a viscosidade (Pa.s) e  $R_H$  raio (m). Para obtenção do coeficiente de difusão translacional é utilizado um laser que é direcionado para a amostra. Na presença de partículas e/ou gotas, o feixe de laser interage com estas e é espalhado em todas as direções. A luz dispersa é detectada em um determinado ângulo ao longo do tempo e, a partir de um padrão de flutuações da intensidade de luz espalhada e correlações matemáticas, o coeficiente é obtido [34]. A Figura 3.6 mostra um esquema de como ocorre o espalhamento da luz quando interage com partículas da amostra.

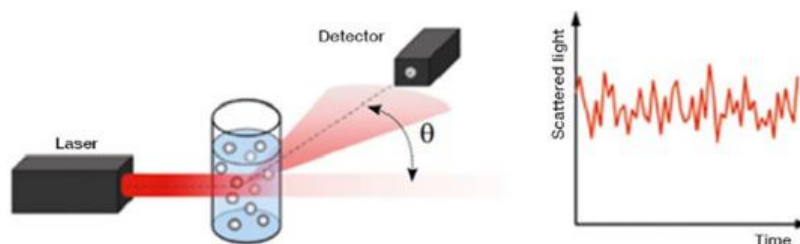


Figura 3.6: Representação do espalhamento dinâmico de luz utilizado pelo Zetasizer [34].

O equipamento Zetasizer também apresenta limitações: a equação de Stokes-Einstein só pode ser utilizada quando há garantia do movimento browniano nas partículas, caso a amostra esteja em processo de sedimentação, os resultados obtidos são considerados imprecisos, além disso o equipamento apresenta uma faixa de medição. Outra limitação é a faixa de concentração da amostra. Caso ela seja baixa, ruídos no sinal ou poeira podem levar a medições erradas, conhecidos como “picos fantasmas”. Porém, caso a concentração seja muito elevada, existe o risco de dispersões múltiplas, isto é, luz espalhada por uma partícula que foi submetida ao espalhamento por outra, acarretando resultados errôneos [35].

O método descrito anteriormente mostra que diâmetro das partículas presentes não é medido diretamente, e sim através de uma relação com o movimento das partículas. Os resultados obtidos são representados através de uma curva, com um ou mais picos, na qual o eixo x indica o raio medido em nanometro e o eixo y, a frequência com que ele aparece na amostra.

### 3.6

#### Testes de comportamento reológico

Os testes de comportamento reológico foram realizados com objetivo de determinar propriedades do fluido como elasticidade, viscosidade e plasticidade. Tais propriedades são obtidas através de reômetros que medem a história de tensão e deformação do material.

O sistema rotacional dos reômetros é baseado no movimento de rotação de um corpo cilíndrico, cônico ou circular imerso em um fluido que apresenta uma resistência viscosa quando uma velocidade de rotação é imposta ao sistema.

Os reômetros também podem ser do tipo de tensão de cisalhamento controlada ou de taxa de deformação controlada. No primeiro tipo, um torque é aplicado para controlar a tensão de cisalhamento. Esta é a variável independente utilizada para determinar a taxa de deformação. Já no segundo



caso, a variável independente é a taxa de deformação que é imposta ao sistema de forma a obter a tensão de cisalhamento [36].

Outro ponto importante para a realização de testes no reômetro é a escolha adequada da geometria. Deve-se levar em consideração o tipo de fluido assim como sua viscosidade e a taxa de deformação imposta. Entre as geometrias mais comuns tem-se: placas paralelas, ideal para testes com géis, pastas e sólidos macios, seu *gap*, espaço entre as placas, é ajustável e seu processo de limpeza é rápido e fácil; cone-placa, ideal para todos os tipos de fluidos, entretanto, para dispersões, apresenta limitações em relação ao tamanho das partículas que devem ser 10 vezes menores que a folga, e é a única geometria que mantém a taxa de cisalhamento constante em toda a amostra; cilindros concêntricos, são utilizados para testes com fluidos de baixa viscosidade em razão de uma maior área de contato. As especificações de cada uma delas, como ângulo, *gap* e diâmetro devem ser detalhadas de forma a obter resultados independentes da geometria escolhida. O volume de amostra utilizado deve ser suficiente para cobrir toda a geometria sem que haja vazamento [36, 37]. Sob certas condições de escoamento, por exemplo, quando baixas tensões são impostas em polímeros fundidos, pode haver um efeito de deslizamento aparente, ou escorregamento, isto é, o fluido passa a ter uma velocidade diferente da superfície sólida à qual ele está em contato, prejudicando a obtenção dos parâmetros reológicos [38]. Para contornar este problema, são inseridas rugosidades na superfície da geometria.

Neste trabalho, os testes foram realizados em um reômetro rotacional, Physica MCR301, da Anton Paar, mostrado na figura 3.7. Em razão da baixa viscosidade da emulsão, a geometria escolhida foi a de cilindros concêntricos ranhurado de forma a evitar o efeito de deslizamento aparente. O volume de amostra necessário para cada teste foi em torno de 18 ml. Neste caso, a geometria superior gira a uma velocidade induzindo o escoamento cisalhante do fluido entre os dois cilindros. A resistência apresentada por este ao escoar, produz um torque no cilindro interno. Este torque é medido e, por sua vez, por meio de relações matemáticas, é calculada a tensão de cisalhamento [16].

Durante o período de realização de testes no reômetro, podem ocorrer processos de desestabilização, como, sedimentação ou *creaming*, que dificultam a medição dos parâmetros reológicos, resultando em uma distribuição não uniforme das gotas que se aglomeram em regiões afastadas de onde são realizadas as medidas; coalescência induzida ou quebra de gotas por cisalhamento, alterando as propriedades da emulsão; separação centrífuga das fases aquosa, oleosa e/ou fase sólida, portanto, a amostra se torna não homogênea ao longo do raio, podendo resultar na quebra da emulsão; sedimentação da fase só-

lida, neste caso da cal hidratada. Possíveis erros também são decorrentes de deslizamento, torques baixos e alteração da composição da amostra devido a mudanças na temperatura [16].



Figura 3.7: Reômetro rotacional Physica MCR301, da Anton Paar.

### 3.6.1

#### Taxa de cisalhamento constante

O teste de taxa cisalhamento constante é utilizado para determinar o tempo mínimo necessário para que o escoamento do fluido atinja o regime permanente. É importante a realização da curva de escoamento sob esta condição, pois caso contrário, os valores de viscosidade não serão constantes, uma vez que apresentarão dependência com a taxa e com o tempo.

O teste é programado para que uma taxa de cisalhamento mínima seja imposta à amostra e, então, o comportamento da viscosidade é analisado ao longo do tempo. Os resultados obtidos são representados através de um gráfico no qual o eixo x representa o tempo em segundos e o eixo y, a viscosidade. Quando a curva atinge um valor constante, isto é, se torna paralela ao eixo x, significa que o escoamento entrou em regime permanente. Determina-se, então, o tempo que será utilizado para obtenção de cada ponto da curva de escoamento.

A taxa imposta neste teste apresenta um valor muito baixo, pois, quanto menor for, mais tempo leva para o escoamento entrar em regime permanente. Uma vez determinado o tempo sob estas condições, para taxas mais elevadas,

este período garante que todos os pontos sejam avaliados sob a condição de regime permanente.

De uma regra geral, a duração da medição de cada ponto da curva de escoamento deve ser, no mínimo, tão longa quanto o inverso da menor taxa imposta à amostra ( $1/\dot{\gamma}$ ), isto é, se  $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ , então,  $t$  deve ser maior ou igual à 100 segundos [39]. O teste de cisalhamento constante contribui para a obtenção de um valor mais preciso.

Nesta etapa, o teste foi programado em duas etapas. Primeiramente, a amostra foi submetida, durante 1800 segundos, a uma taxa de 1000 1/s para que não houvesse a separação das fases enquanto a temperatura se estabilizava em 25°C. Em seguida, foi imposta uma taxa constante de 1 1/s durante 2500 segundos e foi obtido um ponto por segundo. O teste foi realizado para todas as amostras sem e com cal.

### 3.6.2

#### Curva de escoamento

Para a formação da curva de escoamento, é necessário que cada ponto seja avaliado sob um regime permanente, isto é, as propriedades passam a ser independentes do tempo. Portanto, para cada taxa imposta, é necessário esperar tempo suficiente para que o escoamento atinja o regime permanente. Este tempo é determinado a partir de um teste de taxa de cisalhamento constante.

O teste é programado de forma que a amostra seja submetida a uma faixa decrescente de taxa de deformação a uma temperatura constante. Inicia-se o teste com altas taxas para que a amostra seja pré-cisalhada e, consequentemente, para taxas menores, o tempo para atingir o regime permanente seja menor.

Após a medição da tensão e viscosidade para diferentes taxas, a curva de escoamento é representada a partir de um gráfico com escala logarítmica ou semi logarítmica, no qual o eixo x representa a taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) e o eixo y, a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) ou a viscosidade ( $\eta$ ). Extrapolando-se os valores de tensão quando a taxa tende a zero através de equações de ajuste, como, Herschel-Bulkley, é possível determinar a tensão limite de escoamento da amostra [40].

### 3.6.3

#### Testes oscilatórios

Os testes oscilatórios são realizados com o objetivo de avaliar as propriedades viscoelásticas da emulsão. Nestes tipos de testes, medem a resposta do

material quando imposta uma tensão ou uma taxa de deformação periódicas. Neste trabalho, o fluido foi submetido à uma tensão senoidal representada pela seguinte equação:

$$\tau(t) = \tau_o \sin(\omega t) \quad (3-3)$$

Sendo  $\tau_o$  a amplitude da tensão e  $\omega$  a frequência angular, em rad/s. Simultaneamente a imposição da tensão senoidal, uma deformação resultante, com amplitude  $\gamma_o$ , é medida:

$$\gamma(t) = \gamma_o \sin(\omega t + \delta) \quad (3-4)$$

A partir das curvas senoidais da deformação e da tensão, é possível determinar a defasagem entre elas, isto é, a diferença medida em ângulo ( $\delta$ ) entre duas ondas que tenham a mesma frequência. A diferença de fase contribui para definição do comportamento do fluido. Se  $\delta=0^\circ$ , trata-se de um material elástico; caso  $\delta=90^\circ$ , é um material viscoso; e, por fim, se  $0^\circ < \delta < 90^\circ$ , o material é viscoelástico.

Pelos valores das amplitudes da deformação e da tensão e da diferença de fase, pode-se obter os módulos dinâmicos, isto é, o módulo elástico ( $G'$ ), o módulo viscoso ( $G''$ ) e o módulo complexo  $G^*$  [8]:

$$G' = \left( \frac{\tau_o}{\gamma_o} \right) \cos(\delta) \quad (3-5)$$

$$G'' = \left( \frac{\tau_o}{\gamma_o} \right) \sin(\delta) \quad (3-6)$$

$$G^* = \frac{\tau_o}{\gamma_o} = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (3-7)$$

A tensão resultante pode ser dividida em duas componentes, sendo a primeira, referente a resposta elástica que está em fase com a deformação e a segunda, referente a resposta viscosa que está defasada da deformação.

Dois testes oscilatórios foram realizados: varredura de tensão e o de varredura do tempo. O primeiro é realizado com a imposição de uma frequência constante e uma tensão variando numa faixa determinada durante a programação do teste. A partir das amplitudes da tensão, deformação, frequência e ângulo de fase, os módulos elástico e viscoso são calculados. O resultados podem ser representados por meio de um gráfico  $G', G'' \times$  tensão. Na região em que as curvas  $G'$  e  $G''$  são paralelas é possível determinar a região viscoelástica linear e estabelecer qual efeito, elástico ou viscoso, é predominante.

O teste de varredura de tempo é realizado com objetivo de avaliar o comportamento estrutural da amostra ao longo do tempo. Como mencionado, a sedimentação, evaporação, reações, entre outros, são fatores que podem influenciar no resultado dos testes reológicos. A varredura de tempo é programada

para impor uma tensão ou deformação senoidal com frequência e amplitude constantes por um tempo pré-estabelecido. É importante que o teste seja feito dentro da faixa de viscoelasticidade linear observada na varredura de tensão. O resultado é representado por meio de um gráfico  $G', G''$  x tempo.

Na indústria, a velocidade de rotação sugerida durante o preparo da emulsão é de 10000 rpm no agitador mecânico. Entretanto, a esta velocidade, as gotas formadas são muito menores que o tamanho médio das partículas da cal hidratada, impossibilitando a visualização da distribuição das gotas através do microscópio. Portanto, optou-se pela retirada da cal da composição das emulsões.

A escolha por utilizar outras velocidades de rotação menores que a usual foi uma tentativa de gerar gotas maiores para que a análise microscópica fosse viável e também foi levado em consideração o fato que o fluido de perfuração está sujeito a diferentes taxas de cisalhamento no processo de perfuração dos poços. Além do mais, possibilitaria relacionar o tamanho médio das gotas da fase dispersa com a estabilidade da emulsão.

Os testes realizados com tais amostras podem ser divididos em duas etapas. A primeira se refere a emulsões preparadas em três diferentes velocidades, 5000, 7500 e 10000 rpm, sem a presença da cal. Entretanto, foram encontradas algumas dificuldades relacionadas principalmente à estabilidade da amostra. Portanto, para segunda etapa, a cal hidratada foi adicionada a composição da emulsão e as amostras foram preparadas sob as mesmas velocidades.

Os resultados obtidos em ambas etapas serão discutidos mais detalhadamente nos próximos tópicos.

#### **4.1**

##### **Resultados da tensão interfacial**

Os testes de tensão interfacial foram realizados a temperatura ambiente para as amostras sem e com cal. O primeiro teste foi feito com a composição determinada pela Petrobras, isto é, 3,62 gramas do emulsificante primário e 1,81 gramas do emulsificante secundário a cada 100 ml de base orgânica. Entretanto, com um único valor obtido não é possível afirmar se o ponto de solubilidade máxima dos emulsificantes foi atingido.

À medida que o emulsificante é adicionado, suas moléculas são adsorvidas de forma eficiente na interface e, conseqüentemente, diminui a tensão interfacial. Entretanto, os emulsificantes possuem um limite de solubilidade

na interface das fases do sistema. Quando isto ocorre, qualquer concentração a mais, os monômeros do emulsificante dificilmente são acomodados na interface e acabam formando uma estrutura globular, resultado de um agregado de moléculas que possuem características polares e apolares, que permanecem dispersas em uma das fases do sistema. Essas estruturas são chamadas de micelas e o ponto no qual elas começam a ser formadas é chamado de concentração micelar crítica (CMC). Para qualquer concentração maior que a CMC, o emulsificante não consegue reduzir mais a tensão interfacial [41]. Portanto, é importante determinar a CMC de forma a evitar que a concentração de emulsificante seja excessiva, pois isto representa não só um desperdício de material como também um gasto econômico desnecessário.

Como os testes realizados com a composição original apresentaram resultados incoerentes, foi levantada a hipótese de que o CMC havia sido ultrapassado. Em função da elevada concentração de emulsificante, a interface poderia não estar bem definida no sistema uma vez que poderia estar ocorrendo uma difusão de moléculas de cada fase no interior da outra e, assim, a medição estaria sendo feita de forma equivocada. Portanto, para se obter melhores medições, as amostras foram diluídas com olefina de forma a reduzir a concentração. O comportamento esperado é que à medida que a diluição é feita, a tensão interfacial aumente. Inicialmente, uma amostra de 10 ml da emulsão original foi diluída apresentando um volume final de 40 ml. Neste caso, a concentração passou a ser 0,9 g/L. Para as emulsões com e sem cal, os resultados medidos foram os mesmos das amostras com concentração de 3,62 g/L de emulsificante primário.

Com isso, foram feitas duas novas diluições. Na primeira, foram adicionadas 90 ml de olefina a 10 ml da amostra original, sendo a nova concentração 0,36 g/L, e a segunda, a uma amostra de 5 ml, foram adicionados 95 ml de olefina, portanto, a nova concentração passou a ser 0,18 g/L. Os resultados obtidos no teste de tensão interfacial estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados do teste de tensão interfacial para amostras diluídas sem e com cal.

Concentração (g/L)	Tensão Interfacial (mN/m)	
	Amostra sem cal	Amostra com cal
<b>0,18</b>	$3,87 \pm 0,48$	$5,42 \pm 1,08$
<b>0,36</b>	$1,6 \pm 0,27$	$3,77 \pm 1,28$

A Tabela 4.1 mostra que a tensão interfacial aumenta à medida que a concentração de emulsificante diminui, já que uma quantidade menor de

moléculas se encontra adsorvida na interface do sistema. A presença de partículas sólidas em uma das fases representou um pequeno aumento da tensão interfacial quando comparada com a amostra sem cal.

Para analisar o efeito da cal na tensão interfacial de uma forma mais assertiva, é necessário que mais testes sejam conduzidos com diferentes concentrações. Entretanto, sabe-se que quando há partículas presentes na interface, existe uma força atrativa que contribui para que estas formem agregados. À medida que a concentração aumenta, as partículas são cada vez mais compactadas na interface, tornando-a mais rígida e, conseqüentemente, a tensão aumenta [42].

## 4.2

### Resultados do Bottle Test

O *bottle test* foi realizado durante um período de 2 horas com registros fotográficos a cada 10 minutos. O intuito do teste foi avaliar a evolução temporal da sedimentação do fluido em repouso. Além disso, pelo fato da amostra estar em repouso, a duração deste teste contribui para determinar o período de tempo durante o qual pode ser realizado um teste de comportamento reológico antes que a amostra comece o seu processo de sedimentação ou *creaming* a baixas taxas de deformação.

Os registros obtidos no início do teste, instante  $t = 0$  min, e no final, instante  $t = 120$  min, estão representados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 para as amostras preparadas à 5000, 7500 e 10000 rpm sem cal, respectivamente.

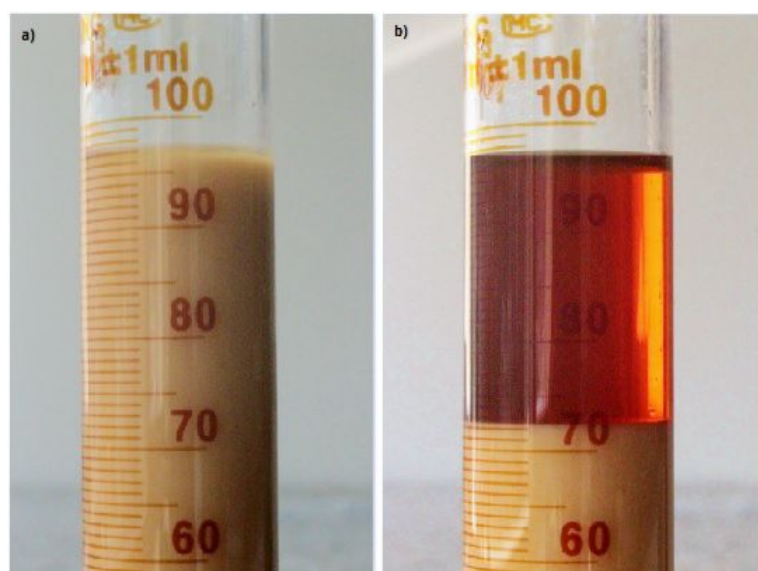


Figura 4.1: Resultado do Bottle Test de uma emulsão preparada sem cal a 5000 rpm: a) tempo inicial: 0 h; b) tempo final: 2 horas.



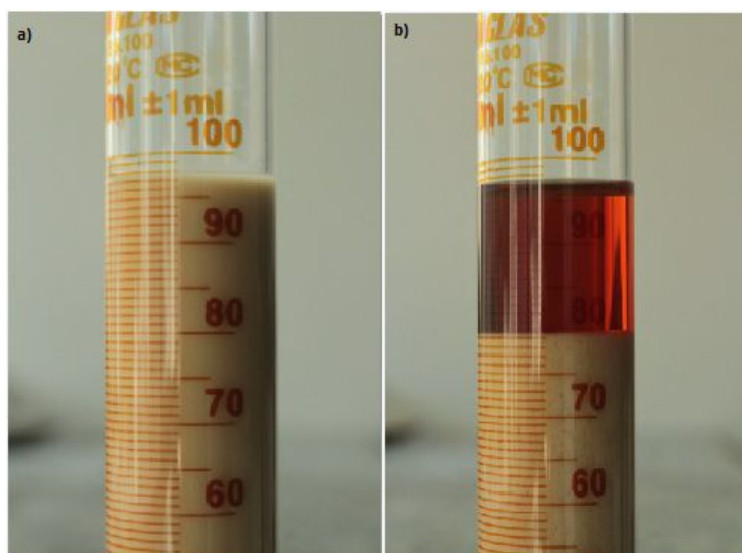


Figura 4.2: Resultado do Bottle Test de uma emulsão sem cal preparada a 7500 rpm: a) tempo inicial: 0 h; b) tempo final: 2 horas.

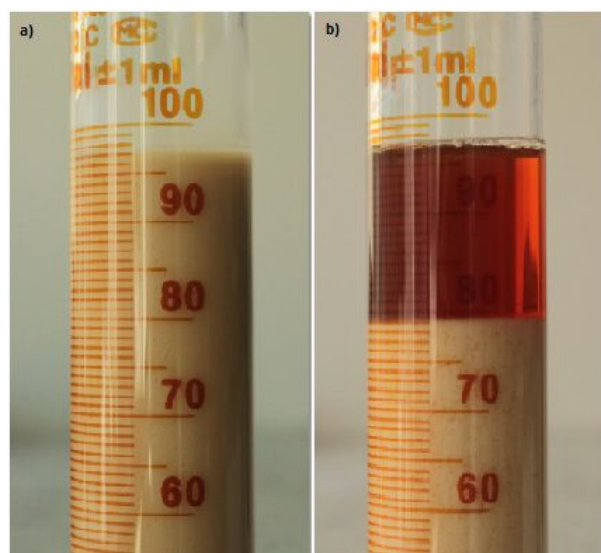


Figura 4.3: Resultado do Bottle Test de uma emulsão preparada sem cal a 10000 rpm: a) tempo inicial: 0 h; b) tempo final: 2 horas.

Em poucos minutos de teste, em todas as amostras, foi possível observar a formação de uma pequena camada sobrenadante de óleo. Por se tratar de uma emulsão de água em óleo, a fase dispersa por ser mais densa que a contínua, as gotas tendem a se movimentar em direção ao fundo da proveta devido aos efeitos gravitacionais. Caracterizando, assim, o processo de sedimentação. A quantidade em volume da camada sobrenadante formada ao longo do tempo foi analisada a partir de um gráfico tempo (min) x camada de óleo (ml) representada na Figura 4.4.

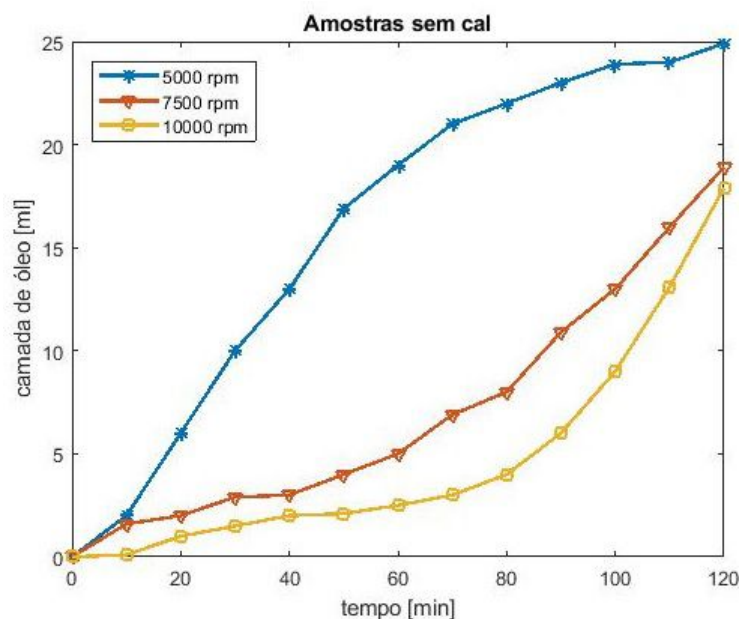


Figura 4.4: Evolução temporal da camada sobrenadante para as amostras sem cal preparadas a 5000, 7500 e 10000 rpm.

Após o período de 2 horas, a camada sobrenadante se tornou mais evidente para a amostra preparada a 5000 rpm, correspondendo a aproximadamente 24.9 ml. Para a emulsão preparada à 7500 rpm, ela correspondeu a 18.9 ml e, por fim, para 10000 rpm, 17.9 ml da amostra. Entretanto, observa-se que a partir dos 90 minutos de teste, a amostra de 10000 rpm começa a se separar mais rapidamente quando comparada à de 5000 rpm. Pela curva do fluido de 5000 rpm, observa-se que, após o período de 2 horas, a curva apresenta um comportamento que se aproxima de um valor constante, indicando, possivelmente, que o volume da camada sobrenadante não aumentará. Entretanto, as curvas de 7500 e 10000 rpm indicam um crescimento exponencial, que, após o período de 2 horas, possivelmente, ainda continuará o processo de formação da camada sobrenadante.

Os resultados obtidos para as emulsões preparadas com cal com as velocidades de 5000, 7500 e 10000 rpm estão representados, respectivamente, nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7.

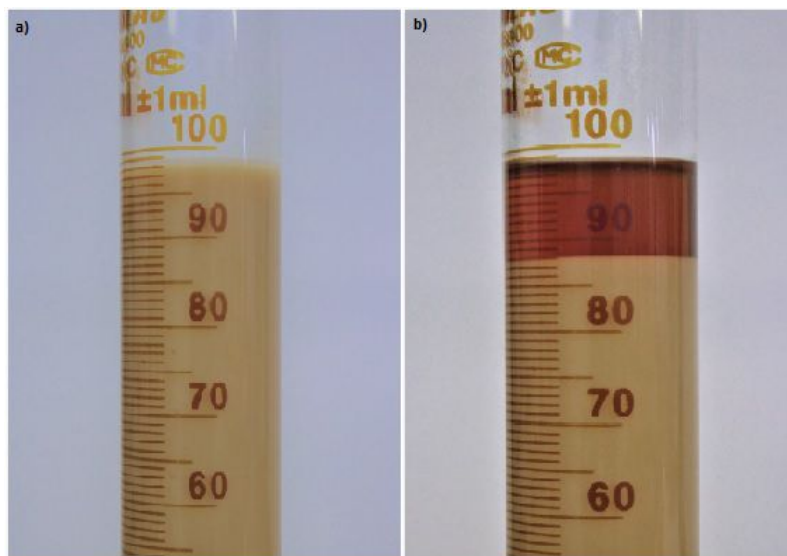


Figura 4.5: Resultado do Bottle Test de uma emulsão preparada com cal a 5000 rpm: a) tempo inicial: 0 h; b) tempo final: 2 horas.

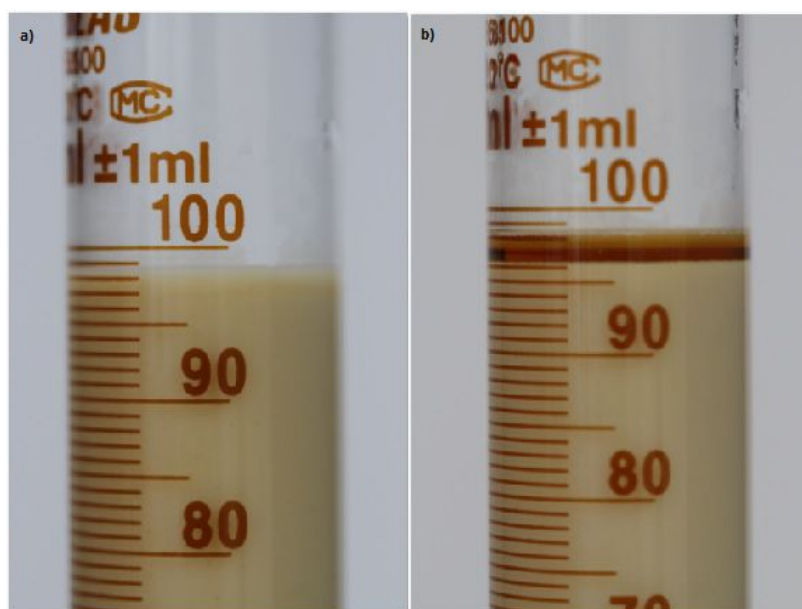


Figura 4.6: Resultado do Bottle Test de uma emulsão preparada com cal a 7500 rpm: a) tempo inicial: 0 h; b) tempo final: 2 horas.

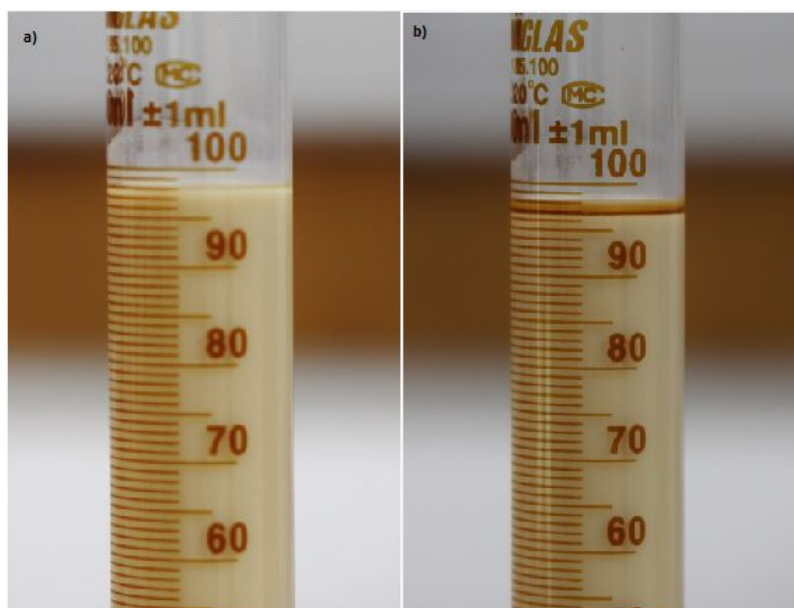


Figura 4.7: Resultado do Bottle Test de uma emulsão preparada com cal a 10000 rpm: a) tempo inicial: 0 h; b) tempo final: 2 horas.

Ao contrário do que ocorreu com as emulsões preparadas sem a cal, a camada sobrenadante formada foi menos evidente principalmente para a amostra preparada a 10000 rpm. Pela Figura 4.8, observa-se a evolução temporal da formação da camada sobrenadante em volume. A amostra de 5000 rpm teve uma camada de 11 ml após 120 minutos, enquanto que a de 7500 rpm foi de 2 ml e, por fim, a de 10000 rpm, 1,2 ml.

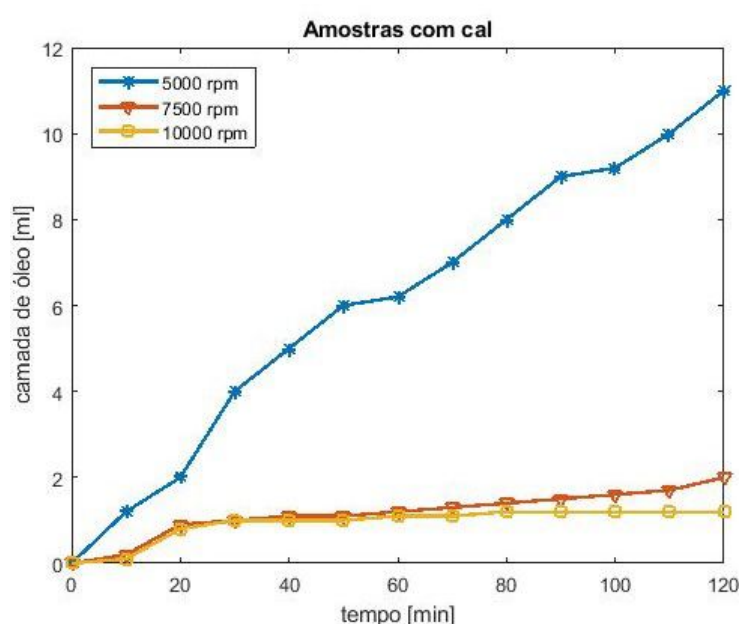


Figura 4.8: Evolução temporal da camada sobrenadante para as amostras com cal preparadas a 5000, 7500 e 10000 rpm.

Pelos resultados anteriores, é possível observar que para maiores velocidades de rotação durante o processo de emulsificação, mais devagar ocorre a sedimentação, isto é, menor é a camada sobrenadante gerada. Isto está diretamente relacionado ao fato de que, por meio da agitação mecânica, energia é fornecida para deformação e, conseqüentemente, para formação de gotas. Quanto maior for esta energia, menores são os diâmetros e, como pode ser verificado na Lei de Stokes, a velocidade de sedimentação é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro da gota [13].

A cal presente na composição dos fluidos de perfuração tem como principal função manter o pH do fluido alcalino, condição necessária para que os emulsificantes atuem de maneira adequada, uma vez que são formados por ácidos graxos. A alcalinidade também contribui para evitar a corrosão dos equipamentos e a dispersão das formações argilosas. A cal hidratada, por apresentar afinidade com a água da fase dispersa, se solubiliza liberando íons de cálcio e hidroxilas aumentando, assim, o pH do fluido [43]. Após atingir a solubilidade máxima que é de 1,2 g/l à 25°C em água, o excesso da cal na composição resulta em um acúmulo de partículas sólidas que contribuem para o aumento da viscosidade da fase contínua e, conseqüentemente, para a sua estabilidade [44, 45].

A ausência de uma camada de água no fundo da proveta em ambos os casos, isto é, sem e com cal, refuta a possibilidade de ocorrência da coalêscencia completa das gotas resultando na quebra da emulsão. Entretanto, o indício do processo de sedimentação pode ser considerado como empecilho para realização de outros testes, como, a análise de distribuição do tamanho de gotas pelo Zetasizer e do comportamento reológico, como explicado anteriormente.

### 4.3

#### Resultados distribuição do tamanho das gotas

A distribuição do tamanho das gotas foi analisada de duas formas distintas. A primeira foi feita através do microscópio e a segunda, com o uso do Zetasizer. Os resultados destas metodologias distintas serão debatidos mais detalhadamente nas próximas subseções.

#### 4.3.1

##### Resultados da microscopia

As imagens obtidas no microscópio foram analisadas com a utilização do MATLAB®. Os resultados obtidos, tanto no microscópio quanto na análise do MATLAB®, podem ser observados nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 para as amostras sem cal preparadas a 5000, 7500 e 10000 rpm, respectivamente.

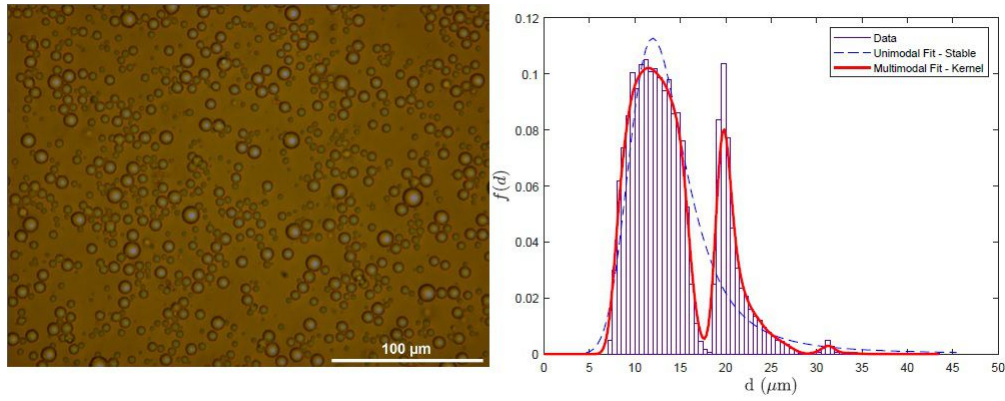


Figura 4.9: Imagem microscópica, à esquerda, e gráfico da frequência do tamanho de gotas, à direita, da emulsão sem cal preparada a 5000 rpm.

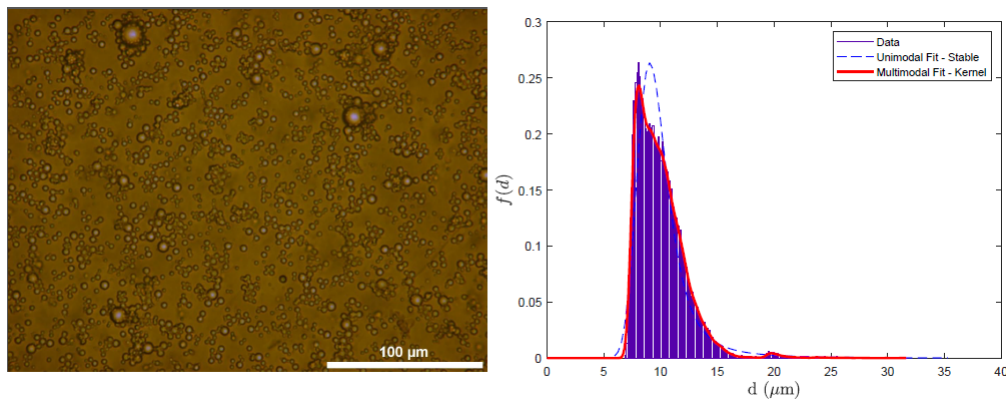


Figura 4.10: Imagem microscópica, à esquerda, e gráfico da frequência do tamanho de gotas, à direita, da emulsão sem cal preparada a 7500 rpm.

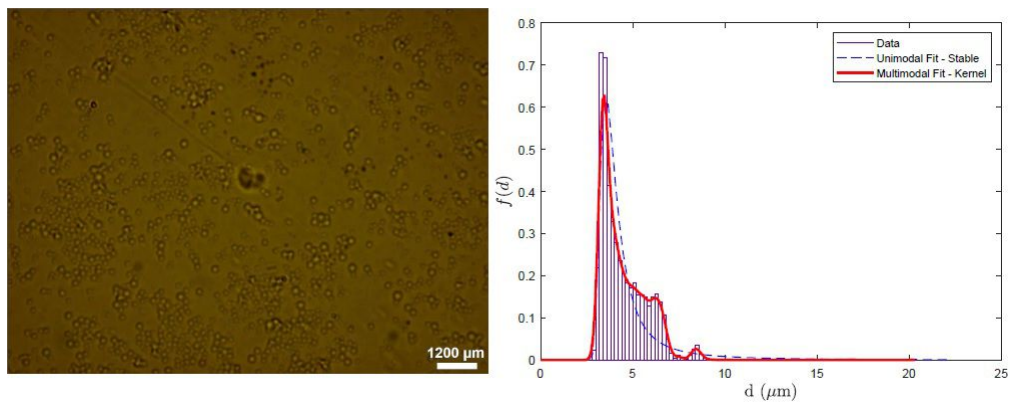


Figura 4.11: Imagem microscópica, à esquerda, e gráfico da frequência do tamanho de gotas, à direita, da emulsão sem cal preparada a 10000 rpm.

Os resultados obtidos para as amostras com cal preparadas a 5000, 7500 e 10000 rpm pode ser observados nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, respectivamente.



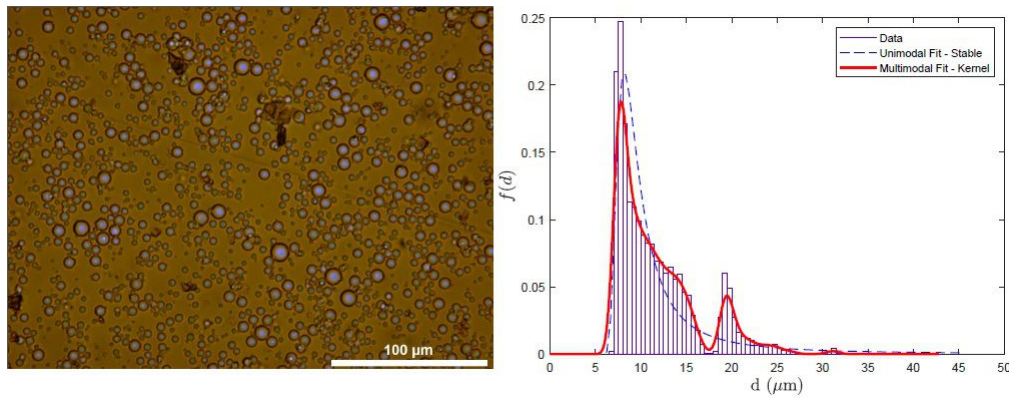


Figura 4.12: Imagem microscópica, à esquerda, e gráfico da frequência do tamanho de gotas, à direita, da emulsão com cal preparada a 5000 rpm.

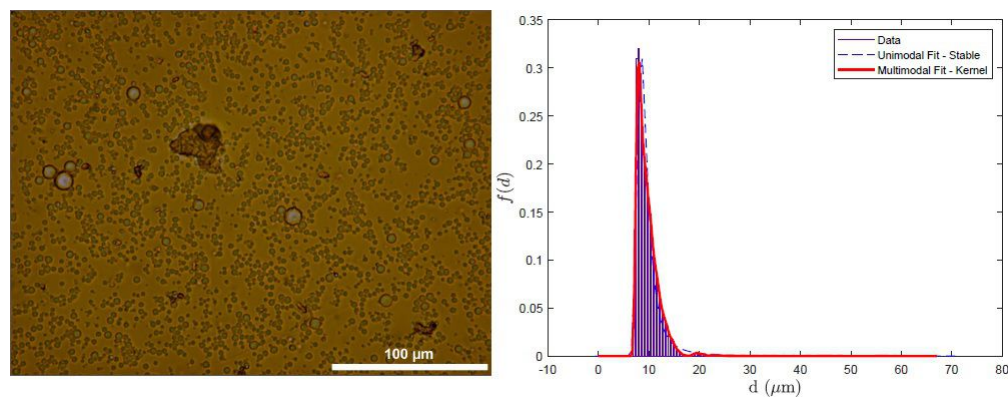


Figura 4.13: Imagem microscópica, à esquerda, e gráfico da frequência do tamanho de gotas, à direita, da emulsão com cal preparada a 7500 rpm.

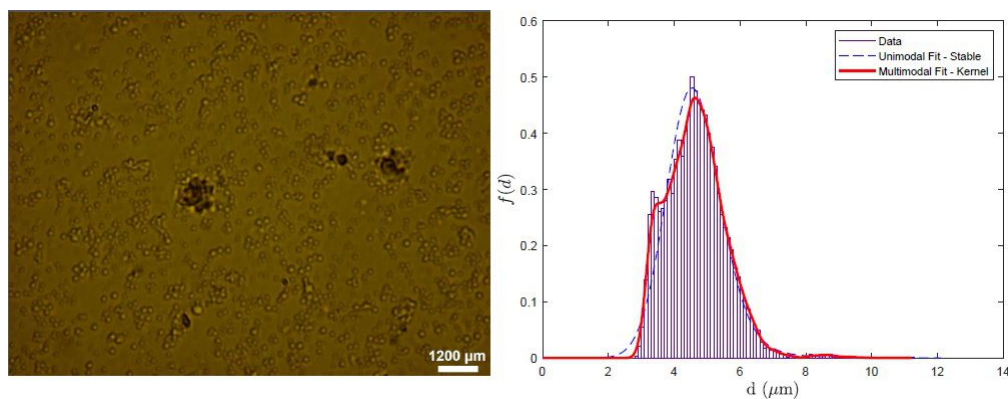


Figura 4.14: Imagem microscópica, à esquerda, e gráfico da frequência do tamanho de gotas, à direita, da emulsão com cal preparada a 10000 rpm.

A partir das imagens microscópicas das amostras sem e com cal é possível afirmar que a velocidade de rotação imposta durante o processo de emulsificação é uma variável determinante nos tamanhos de gota. Como

explicado anteriormente, o diâmetro da gota varia de forma inversamente proporcional com a velocidade, portanto, o aumento desta resulta em gotas menores da fase dispersa. Isto porque a tensão de cisalhamento responsável pela deformação e, conseqüente, quebra das gotas, é maior para velocidades mais altas [13, 14]. Os resultados das emulsões preparadas a 10000 rpm apresentaram pouca nitidez, pois o tamanho médio da gota é muito pequeno para ser observado com a lente utilizada.

As imagens anteriores também mostram que a distribuição não é uniforme, isto é, em uma única amostra são observados diferentes tamanhos de gota. Isto é comprovado pelos gráficos de distribuição do tamanho de gotas gerados pela análise feita no MATLAB®. Trata-se, portanto, de amostras polidispersas. As emulsões preparadas a 5000 rpm, sem e com cal, apresentaram diâmetros variando de 7 até 30  $\mu\text{m}$ . Já as emulsões de 7500 rpm apresentaram gotas variando de 6 até 20  $\mu\text{m}$ . E por fim, a de 10000 rpm, cujas gotas variam entre 2 e 9  $\mu\text{m}$ . Os índices de polidispersação também foram calculados. Para as amostras sem cal, os PDIs foram de 0,33, 0,21 e 0,20 para as amostras de 5000, 7500 e 10000 rpm, respectivamente. Para as com cal, os índices apresentaram valores de 0,38, 0,28 e 0,26 para 5000, 7500 e 10000 rpm, respectivamente. Os índices apresentam valores mais baixos quanto maior for a velocidade de rotação durante o processo de emulsificação indicando menor heterogeneidade do diâmetro das partículas.

Os resultados desta seção comprovam o que foi visto nos *Bottle Tests*. Quanto menores forem as gotas, maior é a estabilidade da emulsão aos fenômenos de coalescência, floculação e *creaming* [8]. Logo, as emulsões de 10000 rpm apresentam uma estabilidade maior que a de 7500 rpm que, por sua vez, é mais estável que a de 5000 rpm.

Após atingir a solubilidade máxima, o excesso da cal presente na composição das emulsões pode ser observado nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 sendo uma estrutura sólida mais escura entre as gotas da fase dispersa. A presença de sólidos contribui com a estabilidade do fluido, portanto, aqueles com cal formaram uma camada sobrenadante menor do que àquela observada nos fluidos sem cal no *bottle test* [45].

### 4.3.2

#### Resultados do Zetasizer

Como mencionado anteriormente, o processo de desestabilização das emulsões representa um problema para a confiabilidade deste tipo de teste. A técnica DLS requer que as partículas estejam em movimento browniano, isto é, as gotas da fase dispersa devem apresentar um movimento aleatório.



As amostras submetidas a análise foram homogeneizadas momentos antes do teste, entretanto, pelo *bottle test*, é possível afirmar que nos primeiros minutos em repouso, principalmente para as amostras sem cal, a camada sobrenadante é formada, indicando o início da sedimentação. Mesmo diante deste conhecimento, todas as amostras foram analisadas. Outra limitação do equipamento Zetasizer é a sua faixa de medição. Para amostras preparadas com baixas velocidades, as gotas podem apresentar um raio médio maior que o valor limite superior de leitura permitido pelo equipamento. Cada teste tem como resultado a geração de três gráficos que representam as medições sequenciais da distribuição do tamanho de gotas da emulsão de acordo com a sua frequência. Os resultados obtidos para as amostras sem cal estão representados nas Figura 4.15, Figura 4.16 e Figura 4.17 para as emulsões preparadas a 5000 rpm, 7500 rpm e 10000 rpm, respectivamente.

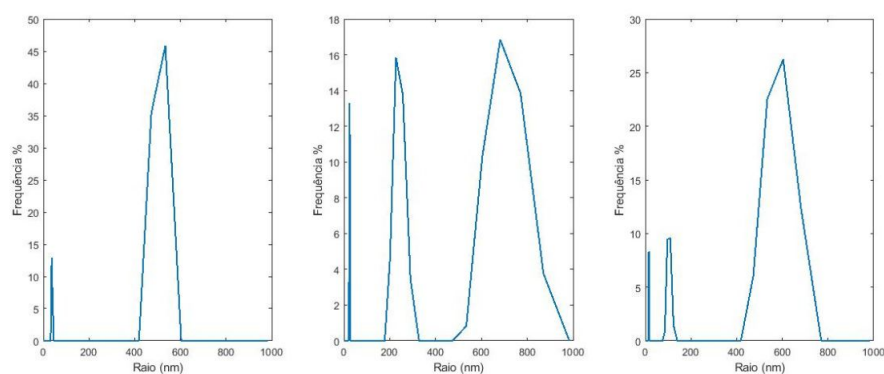


Figura 4.15: Distribuição do tamanho de gotas para amostra sem cal preparada a 5000 rpm.

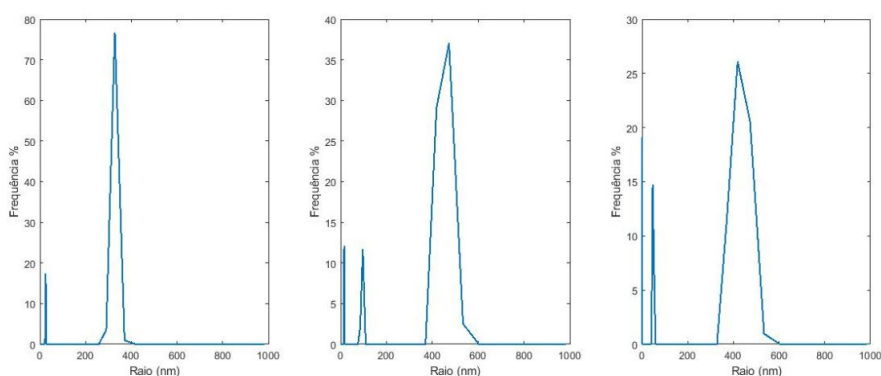


Figura 4.16: Distribuição do tamanho de gotas para amostra sem cal preparada a 7500 rpm.

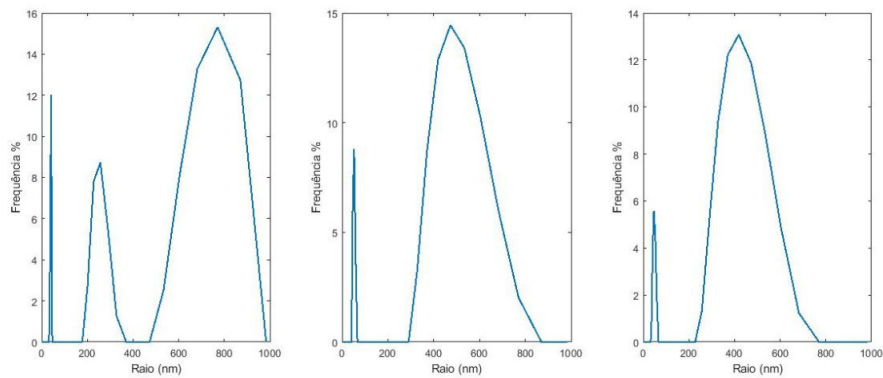


Figura 4.17: Distribuição do tamanho de gotas para amostra sem cal preparada a 10000 rpm.

Ao observar as figuras anteriores junto com as imagens microscópicas é possível afirmar que as amostras são polimodais, isto é, apresentam mais de um tamanho de gota. A falta de repetibilidade dos resultados obtidos dificulta uma análise mais assertiva. A falta de precisão dos dados pode ser em razão do processo de sedimentação das amostras e pelo fato das gotas não serem distribuídas uniformemente. A Tabela 4.2 indica o tamanho de gota mais frequente avaliado para cada amostra. Com exceção do primeiro resultado da amostra preparada a 10000 rpm (raio de 770,52 nm), as gotas de maior raio são aquelas das amostras preparadas com menores velocidades de rotação durante o processo de emulsificação [9].

Tabela 4.2: Tamanhos de gota predominante em cada amostra sem cal assim como sua frequência de aparição para cada gráfico gerado.

Amostra	Gráfico 1		Gráfico 2		Gráfico 3	
	Raio (nm)	Frequência (%)	Raio (nm)	Frequência (%)	Raio (nm)	Frequência (%)
5000 rpm	534,26	45,86	681,98	16,85	603,62	26,24
7500 rpm	327,88	76,75	472,87	37,05	418,54	26,10
10000 rpm	770,52	15,31	472,87	14,45	370,44	12,22

As amostras com cal também foram submetidas a este teste e os resultados obtidos estão representados nas Figura 4.18, Figura 4.19 e Figura 4.20 para as emulsões preparadas a 5000 rpm, 7500 rpm e 10000 rpm, respectivamente.

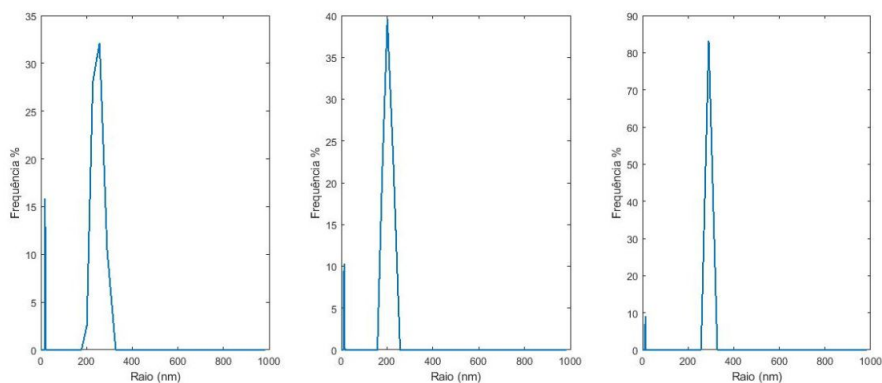


Figura 4.18: Distribuição do tamanho de gotas para amostra com cal preparada a 5000 rpm.

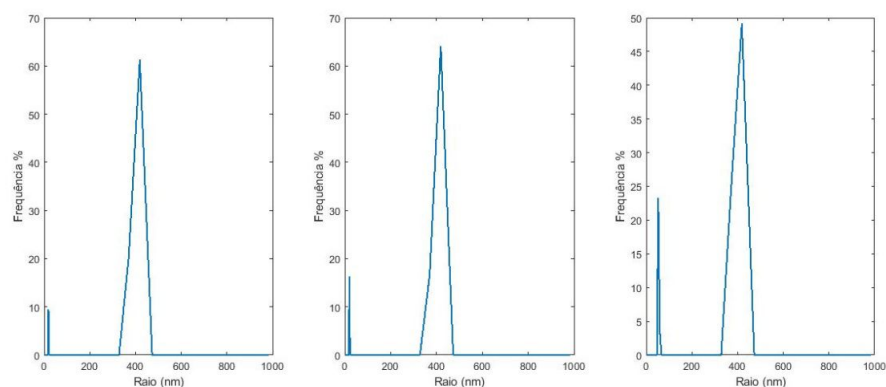


Figura 4.19: Distribuição do tamanho de gotas para amostra com cal preparada a 7500 rpm.

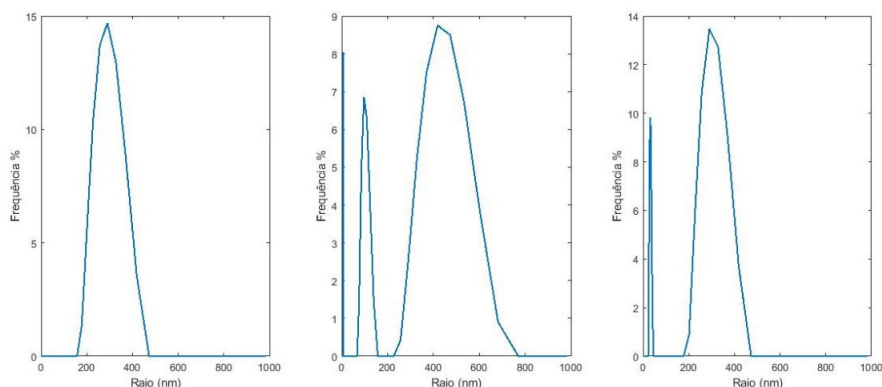


Figura 4.20: Distribuição do tamanho de gotas para amostra com cal preparada a 10000 rpm.

A Tabela 4.3 reúne os tamanhos de gota mais frequentes em cada um dos gráficos. O tamanho médio do raio da amostra de 5000 rpm é menor que os das amostras de 7500 e 10000 rpm, o que é contradizente ao que é encontrado na

literatura. Entretanto, por se tratar de uma emulsão polimodal, uma explicação plausível é que apenas as gotas pequenas foram medidas enquanto que as maiores excedem o limite de leitura do equipamento.

Tabela 4.3: Tamanhos de gota predominante em cada amostra com cal assim como sua frequência de aparição para cada gráfico gerado.

Amostra	Gráfico 1		Gráfico 2		Gráfico 3	
	Raio (nm)	Frequência (%)	Raio (nm)	Frequência (%)	Raio (nm)	Frequência (%)
5000 rpm	256,86	32,15	201,22	39,61	290,2	83,24
7500 rpm	418,54	61,28	418,54	64,07	418,54	49,15
10000 rpm	290,2	14,69	418,54	8,75	290,2	13,46

Comparando os valores da Tabela 4.2 com os da Tabela 4.3, observa-se que o tamanho das gotas são maiores para as amostras sem cal. Entretanto, como os testes foram realizados alguns minutos após o processo de emulsificação, as emulsões sem cal, por apresentarem menor estabilidade, podem ter passado pelo fenômeno da coalescência. Logo, após a união de duas ou mais gotas, o raio médio resultante é maior [8].

Os resultados presentes nessa seção mostram que o equipamento Zetaziser consegue fazer uma medição de estruturas muito menores quando comparada a análise microscópica. A técnica de espalhamento dinâmico de luz mediu tamanhos de gotas cujos raios variavam entre 5 e 900 nm. Já a microscopia mediu gotas cujos raios variavam entre 1 e 15  $\mu\text{m}$ , portanto, sua faixa de medição é maior que a da outra técnica.

#### 4.4

##### Resultado dos testes de reologia

O primeiro teste realizado para todos os fluidos foi o de taxa de cisalhamento constante. Este teste é importante para determinar o tempo mínimo necessário para que todos os pontos sejam analisados sob a condição de regime permanente na curva de escoamento. Os resultados obtidos para os fluidos preparados sem e com cal se encontram na Figura 4.21.

As curvas paralelas ao eixo x indicam uma viscosidade constante e, consequentemente, que o fluido encontra-se sob a condição de regime permanente. Para todas as amostras, o tempo escolhido foi de 100 segundos. A taxa de cisalhamento imposta, por ser muito baixa, não garante a estabilidade da emulsão, por isso as curvas apresentam uma oscilação no final das curvas o que indica o início do processo de sedimentação. Os testes foram refeitos com o objetivo de verificar a repetibilidade dos resultados.

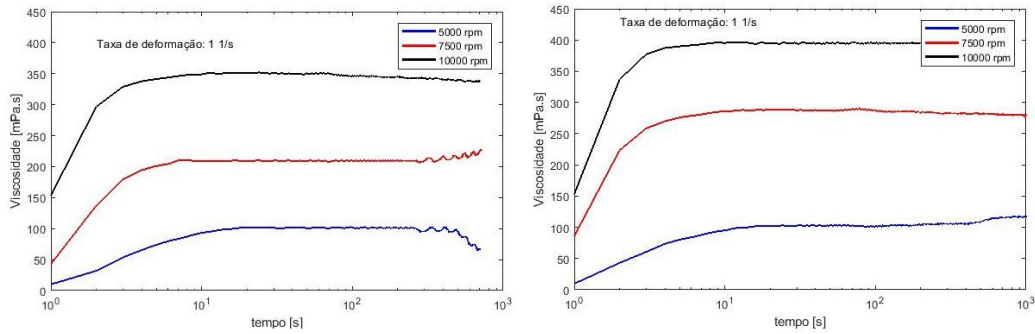


Figura 4.21: Resultados do teste de taxa de cisalhamento constante para os fluidos sem cal, à esquerda, e com cal, à direita.

A curva de escoamento foi prorrogada, primeiramente, para que a temperatura fosse estabilizada e, uma taxa de 1000 1/s foi imposta para retardar o processo de sedimentação durante 1800 segundos. Em seguida, foi estabelecido que a taxa de cisalhamento variasse, de forma decrescente, de 1000 a 1 1/s. Foram obtidos 25 pontos com um intervalo de 100 segundos para cada um deles. Os testes foram refeitos e foi verificada a repetibilidade dos resultados. Os gráficos a seguir mostram a relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para as amostras sem e com cal. O modelo de Carreau-Yasuda foi escolhido para representar a curva de ajuste dos pontos experimentais. Portanto, a equação do modelo que descreve o comportamento da viscosidade foi multiplicada pela taxa de deformação para se obter a equação referente à tensão. As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 representam as curvas de escoamento para os fluidos preparados a 5000, 7500 e 10000 rpm, respectivamente.

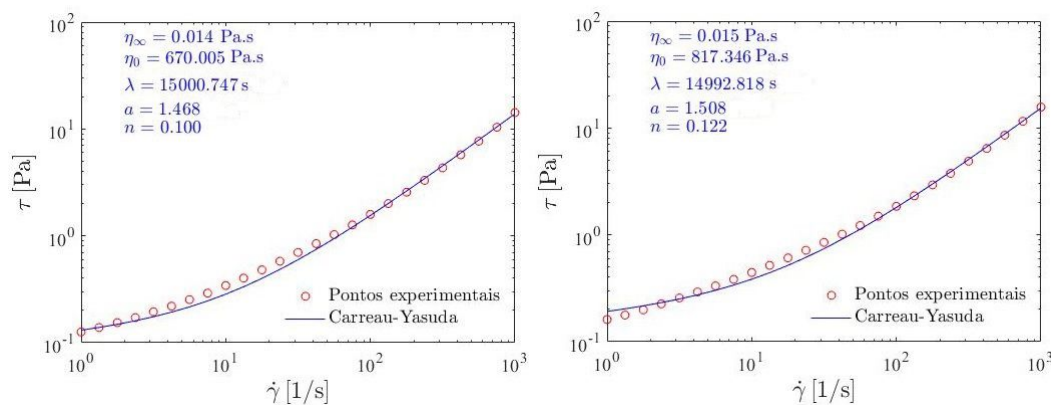


Figura 4.22: Taxa de deformação vs. tensão de cisalhamento para a emulsão preparada a 5000 rpm sem cal, à esquerda, e com cal, à direita.

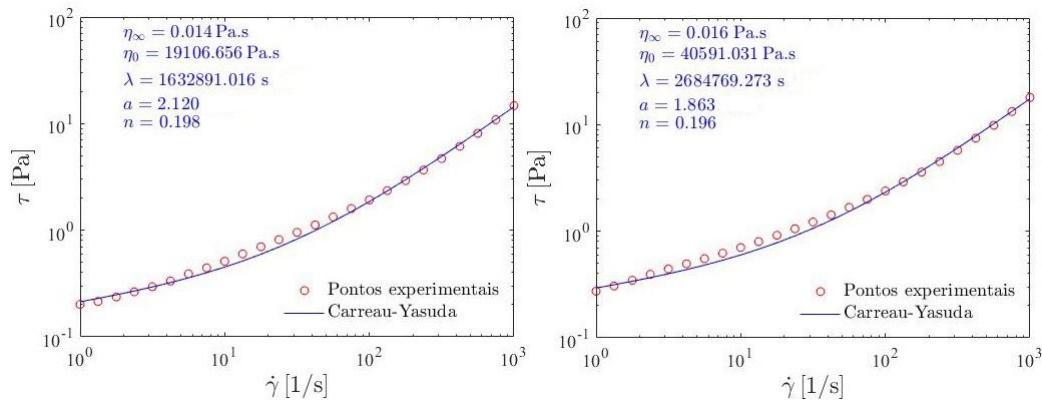


Figura 4.23: Taxa de deformação vs. tensão de cisalhamento para a emulsão preparada a 7500 rpm sem cal, à esquerda, e com cal, à direita

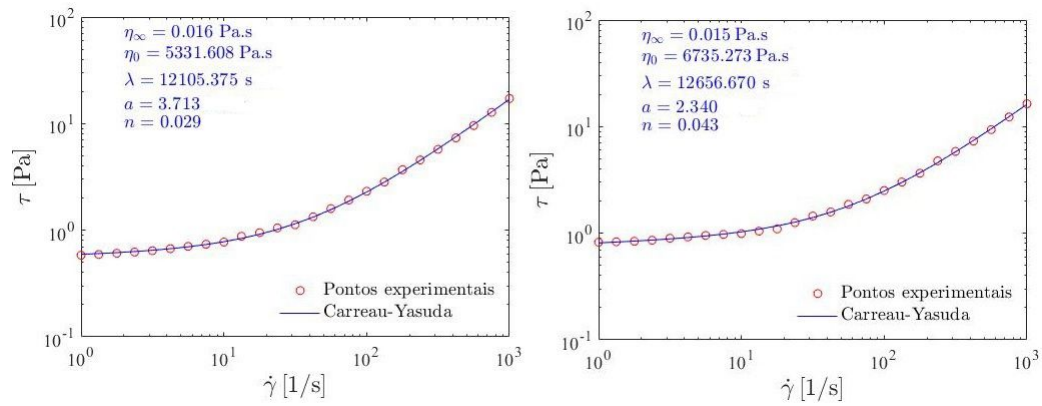


Figura 4.24: Taxa de deformação vs. tensão de cisalhamento para a emulsão preparada a 10000 rpm sem cal, à esquerda, e com cal, à direita

Os gráficos anteriores mostram que as curvas, para todas as amostras, interceptam o eixo y em valores muito baixos, isto é, valores de tensão menores que 1 Pa para taxa de deformação de 1 1/s. Portanto, neste caso, é possível considerar a tensão limite de escoamento desprezível. Portanto, pelas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24, é possível confirmar a escolha do modelo de Carreau-Yasuda. Pelo parâmetro  $\eta_{\infty}$ , viscosidade referente ao segundo platô newtoniano previsto pelo modelo, observa-se que as amostras convergem para um mesmo valor de aproximadamente 0,015 Pa.s, que poderá ser visto nas curvas de viscosidade das amostras sem e com cal na Figura 4.25.

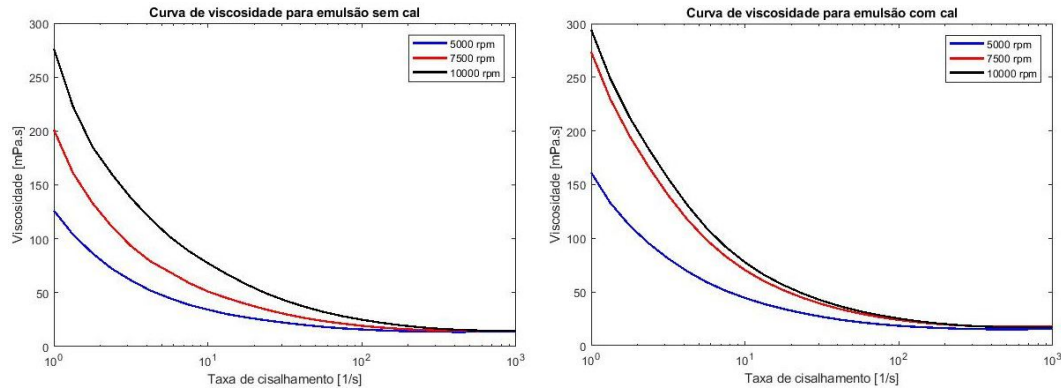


Figura 4.25: Curva de viscosidade das amostras sem cal, à esquerda, e com cal, à direita.

As curvas apresentadas anteriormente mostram dois comportamentos distintos. Para baixas taxas de deformação, aproximadamente entre 1 a 200 1/s, as amostras apresentam uma tendência de comportamento conhecido como *shear thinning* de um fluido não newtoniano, isto é, a viscosidade diminui à medida que a taxa de deformação aumenta, conforme previsto pelos valores obtidos pelo parâmetro  $n$  do modelo Carreau-Yasuda. Entretanto, para taxas maiores que 200 1/s, a viscosidade se aproxima de um valor constante, exibindo, portanto, o platô newtoniano ( $\eta_\infty$ ). Sabe-se que os sistemas analisados apresentam partículas de diferentes tamanhos, que quando em repouso, são orientadas aleatoriamente correspondendo ao seu estado mínimo de energia. Nesta condição, o sistema tende a resistir a qualquer deformação quando baixas taxas de cisalhamento são impostas e, conseqüentemente, altos valores de viscosidade são observadas. À medida que a taxa aumenta gradualmente, as partículas começam a se deformar de forma a se alinhar com a direção do fluxo ou as unidades de gotas aglomeradas se desintegram em pequenas unidades que são alinhadas para escoar como representado na Figura 4.26. Essas mudanças na microestrutura do sistema facilitam o fluxo, portanto, a resistência ao escoamento reduz, isto é, a viscosidade diminui [29].

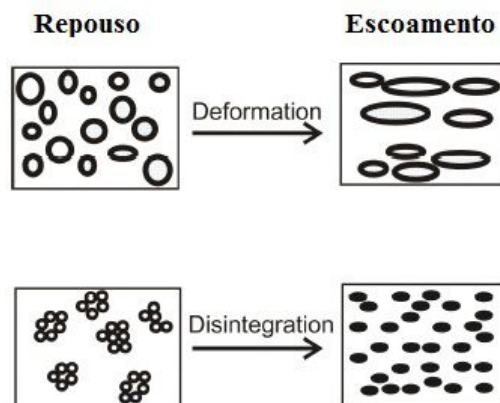


Figura 4.26: Microestrutura do sistema em repouso e em escoamento. Adaptado de [28].

A Tabela 4.4 mostra as viscosidades para cada amostra quando uma taxa de 1 1/s é imposta. Concluí-se que para maiores velocidades de rotação durante o preparo das emulsões, maior é a viscosidade. Isto porque altas taxas de cisalhamento durante a emulsificação geram gotas com diâmetros menores e esta redução provoca o aumento da viscosidade do sistema, uma vez que, gotas pequenas tendem a ser mais rígidas, resistindo assim, ao escoamento. Outro aspecto que deve ser levado em consideração é que, para uma fração volumétrica da fase dispersa constante, a formação de gotas menores resulta em uma distância de separação média menor e, conseqüentemente, provoca o aumento da interação hidrodinâmica das gotas e na viscosidade [47]. Já gotas maiores estão mais suscetíveis a deformação à medida que taxa de cisalhamento aumenta se alinhando na direção do fluxo apresentando, assim, menor resistência [46]. A polidispersão é outro fator que influencia a viscosidade. Quando comparadas com emulsões monodispersas, a viscosidade de sistemas bimodais, isto é, com dois tamanhos de gotas, pequena e grande, apresentam uma viscosidade mínima que é menor que a do o sistema monodisperso com gotas grandes. Este fato está relacionado ao empacotamento das gotas. As gotas com menor diâmetro se alocam nos espaços vazios entre as gotas maiores isolando-as ou lubrificando-as. Vale ressaltar que esta relação da polidispersão com a viscosidade é válida para emulsões bimodais, pois quando os sistemas apresentam três ou mais tamanhos de gotas predominantes, a viscosidade tende a aumentar com o aumento da proporção de tamanho menores de gota [48].



Tabela 4.4: Resultados da viscosidade quando uma taxa de 1 1/s é aplicada para amostras sem e com cal.

Velocidade de rotação (rpm)	Viscosidade (mPa.s)	
	Amostra sem cal	Amostra com cal
5000	126,15	161,18
7500	201,17	273,62
10000	276,36	294,35

Outro ponto importante que deve ser explicado é a relação da cal hidratada na composição. Pelas imagens microscópicas, observa-se que nem toda cal consegue se solubilizar e, quando ela atinge sua solubilidade máxima, grãos sólidos permanecem no sistema. A presença de pequenas partículas sólidas agem como barreiras e, portanto, representam uma resistência ao fluxo [47]. Logo, a viscosidade é maior. O aumento da viscosidade pode ser descrito assumindo-se um campo de fluxo ao redor de uma única partícula, como representado na Figura 4.27.

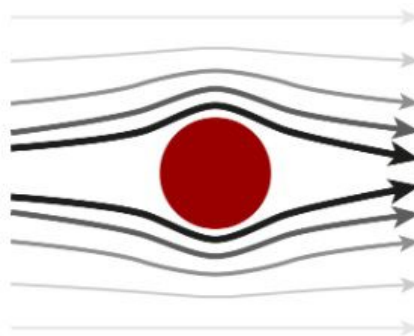


Figura 4.27: Linhas de fluxo ao redor de uma partícula sólida [47].

Para baixas concentrações de sólidos, a probabilidade de interação entre partículas é muito pequena. Entretanto, com o aumento desta concentração, a ocorrência de colisões entre as partículas se torna mais provável e, consequentemente, quando há o atrito entre elas, a força de cisalhamento para provocar o escoamento é maior [47].

Os testes de *stress sweep* foram conduzidos a temperatura ambiente de modo a determinar a região viscoelástica linear. A frequência empregada nas medições foi de 1 Hz. Neste caso, foi imposta uma tensão senoidal variando de 0,01 a 10 Pa. Os resultados para as amostras sem e com cal podem ser observados na Figura 4.28.

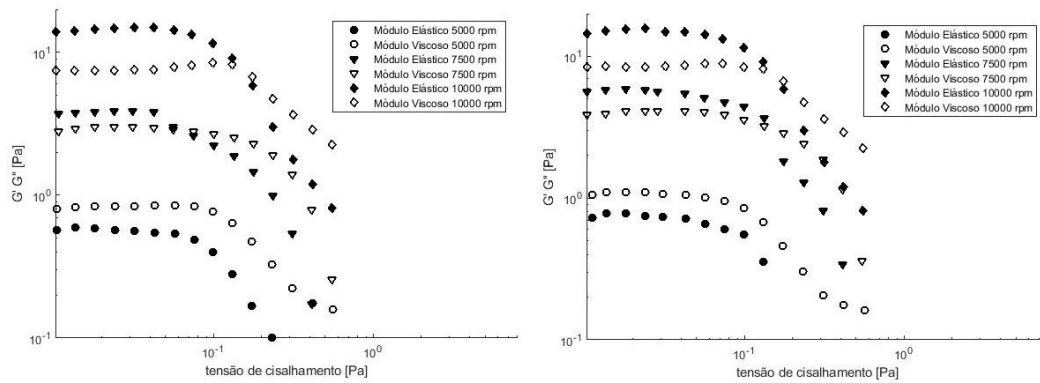


Figura 4.28: Resultados dos testes oscilatórios para amostras sem cal, à esquerda, e para amostras com cal, à direita.

Os ensaios das emulsões sem e com cal mostraram que tanto  $G'$  e  $G''$  aumentam com a redução do tamanho das gotas da fase dispersa. Os resultados ainda indicam que as emulsões preparadas a 5000 rpm apresentam um comportamento viscoso mais predominante ( $G'' > G'$ ), isto é, a energia utilizada para a deformação da amostra se dissipa viscosamente e o comportamento se assemelha a de um líquido. Por outro lado, o caráter elástico é mais evidente nas emulsões preparadas a 7500 e 10000 rpm ( $G' > G''$ ). Para amostras cujo  $G'$  é maior que  $G''$ , o fluido resiste mais a deformação quando uma tensão é imposta, isto é, ele indica a capacidade que o material tem de armazenar energia sem escoar. Em geral, uma emulsão é considerada relativamente estável quando o comportamento elástico prevalece sobre o viscoso, isto é,  $G'$  maior que  $G''$  [49]. Entretanto, vale resaltar, que para as amostras analisadas, a predominância do módulo elástico não assegurou a estabilidade da emulsão, como demonstrado no *bottle test*. Contudo, as emulsões sem e com cal de 10000 rpm, cujas camadas sobrenadantes formadas foram as menores, apresentaram maiores valores de  $G'$ .

Os testes de varredura de tempo foram inconclusivos para todas as amostras sem e com cal. O torque durante a realização destes testes foi abaixo do valor mínimo e os dados não foram medidos corretamente.

## 5 Conclusão

O trabalho aqui desenvolvido envolveu assuntos teóricos e práticos com relação ao estudo das emulsões. O fluido escolhido para ser analisado foi uma emulsão água em óleo que consiste na base de um fluido de perfuração de base sintética, cuja fase contínua é formada por uma base orgânica, a olefina. O principal objetivo foi estabelecer uma relação entre a distribuição do tamanho de gotas com a estabilidade da emulsão. Da literatura, sabe-se que o tamanho das gotas é influenciado por alguns fatores, entre eles, a velocidade de rotação durante o processo de emulsificação. Portanto, foram adotadas três velocidades diferentes: 5000, 7500 e 10000 rpm. Além disso, de forma a melhorar a estabilidade das emulsões, na segunda etapa dos testes, foi acrescida à composição do fluido a cal hidratada.

Os testes, realizados à temperatura ambiente, forneceram informações condizentes com o que é encontrado na literatura. Pelos resultados obtidos, concluiu-se que:

- Pelos testes de tensão interfacial, infere-se que a redução da concentração de emulsificantes na composição provoca um aumento na tensão interfacial, dificultando, assim o processo de emulsificação, uma vez que há uma quantidade menor de moléculas adsorvida na interface do sistema. A presença de partículas sólidas, neste caso, representada pela cal hidratada, provocou um pequeno aumento da tensão quando comparada a amostra sem cal.
- A partir dos resultados do *bottle test*, é possível fazer duas afirmações. A primeira é que quanto maior for a velocidade de rotação durante o processo de emulsificação, maior é a energia fornecida para deformação e, conseqüentemente, menores são as gotas formadas. Quanto menor for o diâmetro das gotas, mais devagar ocorre a sedimentação. Logo, menor é a camada sobrenadante formada. A segunda afirmação está relacionada com a presença em excesso da cal no sistema que permanece na forma de partículas sólidas. Elas contribuem para o aumento da viscosidade da emulsão retardando também a sedimentação.
- A microscopia comprovou que, de fato, quanto maior a velocidade de rotação, menores são as gotas da fase dispersa. Além disso, os resultados

mostraram que tratam-se de emulsões polimodais, isto é, não há um único tamanho de gota presente no sistema. Os testes de distribuição do tamanho de gotas pelo Zetasizer não apresentaram repetibilidade, impossibilitando uma conclusão mais assertiva. A falta de precisão dos dados pode ser em razão do processo de sedimentação das amostras e pelo fato das gotas não serem distribuídas uniformemente.

- As curvas de escoamento foram programadas inicialmente para impor uma taxa de deformação de 1000 1/s enquanto a temperatura se estabilizava evitando, assim, a formação de uma camada sobrenadante. Em seguida, a taxa de deformação variou de forma decrescente contribuindo para o pré-cisalhamento da estrutura do fluido fazendo com que o regime permanente fosse atingido mais rapidamente. Os pontos experimentais foram plotados juntos com uma curva de ajuste representada pelo modelo de Carreau-Yasuda, que é caracterizado pela ausência da tensão limite de escoamento e pela presença de platôs newtonianos, nos quais a viscosidade permanece constante. O gráfico de viscosidade mostrou que as amostras apresentam dois comportamentos distintos. O primeiro de *shear thinning*, isto é, à medida que a taxa de deformação aumenta, menor é a viscosidade, e o segundo, se assemelha ao comportamento newtoniano, no qual a viscosidade permanece constante.
- Os testes de *stress sweep* mostraram que as emulsões preparadas a 5000 rpm, sem e com cal, apresentaram um comportamento viscoso mais predominante ( $G'' > G'$ ), enquanto que as demais, o caráter elástico é mais evidente ( $G' > G''$ ).

Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que o protocolo considerado para o preparo das emulsões deve ser seguido isto é, deve-se utilizar valores mais elevados de taxas de rotação durante a emulsificação e os fluidos devem ter em sua composição a cal hidratada. Entretanto, sugere-se a análise de outros parâmetros, como, concentração de cal e de emulsificante, para se obter um protocolo ainda mais otimizado.

## 5.1

### Trabalhos futuros

Como mencionado anteriormente, a estabilidade das emulsões é influenciada por diferentes fatores e, neste trabalho, a variável principal escolhida foi a agitação mecânica imposta durante a emulsificação que, consequentemente, influencia diretamente na distribuição do tamanho das gotas. Entretanto, seria interessante entender como os outros fatores afetam nesta estabilidade. Por-

tanto, visando contribuir para pesquisas futuras dando continuidade a este trabalho, ficam sugeridos os seguintes pontos:

- Investigar a influência das diferentes concentrações de cal na tensão interfacial. Além disso, investigar a influência da alcalinidade, através da medição pH, no desempenho dos emulsificantes.
- Investigar a concentração de emulsificantes de forma a determinar seu CMC e se esta quantidade é suficiente para garantir uma estabilidade semelhante à obtida neste trabalho, evitando, assim, o desperdício de material.
- Estudar o efeito da temperatura tanto na estabilidade das emulsões, através do *bottle test*, quanto no seu comportamento reológico.
- Investigar como a fração volumétrica da fase dispersa contribui para a estabilidade das emulsões.

## Referências bibliográficas

- [1] BRASIL. Lei nº 9.966, de 28 de abril de 2000. Altera a legislação ambiental federal. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2 de janeiro de 2018. Disponível em: [http://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/1738771/do1-2018-01-11-instrucao-normativa-n-1-de-2-de-janeiro-de-2018-1738767](http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/1738771/do1-2018-01-11-instrucao-normativa-n-1-de-2-de-janeiro-de-2018-1738767). Acesso em: 10 de janeiro de 2020.
- [2] THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2<sup>nd</sup> edition, 2001.
- [3] ROCHA, L. A. S. et al. **Perfuração Direcional**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 3<sup>rd</sup> edition, 2011.
- [4] CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. **Drilling fluids: State of the art**. Journal of Petroleum Science and Engineering, 14:221–230, 1996.
- [5] PETROBRAS. Reduzimos em 55% o tempo de perfuração de poços no pré-sal. Disponível em: <https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/reduzimos-em-55-o-tempo-de-perfuracao-de-pocos-no-pre-sal.htm>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2020.
- [6] AKBARI, S.; NOUR, A. H. **Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review**. International Journal of Innovative Research and Scientific Studies, p. 14–21, 2018.
- [7] GOODARZI, F.; ZENDEHBOUDI, S. **A comprehensive review on emulsions and emulsion stability in chemical and energy industries**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 97, 2019.
- [8] TADROS, T. F. **Colloids and Interface Science Series**. Wiley-VCH, 1<sup>st</sup> edition, 2009.
- [9] TCHOLAKOVA, S.; DENKOV, N. D.; LIPSB, A. **Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers**. Physical Chemistry Chemical Physics, 10:1597–1712, 2008.

- [10] ANSEL, H. C.; POPOVICH, N. G.; ALLEN JR., L. V. **Formas Farmacêuticas e Sistemas de Liberação de Fármacos**. Artmed, Porto Alegre, 9<sup>th</sup> edition, 2013.
- [11] DRA. VLADI OLGA CONSIGLIERI. **Emulsões**. Disponível em: [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3240563/mod\\_resource/content/1](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3240563/mod_resource/content/1). Acesso em: Maio de 2020.
- [12] FRANZOL, A; REZENDE, M. C. Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico. *Polímeros*, 25, 2015.
- [13] MCCLEMENTS, D. J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47:611–649, 2007.
- [14] PETSEV, D. N. **Emulsions: Structure Stability and Interactions**. Elsevier, 1<sup>st</sup> edition, 2004.
- [15] DA SILVA, I. C. V. D.; BARCA, L. F.; DE SOUZA, M. A. Estudo da estabilidade de emulsões de Óleo em Água. 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2011.
- [16] SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Wiley-VCH, 1<sup>st</sup> edition, 2005.
- [17] BOUCHAMA, F. et al. On the mechanism of catastrophic phase inversion in emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering. Aspects*, 231:11–17, 2003.
- [18] PERAZZO, A.; PREZIOSI, V.; GUIDO, S. Phase inversion emulsification: Current understanding and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 222:581–599, 2015.
- [19] WALSTRA, P. **Emulsions (chapter 8)**. In *Fundamentals of interface and colloid science*, volume V Soft Colloids Elsevier Academic Press, 2005.
- [20] TAYLOR, P. Ostwald ripening in emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 75:107–163, 1998.
- [21] DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. Blucher, São Paulo, 1<sup>st</sup> edition, 2011.
- [22] CHEN, G.; TAO, D. An experimental study of stability of oil-water emulsion. *Fuel Processing Technology*, 86:499–508, 2004.

- [23] ABSMAIL, B et al. **Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability.** *Ultrasonics Sonochemistry*, 6:75–83, 1999.
- [24] BEHREND, O.; AX, K.; SCHUBERT, H. **Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound.** *Ultrasonics Sonochemistry*, 7:77–85, 2000.
- [25] GOODWIN, J. W. **Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction.** John Wiley Sons, 2004.
- [26] BIRD, R. B. **Fenômenos de transporte.** LTC, Rio de Janeiro, 2<sup>nd</sup> edition, 2004.
- [27] BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology.** Elsevier, Amsterdam, 1<sup>st</sup> edition, 1989.
- [28] BARNES, H. A. **Shear-thickening (“dilatancy”) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in newtonian liquids.** *Journal of Rheology*, 33:329–366, 1989.
- [29] CHHABRA R.P. **Non-Newtonian Fluids: An Introduction.** Springer, New York, 2010.
- [30] MATOS, H.M.M., OLIVEIRA, P.J.. **Escoamento newtoniano e não-newtoniano inelástico num “t” bidimensional: Variação da inércia e da razão de caudais.** II Conferência Nacional de Métodos Numéricos em Mecânica de Fluidos e Termodinâmica, 2008.
- [31] TIAB, D.; DONALDSON, E. C.. **Petrophysics. Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties.** Gulf Professional Publishing, 3<sup>rd</sup> edition, 2011.
- [32] CHANAMAI, R.; HERRMANN, N.; MCCLEMENTS, D. J. **Ultrasonic spectroscopy study of flocculation and shear-induced floc disruption in oil-in-water emulsions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 204:268–276, 1998.
- [33] MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais: Uma Introdução.** E-papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, 2002.
- [34] ANTON PAAR. **The principles of dynamic light scattering.** Disponível em: <https://wiki.anton-paar.com/br-pt/os-principios-da-dispersao-de-luz-dinamica/>. Acesso em: Maio de 2020.



- [35] LINKOV, P. et al. **Comparative advantages and limitations of the basic metrology methods applied to the characterization of nanomaterials.** *Nanoscale*, 5:8781–8798, 2013.
- [36] DA SILVA, V. B.; DA COSTA, M. P. **Influence of processing on rheological and textural characteristics of goat and sheep milk beverages and methods of analysis.** *Processing and Sustainability of Beverages*, 2:373–412, 2019.
- [37] FERNANDA, P. **Structure-Function Analysis of Edible Fats**, chapter 11. *Methods Used in the Study of the Physical Properties of Fats*, p. 313–385. AOCS Press, 2018.
- [38] PEÇANHA, R. P. **Sistemas Particulados : Operações unitárias envolvendo partículas e fluidos.** Elsevier, Rio de Janeiro, 1<sup>st</sup> edition, 2014.
- [39] MEZGER, T. G. **The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers.** Vincentz, Hannover, 2<sup>nd</sup> edition, 2006.
- [40] DINKGREVE, M et al. **On different ways of measuring “the” yield stress.** *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 238:233–241, 2016.
- [41] MUKHERJEE, I.; MOULIKA, S. P.; RAKSHIT, A. K.. **Tensiometric determination of gibbs surface excess and micelle point: A critical revisit.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 394:329–336, 2013.
- [42] DONG, L., JOHNSON, D.. **Interfacial tension measurements of colloidal suspensions: An explanation of colloidal particle-driven interfacial flows.** *Advances in Space Research*, 32:149–153, 2003.
- [43] DA COSTA, W R P et al. **Estudo da influência do teor de cal no desempenho do emulsificante usado na estabilização de emulsões inversas de base olefínica.** *Encontro Nacional de Construção de Poços de Petróleo e Gás*, 2019.
- [44] CALHEIROS, J E et al. **Hidróxido de cálcio: revisão bibliográfica das aplicações clínicas e ações curativas na prática endodôntica.** *IX Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e V Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba*, p. 1662–1665.

- [45] RADZLAN, R. BT.. **The effect of lime and primary emulsifier on rheological behaviour of palm fatty acid distillate (pfad)-based drilling fluid.** Petroleum engineering dissertation, Universiti Teknologi Petronas, Tronoh, Perak, 2013.
- [46] PAL, R.. **Effect of droplet size on the rheology of emulsions.** AIChE Journal, 42:3181–3190, 1996.
- [47] ANTON PAAR. **The influence of particles on suspension rheology.** Disponível em: <https://wiki.anton-paar.com/br-pt/a-influencia-de-particulas-na-reologia-de-suspensao/>. Acesso em: Fevereiro de 2021.
- [48] PAL, R.. **Effect of droplet size on the rheology of emulsions.** AIChE Journal., 42:3181–3190, 1996.
- [49] PAL, R.. **Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on rheological parameters.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 405:73–78, 2012.