



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



ESTABILIDADE E REOLOGIA DE EMULSÕES INVERSAS DE
OLEFINA LINEAR COM SOLUÇÕES SATURADAS DE NaCl E CaCl₂

Fernando Garcia Friaça

Uberlândia – MG

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Estabilidade e reologia de emulsões inversas de olefina linear com soluções saturadas de NaCl e CaCl₂

Fernando Garcia Friaça

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Coorientadora: Profa. Dra. Marina Seixas Pereira

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

F897 Friaça, Fernando Garcia, 1994-
2020 Estabilidade e reologia de emulsões inversas de olefina linear
com soluções saturadas de NaCl e CaCl₂ [recurso eletrônico] /
Fernando Garcia Friaça. - 2020.

Orientador: Carlos Henrique Ataíde.
Coorientadora: Marina Seixas Pereira.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.166>
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química. I. Ataíde, Carlos Henrique, 1956-,
(Orient.). II. Pereira, Marina Seixas, 1985-, (Coorient.). III.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 08/2020, PPGEQ				
Data:	17 de fevereiro de 2020	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	10h
Matrícula do Discente:	11812EQU008				
Nome do Discente:	Fernando Garcia Friaça				
Título do Trabalho:	Estabilidade e reologia de emulsões inversas de olefina linear com soluções saturadas de NaCl e CaCl ₂				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Otimização da separação sólido-líquido na perfuração de poços de petróleo e gás e modelagem e simulação numérica de escoamentos de fluidos em seções anulares				

Reuniu-se na sala 1K228, Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Jéssika Marina dos Santos - DEQUI/UFSJ; Flávia Marques Fagundes - PNPD/PPGEQ/UFU; Ricardo Correa de Santana - PPGEA/UFU; Marina Seixas Pereira - PPGEQ/UFU, coorientadora e Carlos Henrique Ataíde - PPGEQ/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Henrique Ataíde, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/02/2020, às 10:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marina Seixas Pereira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/02/2020, às 10:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Correa de Santana, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/02/2020, às 10:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flávia Marques Fagundes, Usuário Externo**, em 17/02/2020, às 10:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jéssika Marina dos Santos, Usuário Externo**, em 17/02/2020, às 10:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1871404** e o código CRC **52E55474**.

*A meus pais Rita e Nelson, meu irmão Alexandre,
meus avós Nilce e Nilton, dedico.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado saúde e inteligência para superar todas as dificuldades e conseguir chegar onde hoje estou.

Aos meus pais, Nelson e Rita, e ao meu irmão, Alexandre, que sempre acreditaram e nunca mediram esforços para que eu pudesse realizar meus sonhos. Aos meus avós e demais familiares, pois mesmo longe durante essa etapa, o amor e a preocupação fizeram valer por todo tempo.

Agradeço também aos meus amigos, Amanda, Daniel, Carol e Isabela, que sempre torceram por mim e tornaram esses anos mais felizes e agradáveis.

Aos meus amigos do laboratório, Jéssica, Thais, Anderson, João Mauro, Davi, José Alair, Giovani, Ana, Vinícius, Raíssa e Janaína por sempre estarem presentes e dispostos a ajudar.

À CAPES e Petrobras pelo suporte financeiro e de materiais para a realização da pesquisa.

Aos professores orientadores, Carlos Henrique Ataíde e Marina Seixas Pereira, por toda atenção, paciência e dedicação durante a realização deste trabalho.

“To persevere is important for everybody.

Don’t give up, don’t give in.

There is always an answer to everything”.

Louis Zamperini

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE SÍMBOLOS	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT	vii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivos específicos	3
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Fluidos de perfuração.....	4
2.1.1 Tipos de fluidos de perfuração	7
2.1.2 Propriedades dos fluidos de perfuração	12
2.1.3 A reologia dos fluidos de perfuração	14
2.1.4 Uso de olefinas e parafinas como base do fluido de perfuração	19
2.1.5 Utilização de cloretos como inibidores da reatividade folhelho-fluido	21
2.2 Emulsões	23
2.2.1 Classificação das emulsões	23
2.2.2 Processos de quebra de emulsões.....	24
2.2.3 Agentes emulsificantes.....	27
2.2.4 Distribuição de tamanho de gotas	29
CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1 Determinação da concentração de saturação das soluções salinas saturadas	33
3.2 Preparação das emulsões.....	34
3.3 Metodologia para obtenção da DTG, estabilidade e reologia das emulsões.....	35
3.3.1 Distribuição de tamanho de gotas	35

3.3.2 Estabilidade	38
3.3.3 Reologia	38
3.3 Densidade aparente das fases contínua e dispersa das emulsões	39
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Determinação da concentração de saturação das soluções salinas saturadas	40
4.2 Distribuição de tamanho de gotas	40
4.3 Estabilidade das emulsões	50
4.4 Reologia	54
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	59
5.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
APÊNDICE A	72
DTGs das emulsões olefinicas para diferentes concentrações de emulsificante	72
APÊNDICE B.....	74
Avaliação da altura da fase menos densa de cada emulsão em diferentes tempos de repouso	74
APÊNDICE C	76
Certificado de calibração do reômetro Brookfield R/S plus.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 — Circulação do fluido de perfuração em um sistema de perfuração convencional.	5
Figura 2. 2 — Composição típica de fluidos de perfuração à base de água e de base não aquosa em porcentagem mássica.	7
Figura 2. 3 - Variações de tensão cisalhante com a taxa de deformação para diferentes regimes de escoamento: (a) fluxo empistonado, (b) zona de transição, (c) fluxo laminar, (d) zona de transição, (e) fluxo turbulento.	15
Figura 2. 4 — Curvas de consistência para os modelos de fluxo com propriedades independentes do tempo de cisalhamento: (a) fluido newtoniano; (b) pseudoplástico; (c) plástico de <i>Bingham</i> , (d) fluido de <i>Herschel-Bulkley</i>	17
Figura 2. 5 — Curvas de fluxo para fluidos não newtonianos com propriedades dependentes do tempo de cisalhamento.	18
Figura 2. 6 — Tensão cisalhante (a) e viscosidade aparente (b) <i>versus</i> taxa de deformação para um fluido tixotrópico.	19
Figura 2. 7 — Classificação das emulsões (a) A/O, (b) O/A, (c) A/O/A e (d) O/A/O.	24
Figura 2. 8 — Processos de quebra de emulsões (a) cremação, (b) sedimentação, (c) floculação, (d) inversão de fases, (e) coalescência e (f) amadurecimento de Ostwald.	25
Figura 2. 9 — Orientação das partes hidrofílicas e lipofílicas de um emulsificante em uma gota.	27
Figura 2. 10 — Representação esquemática dos fenômenos de repulsões estérica e eletrostática.	28
Figura 2. 11 — Efeito Gibbs-Marangoni.	29
Figura 2. 12 — Tipos de distribuição de tamanho de gotas (a) simétrica, (b) assimétrica ou log- normal, (c) bimodal, (d) monodispersa, (e) polidispersa e (f) polidispersa bimodal.	30
Figura 2. 13 — DTGs monodispersa (I) e polidispersa (II).	31
Figura 2. 14 — DTG simétrica.	32

Figura 3. 1 – Procedimento para determinação da concentração de saturação de NaCl e CaCl ₂	33
Figura 3. 2 – Agitador Ultra-Turrax T25 IKA.	34
Figura 3. 3 – Fluxograma de testes com as emulsões olefinicas.	35
Figura 3. 4 – Microscópio óptico Nikon E200.	35
Figura 3. 5 – Imagem a ser analisada no <i>software</i> ImageJ.	36
Figura 3. 6 – Distribuição acumulativa das microesferas da solução padrão.	37
Figura 3. 7 – Altura da fase menos densa (H) das emulsões no teste de proveta.	38
Figura 3. 8 – Método de obtenção da magnitude da tixotropia.	39
Figura 4. 1 – Microscopias das emulsões com concentração de emulsificante de 18 lb/bbl e velocidades de agitação 3400 (a), 5400 (b) e 7400 rpm (c).	41
Figura 4. 2 – Superfícies de reposta para PDI em função da velocidade de agitação e da concentração de emulsificante para as emulsões NaCl/Olefina (a), CaCl ₂ /Olefina (b) e NaCl+CaCl ₂ /Olefina (c).	44
Figura 4. 3 – Superfícies de reposta para D ₅₀ em função da velocidade de agitação e da concentração de emulsificante para as emulsões NaCl/Olefina (a), CaCl ₂ /Olefina (b) e NaCl+CaCl ₂ /Olefina (c).	46
Figura 4. 4 – D ₅₀ da emulsão NaCl/Olefina versus concentração de emulsificante.	47
Figura 4. 5 – DTGs da emulsão NaCl/Olefina com C _E 9 (a), 13,5 (b) e 18 lb/bbl (c).	48
Figura 4. 6 – DTGs da emulsão CaCl ₂ /Olefina com C _E 9 (a), 13,5 (b) e 18 lb/bbl (c).	48
Figura 4. 7 – DTGs da emulsão NaCl+CaCl ₂ /Olefina com C _E 9 (a), 13,5 (b) e 18 lb/bbl (c).	49
Figura 4. 8 – Avaliação da altura da fase menos densa (H) para as emulsões nas concentrações de 9 (a), 13,5 (b) e 18 lb/bbl (c).	50
Figura 4. 9 – Teste de proveta para as emulsões NaCl/Olefina (a), CaCl ₂ /Olefina (b), NaCl+CaCl ₂ /Olefina (c).	52
Figura 4. 10 – Viscosidade <i>versus</i> taxa de deformação para as emulsões NaCl/Olefina (a), CaCl ₂ /Olefina (b) e NaCl+CaCl ₂ /Olefina (c) na concentração de emulsificante de 18 lb/bbl.	55

Figura 4. 11 – Viscosidade <i>versus</i> taxa de deformação para as emulsões NaCl/Olefina (a), CaCl ₂ /Olefina (b) e NaCl+CaCl ₂ /Olefina (c) na velocidade de agitação de 7400 rpm.....	55
Figura A. 1 – Variação da DTG com a concentração de emulsificante para a emulsão NaCl/Olefina nas velocidades de agitação de 3400 (a), 5400 (b) e 7400 rpm (c).....	72
Figura A. 2 – Variação da DTG com a concentração de emulsificante para a emulsão CaCl ₂ /Olefina nas velocidades de agitação de 3400 (a), 5400 (b) e 7400 rpm (c).....	73
Figura A. 3 – Variação da DTG com a concentração de emulsificante para a emulsão NaCl+CaCl ₂ /Olefina nas velocidades de agitação de 3400 (a), 5400 (b) e 7400 rpm (c).....	73
Figura B. 1 – Avaliação da altura da fase menos densa (H) da emulsão NaCl/Olefina nas concentrações 9 (a), 13,5 (a) e 18 lb/bbl (c).	74
Figura B. 2 – Avaliação da altura da fase menos densa (H) da emulsão CaCl ₂ /Olefina nas concentrações 9 (a), 13,5 (b) e 18 lb/bbl (c).....	75
Figura B. 3 – Avaliação da altura da fase menos densa (H) da emulsão NaCl+CaCl ₂ /Olefina nas concentrações 9 (a), 13,5 (b) e 18 lb/bbl (c).....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Vantagens e desvantagens dos fluidos de base não aquosa.	11
Tabela 3. 1 – Concentrações de emulsificante e velocidades de agitação usadas nos experimentos.	37
Tabela 3. 2 – Planejamento fatorial completo.	37
Tabela 4. 1 – Concentrações de saturação das salmouras.	40
Tabela 4. 2 – D_{50} e índices de polidispersão das emulsões olefinicas.	42
Tabela 4. 3 – Ajustes não-lineares do modelo de <i>Herschel-Bulkley</i> aos dados de reologia das emulsões olefinicas.	56
Tabela 4. 4 – Histereses das emulsões de olefina linear com diferentes soluções salinas saturadas.	57

LISTA DE SÍMBOLOS

V_A	velocidade de agitação	$[LT^{-1}]$
C_E	concentração de emulsificante	$[ML^{-3}]$
X_{CE}	variável C_E codificada	$[-]$
X_{VA}	variável V_A codificada	$[-]$
D_{90}	90% <i>undersize</i>	$[L]$
D_{50}	50% <i>undersize</i>	$[L]$
D_{10}	10% <i>undersize</i>	$[L]$
η	viscosidade aparente	$[ML^{-1}T^{-1}]$
μ	viscosidade	$[ML^{-1}T^{-1}]$
μ_p	viscosidade plástica	$[ML^{-1}T^{-1}]$
τ	tensão cisalhante	$[ML^{-1}T^{-2}]$
τ_0	tensão limite de escoamento	$[ML^{-1}T^{-2}]$
K	índice de consistência	$[ML^{-1}T^{-3}]$
n	índice de comportamento de fluxo	$[-]$
g	aceleração da gravidade	$[LT^{-2}]$
r	raio da gota	$[L]$
D	diâmetro da gota	$[L]$
F	frequência	$[\%]$
ρ	densidade	$[ML^{-3}]$
v_{Stokes}	velocidade de Stokes	$[LT^{-1}]$
H	altura da fase menos densa	$[L]$

RESUMO

Os fluidos de perfuração permanecem em desenvolvimento, sendo um desafio para a indústria de petróleo, que busca a otimização do desempenho técnico, o atendimento às leis ambientais e a diminuição nos custos dos fluidos. Um fluido de perfuração de base não aquosa utilizado pela Petrobras passou por reformulações devido às alterações ocorridas na legislação ambiental brasileira, estas estabeleceram que a base não aquosa do fluido de perfuração fosse modificada. Sendo assim, a base parafínica foi substituída pela base olefínica, que por sua vez é mais biodegradável. Uma solução saturada de NaCl constitui a fase dispersa da emulsão inversa do fluido com base parafínica. Entretanto, o fluido com base olefínica é uma emulsão inversa na qual a fase dispersa é uma solução saturada de CaCl_2 ou de NaCl. A solução saturada de CaCl_2 foi proposta para substituir a solução saturada de NaCl, pois confere algumas vantagens ao fluido, como uma inibição à interação entre a formação e o fluido mais eficaz e uma maior densidade, porém o fluido com a solução saturada de CaCl_2 exibe um caráter tixotrópico mais pronunciado. Nesse contexto, a fim de melhorar o desempenho do fluido de perfuração, foram investigadas as características das emulsões do fluido de perfuração à base de olefina formulado com as soluções saturadas de NaCl e CaCl_2 , bem como uma mistura delas. Emulsões são misturas de dois líquidos imiscíveis na presença de um agente emulsificante, nas quais um dos líquidos se encontra disperso na fase contínua formada pelo outro componente. A distribuição de tamanho de gota (DTG) da fase dispersa é fundamental na caracterização de emulsões, pois está diretamente relacionada com suas viscosidade e estabilidade. Diante disso, foram avaliados, para diferentes concentrações de emulsificante e velocidades de agitação, a DTG, a estabilidade e os parâmetros reológicos de três emulsões. Todas estas emulsões tiveram olefina linear como fase contínua, porém com fases dispersas distintas, sendo estas soluções saturadas de NaCl, CaCl_2 e com 75% de NaCl e 25% de CaCl_2 . O aumento da velocidade de agitação foi acompanhado pelo aumento da viscosidade aparente e estabilidade dos sistemas emulsionados, porém seus valores obtidos de índice de polidispersão (PDI) e D_{50} foram reduzidos. A emulsão NaCl/Olefina exibiu menores estabilidade, viscosidade aparente, e concentração de saturação de emulsificante, quando comparada à emulsão CaCl_2 /Olefina. Já a emulsão CaCl_2 /Olefina apresentou comportamento tixotrópico mais pronunciado. A emulsão NaCl+ CaCl_2 /Olefina não exibiu maior estabilidade e comportamento tixotrópico intermediário.

Palavras-chave: fluido de perfuração, distribuição de tamanho de gotas, índice de polidispersão, parâmetros reológicos.

ABSTRACT

Drilling fluids remain under development, being a challenge for the oil industry, which seeks to optimize technical performance, comply with environmental laws, and reduce fluid costs. A non-aqueous based drilling fluid widely used by Petrobras has been reformulated due to recent changes in Brazilian environmental legislation. These changes established that the non-aqueous base of the drilling fluid was modified. Thus, the paraffinic base was replaced by the olefinic base, which is more biodegradable. A saturated NaCl solution constitutes the dispersed phase of the inverse emulsion of the paraffin-based fluid. Nevertheless, the olefin-based fluid is an inverse emulsion in which the dispersed phase is a saturated CaCl_2 or NaCl solution. The saturated CaCl_2 solution was proposed to replace the saturated NaCl solution, as it gives some advantages to the fluid, such as the most effective inhibition of the interaction between the formation and the fluid, and a higher density, however, the saturated CaCl_2 solution exhibits a more pronounced thixotropic behavior. In this context, to improve drilling fluid performance, the characteristics of olefin-based drilling fluid emulsions formulated with saturated NaCl and CaCl_2 solutions, as well as a mixture of these, were investigated. Emulsions are mixtures of two immiscible liquids in the presence of an emulsifier, in these mixtures one of the liquids is dispersed in the continuous phase formed by the other component. The droplet size distribution (DSD) of the dispersed phase is fundamental in the characterization of emulsions, as it is directly related to their viscosity and stability. Therefore, for different emulsifier concentrations and stirring speeds, the droplet size distribution and the rheological parameters of three emulsions were evaluated. All these emulsions had linear olefin as the continuous phase, but with distinct dispersed phases, being these saturated solutions of NaCl, CaCl_2 , and 75% NaCl and 25% CaCl_2 . The increase of the stirring speed was followed by the emulsified systems apparent viscosities increase, but their polydispersity index (PDI) and D_{50} values were reduced. The NaCl/Olefin emulsion exhibited lower stability, apparent viscosity, and emulsifier saturation concentration when compared to the CaCl_2 /Olefin emulsion. Besides, the CaCl_2 /Olefin emulsion showed more pronounced thixotropic behavior. The NaCl+ CaCl_2 /Olefin emulsion did not exhibit higher stability and intermediate thixotropic behavior.

Keywords: drilling fluid, droplet size distribution, polydispersity index, rheological parameters.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Durante o processo de perfuração de um poço de petróleo, um fluido é usado para remover os cascalhos gerados e auxiliar em diversas questões que facilitam a perfuração e ajudam na sustentação do poço. Com a evolução do processo de perfuração, surgiram vários tipos de fluidos de perfuração. Estes fluidos podem ser classificados em fluidos à base de água e fluidos de base não aquosa de acordo com sua composição. Os fluidos de base não aquosa, por sua vez, são classificados em dois grupos, fluidos sintéticos e fluidos à base de óleo, dependendo da origem de sua base orgânica (Pereira et al., 2013).

Fluidos de perfuração sintéticos são emulsões nas quais a água e outros produtos químicos são dispersos em uma fase orgânica. Emulsões são sistemas dispersos que consistem em uma fase aquosa e uma fase orgânica na presença de um agente emulsificante. Estas são classificadas de acordo com a organização das fases dispersa e contínua na mistura. Primeiramente, se a fase orgânica for dispersa na fase aquosa, o sistema é referido como uma emulsão óleo/água (O/A). No entanto, se a fase aquosa é dispersa na fase orgânica, o sistema é chamado de emulsão água/óleo (A/O) ou emulsão inversa (Tadros, 2016).

Na formulação de fluidos sintéticos, diferentes tipos de compostos orgânicos podem ser utilizados como fase contínua, como olefinas internas e lineares, alfa-olefinas, n-parafinas, iso-parafinas, éteres, ésteres metílicos ou etílicos e ésteres de cadeia longa. Tais fluidos são mais biodegradáveis do que, por exemplo, óleos minerais e diesel (IOGP, 2003; Sanzone et al., 2016).

Um ponto importante a ser considerado com o uso de fluidos de perfuração sintéticos é o aspecto ambiental. Para combinar sustentabilidade ambiental com o desenvolvimento da indústria de petróleo e gás, regulamentações são estabelecidas com base nas características locais onde são realizadas as atividades de exploração de cada poço de petróleo, como flora e fauna. Portanto, é essencial que as propriedades dos fluidos de perfuração atendam aos critérios ambientais de resíduos estabelecidos pelas autoridades locais (Fornasier et al., 2017).

Para diminuir o impacto ambiental, um fluido de perfuração sintético amplamente utilizado no Brasil foi reformulado. Em 2014, o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais (IBAMA) determinou o uso de olefina como base orgânica para fluidos de perfuração sintéticos. Assim, a olefina substituiu a n-parafina, que é menos biodegradável, na formulação desse tipo de fluido de perfuração (Lee et al., 2015).

No que diz respeito ao comportamento reológico de um fluido de perfuração, que influencia consideravelmente o desempenho de perfuração de um poço, de acordo com a API RP 13D (2010), o modelo de *Herschel–Bulkley* reproduz bem os comportamentos de limite de escoamento e diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de deformação identificados nos fluidos de perfuração (Chen et al., 2007; Livescu, 2012; Maglione et al., 2000; Maxey, 2007). Estas características conferem funções primordiais ao fluido, como a capacidade do fluido de manter os cascalhos suspensos quando está em repouso, impedindo assim a sedimentação destes no fundo do poço (Barnes, 1997; Herzhaft et al., 2006).

Além disso, os fluidos de perfuração exibem um comportamento tixotrópico, que é essencial para a operação de perfuração. Porém um elevado comportamento tixotrópico torna a perfuração de um poço mais complexa, visto que a diminuição gradativa da viscosidade do fluido com o tempo reduz a capacidade de promover a limpeza do fundo do poço ou de carrear os cascalhos gerados na perfuração. O acúmulo de cascalhos no poço pode levar a um aprisionamento da coluna de perfuração e a um consequente travamento da broca (Caenn; Darley e Gray, 2011).

A DTG da emulsão, outro aspecto importante aos fluidos de perfuração sintéticos, é influenciada por quatro fatores principais, sendo eles: as condições usadas na agitação; as frações volumétricas das fases aquosa e orgânica; o tipo e a concentração do emulsificante usado; e, a viscosidade da mistura (Clausse et al., 2005; Kobayashi et al., 2015; Salager, 2000).

Durante a emulsificação, que corresponde ao processo de agitação das fases orgânica e aquosa, a DTG obtida é consequência do acontecimento simultâneo de dois processos, a formação da gota e o fenômeno de coalescência. Sendo assim, a emulsão resultante é dada por um sistema onde pequenas e grandes gotas coexistem (Salager, 2000; Tcholakova et al., 2004). A emulsificação acontece pela aplicação de energia suficiente para dispersar uma fase líquida em outra, em geral, quanto menor o tamanho da gota, maior a quantidade de energia necessária (Landfester et al., 2003; McClements e Li, 2010).

Com a alteração na base do fluido de perfuração, a fase dispersa, que é uma salmoura, também pode ser alterada para melhorar o desempenho do fluido. Com esse objetivo, uma solução saturada de CaCl_2 começou a ser utilizada a fim de substituir a solução saturada de NaCl usada como fase dispersa em fluidos à base de n-parafina. A solução saturada de CaCl_2 confere algumas vantagens ao fluido, como uma inibição à interação entre a formação e o fluido mais eficaz e uma

maior densidade, porém o fluido com a solução saturada de CaCl_2 exibe um caráter tixotrópico mais pronunciado.

Nesse contexto, o presente trabalho procurou investigar as características do fluido de perfuração à base de olefina formulado com as duas salmouras, bem como uma mistura delas. Para isso, analisou-se a distribuição do tamanho de gotas das fases dispersas, estabilidade da emulsão, viscosidade aparente e comportamento reológico. Como o fluido de perfuração de base não aquosa é uma emulsão, é fundamental avaliar sua estabilidade. Uma emulsão estável é aquela que preserva suas gotas dispersas na fase contínua por um tempo considerável, sem que haja separação de fases. É importante ressaltar que, embora este estudo se refira a um caso no Brasil, os resultados apresentados podem contribuir com a indústria de petróleo em todo o mundo, porque os fluidos de perfuração estão em constante inovação tecnológica e são componentes fundamentais nas atividades de perfuração de poços de petróleo e gás.

Assim, a fim de compreender melhor as características das emulsões olefinicas e definir qual a solução saturada mais adequada para ser usada como fase dispersa no fluido de perfuração, foram avaliados, para diferentes concentrações de emulsificante e velocidades de agitação, a estabilidade, a DTG e os parâmetros reológicos de três emulsões. Todas estas emulsões tiveram olefina linear como fase contínua, porém com fases dispersas distintas, sendo estas soluções saturadas de NaCl , CaCl_2 e com 75% de NaCl e 25% de CaCl_2 . A solução saturada com 75% de NaCl e 25% de CaCl_2 foi estudada com o intuito de formular uma emulsão com maior estabilidade e um comportamento tixotrópico moderado.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi estudar as características das emulsões olefinicas e definir qual a solução saturada mais indicada, na faixa experimental estudada, para ser usada como fase dispersa do fluido de perfuração.

1.1.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Avaliar a estabilidade, a distribuição de tamanho de gotas e os parâmetros reológicos das emulsões olefinicas com fases dispersas compostas por salmouras de NaCl e CaCl_2 , bem como uma mistura delas;
- Compreender como a distribuição de tamanho de gotas está relacionada com os parâmetros reológicos e a estabilidade das emulsões estudadas.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica acerca de fluidos de perfuração, apresentando suas principais funções durante a perfuração de um poço, os tipos de fluidos existentes, suas propriedades e aspectos reológicos. Também serão expostas as questões ambientais e legais relacionadas ao uso de parafinas e olefinas como base do fluido de perfuração. Além disso, serão abordados aspectos teóricos sobre classificação, estabilidade e distribuição de tamanho de gotas de emulsões.

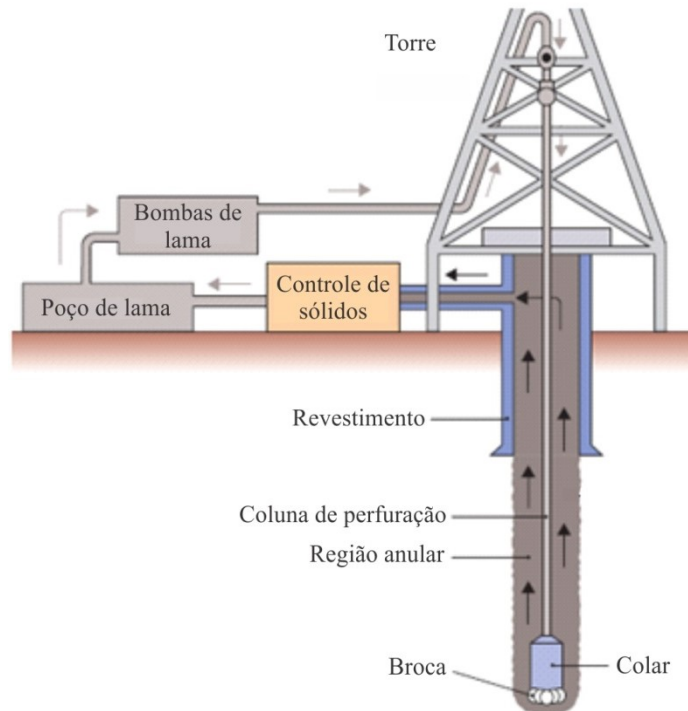
2.1 Fluidos de perfuração

No poço de *Spindletop* no Texas, em 1901, os fluidos de perfuração começaram a ser utilizados e, desde então, permanecem em desenvolvimento, sendo um desafio para a indústria de petróleo, que continua buscando a otimização do desempenho técnico, o atendimento às leis ambientais e a diminuição nos custos dos fluidos. A eficiência da perfuração de um poço depende em grande parte da combinação entre o fluido de perfuração utilizado e as formações perfuradas (Pereira, 2010).

Uma das etapas da exploração de óleo e gás é a perfuração, que é capaz de atingir regiões extremamente profundas por meio de poços verticais, horizontais e com grandes inclinações. Essa atividade só pode ser realizada graças aos fluidos de perfuração, os quais são definidos pelo *American Petroleum Institute (1991)* como um fluido circulante capaz de tornar viável a atividade de perfuração. Já Thomas (2004) considera os fluidos de perfuração como misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases. Sendo que, do ponto de vista químico, estes fluidos podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes. Durante todo o processo de perfuração, um sistema incluindo tanques de armazenamento de fluidos, bombas de alta vazão, coluna de perfuração e broca, sistemas de limpeza de fluidos, entre outros, atuam em um circuito contínuo na intenção de manter a integridade das formações geológicas atravessadas e do meio ambiente e a segurança da perfuração (Santos, 2012). A Figura 2.1 mostra uma representação esquemática de um sistema de perfuração convencional.

Segundo Thomas (2004), para que o fluido de perfuração proporcione uma perfuração rápida e segura, o mesmo deve apresentar as seguintes características: ser quimicamente estável; aceitar qualquer tratamento físico e químico; ser bombeável e ter custo compatível com a operação.

Figura 2. 1 — Circulação do fluido de perfuração em um sistema de perfuração convencional.



Fonte: Adaptado de (IPIECA/IOGP) (2009).

Conforme IPIECA/IOGP (2009) e ASME (2005), as principais funções desempenhadas pelos fluidos de perfuração são:

- Exercer pressão hidrostática sobre as formações;

O fluido de perfuração é reconhecido como uma barreira primária em um poço, ou seja, atua no controle da pressão de poros, pressão exercida pelos fluidos existentes nos poros da formação, e na prevenção de intrusões descontroladas de gases ou fluidos provenientes das formações durante a perfuração.

- Facilitar a remoção dos cascalhos;

Uma das funções dos fluidos de perfuração é retirar do fundo do poço os cascalhos gerados pela broca e transportá-los até a superfície, isto reduz os esforços da broca, que é um dos equipamentos mais exigidos na perfuração. Como a quantidade de cascalho no fluido aumenta progressivamente, se estes sólidos não forem removidos, o fluido perde a sua capacidade de limpar o poço e uma espessa camada de sólidos é criada. Portanto, para permitir a reutilização e reciclagem do fluido, os cascalhos devem ser eficientemente removidos do

sistema de circulação. Além disso, o fluido deve apresentar uma força gel suficiente para manter os cascalhos em suspensão por um período de tempo razoável.

- Transmitir energia hidráulica para a broca de perfuração;

A taxa de penetração (ROP) é proporcional à potência hidráulica do fluido de perfuração. Sendo assim, a fim de obter uma maior ROP, os componentes do fluido devem ser selecionados de maneira que a energia hidráulica seja consumida na broca, em vez de em outras seções do sistema de circulação. As perdas de energia decorrentes da viscosidade e do atrito com as paredes do tubo reduzem a potência hidráulica disponível para o conjunto.

- Manter a estabilidade das formações rochosas;

O fluido de perfuração tende a penetrar na rocha permeável da formação, para que isso seja minimizado, aditivos específicos são utilizados. Ademais, as formações rochosas com alto conteúdo de argila tendem a serem removidas pela água. Logo, essas formações exigem um fluido inibidor ou ainda a utilização de fluido de base não aquosa para manter a estabilidade do poço.

- Resfriar a broca e lubrificar a coluna de perfuração;

O resfriamento da broca é fundamental especialmente em poços profundos, onde as temperaturas e o torque são mais altos. Quando a broca gira em contato com a rocha, surgem problemas devido ao aquecimento. Do mesmo modo, a coluna de perfuração é suscetível ao atrito das formações rochosas e aos esforços na tubulação, sobretudo de torção. Assim sendo, é fundamental que os fluidos lubrifiquem a coluna de perfuração e resfriem a broca para prolongar a vida útil da broca e diminuir os esforços das tubulações.

- Registrar os dados do fundo do poço.

As características dos fluidos de perfuração precisam ser controladas para que os instrumentos de registro forneçam informações precisas sobre o poço e as formações rochosas que estão sendo perfuradas. Estes dados são importantes para que a perfuração transcorra da melhor maneira possível. Os principais dados são análise do cascalho e pressão no interior do poço. Estes dados permitem realizar correções na composição do fluido, tais como a adição de aditivos ou até mesmo a substituição do tipo de fluido utilizado.

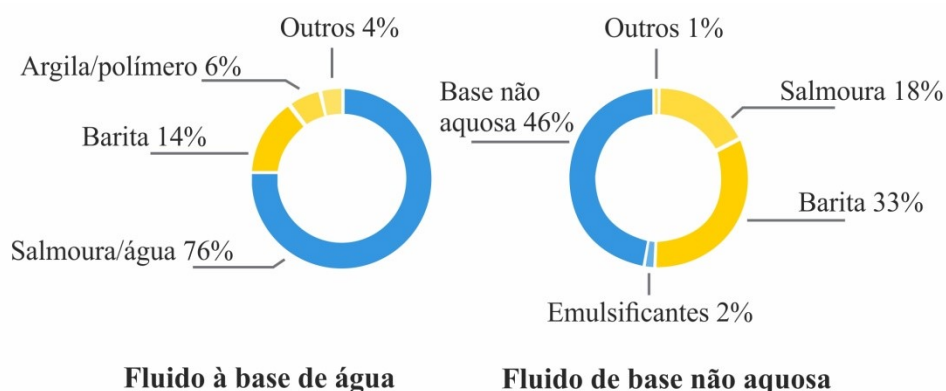
2.1.1 Tipos de fluidos de perfuração

A decisão do tipo de fluido de perfuração considerado ideal para um poço é essencial para o sucesso da operação de perfuração e é tomada levando em consideração três importantes fatores: custo, impacto ambiental e desempenho tecnológico. Um fluido de perfuração é classificado de acordo com o principal integrante da fase contínua ou dispersa. Diante disso, os fluidos de perfuração são agrupados em fluidos à base de água, fluidos de base não aquosa e fluidos à base de ar ou de gás (Thomas, 2001).

2.1.1.1 Fluidos à base de água

Os fluidos à base de água são constituídos por misturas de argilas, polímeros orgânicos naturais e sintéticos, adensantes e outros aditivos dissolvidos ou suspensos em água doce ou salgada. Vários aditivos são usados para modificar as propriedades físicas e químicas dos fluidos à base de água, estes são selecionados para solucionar problemas específicos nos poços. Os fluidos à base de água raramente contêm mais de dez aditivos e a maioria é adicionada em pequena quantidade. A composição do fluido pode variar durante a perfuração de um poço, pois diferentes seções do poço possuem formações geológicas específicas que requerem distintos aditivos. Os aditivos mais abundantes, em geral, são os adensantes, normalmente, barita ultrafina ou *ultra-fine barite API Powder* (aproximadamente 14% em massa), os sais inorgânicos, como o cloreto de potássio, e os viscosificantes, tais como argila, goma xantana ou amido (em torno de 6% em massa), como mostrado na Figura 2.2 (Sanzone et al., 2016).

Figura 2. 2 – Composição típica de fluidos de perfuração à base de água e de base não aquosa em porcentagem mássica.



Fonte: Adaptado de IPIECA/IOGP (2009).

De acordo com Petri (2017), os fluidos à base de água são divididos em três subgrupos: os fluidos argilosos, que contém argilas naturais e/ou industrializadas como principal agente viscosificante; os fluidos poliméricos, os quais possuem polímeros que atuam como agentes modificadores de viscosidade, redutores de filtrado, inibidores de hidratação de argila, etc.; e, os fluidos *Drill in* que são especialmente formulados para perfuração de uma zona de interesse, gerando rebocos de fácil remoção e baixo potencial de dano, estes contemplam características de fluido de perfuração e de fluido de completação.

Já Thomas (2001) classificaram os fluidos de perfuração à base de água em: não inibidos, inibidos, de baixo teor de sólidos e emulsionados com óleo. Os fluidos não inibidos são usados na perfuração das camadas rochosas superficiais, que são rochas praticamente inertes ao contato com água doce, logo, o fluido necessita de pouco tratamento químico durante essa etapa. Os fluidos inibidos são utilizados para perfurar rochas de alto grau de atividade na presença de água doce, são compostos por produtos químicos adicionais como, eletrólitos e/ou polímeros, que retardam os efeitos de interação química entre a água e a rocha. Os fluidos à base de água com baixo teor de sólidos, por sua vez, aumentam a taxa de penetração da broca, reduzindo o custo total da dispendiosa operação de perfuração. E, por fim, os fluidos emulsionados com óleo são empregados quando o objetivo é reduzir a densidade da mistura para evitar que ocorram perdas de circulação em zonas de baixa pressão de poros ou baixa pressão de fratura da formação.

Apesar da sua aceitação ambiental, os fluidos à base de água convencionais apresentam menor desempenho em relação aos fluidos de base não aquosa quanto à sua capacidade de inibir folhelhos e lubrificar a coluna de perfuração. Para superar essas deficiências, os fluidos de perfuração inibidos foram desenvolvidos, os quais possuem aditivos específicos que proporcionam propriedades próximas ao desempenho dos fluidos de base não aquosa e minimizam o impacto ambiental (Caenn; Darley e Gray, 2014).

Segundo Schaffel (2002), a grande desvantagem dos fluidos aquosos é o inchaço das argilas hidrofílicas presentes neste tipo de fluido ou mesmo na formação. Este fenômeno pode provocar a instabilidade do poço e a perda de fluido para as formações rochosas. Mesmo com a adição de aditivos para minimizar a hidratação das argilas, este problema ainda não é completamente resolvido. Diante de tais dificuldades relatadas, os fluidos de perfuração à base de água não conseguiram acompanhar os novos desafios que foram surgindo com a evolução

do contexto exploratório, como a perfuração direcional, em águas profundas, ultraprofundas ou em formações salinas.

2.1.1.2 Fluidos de base não aquosa

Os fluidos de base não aquosa são emulsões nas quais a fase contínua é insolúvel em água e a fase interna é constituída por água e outros produtos químicos. Assim como nos fluidos à base de água, aditivos são adicionados nestes fluidos. Um típico fluido de base não aquosa contém cerca de 20 a 50% em massa da base orgânica, 10 a 20% em massa de salmoura, 0 a 50% em massa de adensante (por exemplo, barita) e menos de 5% em massa de outros aditivos (Figura 2.2) (Sanzone et al., 2016).

No processo de fabricação do fluido de perfuração de base não aquosa, o uso somente de uma base orgânica resulta em um fluido com propriedades reológicas newtonianas, o que impede sua utilização no transporte de cascalhos de perfuração. Diante disso, uma emulsão água-óleo é usada para se obter perfis reológicos pseudoplásticos, que facilitam a operação com o fluido e o transporte de cascalho por arraste. Entretanto, a adição de água ocasiona a interação do fluido com rochas argilominerais, que pode ser minimizada empregando salmouras de cloreto de sódio ou de cloreto de cálcio. Ademais, a emulsão água-óleo deve ser estável, portanto, são adicionados agentes tensoativos ou emulsificantes com características oleofílicas e hidrofílicas. Agentes alcalinizantes, que saponificam os ácidos graxos presentes nos emulsificantes, são utilizados para tornar o fluido alcalino, neutralizando qualquer gás ácido presente no poço. Para diminuir a permeabilidade do fluido, agentes redutores de filtrado são adicionados ao mesmo. Por fim, para manutenção ou adaptação das propriedades reológicas e gravimétricas são incorporados agentes viscosificantes e adensantes (Petri, 2014).

Durante a perfuração de um poço, o fluido de perfuração chega até a superfície arrastando consigo cascalho da perfuração. Estes cascalhos devem ser separados do fluido para que os mesmos possam ser descartados e o fluido reinjetado no poço. A possibilidade de reutilização do fluido de perfuração é um dos motivos que tornam o fluido de base não aquosa mais economicamente viável em relação aos outros tipos de fluido. A separação de fluido do cascalho é feita através de equipamentos de separação física em um sistema chamado Controle de Sólidos (Gonçalves, 2003).

Nos fluidos de base não aquosa, a fase contínua pode ser constituída por diferentes tipos de óleo, por exemplo, óleo cru, óleo mineral e óleo diesel (Wills, 2000). O impacto ambiental

destes fluidos é ditado pelo óleo usado como base. IOGP (2003) classificou os fluidos de base não aquosa de acordo com a concentração de hidrocarbonetos aromáticos, os grupos são definidos da seguinte forma:

- Grupo I – Alta concentração de hidrocarbonetos aromáticos (maior que 5% em peso de hidrocarbonetos aromáticos);

Estes fluidos foram os primeiros fluidos de base não aquosa utilizados e incluem petróleo bruto, óleo diesel e óleos minerais convencionais. Óleos diesel e mineral são refinados a partir de petróleo bruto e são misturas complexas de hidrocarbonetos líquidos, incluindo parafinas, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

- Grupo II – Média concentração de hidrocarbonetos aromáticos;

Estes fluidos foram desenvolvidos devido às preocupações ambientais sobre a alta toxicidade dos fluidos do Grupo I. Os fluidos deste grupo também são refinados a partir de petróleo bruto, mas o processo é conduzido de forma que as concentrações totais de hidrocarbonetos aromáticos fiquem entre 0,5 e 5% em peso.

- Grupo III – Baixa concentração de hidrocarbonetos aromáticos (menor que 0,5% em peso de hidrocarbonetos aromáticos).

Os fluidos deste grupo apresentam baixo ou negligenciável teor de aromáticos. Neste grupo, os óleos utilizados são obtidos através de reações químicas de compostos relativamente puros. Estes fluidos são classificados como fluidos de perfuração de base não aquosa, pois, os mesmos têm como base óleos sintéticos, como: olefinas interna e linear, alfa-olefina, n-parafinas, iso-parafinas, éteres, ésteres metílicos ou etílicos, ésteres de cadeia longa, etc.

Diante das características mostradas para o fluido de base não aquosa, segundo Gonçalves (2003), é possível elencar vantagens e desvantagens para o mesmo, estas estão apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2. 1 – Vantagens e desvantagens dos fluidos de base não aquosa.

Vantagens	Desvantagens
Melhora a estabilidade do poço	São inflamáveis
Pouca interação com argilas reativas	Contêm componentes químicos que desgastam elementos de borracha
Redução de problemas na perfuração de evaporitos	Fase orgânica não gelifica
Maior resistência à contaminação	Difíceis de terem a viscosidade aumentada
Redução no alargamento do poço	Contêm alguns elementos tóxicos ao meio ambiente
Melhor produção em arenitos contendo argilas	Baixa biodegradabilidade
Possível reaproveitamento do fluido	Dificuldade de detecção de influxos de fluidos para dentro do poço (<i>kicks</i>)
Baixa corrosão e baixo coeficiente de atrito	Descontaminação dos cascalhos devido a restrições ambientais de descarte
Propriedades dos fluidos mais estáveis	Menores taxas de penetração

Fonte: Gonçalves (2003).

2.1.1.3 Fluidos à base de gás

Nos fluidos de perfuração à base de gás, podem ser empregados gases como metano ou outros gases de combustão, mas o ar é o gás mais utilizado. Esse tipo de fluido não é reutilizado e é majoritariamente usado para perfuração em pressão baixa, com o objetivo de melhorar a estabilidade do poço em formações que têm risco de desabamento. Contudo, esse tipo de fluido tem limitações à perfuração de formações produtoras de água e tolerância limitada a sal (Caenn; Darley e Gray, 2014).

Nesta categoria, segundo WorldOil.com (2015), quatro operações podem ser citadas: perfuração com ar seco, que envolve a injeção de ar seco ou gás no poço em taxas capazes de alcançar velocidades anulares que removem estacas; perfuração com névoa, injeção de um agente espumante com uma corrente de gás para permitir que os sólidos de perfuração sejam

removidos; espuma, que usa surfactantes e argilas ou polímeros para formar uma espuma de alta capacidade de transporte; e lamas gaseificadas, que dependem da lama com ar injetado para remover os sólidos perfurados do poço.

2.1.2 Propriedades dos fluidos de perfuração

A formulação de um fluido de perfuração com propriedades apropriadas, quando comparada à manutenção dessas propriedades durante a perfuração, é relativamente mais fácil, pois durante a perfuração pode ocorrer dispersão dos sólidos perfurados no fluido, adsorção dos agentes de tratamento pelos sólidos perfurados e contaminação por fluidos da formação (Caenn; Darley e Gray, 2014).

As propriedades de controle dos fluidos de perfuração podem ser químicas ou físicas. Geralmente, a densidade, os parâmetros reológicos, as forças géis, os parâmetros de filtração e o teor de sólidos são as propriedades físicas mais importantes medidas nas sondas. Já as propriedades químicas medidas com maior frequência nos laboratórios das sondas são o pH, os teores de cloreto e de bentonita e alcalinidade (Thomas, 2001).

- Densidade;

Os extremos de variação das densidades dos fluidos são definidos pela pressão de poros, pressão exercida pelos fluidos existentes nos poros da formação, e pela pressão de fratura das formações expostas (Thomas, 2001). Primeiramente, para a segurança do poço existe uma tendência de fornecer uma densidade do fluido bem superior àquela necessária para controlar os fluidos de formação, porém, além do risco de acontecer fraturas na formação, elevadas densidades do fluido diminuem a taxa de penetração e aumentam desnecessariamente os custos dos fluidos. Para o aumento da densidade do fluido, normalmente, adiciona-se barita, BaSO_4 (Caenn; Darley e Gray, 2014).

- Teor de sólidos;

Segundo Thomas (2001), altos teores de sólidos aumentam significativamente a chance de surgimento de contratempos como desgaste dos equipamentos de circulação, fratura das formações devido à elevação das pressões de bombeio, prisão da coluna e redução da taxa de penetração. Além disso, um alto teor de sólidos, conseqüentemente, causa um aumento em outras propriedades, como densidade, viscosidade e forças géis, portanto, o valor do mesmo deve ser preservado no mínimo possível.

- pH, alcalinidade e capacidade de troca iônica;

Para que se tenha um controle ótimo do fluido de perfuração, o monitoramento do valor de pH, assim como a detecção e o tratamento de alguns contaminantes são essenciais. O pH dos fluidos de perfuração é medido através de papéis indicadores ou de potenciômetros, e é, na maioria das vezes, mantido entre 7 e 10. Os objetivos principais são mitigar a corrosão dos equipamentos, evitar a dispersão das formações argilosas e utilizar os afinantes, redutores de viscosidade, de forma eficaz. Além disso, a fim de determinar carbonatos e bicarbonatos dissolvidos no fluido, além dos íons hidroxilas dissolvidos e não dissolvidos, testes diretos de titulação volumétrica de neutralização são realizados. Por fim, o teste de azul de metileno também é efetuado com o intuito de indicar a quantidade de argila ativa em um sistema de fluido. Este teste também mede a capacidade de troca de cátion das argilas e sólidos ativos presentes (Caenn; Darley e Gray, 2014; Thomas, 2001).

- Condutividade elétrica;

A resistividade dos fluidos de base aquosa é medida e controlada, sempre que desejado, a fim de permitir uma melhor avaliação das características da formação através dos perfis elétricos. Sal é utilizado para reduzir a resistividade elétrica. Água doce é o único meio de aumentar a resistividade elétrica. A determinação da resistividade elétrica envolve a medição da resistência ao fluxo de corrente elétrica através de uma amostra de configuração conhecida. O teste de estabilidade elétrica é utilizado como uma indicação da estabilidade das emulsões de água em óleo (Caenn; Darley e Gray, 2014).

- Propriedades de filtração;

O filtrado e a espessura do reboco são dois parâmetros medidos rotineiramente para definir o comportamento do fluido quanto à filtração. Para que um reboco se forme, é essencial que o fluido contenha algumas partículas de um tamanho apenas ligeiramente menor do que aquele das aberturas dos poros da formação. Essas partículas, conhecidas como partículas obturantes, ficam presas nos poros da superfície, enquanto as partículas mais finas são, inicialmente, depositadas mais profundamente na formação. A zona obturada nos poros da superfície começa a aprisionar partículas sucessivamente menores e, em poucos segundos, apenas o fluido invade a formação. A suspensão de partículas finas que entra na formação enquanto o reboco está sendo estabelecido é conhecida como jato de lama, *spurt mud*. O fluido

que subsequentemente entra é conhecido como filtrado (Caenn; Darley e Gray, 2014; Thomas, 2001).

- Propriedades de fluxo no poço.

Segundo Caenn, Darley e Gray (2014), as propriedades de fluxo do fluido de perfuração exercem um papel fundamental no sucesso da operação de perfuração. Essas propriedades são as principais responsáveis pela remoção dos cascalhos provenientes da perfuração, mas também influenciam o progresso da perfuração de muitas outras maneiras.

A força gel é um parâmetro também de natureza reológica que indica o grau de gelificação devido à interação elétrica entre partículas dispersas. A força gel inicial mede a resistência inicial para colocar o fluido em escoamento. A força gel final mede a resistência do fluido para reiniciar o escoamento quando este fica certo tempo em repouso. A força gel ocorre nos fluidos de perfuração devido à presença de moléculas eletricamente carregadas e partículas de argila que se agregam em uma matriz firme quando a circulação é interrompida. O técnico de fluidos de perfuração deve se preocupar em ter uma força gel inicial suficiente, ainda que não tenha força gel excessiva em longo prazo (Hughes, 2006; Thomas, 2001).

Conforme Mitchell e Miska (2011), a pseudoplasticidade é uma propriedade do fluido muito importante para a operação de perfuração. Para uma baixa taxa de deformação, esta propriedade assegura que a viscosidade seja alta, com isso, os cascalhos permanecem em suspensão durante as interrupções ou paradas da atividade de perfuração para manutenção, troca de equipamentos, etc. Entretanto, em condições com altas taxas de deformação, é interessante que o fluido apresente baixa viscosidade a fim de que o carregamento dos sólidos seja garantido pela velocidade de circulação do fluido e também reduzir os custos de bombeamento. Diante disso, percebe-se que a preservação das propriedades reológicas durante a perfuração de um poço é de extrema importância.

2.1.3 A reologia dos fluidos de perfuração

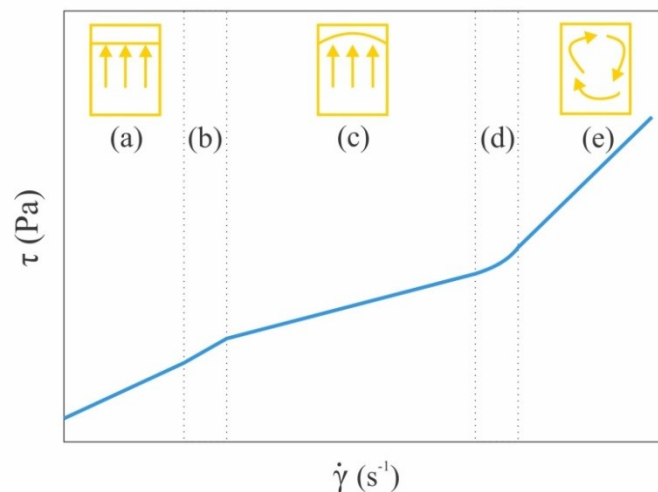
A reologia é a ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoar quando está submetida a esforços originados por forças externas. Neste contexto, considerando que a matéria pode ser classificada como sólida, líquida ou gasosa, a deformação de um sólido pode ser caracterizada por leis que descrevem a alteração de seu volume, tamanho ou forma, enquanto o escoamento de um fluido, líquido ou gás, é caracterizado por leis que descrevem a

variação contínua da taxa ou grau de deformação em função das forças ou tensões aplicadas (Machado, 2002).

A relação entre a tensão cisalhante e a taxa de deformação e a influência dessa relação sobre as características do fluido são os principais interesses da ciência da reologia. Segundo Mitchell e Miska (2011), existem dois regimes de escoamento, o regime laminar, presente em baixas velocidades de escoamento, com fluxo ordenado e relação entre pressão e velocidade dependente das propriedades viscosas do fluido, e o turbulento, que predomina em velocidades altas, com escoamento desordenado e é função das propriedades inerciais do fluido em movimento.

Rachain e Coleman (2016) expõem um terceiro tipo de regime de escoamento, o regime empistonado, que ocorre com uma taxa de deformação muito baixa e tem a velocidade no centro do tubo igual à velocidade nas paredes do tubo. Os três regimes acompanhados por zonas de transição em diferentes taxas de deformação são apresentados na Figura 2.3.

Figura 2. 3 – Variações de tensão cisalhante com a taxa de deformação para diferentes regimes de escoamento: (a) fluxo empistonado, (b) zona de transição, (c) fluxo laminar, (d) zona de transição, (e) fluxo turbulento.



Fonte: Adaptado de Rachain e Coleman (2016).

Em uma região de fluxo laminar, as propriedades viscosas dos fluidos independentes do tempo de cisalhamento são representadas por modelos de fluxo, tais como, o newtoniano, o plástico de *Bingham*, o *Power Law* e o *Hershel-Bulkley* (Rachain e Coleman, 2016).

Representações gráficas de tensão cisalhante *versus* taxa de deformação são designadas como curvas de consistência ou reogramas. Fluidos em que as curvas de consistência são linhas retas que passam pela origem são chamados newtonianos, estes têm viscosidade constante definida pela inclinação da curva de consistência. Como a viscosidade não é alterada com a taxa de deformação, este é o único parâmetro para caracterizar as propriedades de escoamento de um fluido newtoniano. Os fluidos de perfuração não apresentam um comportamento newtoniano, pois são bem mais complexos e exibem variações consideráveis em seus comportamentos de escoamento (Caenn; Darley e Gray, 2014).

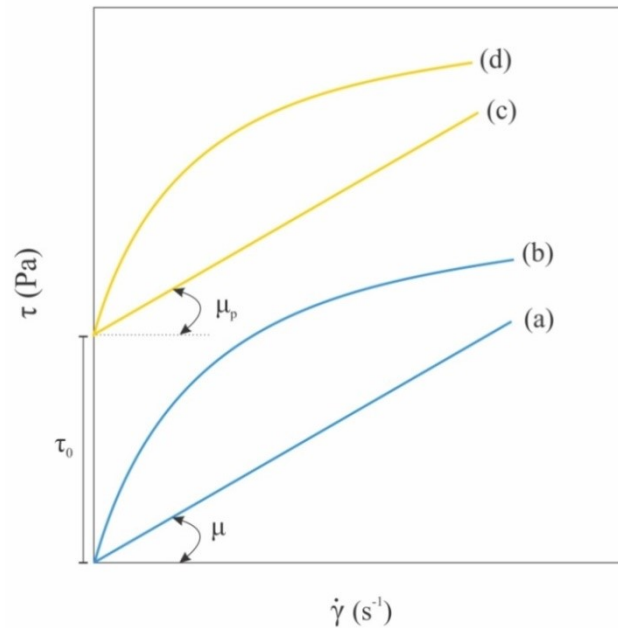
Um fluido é denominado plástico de *Bingham*, quando este apresenta um limite de escoamento, ou seja, uma tensão finita deve ser aplicada para iniciar o escoamento, e em tensões mais altas o fluido atua como se newtoniano fosse. Outro tipo de comportamento reológico também pode ser observado, por exemplo, quando se tem uma curva de consistência não linear, mas que se aproxima da linearidade para altas taxas de deformação. Neste caso, a princípio, parecerá existir um limite de escoamento semelhante àquele de um plástico de *Bingham*, porém suas curvas de consistência passam pela origem, devido a essa equivocada conclusão inicial, esses fluidos foram denominados pseudoplásticos e são descritos pelo modelo *Power Law*, por exemplo (Caenn; Darley e Gray, 2014).

Buscando um aprimoramento do modelo *Power Law*, tem-se o modelo de *Herschel-Bulkley*, também conhecido como modelo viscoplástico. Este reproduz bem os comportamentos de limite de escoamento e diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de deformação identificados nos fluidos de perfuração. Além disso, o modelo ajusta dados reológicos satisfatoriamente ao longo de uma ampla gama de taxas de deformação (Zamora; Roy e Slater, 2005).

As curvas de consistência para os diferentes modelos de fluxo evidenciados anteriormente são mostradas na Figura 2.4. Os modelos de fluxo, conforme Lyons e Plisga (2005) e Damasceno (2005), para fluido newtoniano, plástico de *Bingham*, fluidos pseudoplásticos e fluidos *Herschel-Bulkley* são descritos pelas Equações 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4, respectivamente.

$$\tau = \mu \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) \quad (2.1)$$

Figura 2. 4 – Curvas de consistência para os modelos de fluxo com propriedades independentes do tempo de cisalhamento: (a) fluido newtoniano; (b) pseudoplástico; (c) plástico de *Bingham*, (d) fluido de *Herschel-Bulkley*.



Fonte: Adaptado de Lyons e Plisga (2005).

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) \quad (2.2)$$

$$\tau = K \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)^n \quad (2.3)$$

$$\tau = \tau_0 + K \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)^n \quad (2.4)$$

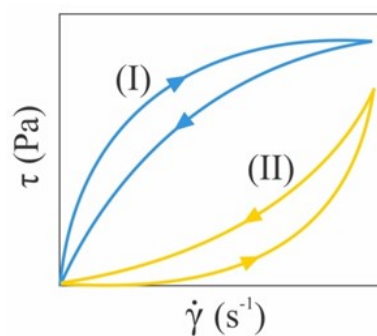
em que τ é a tensão cisalhante, $\left(\frac{d\gamma}{dt} \right)$ a taxa de deformação, μ a viscosidade do fluido, τ_0 a tensão limite de escoamento, μ_p a viscosidade plástica, K o índice de consistência e n o índice de comportamento de fluxo, que para fluidos pseudoplásticos possui valores entre $0 < n < 1$.

Os modelos representados pelas Equações 2.1, 2.2 e 2.3 não são adequados para uma boa descrição dos fluidos de perfuração. As principais diferenças apresentadas pelos fluidos de perfuração, quando comparados aos fluidos newtonianos, são: sua viscosidade não é um valor constante, a mesma diminui com o aumento da taxa de deformação, e, para uma taxa de deformação igual a zero, a tensão cisalhante é um valor diferente de zero. Confrontando os fluidos de perfuração com os plásticos de *Bingham*, o fato da viscosidade não ser constante é

uma dessemelhança verificada e a existência de um limite de escoamento é uma característica retratada por ambos os fluidos. Por fim, os fluidos pseudoplásticos diferem dos fluidos de perfuração pelo fato da curva de consistência passar pela origem. Para contornar os problemas relatados anteriormente, o modelo não linear de três parâmetros de *Hershel-Bulkley*, Equação 2.4, é muito utilizado para simular o comportamento de fluidos de perfuração, pois se adapta à existência de uma tensão limite de escoamento, bem como a não linearidade apresentada quando se analisa as curvas de consistência (Becker et al., 2003; Rachain e Coleman, 2016).

As abordagens mencionadas anteriormente não consideraram o efeito do tempo sobre a relação tensão cisalhante e taxa de deformação. Entretanto, existem fluidos que apresentam uma dependência da tensão cisalhante com o tempo para uma taxa de deformação constante. A mecânica dos fluidos classifica os fluidos dependentes do tempo em reopéticos e tixotrópicos. Quando a tensão cisalhante ou a viscosidade aumenta com o tempo, para uma mesma taxa de deformação, os fluidos são classificados como reopéticos, curvas de fluxo II da Figura 2.5. Já os fluidos tixotrópicos são aqueles que, para uma taxa de deformação constante, a tensão cisalhante ou a viscosidade diminui com o tempo, curvas de fluxo I apresentadas na Figura 2.5. A tixotropia é um fenômeno de grande importância industrial, sendo inclusive desejável para muitas indústrias que utilizam ou comercializam certos fluidos que necessitam desta característica (Machado, 2002).

Figura 2. 5 – Curvas de fluxo para fluidos não newtonianos com propriedades dependentes do tempo de cisalhamento.

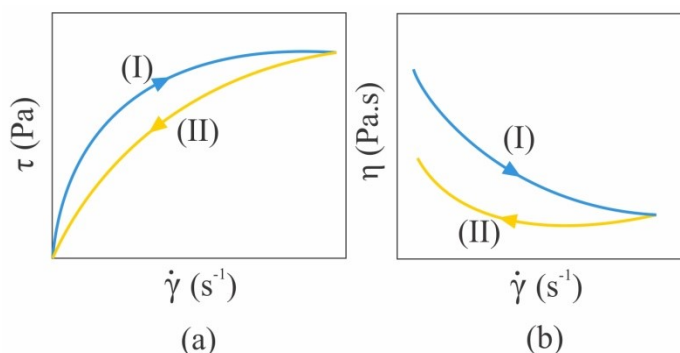


Fonte: Adaptado de Machado (2002) e Shiroma (2012).

Com um aumento uniforme da taxa de deformação durante um experimento, seguido por uma diminuição também uniforme, a curva de consistência de um fluido tixotrópico pseudoplástico pode exibir dois caminhos diferentes. Pode-se observar na Figura 2.6 (a) que as curvas de fluxo superior (I) e inferior (II) não se sobrepõem, este fenômeno é conhecido como

histerese. A área entre estas duas curvas define a magnitude da tixotropia do fluido, se as curvas forem coincidentes a tixotropia é nula e o fluido é dito não tixotrópico. As curvas correspondentes de viscosidade estão expostas na Figura 2.6 (b), estas indicam que a viscosidade decresce com o aumento da taxa de deformação devido ao efeito combinado de rompimento da estrutura gel e da orientação entre as partículas. Na segunda parte do experimento (II), quando a taxa de deformação decresce acentuadamente, a viscosidade aumenta menos do que foi reduzida no primeiro trecho (I). Existem agora dois valores de viscosidade para a mesma taxa de deformação, esta diferença é influenciada pelo grau de tixotropia do fluido (Machado, 2002).

Figura 2. 6 – Tensão cisalhante (a) e viscosidade aparente (b) *versus* taxa de deformação para um fluido tixotrópico.



Fonte: Adaptado de Machado (2002) e Shiroma (2012).

2.1.4 Uso de olefinas e parafinas como base do fluido de perfuração

As parafinas são uma ampla classe de compostos com fórmula geral C_mH_{2m+2} , em que m é o número de átomos de carbono, neste caso, estes são unidos por ligações simples. De acordo com a ordenação dos átomos de carbono, as parafinas são classificadas como: normal, quando suas cadeias carbônicas são lineares; iso, quando suas cadeias contêm ramificações; e, ciclo, que, por sua vez, indica a presença de estruturas em forma de anel. As parafinas podem ser separadas de correntes de refinaria de petróleo, necessitando-se de uma posterior hidrogenação ou desaromatização, sintetizadas pelo processo de *Fischer-Tropsch*, ou obtidas como coproduto da hidroformilação de olefina (American Chemistry Council, 2006).

As olefinas, com fórmula geral C_mH_{2m} , possuem pelo menos dois átomos de hidrogênio a menos que as parafinas, proporcionando pelo menos uma ligação dupla entre átomos de carbono adjacentes. As olefinas internas (OIs) e alfa-lineares (OALs) são frequentemente

usadas para alcançar um equilíbrio entre importantes propriedades físicas para o fluido de perfuração, tais como viscosidade, ponto de fluidez e ponto de fulgor (Neff; McKelvie e Ayers, 2000).

As OALs são produzidas pela polimerização do etileno (C_2H_4). O etileno, o menor hidrocarboneto insaturado, é oligomerizado por aquecimento na presença de um catalisador e trietil-alumínio para produzir OALs com diferentes tamanhos de cadeias de hidrocarbonetos. Cada molécula OAL tem uma ligação dupla na posição alfa, entre o primeiro e o segundo carbono da cadeia, e tem peso molecular entre 112 g.mol^{-1} (C_8H_{16}) e 260 g.mol^{-1} ($C_{20}H_{40}$). Já as OIs são formadas pela isomerização de OALs na presença de calor e um catalisador adequado. A isomerização muda a posição alfa da dupla ligação para uma posição entre dois carbonos internos (Friedheim e Conn 1996; Lee 1998). A isomerização de um OAL diminui seus pontos de fluidez e de fulgor. OIs comerciais costumam ter comprimento de cadeia de 16 ($C_{16}H_{32}$) ou 18 ($C_{18}H_{36}$) carbonos, e geralmente contêm mais de 20% de ramificação interna (Vik et al., 1996; Rabke et al., 1998).

Em geral, o maior impacto de descargas de fluido que tem como base hidrocarbonetos ocorrerá na comunidade bentônica (organismos habitados em sedimentos). Alguns hidrocarbonetos são mais suscetíveis à biodegradação do que outros, devido às suas diferentes características, como tamanho da cadeia de carbonos e presença de insaturação. A solubilidade e biodisponibilidade para microrganismos de parafinas e olefinas diminuem acentuadamente com o aumento do comprimento da cadeia de carbono e do peso molecular. Como resultado, substâncias químicas de alto peso molecular são menos biodisponíveis e biodegradáveis (Friedheim e Conn, 1996). Quando se trata de como a cadeia carbônica está organizada, como regra geral, os hidrocarbonetos lineares são mais facilmente biodegradáveis do que os hidrocarbonetos ramificados ou aromáticos (Atlas, 1995). Além disso, ligações duplas carbono-carbono e átomos internos de oxigênio são mais prontamente atacados por microrganismos do que ligações simples carbono-carbono. Os hidrocarbonetos são biodegradados principalmente por oxidação, logo, a biodegradação é mais rápida na presença de oxigênio (aeróbio) do que na sua ausência (anaeróbica) (Scherrer e Mille, 1989).

American Chemistry Council (2006) relatou dados de testes de toxicidade para organismos que vivem no mar e em sedimentos. Os resultados mostraram que os fluidos à base de olefinas e parafinas não são tóxicos para os organismos que vivem na água. No entanto, quando são considerados os testes de toxicidade nos sedimentos, a OI e alguns produtos de

OAL são significativamente menos tóxicos (4 a 20 vezes) em comparação com a maioria dos materiais de parafina. Os dados do teste de biodegradação para condições aeróbicas e anaeróbicas também foram avaliados. Todos os fluidos com olefinas e parafinas e fluidos à base de óleo diesel foram biodegradados na presença de oxigênio. Na ausência de oxigênio, os fluidos preparados a partir de OAL e OI foram bem mais biodegradados (mais que 50%) do que os fluidos preparados a partir de parafinas e óleo diesel (menos que 5%). Os resultados do levantamento do fundo do mar são mais conclusivos para as olefinas do que para as parafinas. Como resultado, os fluidos de parafina podem persistir no ambiente por períodos de tempo mais longos do que os fluidos olefinicos.

No Brasil, em 2014, o IBAMA divulgou diretrizes, metodologias e requisitos de monitoramento para fluidos de perfuração para atividades *offshore*. Essas diretrizes proíbem o uso de alguns produtos químicos, como diesel, cromo hexavalente, lignossulfonato de cromo, lignossulfonato de ferro-cromo, ligas de ferro-cromo e brometo de zinco, em operações de perfuração (IBAMA, 2014). Além disso, de acordo com essas diretrizes, a n-parafina foi substituída pela olefina interna C₁₆-C₁₈ como hidrocarboneto base usado na formulação de fluido de perfuração. IBAMA (2014) afirma que qualquer óleo usado como base do fluido de perfuração no Brasil deve atender ao critério de *Marine Sediment Toxicity* de concentração maior de 30.000 ppm, usando organismos anfípodos bentônicos do tipo *Leptocheirus plumulosus* segundo ASTM E1367-99 (1999) e sua biodegradabilidade deve ser avaliada por biodegradação anaeróbica utilizando a ISO 11734: 1995 (2012).

2.1.5 Utilização de cloretos como inibidores da reatividade folhelho-fluido

Folhelhos são rochas sedimentares argilosas e, geralmente, apresentam alta porosidade e baixa permeabilidade. Os problemas encontrados na perfuração de folhelhos são normalmente atribuídos às perturbações sofridas pela rocha devido às interações com o fluido de perfuração. Diante disso, sais são adicionados aos fluidos com o objetivo de torná-los mais inibidos à interação com as formações argilosas (Caenn; Darley e Gray, 2014).

Os cloretos são amplamente utilizados na indústria de petróleo por serem capazes de reduzir o fluxo hidráulico para a formação, devido à viscosidade dos seus filtrados, e de estimular um fluxo de água da formação argilosa para o fluido de perfuração, o que diminui a hidratação da formação e as pressões de poros da formação. Os sais comumente empregados são os cloretos de sódio, cálcio e potássio (Balaban; Vidal e Borges, 2015; Ribeiro, 2015).

Por apresentar baixo custo, alta eficiência no processo e grande disponibilidade, o cloreto de sódio foi o primeiro sal a ser utilizado. O NaCl é um haleto iônico e, quando puro, não é higroscópico. Cristaliza-se em cubos regulares e incolores, sendo apreciavelmente volátil à temperatura do ponto de ebulição. A dissolução de cloreto de sódio se dá com absorção de calor, de $1,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Apresenta ponto de fusão de $803 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1430 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de ponto de ebulição (Sienko e Plane, 1961).

O cátion sódio não é um inibidor como o potássio. A utilização do NaCl para o controle de folhelhos, tem certas vantagens em relação ao cloreto de potássio, pois a sua solução, quando próxima da saturação, possui viscosidade mais elevada e baixa atividade em relação às soluções concentradas de KCl. Esta baixa atividade da água gera pressões osmóticas maiores. Além disto, eles são mais eficientes para a redução da invasão do filtrado nos folhelhos (Van Oort et al., 1996).

Já o cloreto de cálcio apresenta ponto de fusão de $772 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e calor de formação de $190 \text{ kcal.mol}^{-1}$. É um sal extremamente solúvel em água e higroscópico. O cloreto de cálcio cristaliza em forma de prismas hexagonais. A difração de raios-X mostrou que seis moléculas de água se acham octaedricamente dispostas em torno do íon Ca^{+2} (Wells, 2012). Além do hexaidrato, existem dois tetraidratos, um diidrato e um monidrato. O cloreto de cálcio anidro pode ser obtido a partir do sal hidratado acima de $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$. O cloreto de cálcio anidro se dissolve em água com desprendimento de muito calor. Segundo Van Oort (1997), dois fatores fazem dele satisfatório para perfuração de folhelhos: a viscosidade do seu filtrado é alta, o que faz com que o fluxo hidráulico seja pequeno e lento. A segunda se deve ao fato de que ele pode gerar altíssimas pressões osmóticas, pela sua baixíssima atividade sob elevadas concentrações.

Os cloretos de sódio e de cálcio apresentam diferenças que são importantes de serem relatadas. Primeiramente, conforme presente nas FISPQs (Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos) apresentadas pelo fabricante dos sais, na temperatura de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, as hidrossolubilidades do NaCl e do CaCl_2 são 35,80 e 74,5 g/100 mL de água, respectivamente, ou seja, a saturação do cloreto de cálcio se dá numa concentração muito mais elevada que a de cloreto de sódio. A segunda é a valência, enquanto o cálcio é bivalente, o sódio é monovalente. A solução saturada de cloreto de cálcio, quando utilizada no fluido de perfuração, traz algumas vantagens, como maior inibição e densidade, porém os fluidos preparados com esta emulsão apresentam um caráter tixotrópico mais acentuado.

2.2 Emulsões

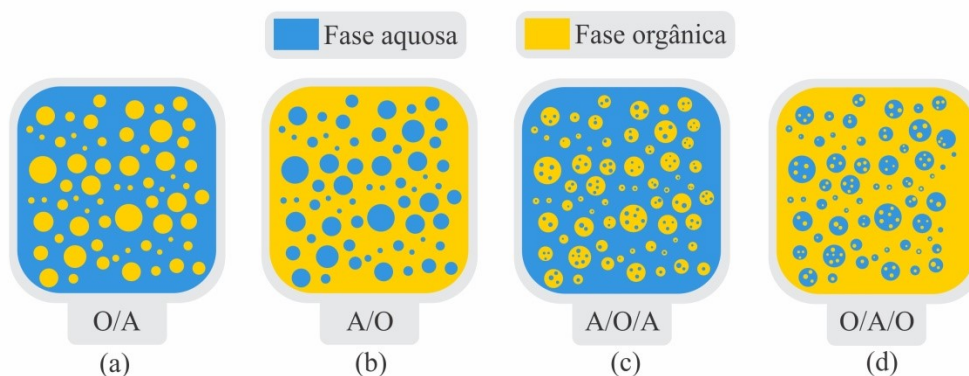
Emulsões são misturas de dois ou mais líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, em que um dos líquidos se encontra disperso no meio contínuo formado pelo outro líquido (Shaw, 1992). As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis devido à energia livre positiva necessária para aumentar a área entre as fases contínua e dispersa. Em geral, com o passar do tempo, pode acontecer a separação de suas fases constituintes, todavia, com a presença de componentes mais resistentes aos processos de quebra da emulsão, algumas delas têm a capacidade de permanecer estáveis por maiores períodos de tempo. A velocidade com a qual a emulsão se desfaz e o mecanismo pelo qual este processo ocorre dependem de sua composição e microestrutura, bem como das condições de armazenamento (por exemplo, variações de temperatura e agitação mecânica) (Klink; Phillips e Dungan, 2011; Schramm, 2006; McClements, 2005).

Durante o processo de formação das emulsões há uma etapa de homogeneização, que consiste na mistura dos dois líquidos imiscíveis a partir da aplicação de energia mecânica por meio de misturadores do tipo rotor-estator, homogeneizadores a altas pressões, emulsificadores ultrassônicos ou sistemas de membranas. As diferentes formas de homogeneização influenciam diretamente os diâmetros das gotas e a estabilidade dos sistemas, logo, emulsões com diferentes propriedades físico-químicas são obtidas (Perrier-Cornet et al., 2005).

2.2.1 Classificação das emulsões

Normalmente, as emulsões são compostas por uma fase aquosa e uma orgânica. Quando o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua, Figura 2.7 (a), a emulsão é chamada de óleo em água (O/A). Caso o meio disperso seja a água e a fase contínua o óleo, Figura 2.7 (b), a emulsão é denominada de água em óleo (A/O). Existem também as emulsões múltiplas ou complexas, estas consistem em gotículas de água suspensas em gotas maiores de óleo, que por sua vez, estão suspensas na fase aquosa (A/O/A), Figura 2.7 (c). Por último, podem também ser gotas de água dispersas em óleo, com gotículas de óleo em seu interior (O/A/O), Figura 2.7 (d) (Shaw, 1992).

Figura 2. 7 – Classificação das emulsões (a) A/O, (b) O/A, (c) A/O/A e (d) O/A/O.



Fonte: Autor.

Muitas vezes, a depender da agitação do sistema, as emulsões A/O e O/A se transformam em emulsões múltiplas, quanto maior a perturbação aplicada ao sistema, maior será a velocidade de formação deste tipo de emulsão. Uma emulsão estável é aquela que preserva suas gotas dispersas na fase contínua por um tempo considerável, sem que haja separação de fases, as emulsões múltiplas são mais difíceis de serem separadas, pois são mais estáveis que as emulsões A/O e O/A (Kokal, 2005; Lee, 1998).

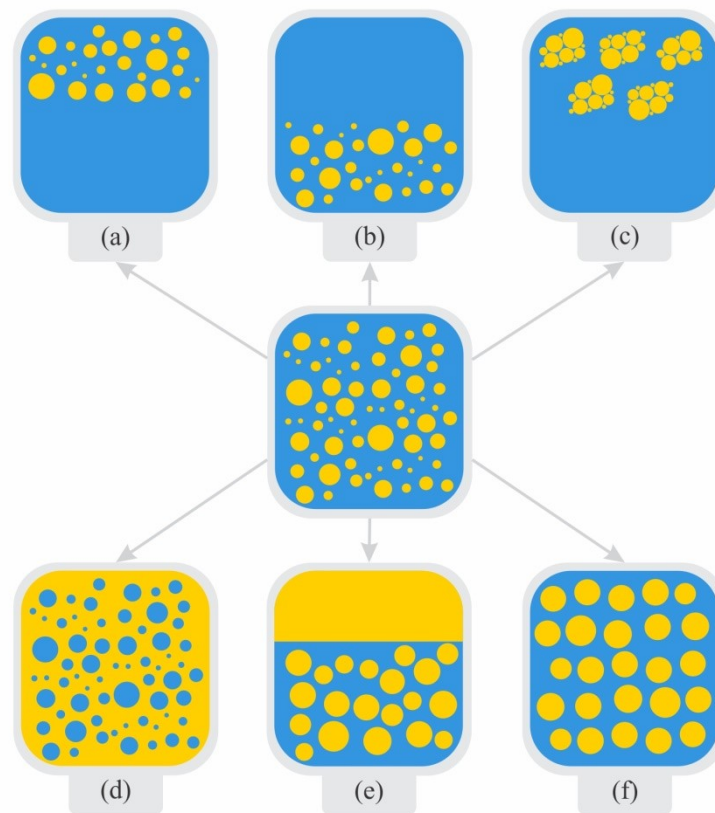
2.2.2 Processos de quebra de emulsões

A instabilidade das emulsões se dá por diferentes fenômenos, sendo estes a cremação, sedimentação, floculação, inversão de fase, coalescência e amadurecimento de Ostwald, como são mostrados na Figura 2.8. A seguir, conforme reportados por Tadros (2016), um resumo de cada um dos processos de quebra de emulsões citados anteriormente.

- Cremação e sedimentação;

Estes processos ocorrem sem alteração no tamanho das gotas e resultam de forças externas, geralmente, gravitacionais ou centrífugas. Devido ao gradiente de concentração gerado no sistema, as maiores gotas se movem mais rapidamente para o topo, se suas densidades forem menores do que a do meio, ou para o fundo do recipiente, se suas densidades forem maiores do que a do meio. Nos casos limites, as gotículas podem formar um arranjo compactado na parte superior ou inferior do sistema. Quando as gotas migram para o topo do recipiente, o processo é chamado de cremação, caso contrário, o processo é denominado sedimentação.

Figura 2. 8 – Processos de quebra de emulsões (a) cremação, (b) sedimentação, (c) floculação, (d) inversão de fases, (e) coalescência e (f) amadurecimento de Ostwald.



Fonte: Adaptado de Tadros (2016).

- Floculação;

A floculação se refere à agregação das gotículas sem qualquer alteração no tamanho da gota primária em unidades maiores. A mesma é resultado da atração de *van der Waals*, e esta aumenta com a diminuição da distância que separa as gotículas e, em pequenas distâncias de separação, a atração se torna muito forte, resultando em agregação de gotículas ou floculação. A floculação ocorre quando não há repulsão suficiente para manter as gotas afastadas em distâncias onde a atração de *van der Waals* é fraca. A floculação pode ser forte ou fraca, dependendo da magnitude da energia atrativa envolvida. Nos casos em que as forças atrativas são relativamente fracas, um grau de equilíbrio de floculação, associado à natureza reversível do processo de agregação, pode ser alcançado e, nesta situação, a floculação é chamada de fraca. Já um sistema fortemente floculado acontece quando todas as gotículas estão presentes em agregados devido à forte atração de *van der Waals*.

- Amadurecimento de Ostwald;

O amadurecimento de Ostwald resulta da solubilidade finita das fases líquidas. Os líquidos que são referidos como imiscíveis são, na verdade, parcialmente miscíveis, o que não pode ser negligenciado. Diante disso, em emulsões polidispersas, as gotas menores terão maior solubilidade em comparação com as maiores. Com o tempo, como há uma miscibilidade das gotículas com o meio dispersante, as moléculas do componente das gotículas se difundem através do meio para encontrar gotas maiores, logo, há um acréscimo nos tamanhos das gotas.

- Coalescência;

A coalescência se refere ao processo de ruptura da película interfacial da gota que ocasiona a fusão de duas ou mais gotículas, causando uma mudança considerável na distribuição de tamanho de gotas da emulsão, os tamanhos das mesmas se tornam maiores. O caso limite para coalescência é a separação completa da emulsão em duas fases líquidas distintas.

- Inversão de fase.

A inversão de fase acontece quando há uma troca entre as fases dispersas e contínua. Por exemplo, uma emulsão O/A pode, com o tempo ou mudança de condições, inverter para uma emulsão A/O. Em muitos casos, a inversão de fase passa por um estado de transição durante o qual emulsões múltiplas são produzidas. Em uma emulsão O/A, a fase contínua aquosa pode tornar-se emulsionada nas gotículas de óleo, formando uma emulsão múltipla A/O/A. Este processo pode continuar até que toda a fase contínua seja emulsionada na fase oleosa, produzindo assim uma emulsão A/O.

Pode ainda ser verificada instabilidade química, como alteração dos valores de pH, hidrólise de tensoativos, contaminação microbiana e processos fotoquímicos. Vale ressaltar que calor ou frio, embalagens não adequadas e estresse mecânico durante o transporte são fatores que aceleram a separação das emulsões. Por último, uma perda de água e uma posterior variação da relação entre as fases dispersa e contínua também provocam instabilidade na emulsão (Silva e Soares, 1996).

2.2.3 Agentes emulsificantes

Segundo Bradley (1999), além da adição de energia durante a formação de uma emulsão, faz-se necessário a presença de adjuvantes, substâncias tensoativas com propriedades emulgentes, também chamados de agentes emulsificantes, para a conservação da fase dispersa na fase contínua. Estas substâncias têm a capacidade de formar uma película interfacial a fim de conferir estabilidade física à emulsão (Azzini, 1999; Ribeiro, 2002; Silva e Soares, 1996). Os agentes emulsificantes podem ser divididos em duas grandes classes, os surfactantes, que são constituídos por moléculas de baixa massa molecular (lecitina, monoglicerídeos, polissorbatos) e os emulsificantes macromoleculares, como as proteínas, que possuem alta tendência à adsorção na camada óleo-água (Dickinson, 2003).

Os agentes emulsificantes são moléculas com uma parte hidrofílica e uma parte lipofílica razoavelmente equilibradas, estes também são chamados de anfifílicos e possuem a capacidade de reduzir a tensão interfacial, o que favorece a estabilização termodinâmica. Diante disso, em contato com água e óleo, as partes aquosa e oleosa residem na interface com os grupos orientados para as respectivas fases nas quais são solúveis, como apresentado na Figura 2.9 (Azzini, 1999; Ribeiro, 2002; Silva e Soares, 1996). Além de reduzir a tensão interfacial, logo após as gotas estarem dispersas na fase contínua, os agentes emulsificantes migram para a interface óleo-água e podem desfavorecer a quebra das gotas através dos seguintes mecanismos: repulsão estérica; repulsão eletrostática, e efeito Gibbs-Marangoni (Spiecker, 2001; Sullivan e Kilpatrick, 2002).

Figura 2. 9 – Orientação das partes hidrofílicas e lipofílicas de um emulsificante em uma gota.

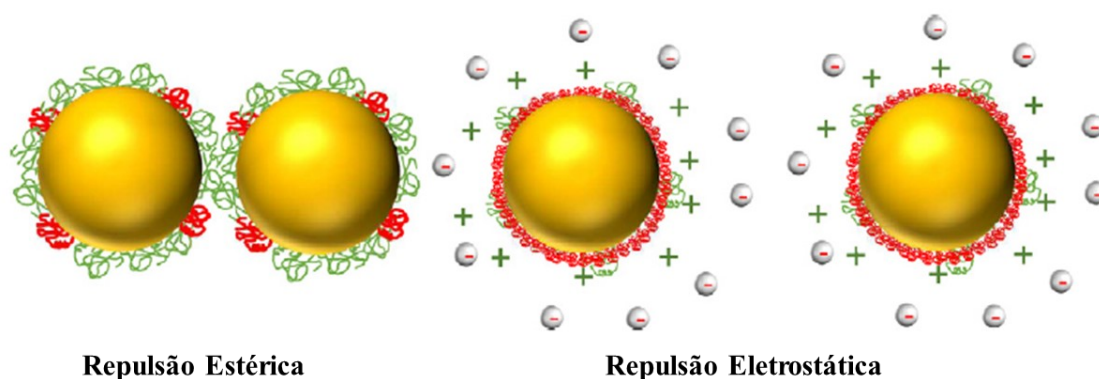


Fonte: Adaptado de Tadros (2014).

A Figura 2.10 mostra uma representação esquemática dos mecanismos de repulsões eletrostática e estérica. A repulsão eletrostática se origina da aproximação das gotas que formam as emulsões, esta repulsão acontece devido à existência de grupos polares nos emulsificantes, os quais interagem eletricamente com a água, formando uma camada elétrica superficial, que

gera uma repulsão eletrostática entre as gotas e impede o contato entre elas. Portanto, as forças eletrostáticas não são tão relevantes na estabilidade de emulsões A/O, pois o óleo apresenta uma baixa constante dielétrica (Sullivan e Kilpatrick, 2002).

Figura 2. 10 – Representação esquemática dos fenômenos de repulsões estérica e eletrostática.

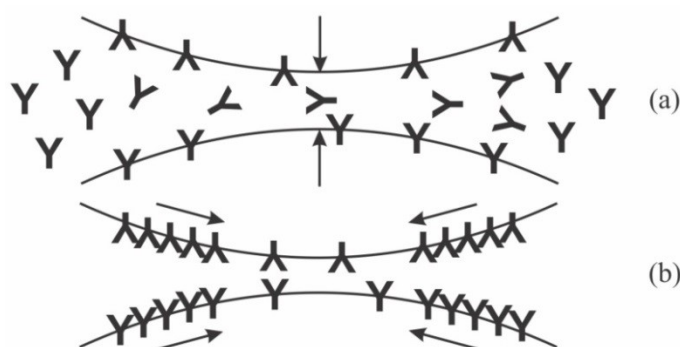


Fonte: Adaptado de McClements e Jafari (2018).

A repulsão estérica, por sua vez, surge da maior afinidade do material adsorvido na interface das gotas com o solvente na fase contínua do que com o material adsorvido na interface da outra gota. Os agentes emulsificantes se orientam de maneira que uma barreira mecânica é formada, impedindo o contato entre as gotas e, conseqüentemente, o fenômeno de coalescência (Spiecker, 2001; Sullivan e Kilpatrick, 2002).

Já no efeito de Gibbs-Marangoni, quando acontece a aproximação de duas gotas, ocorre a deformação da interface e a formação de um fino filme intersticial, que tende a ser drenado por capilaridade. Essa drenagem causa uma diminuição de agentes emulsificantes na interface das gotas, Figura 2.11 (a), formando uma região de baixa concentração de moléculas adsorvidas e gerando um gradiente de tensões interfaciais. Conseqüentemente, um fluxo reverso para reestabelecer a concentração de agentes emulsificantes na interface é estabelecido, Figura 2.11 (b), ou seja, a interface das gotas vai se comportar elasticamente. Na prática, as gotas tensionadas podem resistir à coalescência devido a presença de uma membrana elástica, que confere às gotas uma interface que se autorregenera (Spiecker, 2001; Aske, 2002; Sjoblom; Hemmingsen e Kallevik, 2007; Ramalho, 2009; Tadros, 2009).

Figura 2. 11 – Efeito Gibbs-Marangoni.



Fonte: Adaptado de Tadros (2009).

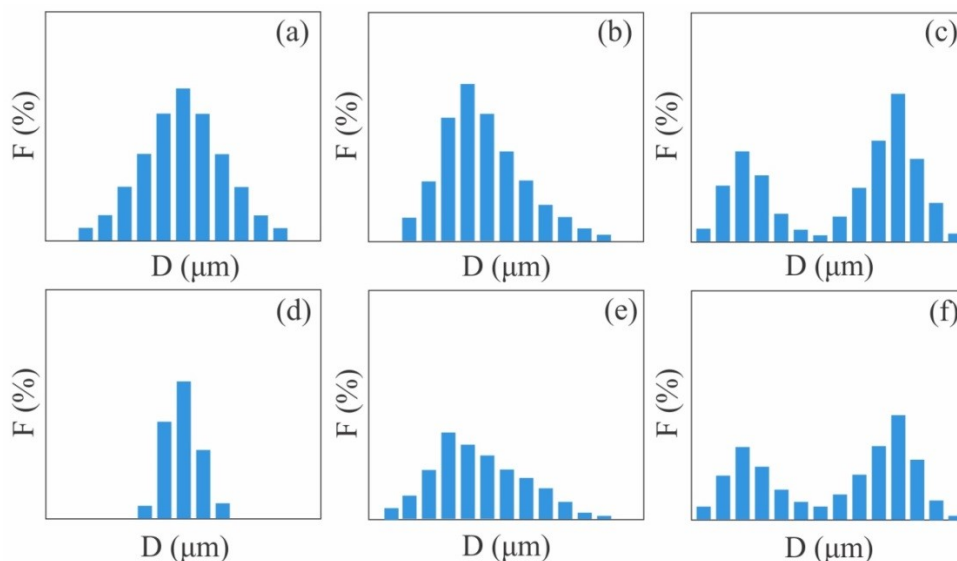
2.2.4 Distribuição de tamanho de gotas

Além do tipo, a segunda maior forma de caracterização de emulsões é pelo tamanho de suas gotas. Como a emulsificação é um processo de agitação aleatório, a emulsão resultante é dada por um sistema polidisperso, onde pequenas e grandes gotas coexistem. A melhor forma de descrever uma emulsão é por sua distribuição de tamanho de gotas (DTG), o que permite obter um levantamento estatístico da fragmentação da fase dispersa. Na prática, tal informação é extremamente valiosa, já que tanto a estabilidade do sistema, quanto a viscosidade final dependem diretamente desta distribuição (Salager, 2000).

Para a medição do diâmetro da fase dispersa, conforme Coutinho (2005), destacam-se os métodos das técnicas visuais (microscopia ótica e análise de imagem), difração de luz, ressonância magnética nuclear (RMN) e técnicas acústicas. Alguns métodos fazem a medição direta dos tamanhos (técnicas visuais e acústicas) enquanto outros usam funções de distribuição para ajuste do sinal medido (difração de luz e RMN).

A DTG geralmente é apresentada na forma de um gráfico que representa uma distribuição de probabilidade, confrontando o tamanho das gotas, diâmetro (D) ou raio, com a frequência com que ocorrem [F (%)]. A Figura 2.12 mostra os diferentes tipos de DTGs que podem ser alcançados quando se analisa o tamanho das gotas. Na prática, raramente se encontra uma distribuição normal (simétrica), Figura 2.12 (a), por outro lado, a distribuição do tipo log-normal (assimétrica), Figura 2.12 (b), é historicamente relatada como representativa para uma gama de sistemas emulsionados (Kiss et al., 1999). Além da distribuição, normalmente, analisa-se também o valor do diâmetro médio das gotas (Almeida, 2014).

Figura 2. 12 – Tipos de distribuição de tamanho de gotas (a) simétrica, (b) assimétrica ou log-normal, (c) bimodal, (d) monodispersa, (e) polidispersa e (f) polidispersa bimodal.



Fonte: Adaptado de Salager (2000).

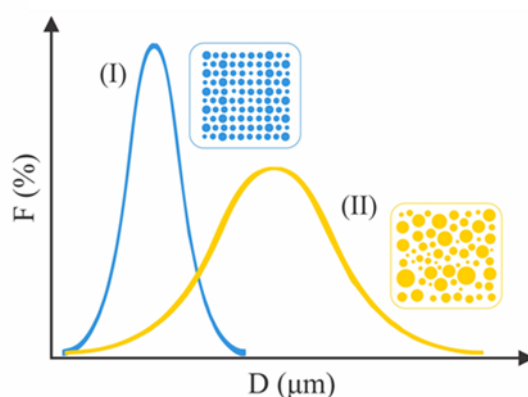
A DTG é influenciada pela tensão interfacial das gotas, cisalhamento, natureza e quantidade de agente emulsificante, volume da fase dispersa, presença de sólidos e propriedades macroscópicas das fases contínua e dispersa (pressão, temperatura, viscosidade, dentre outros) (Kokal, 2005).

Emulsões que apresentam uma DTG aproximadamente uniforme de gotas pequenas se mostram mais estáveis do que aquelas em que as gotas da fase dispersas são menos uniformes e maiores. A emulsificação acontece pela aplicação de energia suficiente para dispersar uma fase líquida em outra, em geral, quanto menor o tamanho da gota, maior a quantidade de energia necessária (Landfester et al., 2003; McClements e Li, 2010).

A DTG de uma emulsão juntamente com a viscosidade e a composição química da fase contínua, a fração volumétrica da fase dispersa e a concentração e o tipo de emulsificante usado são fatores que afetam diretamente as propriedades reológicas de uma emulsão (Vianna-Filho et al., 2013; Hu et al., 2017). A viscosidade aparente de um sistema emulsionado está fundamentalmente relacionada à DTG, quando as gotas são menores e seus tamanhos são mais uniformes, a viscosidade apresentada pelo sistema é maior, isto pode ser explicado por várias razões, dentre as quais está o baixo empacotamento entre gotas de mesmo tamanho, como no caso I apresentado na Figura 2.13. Já as gotas com tamanhos diferentes têm um maior

empacotamento, como mostrado no caso II da Figura 2.13, o que permite uma diminuição na viscosidade (Chanamai e McClements, 2000; Pal, 1996; Taherian et al., 2006).

Figura 2. 13 – DTGs monodispersa (I) e polidispersa (II).



Fonte: Autor.

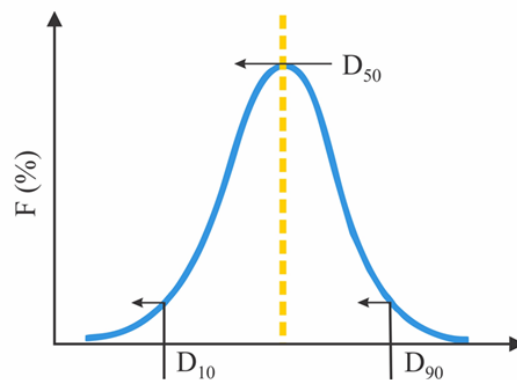
Outra variável importante que causa mudanças na DTG de uma emulsão é a concentração do emulsificante. O primeiro trabalho nessa área foi feito por Langevin (1933), que variou a proporção de emulsificante e descobriu microscopicamente que o aumento da quantidade de emulsificante é acompanhado por uma diminuição no tamanho das gotas da fase dispersa. Isto ocorre, pois, no decorrer do processo de emulsificação, gotas são quebradas em gotas menores, consequentemente, acontece um aumento na área superficial da fase dispersa da emulsão, porém nem toda a superfície das gotas continua coberta com emulsificante. Quanto menor a área superficial coberta por emulsificante, maior a propensão das gotas sofrerem coalescência. Sendo assim, antes que as gotas sejam submetidas a uma colisão, é fundamental que as mesmas estejam cobertas por uma camada de moléculas do emulsificante. Portanto, quando a quantidade de emulsificante é suficiente para cobrir toda a superfície das gotas formadas e as moléculas do emulsificante são capazes de serem adsorvidas rapidamente, a coalescência pode ser amenizada (McClements e Jafari, 2018). Então, o aumento da quantidade de emulsificante é seguido por uma diminuição do tamanho das gotas da fase dispersa, além disso, é constatada uma concentração de emulsificante acima da qual as emulsões são estáveis por mais tempo com pouca mudança em suas DTGs (Calligaris et al., 2018; Bai; Huan e McClements, 2017; Mei et al., 2013; Petsev, 2004).

O índice de polidispersão (PDI) ou *span* é usado como uma medida da amplitude da faixa de tamanho das gotas das emulsões. O termo polidispersão descreve uma não

uniformidade na distribuição de tamanho das gotas. Quanto maior o PDI, maior a faixa de tamanhos das gotas analisadas. A partir da Equação 2.5 é possível determinar o valor de PDI, onde 90, 50 e 10% das gotas têm diâmetros menores que D_{90} , D_{50} e D_{10} , respectivamente, como representados na Figura 2.14. (Ambrosone et al., 2004; Danaei et al., 2018).

$$PDI = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (2.5)$$

Figura 2. 14 – DTG simétrica.



Fonte: Autor.

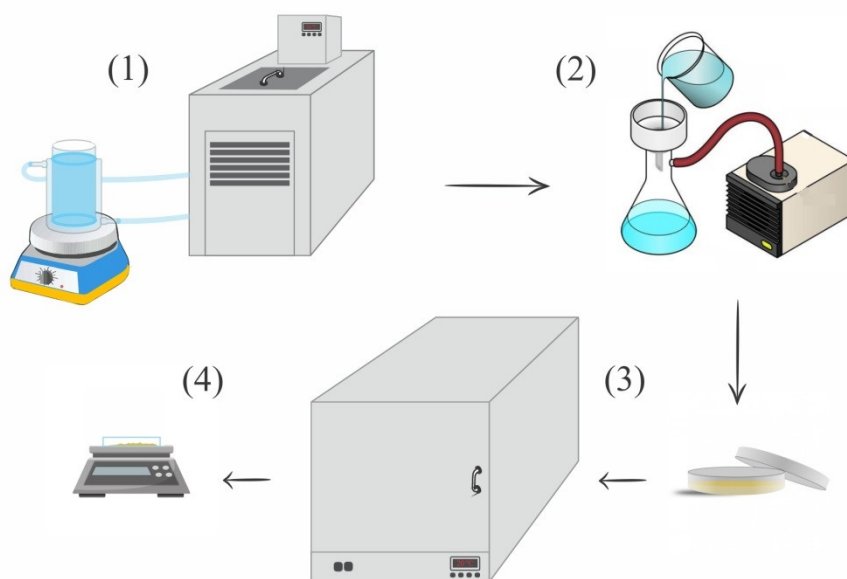
CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas informações sobre os materiais, bem como as condições, equipamentos e procedimentos adotados nos ensaios experimentais.

3.1 Determinação da concentração de saturação das soluções salinas saturadas

Em um reator encamisado conectado a um banho termostático, como mostrado na Figura 3.1 (1), sal em excesso, foi dissolvido em 100 mL de água destilada a fim de determinar a concentração de saturação das soluções de NaCl e CaCl_2 na temperatura de 20°C. As quantidades de NaCl e CaCl_2 em excesso adicionadas foram de 40 g e 90 g, respectivamente. Em seguida, após agitação de 15 min, esta solução foi filtrada a vácuo em um sistema de filtração constituído por kitassato, funil de buchner e bomba de vácuo, Figura 3.1 (2). Posteriormente, o sal retido pelo filtro foi colocado na estufa por 24 h, Figura 3.1 (3) e, por último, a massa de sal retida foi aferida com o auxílio de uma balança, Figura 3.1 (4). Este procedimento foi realizado para os dois sais estudados e os testes foram feitos em triplicata.

Figura 3. 1 – Procedimento para determinação da concentração de saturação de NaCl e CaCl_2 .



Com os resultados obtidos a partir do procedimento descrito anteriormente, foi realizado um balanço de massa para o sal, no qual a massa do mesmo, antes de ser dissolvido, era conhecida e, a partir da massa de sal retida na filtração, obteve-se a massa do precipitado. Com isso, conseguiu-se calcular a massa de sal dissolvida na solução saturada e, portanto, a concentração da solução saturada com NaCl e CaCl_2 .

Para a preparação da solução salina saturada com 75% de NaCl e 25% de CaCl_2 , o procedimento da Figura 3.1 também foi executado em triplicata e na temperatura de 20°C, porém, primeiramente, dissolveu-se totalmente 27,62 g de NaCl em 100 mL de água destilada e, em seguida, adicionou-se CaCl_2 em excesso, por conseguinte, parte do CaCl_2 se dissolveu e o restante formou um precipitado sólido. Logo depois, essa solução foi submetida às etapas (2), (3) e (4) da Figura 3.1 e a massa de CaCl_2 necessária para atingir a saturação foi determinada.

3.2 Preparação das emulsões

No preparo das emulsões NaCl/Olefina, CaCl_2 /Olefina e NaCl+ CaCl_2 /Olefina, o emulsificante Nova-mul, produzido pela Halliburton Company e usado pela Petrobras, foi misturado à olefina linear e, logo depois, cada solução salina saturada foi adicionada à mistura (olefina+emulsificante) para formar cada emulsão. Os componentes foram então misturados em um agitador Ultra-Turrax T25 IKA, mostrado na Figura 3.2, em velocidades de agitação (V_A) de 3400, 5400 e 7400 rpm, por 5 min. O tempo e as velocidades de agitação foram escolhidos com base nos resultados obtidos em testes preliminares. As concentrações de emulsificante (C_E) analisadas foram de 9, 13,5 e 18 lb/bbl e a razão olefina linear/solução salina saturada foi mantida fixa e igual a 60/40, valores comumente utilizados em fluidos de perfuração e que foram fornecidos pela Petrobras. Estas concentrações de emulsificante são com base na emulsão resultante, ou seja, é a razão da massa de emulsificante empregada pelo volume da emulsão.

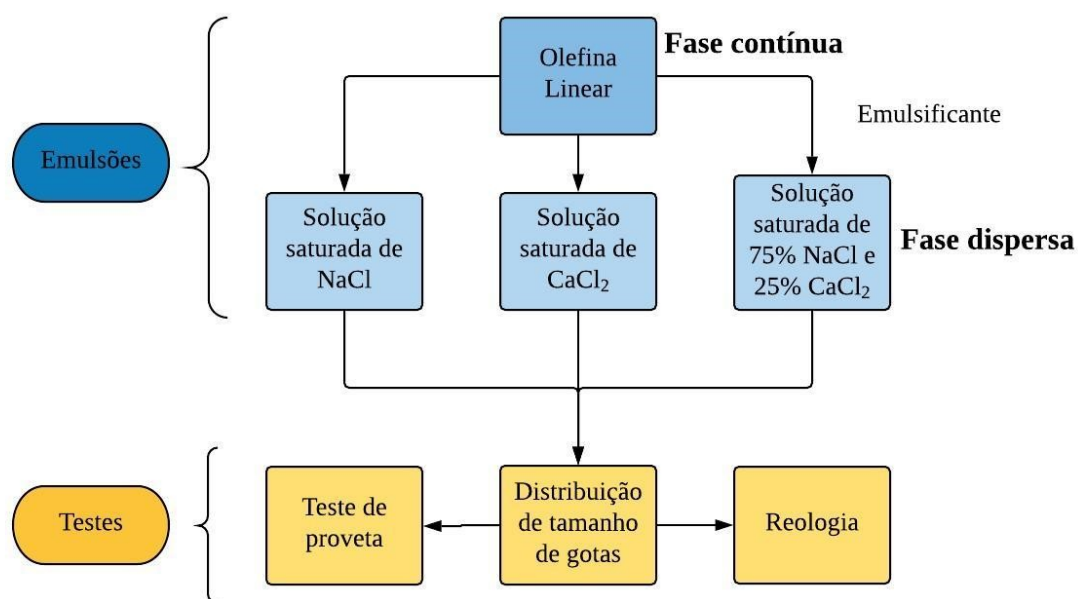
Figura 3. 2 – Agitador Ultra-Turrax T25 IKA.



3.3 Metodologia para obtenção da DTG, estabilidade e reologia das emulsões

Os ensaios experimentais seguiram o fluxograma apresentado na Figura 3.3. Antes de tudo, as emulsões foram preparadas, com a olefina linear sendo a fase contínua e as soluções saturadas como fase dispersa. Seguidamente, todas as emulsões passaram pelos testes de distribuição de tamanho de gotas, estabilidade e reologia.

Figura 3. 3 – Fluxograma de testes com as emulsões olefinicas.



3.3.1 Distribuição de tamanho de gotas

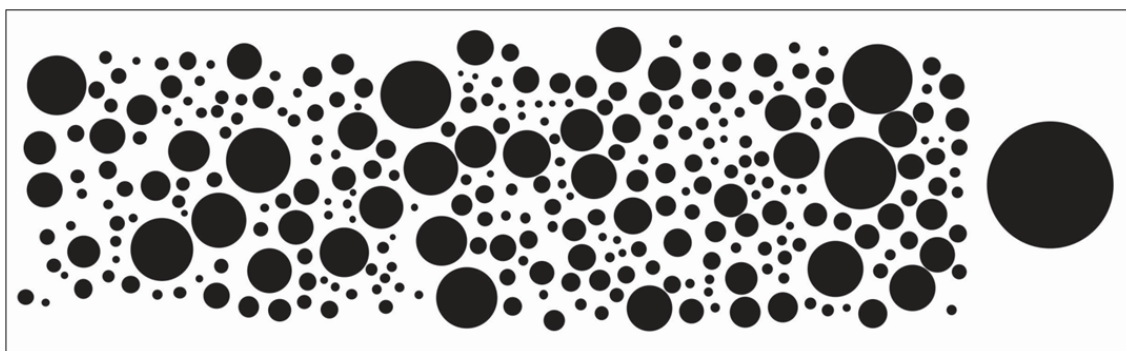
Para as análises microscópicas realizadas no microscópio óptico Nikon E200 apresentado na Figura 3.4, as amostras foram colocadas em lâminas, cobertas com lamínulas e visualizadas com aumento de 40x, sendo obtidas 10 imagens de cada lâmina.

Figura 3. 4 – Microscópio óptico Nikon E200.



Posteriormente, as imagens foram avaliadas no *software* ImageJ, a Figura 3.5 traz um exemplo da imagem analisada pelo ImageJ. As fotografias do microscópio óptico na maioria das vezes traziam as gotas muito próximas umas das outras ou até mesmo sobrepostas, por isso, foi necessário contornar todas as gotas para melhor visualizá-las, para esse fim foi usado o *software* CorelDraw. O valor mínimo de gotas consideradas por experimento foi de 250. Em situações em que as gotas da fase dispersa das emulsões eram menores, uma imagem continha até 400 gotas, logo, para se ter uma amostra mais representativa duas imagens eram estudadas.

Figura 3. 5 – Imagem a ser analisada no *software* ImageJ.



Uma forma para certificar a técnica utilizada para calcular o diâmetro das gotas foi a realização de um teste com uma solução com microesferas poliméricas uniformes (NIST *Traceable Diameter*, Duke StandardsTM) usada na calibração do equipamento Malvern Mastersizer 2000. As microesferas contidas nesta solução tem diâmetro médio de $5 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Utilizando o procedimento descrito anteriormente para a mesma, o diâmetro médio encontrado foi igual a $5,41 \pm 0,41 \mu\text{m}$ e o D_{50} igual a $5,45 \mu\text{m}$. A distribuição acumulativa juntamente com o ajuste do modelo de distribuição de tamanho de partículas RRB aos dados estão mostrados na Figura 3.6.

Para avaliar a influência das variáveis concentração de emulsificante e velocidade de agitação no D_{50} das gotas da fase dispersa das emulsões, um planejamento fatorial a 3 níveis com um total de 9 experimentos com 2 réplicas no ponto central foi realizado. Os níveis das variáveis são mostrados na Tabela 3.1. O planejamento fatorial completo em função das variáveis codificadas é apresentado na Tabela 3.2.

Figura 3. 6 – Distribuição acumulativa das microesferas da solução padrão.

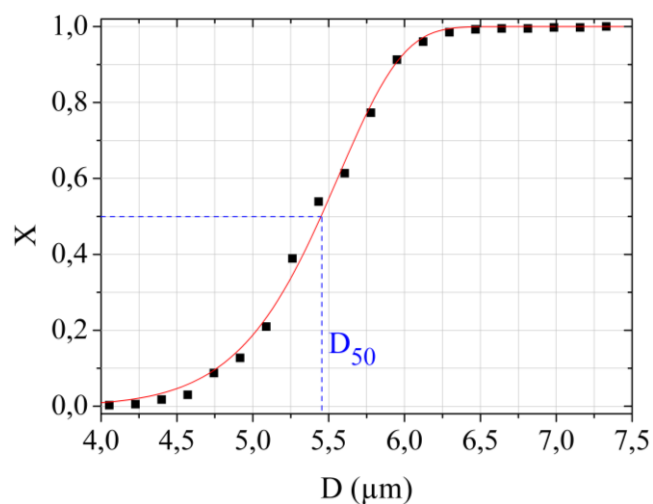


Tabela 3. 1 – Concentrações de emulsificante e velocidades de agitação usadas nos experimentos.

Nível	C _E (lb/bbl)	V _A (rpm)
-1	9,0	3400
0	13,5	5400
1	18,0	7400

Tabela 3. 2 – Planejamento fatorial completo.

Exp.	X _{CE}	X _{VA}
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	1	-1
8	1	0
9	1	1

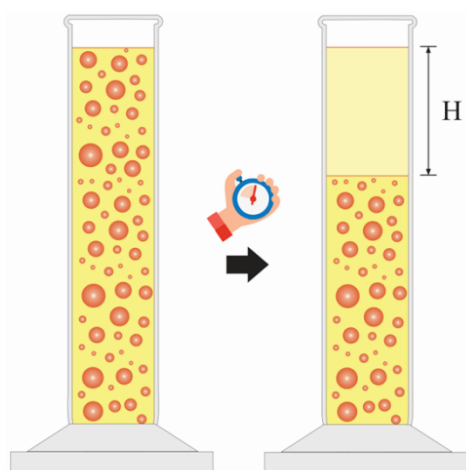
Os resultados do planejamento experimental foram avaliados estatisticamente por meio de análise de variância, para isso foi utilizado o software STATISTICA® com o intuito de quantificar efeitos das variáveis com 90% de confiança ($p < 0,10$). O coeficiente de

determinação (R^2) foi usado para avaliar a qualidade dos modelos de superfície de resposta. Os gráficos de superfície de resposta tridimensional foram plotados para ilustrar os efeitos das variáveis independentes sobre o PDI e o D_{50} das emulsões estudadas.

3.3.2 Estabilidade

Nos testes de proveta, alíquotas de 10 mL de emulsão foram transferidas para provetas graduadas, onde a altura da fase menos densa, mostrada na Figura 3.7, foi aferida nos tempos de 10, 30, 60 e 120 min. Para cada tempo de repouso estudado, fotografias foram tiradas, o que permitiu o cálculo dessas alturas em pixels utilizando o *software* ImageJ. Os testes foram feitos em triplicata e em todas as condições do planejamento experimental mostradas na Tabela 3.2.

Figura 3. 7 – Altura da fase menos densa (H) das emulsões no teste de proveta.



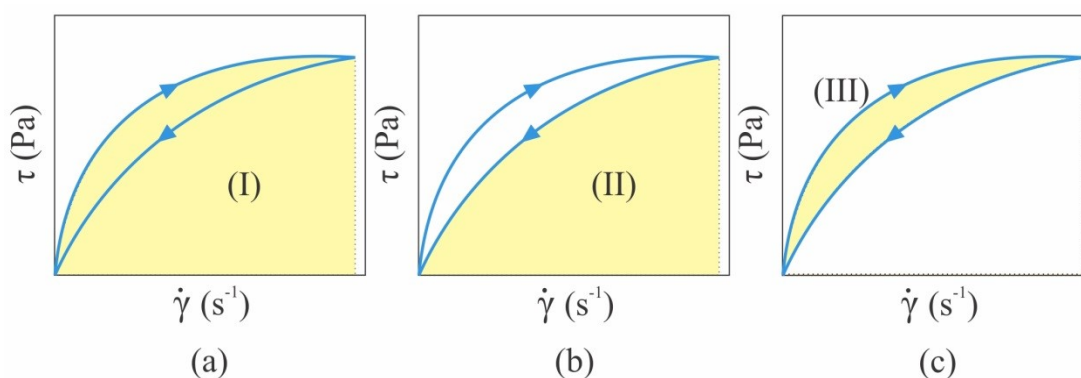
3.3.3 Reologia

O reômetro utilizado nos ensaios de reologia foi o reômetro coaxial Brookfield modelo R/S Plus. Para uso desse equipamento, uma alíquota de 45 mL da amostra é necessária e os dados são obtidos com o uso do *software* Rheo3000. Nos ensaios foram usados *spindle* coaxial de 40 mm (CC-40) e banho termostático para manter a temperatura média do material analisado em 13,5 °C. Os testes foram feitos nessa temperatura, pois à temperatura ambiente os dados obtidos estavam fora da faixa de operação do *spindle*.

Os ensaios de reologia foram realizados no intervalo de taxa de deformação de 4 a 900 s^{-1} durante 160 s. Para análise da tixotropia, foram feitas rampas com aumento e diminuição da taxa de deformação, a variação da taxa de deformação foi de 4 a 900 s^{-1} em 160 s e de 900 a 4 s^{-1} em 160 s. Os ensaios foram feitos em duplicata.

A área entre as curvas obtidas nas rampas citadas anteriormente, denominada histerese, permite definir a magnitude da tixotropia do fluido. Para obtenção dessa área, após a execução dos ensaios de reologia e a realização de regressões não lineares para ajustar o modelo de fluxo de *Herschel-Bulkley* aos dados, foi feita uma diferença entre as áreas da rampa de aumento, mostrada na Figura 3.8 (a), e da rampa de diminuição da taxa de deformação, Figura 3.8 (b). A área alcançada é apresentada na Figura 3.8 (c), esta expressa a magnitude da tixotropia do fluido estudado. Vale ressaltar que as áreas abaixo das curvas, (I) e (II), foram calculadas por integração definida utilizando o *software* Maple e as regressões não lineares foram efetuadas no *software* STATISTICA®.

Figura 3. 8 – Método de obtenção da magnitude da tixotropia.



Além disso, foram feitos testes a fim de mensurar a diferença de viscosidade entre as soluções saturadas de NaCl e $CaCl_2$. Estes foram feitos em um viscosímetro Brookfield DV-III ULTRA, modelo LV, com *spindle* SC4-18.

3.3 Densidade aparente das fases contínua e dispersa das emulsões

As densidades aparentes das soluções saturadas de NaCl e $CaCl_2$ e da olefina linear foram determinadas através da técnica de picnometria. Primeiramente, foi medida a massa do picnômetro vazio; em seguida, adicionou-se água destilada e deionizada no picnômetro até o menisco, a massa e a temperatura foram medidas a fim de se calibrar o volume do picnômetro. Após esses procedimentos de calibração, a água foi retirada do picnômetro e este foi levado à estufa em uma temperatura de 105 °C para a secagem do mesmo. Logo após, completou-se o volume do picnômetro com cada amostra a ser analisada e sua massa foi registrada. As massas das soluções saturadas e da olefina linear foram obtidas pela diferença entre a massa do picnômetro cheio e a massa do picnômetro vazio. Sendo assim, a densidade aparente de cada solução saturada e da olefina linear foi calculada. Os testes foram feitos em triplicata.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos procedimentos descritos no capítulo anterior, que possibilitaram a avaliação da estabilidade, da distribuição de tamanho de gotas e da reologia das emulsões inversas de olefina linear com soluções saturadas de cloretos de sódio e cálcio.

4.1 Determinação da concentração de saturação das soluções salinas saturadas

As FISPQs apresentadas pelo fabricante dos sais, na temperatura de 20 °C, indicaram que as hidrossolubilidades do NaCl e do CaCl₂ são 35,80 e 74,5 g/100 mL de água, respectivamente. Para a preparação da emulsão com solução saturada de 75% NaCl e 25% CaCl₂, as massas dos cloretos de sódio e de cálcio empregadas estão mostradas na Tabela 4.1. Na solução saturada desta emulsão, foram utilizados $27,6174 \pm 0,0125$ g de NaCl e $9,2747 \pm 0,1732$ g de CaCl₂. Os resultados encontrados nos ensaios experimentais são apresentados na Tabela 4.1, estes confirmaram que as hidrossolubilidades dos cloretos de cálcio e sódio são consideravelmente diferentes, sendo que a massa de CaCl₂ que se dissolveu em 100 mL de água foi aproximadamente o dobro da massa de NaCl. É importante destacar a proximidade dos valores das concentrações de saturação exibidos pelas salmouras de NaCl e NaCl+CaCl₂.

Tabela 4. 1 – Concentrações de saturação das salmouras.

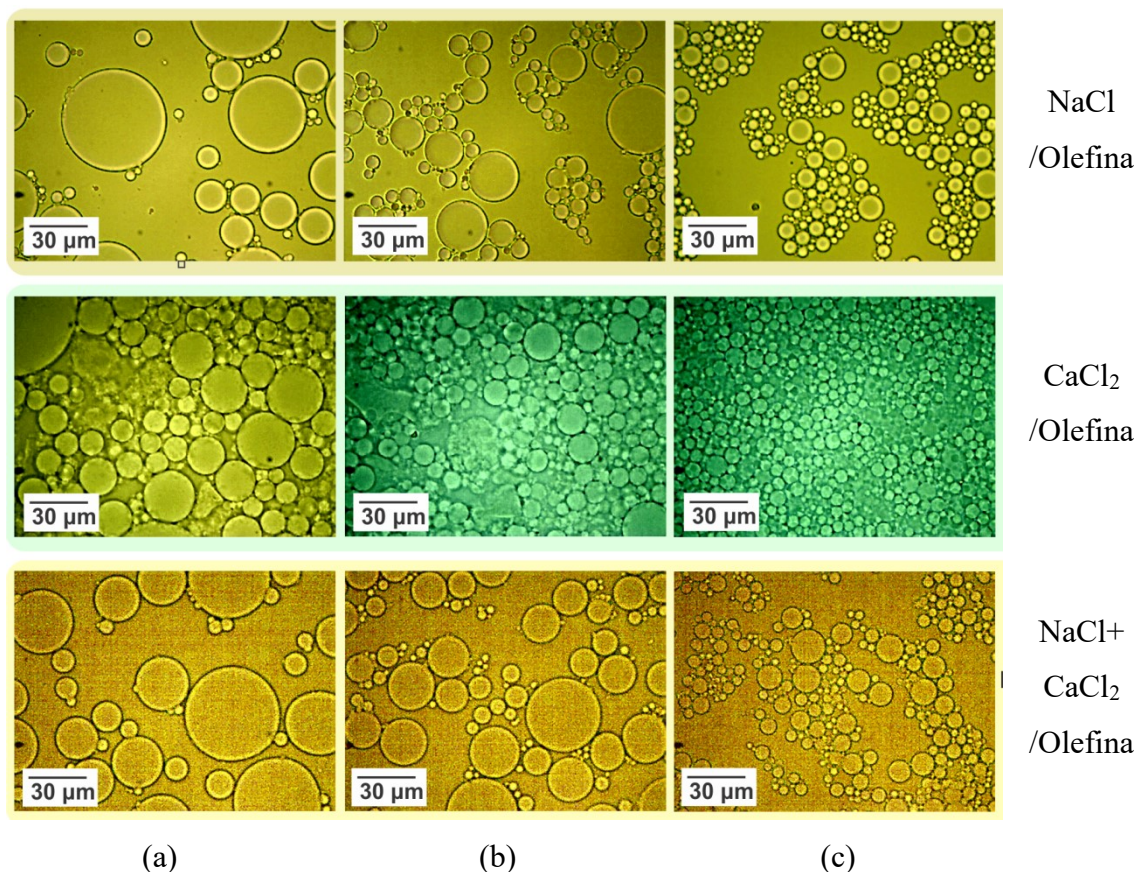
Sais	Concentração sat. (g/100mL)
NaCl	$35,6254 \pm 0,1488$
CaCl ₂	$69,3242 \pm 0,6400$
NaCl+CaCl ₂	$36,8921 \pm 0,2433$

4.2 Distribuição de tamanho de gotas

As imagens obtidas no microscópio para as três emulsões estudadas estão apresentadas na Figura 4.1, na qual, para cada emulsão, uma diminuição no tamanho das gotas com o aumento da velocidade de agitação pôde ser notada. Além disso, quando é feita uma comparação entre as emulsões, a emulsão NaCl/Olefina apresentou gotas mais espalhadas umas das outras, enquanto que, a emulsão CaCl₂/Olefina exibiu microscopias com gotas mais aglomeradas. Por fim, para a

emulsão NaCl+CaCl₂/Olefina, foi observado que sua estrutura é mais próxima à estrutura da emulsão NaCl/Olefina, porém com as gotas um pouco mais aglomeradas.

Figura 4. 1 – Microscopias das emulsões com concentração de emulsificante de 18 lb/bbl e velocidades de agitação 3400 (a), 5400 (b) e 7400 rpm (c).



Os resultados obtidos nos ensaios experimentais para as três emulsões estudadas com condições de velocidade de agitação e concentração de emulsificante descritas na Tabela 3.2 são mostrados na Tabela 4.2.

Os valores de PDI encontrados estão entre 1,07 e 3,26 para a emulsão NaCl/Olefina, 0,62 e 2,93 para a emulsão CaCl₂/Olefina e 1,51 e 2,89 para a emulsão NaCl+CaCl₂/Olefina. Sistemas emulsionados com menor dispersão nos tamanhos das gotas da fase dispersa, ou seja, com menores valores de PDI, são mais estáveis e viscosos, como mostrado nos trabalhos de Tadros et al. (2014) e Taherian et al. (2006). Isto pode ser explicado pelo baixo empacotamento entre as gotas de mesmo tamanho. Diante disso, acredita-se que o menor PDI apresentado pela emulsão CaCl₂/Olefina juntamente com a maior viscosidade da solução saturada de CaCl₂, contribuem para que esta apresente maiores viscosidade aparente e estabilidade do que as outras emulsões estudadas, conforme será verificado na sequência do trabalho.

Tabela 4. 2 – D₅₀ e índices de polidispersão das emulsões olefinicas.

C_E (lb/bbl)	V_A (rpm)	NaCl/Olefina		CaCl₂/Olefina		NaCl+CaCl₂/Olefina	
		D₅₀ (μm)	PDI	D₅₀ (μm)	PDI	D₅₀ (μm)	PDI
9,0	3400	9,33	3,26	15,45	2,93	15,76	2,89
9,0	5400	7,76	1,92	12,09	2,21	7,44	2,78
9,0	7400	5,88	1,07	8,77	1,26	6,25	1,82
13,5	3400	12,87	2,90	10,42	1,44	14,78	2,02
13,5	5400	7,73	1,71	7,52	1,57	12,86	1,82
13,5	7400	5,96	1,08	8,21	1,04	5,74	1,37
18,0	3400	12,16	2,60	10,33	1,11	13,47	1,95
18,0	5400	7,89	1,28	8,18	0,87	8,89	2,10
18,0	7400	5,38	1,12	6,45	0,62	5,78	1,51
13,5	5400	8,90	1,59	8,10	1,36	11,10	2,36
13,5	5400	7,33	1,73	8,60	1,36	12,73	1,85

Os D₅₀s das gotas das fases dispersas das emulsões estudadas estão em uma faixa de 5,38 – 12,87 μm, 6,45 – 15,45 μm, 5,74 – 15,76 μm para as emulsões NaCl/Olefina, CaCl₂/Olefina e NaCl+CaCl₂/Olefina, respectivamente. A faixa de diâmetros apresentada pela emulsão NaCl/Olefina é ligeiramente menor se comparada às faixas de diâmetros exibidas pelas demais emulsões.

O tratamento estatístico dos resultados obtidos pelo planejamento experimental para PDI e D₅₀ possibilitou a obtenção de seis expressões empíricas correlacionando as variáveis independentes, concentração de emulsificante e velocidade de agitação com as respostas de PDI e D₅₀.

As expressões apresentadas nas Equações 4.1, 4.2 e 4.3 mostram os parâmetros codificados que influenciaram significativamente as respostas com 90% de confiança. Estas foram determinadas para a variável dependente PDI para as três emulsões, NaCl/Olefina, CaCl₂/Olefina e NaCl+CaCl₂/Olefina, nesta ordem. Os coeficientes de determinação para PDI das emulsões NaCl/Olefina, CaCl₂/Olefina e NaCl+CaCl₂/Olefina foram iguais a 0,99, 0,93 e 0,87, respectivamente. Além do mais, a análise dos resíduos das regressões múltiplas indicou que os erros calculados foram randômicos, independentes e seguiram uma distribuição normal.

$$PDI_{NaCl} = 1,65 - 0,21X_{C_E} - 0,91X_{V_A} - 0,36X_{V_A}^2 \quad (4.1)$$

$$PDI_{CaCl_2} = 1,43 - 0,63X_{C_E} - 0,42X_{V_A} + 0,30X_{C_E}X_{V_A} \quad (4.2)$$

$$PDI_{NaCl+CaCl_2} = 2,03 - 0,32X_{C_E} + 0,39X_{C_E}^2 - 0,36X_{V_A} - 0,36X_{V_A}^2 \quad (4.3)$$

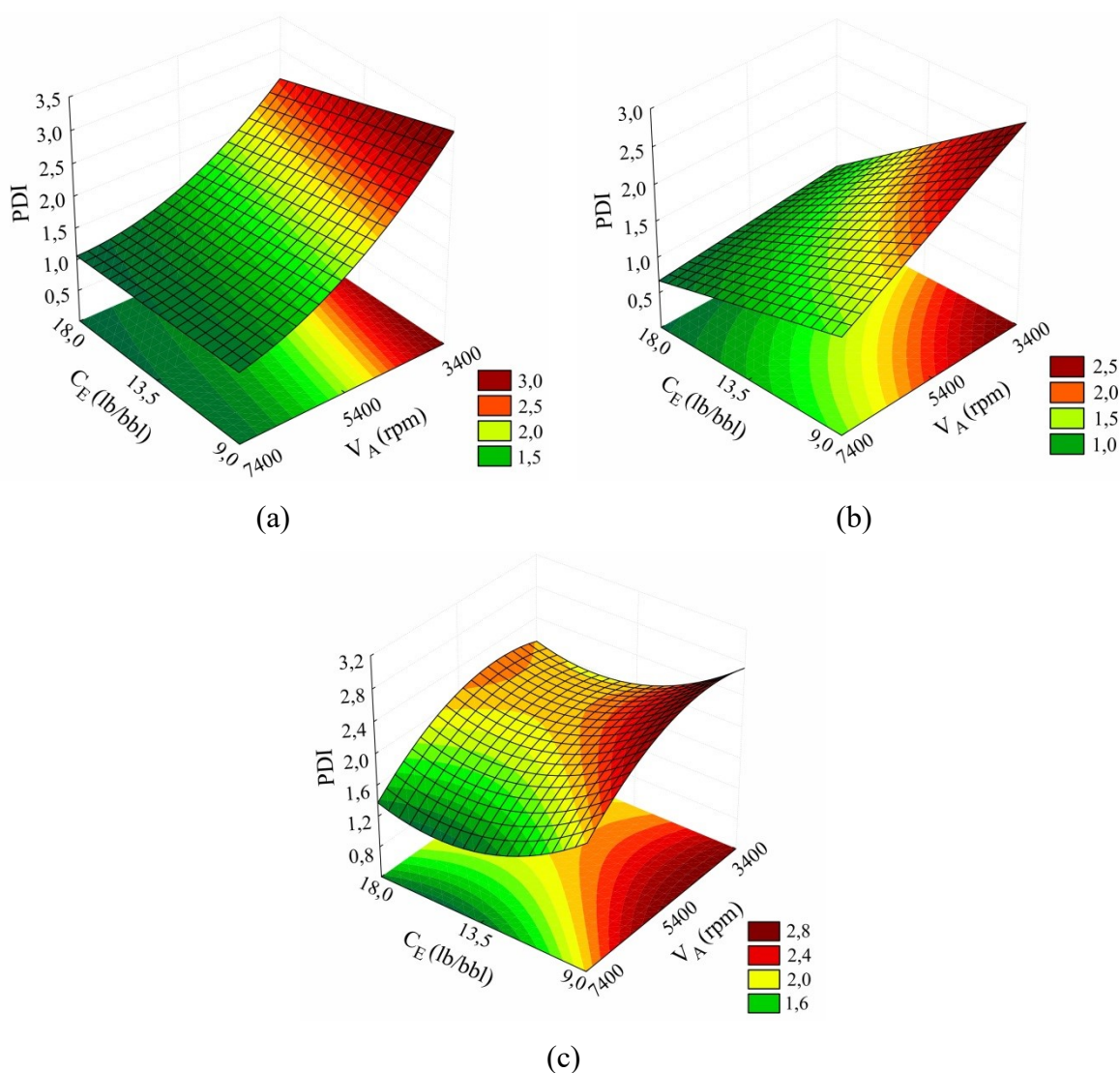
A partir das Equações 4.1, 4.2 e 4.3, foi possível observar que a variável velocidade de agitação apresentou efeito linear negativo sobre o PDI para todas as emulsões. O maior efeito linear em módulo para a velocidade de agitação encontrado foi para a emulsão NaCl/Olefina, seguida pela CaCl₂/Olefina e, por último, NaCl+CaCl₂/Olefina. Além disso, para as emulsões NaCl/Olefina e NaCl+CaCl₂/Olefina, foi constatado um efeito quadrático negativo da velocidade de agitação no PDI, ambos de igual magnitude.

A variável concentração de emulsificante, por sua vez, também exibiu efeitos lineares negativos sobre o PDI para todas as emulsões. A partir dos modelos obtidos para as três emulsões, mostrados nas Equações 4.1, 4.2 e 4.3, pôde ser percebido que a emulsão CaCl₂/Olefina apresentou maior efeito linear em módulo para esta variável independente, enquanto, a emulsão NaCl/Olefina teve o menor efeito linear em módulo para a concentração de emulsificante. Vale ressaltar que a emulsão NaCl+CaCl₂/Olefina apresentou efeito quadrático positivo para concentração de emulsificante. A única emulsão que teve efeito de interação entre as duas variáveis independentes estudadas foi a emulsão CaCl₂/Olefina.

Estão apresentadas na Figura 4.2 as superfícies de resposta para PDI com o intuito de facilitar a visualização dos efeitos das variáveis das Equações 4.1, 4.2 e 4.3. Vale ressaltar que para se obter uma emulsão mais estável um menor valor de PDI é buscado.

Quando a superfície de resposta para PDI da emulsão NaCl/Olefina é observada na Figura 4.2, é notada uma maior influência da velocidade de agitação do que da concentração de emulsificante sobre o índice de polidispersão. Para as três emulsões, os menores PDIs são encontrados na condição de agitação de 7400 rpm. A emulsão NaCl/Olefina, quando comparada com as demais, apresentou poucas mudanças nos valores de PDI à medida que a concentração de emulsificante foi alterada. Entretanto, a variação na polidispersão do sistema emulsionado CaCl₂/Olefina com a concentração de emulsificante foi maior do que a dos outros sistemas, sendo percebidos menores valores de PDI em maiores concentrações de emulsificante. A emulsão NaCl+CaCl₂/Olefina exibiu um comportamento quadrático para a variável concentração de emulsificante, sendo que os menores PDIs estão situados entre as concentrações 13,5 e 18 lb/bbl, porém mais próximos à concentração de 13,5 lb/bbl.

Figura 4. 2 – Superfícies de reposta para PDI em função da velocidade de agitação e da concentração de emulsificante para as emulsões NaCl/Olefina (a), CaCl₂/Olefina (b) e NaCl+CaCl₂/Olefina (c).



As Equações 4.4, 4.5 e 4.6 trazem as expressões obtidas para D_{50} para as emulsões NaCl/Olefina, CaCl₂/Olefina e NaCl+CaCl₂/Olefina, respectivamente, e apresentam apenas os parâmetros codificados que influenciaram significativamente as respostas com 90% de confiança. Os coeficientes de determinação para D_{50} , para as emulsões NaCl/Olefina, CaCl₂/Olefina e NaCl+CaCl₂/Olefina, foram iguais a 0,83, 0,88 e 0,88, na devida ordem. Neste caso, a análise dos resíduos das regressões múltiplas também evidenciou que os erros calculados foram randômicos, independentes e seguiram uma distribuição normal.

$$D_{50\text{NaCl}} (\mu\text{m}) = 8,29 - 2,86X_{V_A} \quad (4.4)$$

$$D_{50_{CaCl_2}} (\mu m) = 8,57 - 1,89X_{C_E} + 1,64X_{C_E}^2 - 2,13X_{V_A} \quad (4.5)$$

$$D_{50_{NaCl+CaCl_2}} (\mu m) = 11,44 - 1,84X_{C_E}^2 - 4,37X_{V_A} \quad (4.6)$$

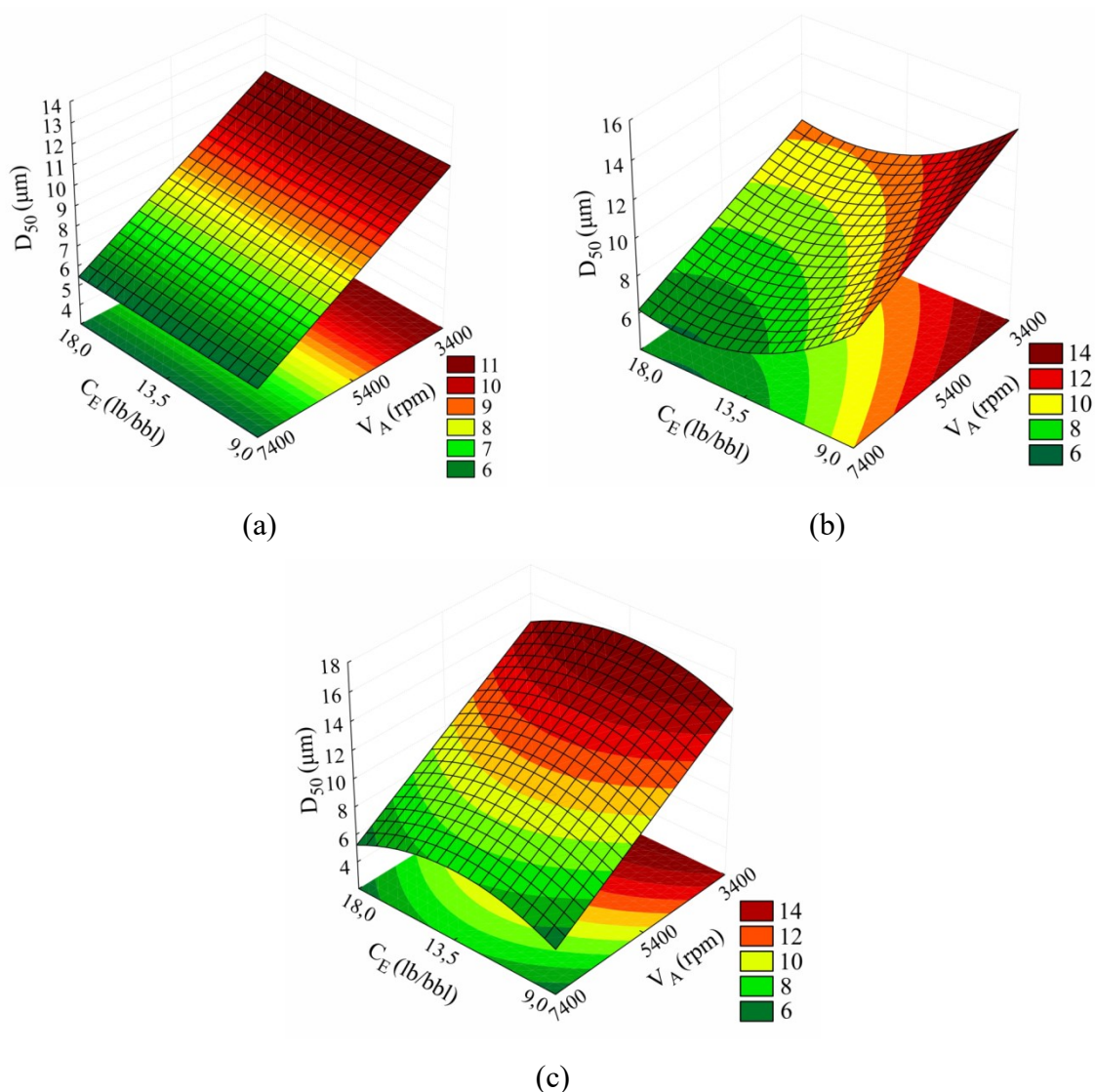
A variável velocidade de agitação exibiu efeito linear negativo para as três emulsões. Uma redução no D_{50} das gotas da fase dispersa à medida que a velocidade de agitação é aumentada foi mostrada por Landfaster et al. (2003) e McClements e Li (2010) em seus trabalhos. O maior efeito linear em módulo para a velocidade de agitação encontrado foi para a emulsão NaCl+CaCl₂/Olefina, seguida pela NaCl/Olefina e, por fim, CaCl₂/Olefina.

Calligaris et al. (2018) e Bai et al. (2017) observaram uma redução no tamanho das gotas com o aumento da concentração de emulsificante. Isto ocorre, pois, no decorrer do processo de emulsificação, gotas são quebradas em gotas menores, consequentemente, acontece um aumento na área superficial da fase dispersa da emulsão, porém nem toda a superfície das gotas continua coberta com emulsificante. Portanto, quando a quantidade de emulsificante é suficiente para cobrir toda a superfície das gotas formadas, a coalescência pode ser amenizada.

A variável concentração de emulsificante apresentou efeito linear negativo sobre o D_{50} para a emulsão CaCl₂/Olefina. A partir dos modelos mostrados nas Equações 4.5 e 4.6, foi notado que as emulsões CaCl₂/Olefina e NaCl+CaCl₂/Olefina exibiram efeitos quadráticos positivo e negativo, respectivamente. Também pôde ser percebido que a emulsão CaCl₂/Olefina apresentou menor efeito quadrático em módulo para esta variável independente do que a emulsão NaCl+CaCl₂/Olefina. Além do mais, a concentração de emulsificante não teve efeito significativo no D_{50} das gotas da emulsão NaCl/Olefina, conforme mostrado na Equação 4.4. Isto está totalmente entrelaçado ao baixo efeito apresentado pela variável concentração de emulsificante no PDI da emulsão NaCl/Olefina em relação aos outros sistemas emulsionados, pois a variável dependente PDI é função de D_{50} .

A Figura 4.3 apresenta as superfícies de resposta para D_{50} a fim de facilitar a visualização dos efeitos das variáveis das Equações 4.4, 4.5 e 4.6. Um menor valor de D_{50} é buscado para que uma emulsão mais estável seja alcançada. Analisando estas superfícies de resposta, uma maior influência da variável velocidade de agitação foi percebida quando comparada à variável concentração de emulsificante sobre o D_{50} das fases dispersas das emulsões. Para todas as emulsões estudadas, os menores D_{50} são identificados na velocidade de agitação de 7400 rpm.

Figura 4. 3 – Superfícies de reposta para D_{50} em função da velocidade de agitação e da concentração de emulsificante para as emulsões NaCl/Olefina (a), CaCl_2 /Olefina (b) e NaCl+ CaCl_2 /Olefina (c).

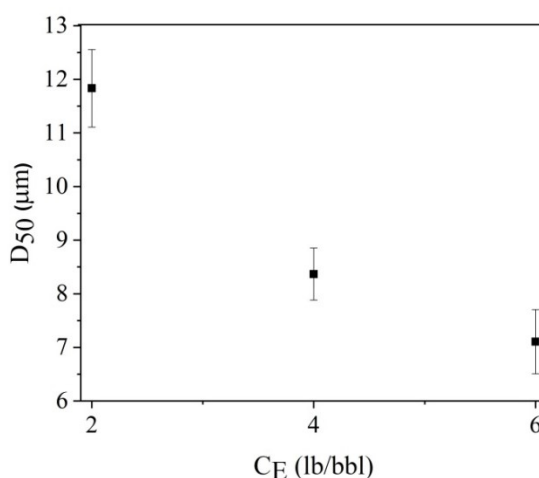


Conforme também é mostrado na Figura 4.3, à medida que a concentração de emulsificante foi alterada, a emulsão NaCl/Olefina não apresentou mudanças nos valores de D_{50} , visto que esta variável independente não teve efeito significativo no D_{50} deste sistema emulsionado. Este fato pode ser explicado pela existência de uma concentração de emulsificante acima da qual não há variações significativas no tamanho das gotas, pois uma concentração de saturação já foi alcançada (Petsev, 2004). Quando a concentração de emulsificante foi mudada, a emulsão CaCl_2 /Olefina, por sua vez, exibiu menores resultados de D_{50} entre as concentrações de 13,5 e 18 lb/bbl. Por fim, a emulsão NaCl+ CaCl_2 /Olefina exibiu um comportamento quadrático para a variável concentração de emulsificante.

Como a variável concentração de emulsificante não apresentou efeito no D_{50} da emulsão NaCl/Olefina, foram feitos três testes com concentrações de emulsificante menores do que as concentrações que foram apresentadas no planejamento experimental. As concentrações de emulsificante avaliadas foram de 2, 4 e 6 lb/bbl, o tempo de agitação foi de 5 min e a velocidade de agitação foi igual a 10.000 rpm.

O objetivo deste experimento foi mostrar que a emulsão NaCl/Olefina apresenta uma redução nos valores de seus D_{50} s à medida que a concentração de emulsificante é aumentada, por isso foi utilizada uma velocidade de agitação diferente das que foram usadas no planejamento experimental. Vale ressaltar que os valores de D_{50} encontrados nestes testes não podem ser comparados aos resultados anteriores, visto que a faixa experimental foi diferente. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.4, na qual pôde ser notada uma redução nos valores de D_{50} das gotas da fase dispersa da emulsão NaCl/Olefina com o aumento da concentração de emulsificante, mostrando que, provavelmente, esta variável não foi significativa para esta resposta devido à faixa investigada.

Figura 4. 4 – D_{50} da emulsão NaCl/Olefina versus concentração de emulsificante.



As DTGs das fases dispersas das emulsões para diferentes velocidades de agitação estão presentes nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7. Observou-se com o aumento da velocidade de agitação, para todas as concentrações de emulsificante e emulsões, uma redução na faixa de valores de diâmetro das gotas, o que também foi constatado nas diferentes análises dos resultados já mostradas.

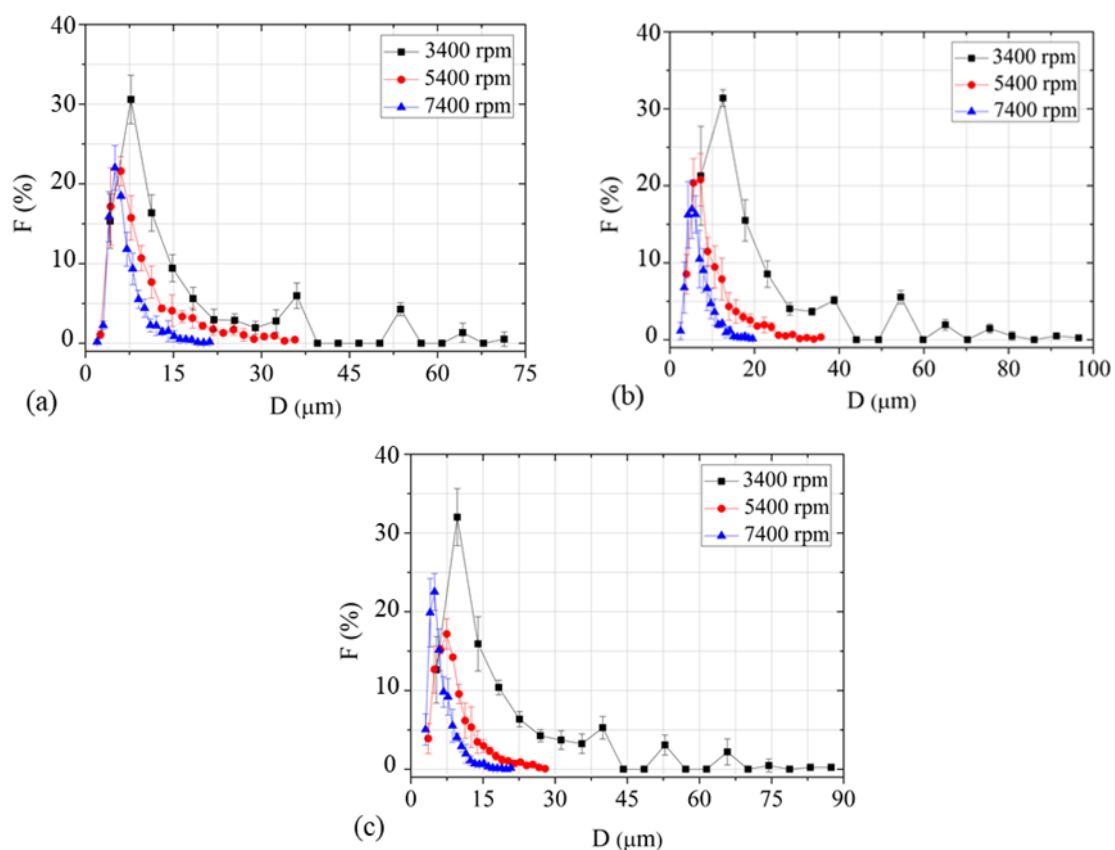
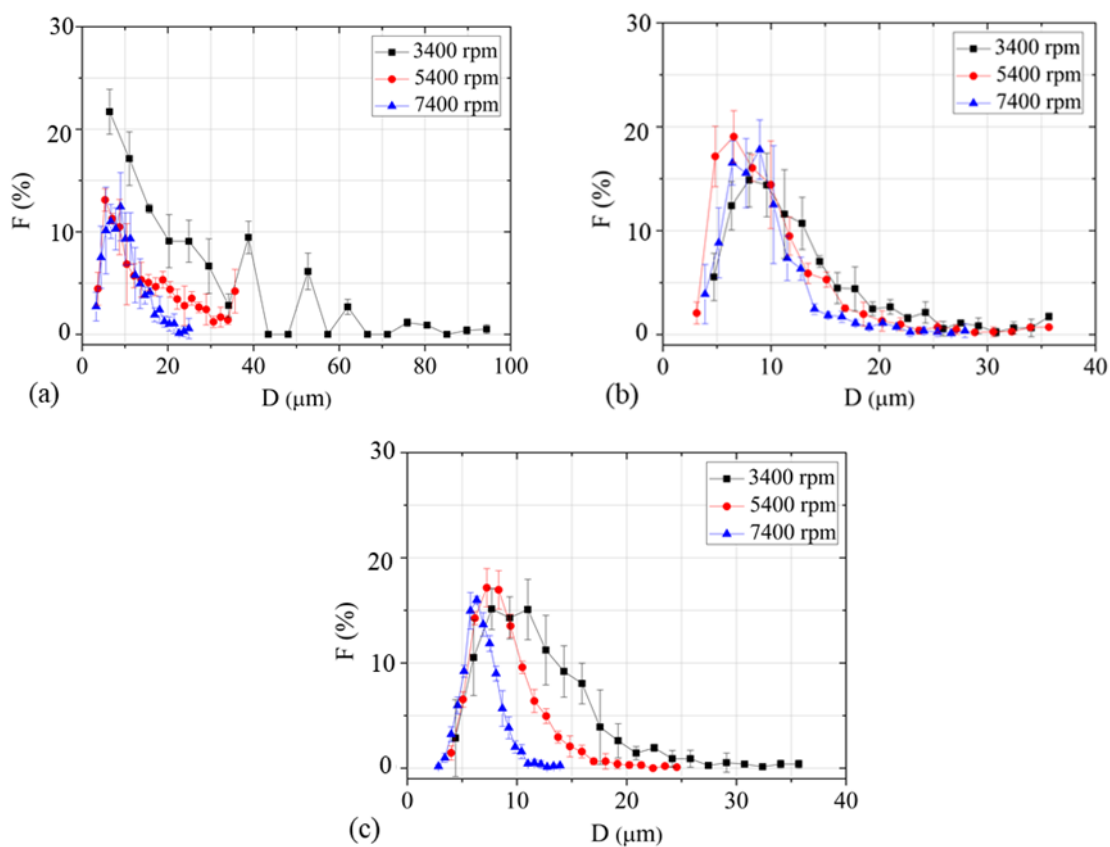
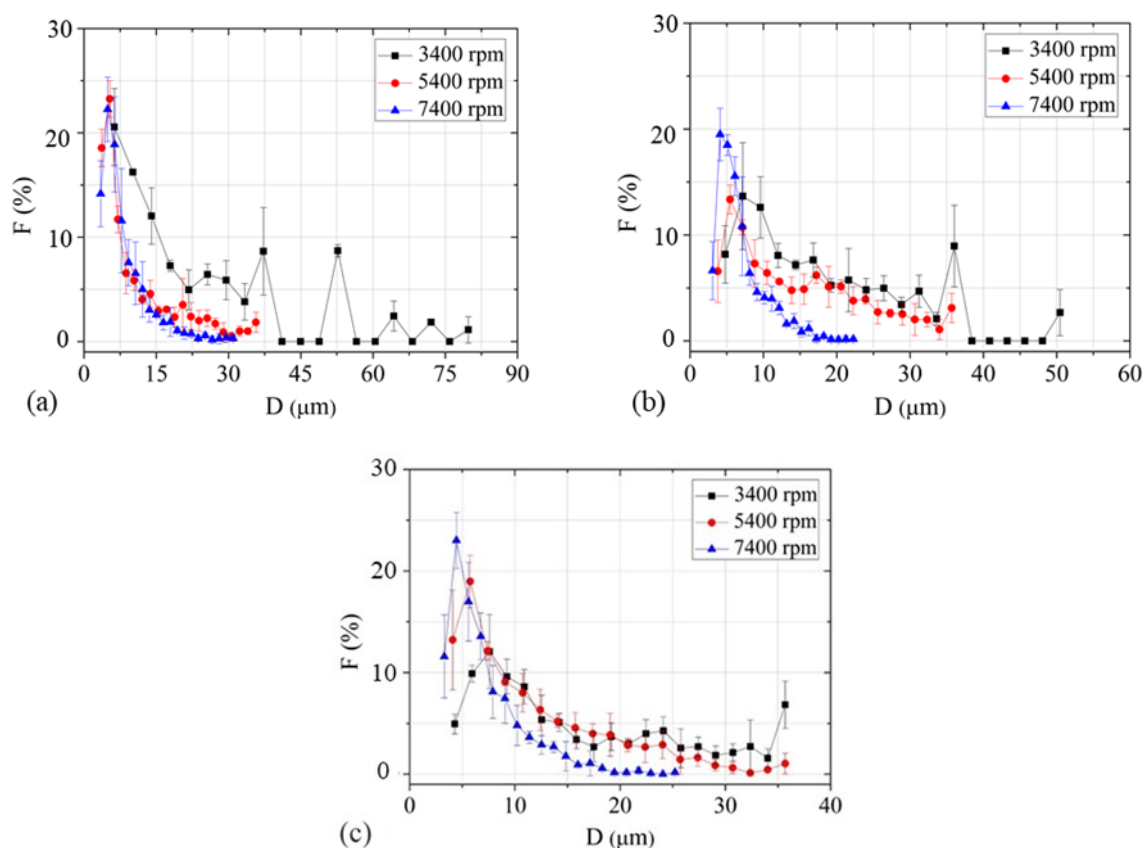
Figura 4. 5 – DTGs da emulsão NaCl/Olefina com C_E 9 (a), 13,5 (b) e 18 lb/bbl (c).Figura 4. 6 – DTGs da emulsão CaCl₂/Olefina com C_E 9 (a), 13,5 (b) e 18 lb/bbl (c).

Figura 4. 7 – DTGs da emulsão NaCl+CaCl₂/Olefina com C_E 9 (a), 13,5 (b) e 18 lb/bbl (c).

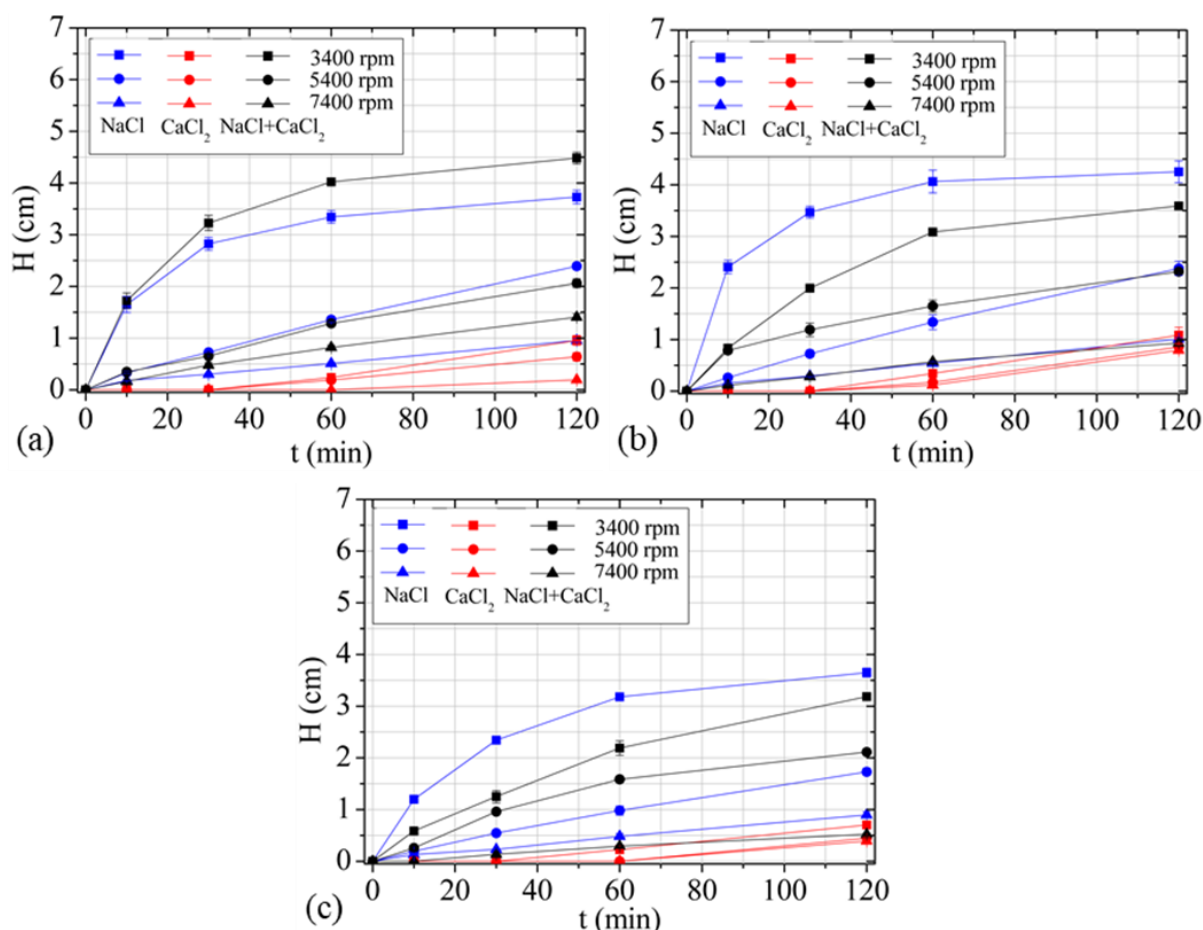
Ademais, percebeu-se que todas as emulsões apresentaram DTGs unimodais nas diferentes concentrações de emulsificante. Além disso, observou-se que as mesmas são classificadas como log-normal, exceto a DTG da emulsão CaCl₂/Olefina na concentração de 18 lb/bbl e velocidade de agitação de 7400 rpm, que por sua vez pôde ser classificada como simétrica.

Nas condições de menor velocidade de agitação, 3400 rpm, para todas as concentrações de emulsificante, notou-se que os desvios apresentados são maiores do que nas demais velocidades. Este fato pode ser atribuído a maior instabilidade exibida pela emulsão, conforme será verificado na sequência do trabalho, a partir do momento que a agitação era interrompida, essas emulsões já começavam a se separar em duas fases, o que dificultava suas amostragens. Além disso, nesta condição, uma menor concentração de gotas foi observada nas microscopias, demandando assim um maior número de fotografias a serem analisadas para que o número mínimo de gotas pudesse ser atingido.

4.3 Estabilidade das emulsões

Com o aumento da velocidade de agitação, menores foram as alturas das fases menos densas encontradas para as emulsões NaCl/Olefina, CaCl_2 /Olefina e NaCl+ CaCl_2 /Olefina, ou seja, mais estáveis foram estas emulsões, como mostrado na Figura 4.8. Além disso, a emulsão CaCl_2 /Olefina exibiu um comportamento mais estável do que a emulsão NaCl/Olefina, conforme os resultados apresentados na Figura 4.8 (a) e (b), pois, para iguais concentrações de emulsificante, tempo de repouso e velocidade de agitação, os valores de H encontrados para a emulsão CaCl_2 /Olefina foram menores.

Figura 4. 8 – Avaliação da altura da fase menos densa (H) para as emulsões nas concentrações de 9 (a), 13,5 (b) e 18 lb/bbl (c).



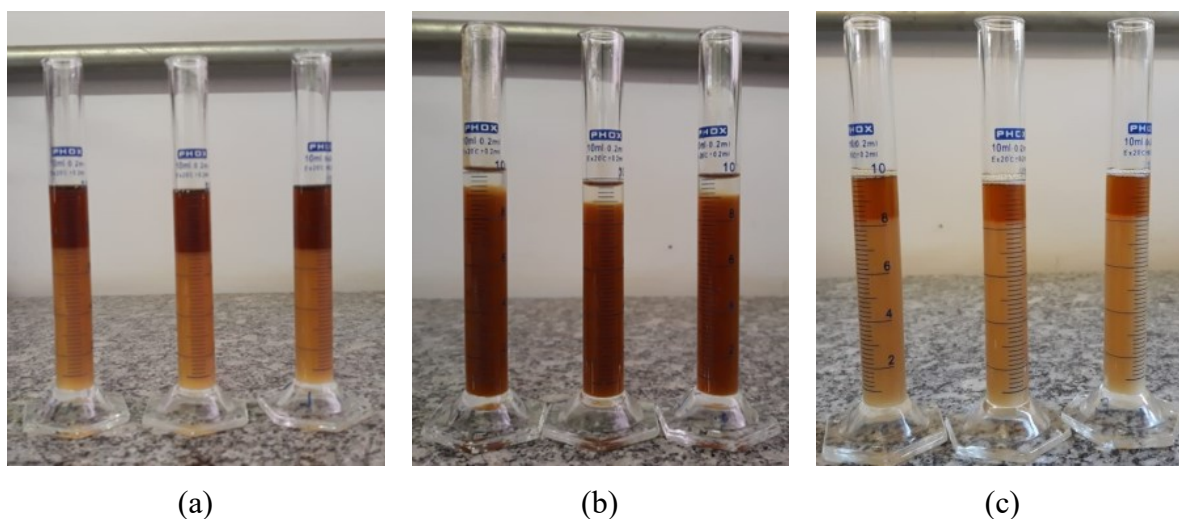
Para as concentrações de emulsificante de 9 lb/bbl (V_A igual a 5400 rpm), 13,5 lb/bbl (V_A igual a 3400 rpm) e 18 lb/bbl (V_A iguais a 3400 e 7400 rpm), como mostrado na Figura 4.8, vale ressaltar que a emulsão NaCl+ CaCl_2 /Olefina apresentou alturas menores do que as encontradas para a emulsão NaCl/Olefina. Entretanto, nas concentrações de emulsificante de 9

lb/bbl (V_A iguais a 3400 e 7400 rpm), 13,5 lb/bbl (V_A igual a 5400 rpm) e 18 lb/bbl (V_A igual a 5400 rpm), a emulsão NaCl+CaCl₂/Olefina exibiu alturas maiores do que as alturas da emulsão NaCl/Olefina. Por último, para a concentração de emulsificante de 13,5 lb/bbl, na velocidade de agitação de 7400 rpm, a emulsão NaCl+CaCl₂/Olefina retratou valores de H_s semelhantes aos encontrados para a emulsão de cloreto de sódio e olefina. Os resultados de altura da fase menos densa para a emulsão CaCl₂/Olefina foram menores do que os valores encontrados para as demais emulsões.

Como mostrado, a emulsão NaCl+CaCl₂/Olefina não exibiu estabilidade intermediária às que foram apresentadas pelas demais emulsões. Além disso, nenhuma tendência significativa em relação à sua estabilidade foi constatada, ou seja, esta apresentou estabilidades maiores, menores e iguais quando comparada à emulsão de NaCl/Olefina. Acredita-se que efeitos complexos de configurações moleculares e/ou interações nas propriedades termodinâmicas da solução saturada com 75 % de NaCl e 25% de CaCl₂ contribuíram para que esta emulsão apresentasse estas características.

Uma diferença entre as cores das fases menos densas das emulsões pode ser notada na Figura 4.9. As fotografias presentes na Figura 4.9 foram tiradas em um tempo de repouso de 60 min e a concentração de emulsificante utilizada nas três emulsões foi de 13,5 lb/bbl. Como a olefina linear e as soluções saturadas são transparentes e o emulsificante possui uma coloração escura, na emulsão CaCl₂/Olefina [Figura 4.9 (b)], olefina linear deixa a fase emulsionada, enquanto que nas emulsões NaCl/Olefina e NaCl+CaCl₂/Olefina [Figuras 4.9 (a) e 4.9 (c)], olefina linear juntamente com emulsificante deixam a fase emulsionada. O fato de acontecer uma migração de emulsificante e olefina linear nas emulsões NaCl/Olefina e NaCl+CaCl₂/Olefina permitiu inferir que a concentração de saturação de emulsificante nestas emulsões é menor, ou seja, estas emulsões requerem menos emulsificante do que a emulsão CaCl₂/Olefina. Diante disso, devido ao elevado custo do emulsificante, as emulsões NaCl/Olefina e NaCl+CaCl₂/Olefina são mais economicamente viáveis. Como a concentração de saturação de emulsificante já estava próxima de ser alcançada para estas emulsões, não era esperada uma variação significativa nas DTGs das mesmas quando a concentração de emulsificante foi variada de 9 a 18 lb/bbl, como foi verificado nos modelos de D_{50} mostrados nas Equações 4.4 e 4.6.

Figura 4. 9 – Teste de proveta para as emulsões NaCl/Olefina (a), CaCl₂/Olefina (b), NaCl+CaCl₂/Olefina (c).



Os resultados dos testes de picnometria para as soluções saturadas à temperatura ambiente indicaram que as soluções saturadas de NaCl, CaCl₂ e NaCl+CaCl₂ possuem densidades aparentes de $1,1953 \pm 0,0014$, $1,4074 \pm 0,0005$ e $1,2281 \pm 0,0017$ g/cm³, respectivamente. A densidade aparente da olefina linear, fase contínua das emulsões, encontrada nos ensaios foi igual a $0,7785 \pm 0,0021$ g/cm³.

Diante disso, existe uma maior diferença entre as densidades das fases dispersa e contínua na emulsão CaCl₂/Olefina, seguida pela NaCl+CaCl₂/Olefina e, por último, a NaCl/Olefina. Conforme a lei de Stokes, Equação 4.7, um aumento na diferença entre as densidades das fases do sistema emulsionado é acompanhado por um acréscimo na velocidade de sedimentação. Isto posto, a diferença de densidades apresentada pela emulsão CaCl₂/Olefina contribui para que as gotas de sua fase dispersa sejam mais propícias à sedimentação do que as gotas das demais emulsões.

$$v_{\text{Stokes}} = \frac{2gr^2(\rho_2 - \rho_1)}{9\eta_1} \quad (4.7)$$

em que r é o raio da gota, g é a aceleração devido à gravidade, ρ é a densidade, η é a viscosidade e os índices 1 e 2 são referentes às fases contínua e dispersa, respectivamente.

A estabilidade de um sistema emulsionado é afetada pelos parâmetros: tamanho da gota, diferença de densidade entre as fases dispersa e contínua, viscosidade da fase contínua e

repulsões estérica e eletrostática entre as gotas, onde o agente emulsificante tem um papel significativo (Abismail et al., 1999). A menor faixa de tamanho de gotas foi mostrada pela emulsão NaCl/Olefina. Como relatado anteriormente, a emulsão CaCl_2 /Olefina apresentou a maior diferença entre as densidades das fases dispersa e contínua. Logo, os dois primeiros parâmetros não indicaram uma maior estabilidade para a emulsão CaCl_2 /Olefina. A viscosidade da fase contínua, por sua vez, é igual para todos os sistemas emulsionados estudados, visto que a olefina linear foi a fase contínua de todas as emulsões.

Já a repulsão eletrostática, proveniente da aproximação das gotas que formam as emulsões, acontece devido à existência de grupos polares nos emulsificantes, os quais interagem eletricamente com a fase aquosa, formando uma camada elétrica superficial, que impede o contato entre as gotas. Porém, as forças repulsivas eletrostáticas não são tão relevantes na estabilidade de emulsões A/O, pois o óleo apresenta uma baixa constante dielétrica (Sullivan e Kilpatrick, 2002). Como todas as emulsões deste trabalho são classificadas como A/O, a análise da repulsão eletrostática também não é decisiva para a estabilidade destes sistemas emulsionados.

Portanto, a fim de justificar a maior estabilidade apresentada pela emulsão CaCl_2 /Olefina perante as outras emulsões, pôde ser entendido que existe uma maior repulsão estérica entre as gotas desta emulsão, visto que todos os outros parâmetros que afetam a estabilidade de uma emulsão não foram significativos para a mesma.

É importante ressaltar que para avaliar a estabilidade de uma emulsão é essencial que os aspectos da química coloidal e de interface sejam avaliados, porém o laboratório de pesquisa no qual este trabalho foi desenvolvido não possui equipamentos necessários para realização destas análises. Entretanto, na maioria das vezes, a instabilidade da emulsão pode ser observada diretamente a olho nu. Sendo assim, a observação visual é um método simples, barato e rápido para avaliar a separação gravitacional da emulsão sem instrumentos analíticos caros (Güzey & McClements, 2006). A extensão da cremação ou da sedimentação pode ser avaliada pela medida da espessura da camada a olho nu. Contudo, a observação visual, apesar de sua conveniência, não é adequada para o estudo de outros fenômenos de instabilidade, como floculação, coalescência e maturação de Ostwald (Hu et al., 2017). Portanto, os resultados apresentados para os testes de estabilidade se referem à instabilidade das emulsões referente aos fenômenos de separação gravitacional.

Outra observação fundamental ao estudo é o fato da estabilidade de uma emulsão ser fortemente influenciada pela composição e condições operacionais, como temperatura e pressão, estes têm efeitos indiretos na emulsificação que resultam em alterações na tensão interfacial, adsorção do emulsificante e viscosidade (Chen e Tao, 2005; Rousseau, 2000). Consequentemente, se as emulsões estudadas forem submetidas a testes em condições de HPHT (*High Pressure High Temperature*), variações nos resultados apresentados são esperadas. Entretanto, com os equipamentos presentes no laboratório de pesquisa, infelizmente, não foi possível realizar estes testes.

4.4 Reologia

Analisando os dados obtidos nos testes de reologia para as emulsões NaCl/Olefina, CaCl₂/Olefina e NaCl+CaCl₂/Olefina, exibidos na Figura 4.10, foi observado que um acréscimo na velocidade de agitação acarretou um aumento na viscosidade aparente da emulsão (η). Além disso, pôde ser notado que a variável velocidade de agitação tem maior influência na viscosidade aparente da emulsão NaCl/Olefina do que na emulsão CaCl₂/Olefina, visto que as diferenças encontradas entre os resultados de viscosidade aparente, para diferentes velocidades de agitação, foram maiores para a emulsão NaCl/Olefina.

A maior viscosidade aparente apresentada pela emulsão CaCl₂/Olefina pode ser atribuída à alta viscosidade de sua solução saturada. A diferença de viscosidade entre as soluções saturadas de NaCl e CaCl₂ é perceptível a olho nu, sendo a solução saturada de NaCl menos viscosa. A solução saturada de NaCl mostrou uma viscosidade de $3,23 \pm 0,50$ cP a $21,43 \pm 0,35$ °C, enquanto a viscosidade da solução saturada de CaCl₂ foi de $23,33 \pm 0,11$ cP a $23,63$ °C.

Quando a velocidade de agitação é mantida constante e a concentração de emulsificante é variada, os resultados encontrados para a emulsão NaCl/Olefina, Figura 4.11 (a), mostraram que não há variação nos valores de viscosidade aparente para as diferentes condições de concentração de emulsificante estudadas. Vale ressaltar que para esta condição também não foram constatadas variações significativas nos valores de PDI da emulsão NaCl/Olefina. Foi observado na Equação 4.1 que esta foi a emulsão na qual a variável concentração de emulsificante teve o menor efeito no PDI, visto que a concentração de saturação já estava próxima de ser atingida.

Figura 4. 10 – Viscosidade *versus* taxa de deformação para as emulsões NaCl/Olefina (a), CaCl_2 /Olefina (b) e NaCl+ CaCl_2 /Olefina (c) na concentração de emulsificante de 18 lb/bbl.

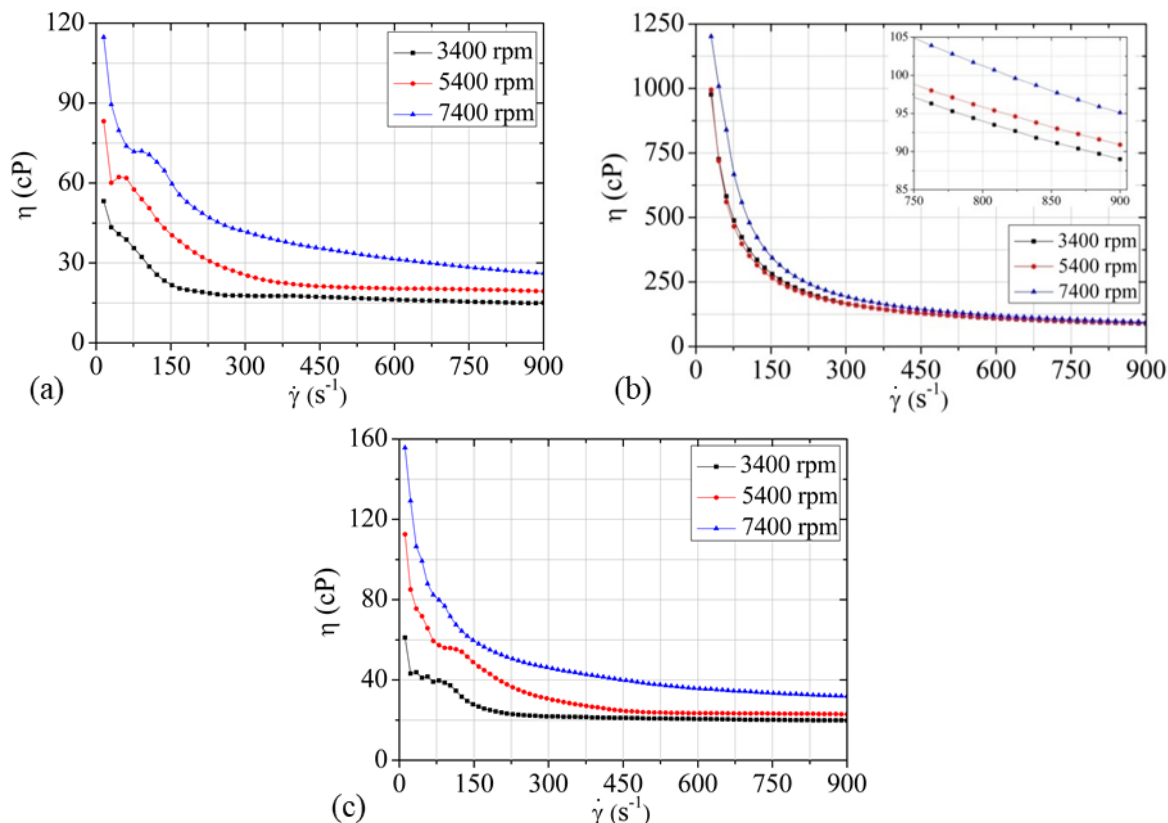
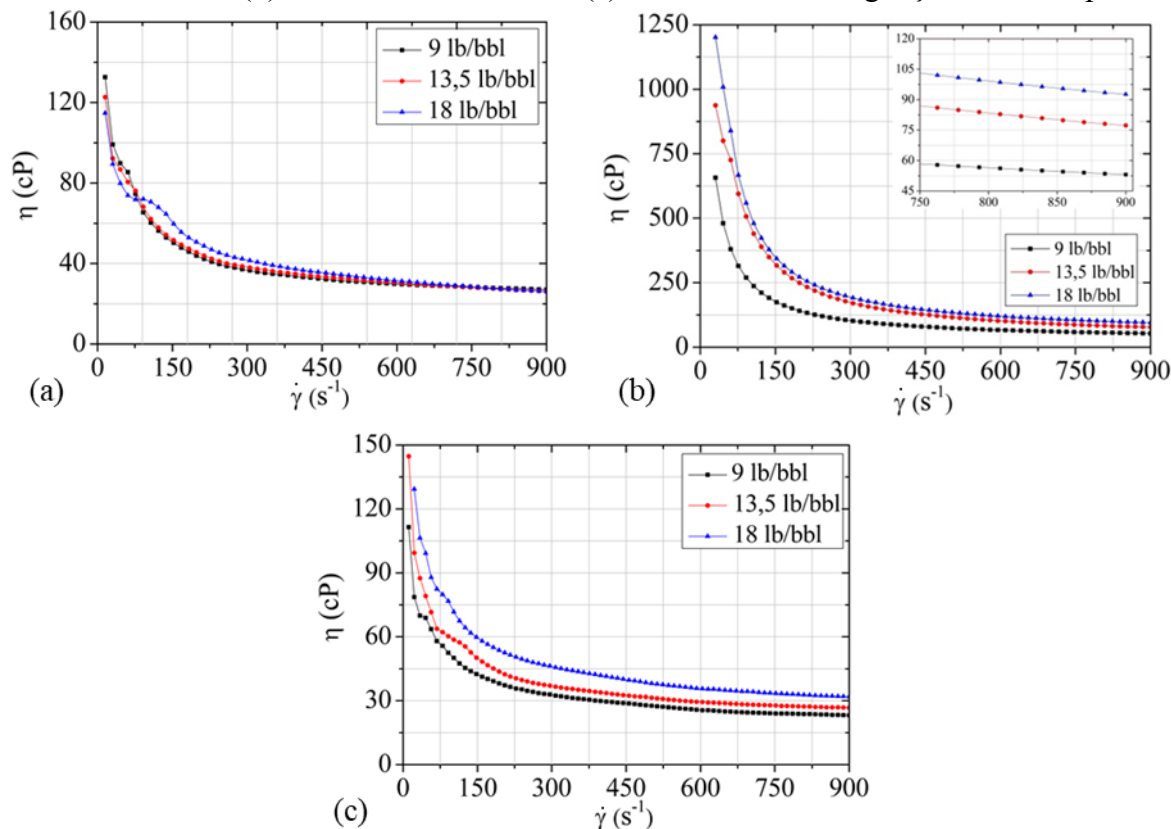


Figura 4. 11 – Viscosidade *versus* taxa de deformação para as emulsões NaCl/Olefina (a), CaCl_2 /Olefina (b) e NaCl+ CaCl_2 /Olefina (c) na velocidade de agitação de 7400 rpm.



Entretanto, para as emulsões $\text{CaCl}_2/\text{Olefina}$ e $\text{NaCl}+\text{CaCl}_2/\text{Olefina}$, à medida que a concentração de emulsificante foi aumentada, um aumento nos valores de viscosidade aparente foi percebido. Esta observação também foi feita por Mei et al. (2013) e Taherian et al. (2006), uma vez que, em virtude do baixo empacotamento apresentado pelas gotas com tamanhos menos dispersos, quanto menor o valor do PDI do sistema, maior a viscosidade apresentada pelo mesmo.

A partir dos dados de tensão cisalhante e taxa de deformação encontrados para as três emulsões, foram feitas regressões não lineares a fim de encontrar os parâmetros do modelo de *Herschel-Bulkley*, Equação 2.4, os resultados são mostrados na Tabela 4.3. Todas as emulsões apresentaram índices de comportamento de fluxo, n , entre 0 e 1, ou seja, à medida que a taxa de deformação é aumentada, acontece uma diminuição nos valores de viscosidade aparente. Além disso, foi possível notar que a emulsão $\text{CaCl}_2/\text{Olefina}$ apresentou uma maior variação da viscosidade aparente em um intervalo fixo de taxa de deformação, conforme pode ser visualizado na Figura 4.10. Além do mais, a emulsão $\text{CaCl}_2/\text{Olefina}$ teve maiores tensões de limite de escoamento, seguida pela $\text{NaCl}+\text{CaCl}_2/\text{Olefina}$ e, por último, $\text{NaCl}/\text{Olefina}$.

Tabela 4. 3 – Ajustes não-lineares do modelo de *Herschel-Bulkley* aos dados de reologia das emulsões olefinicas.

Exp	NaCl			CaCl ₂			NaCl+CaCl ₂		
	τ_0 (Pa)	K (kg/ms)	n	τ_0 (Pa)	K (kg/ms)	n	τ_0 (Pa)	K (kg/ms)	n
1	0,01	0,03	0,89	3,28	1,85	0,43	0,15	0,02	0,97
2	0,29	0,21	0,63	3,00	5,80	0,29	0,51	0,17	0,66
3	1,46	0,13	0,76	3,50	4,16	0,34	0,11	0,24	0,65
4	0,31	0,02	0,93	4,97	2,48	0,46	0,45	0,03	0,91
5	1,20	0,07	0,79	4,17	7,64	0,29	0,98	0,05	0,85
6	0,56	0,26	0,66	0,11	0,06	0,88	0,41	0,24	0,67
7	0,64	0,03	0,87	6,92	4,59	0,41	0,89	0,03	0,95
8	1,93	0,04	0,87	8,25	4,51	0,39	0,16	0,40	0,55
9	0,07	0,58	0,55	3,13	18,76	0,20	0,40	0,33	0,65

A Tabela 4.4 permite comparar as características tixotrópicas das emulsões obtidas nas condições experimentais apresentadas na Tabela 3.2. Em todas as concentrações de emulsificante, a emulsão $\text{CaCl}_2/\text{Olefina}$ exibiu resultados de histerese maiores do que os resultados das demais

emulsões, sendo estes, na maioria das vezes, até de ordem de grandeza diferentes. Estes resultados para a emulsão CaCl_2 /Olefina confirmaram o comportamento tixotrópico mais pronunciado apresentado pelo fluido de perfuração de base não aquosa com a fase dispersa constituída pela solução saturada de CaCl_2 , conforme foi relatado pela Petrobras. A diminuição gradativa da viscosidade do fluido com o tempo reduz sua capacidade de promover a limpeza do fundo do poço ou de carrear os cascalhos gerados na perfuração. O acúmulo de cascalhos no poço pode levar ao aprisionamento da coluna de perfuração e ao consequente travamento da broca. Logo, é fundamental que um fluido apresente um comportamento tixotrópico, porém uma elevada tixotropia pode acarretar problemas durante a atividade de perfuração.

Tabela 4. 4 – Histereses das emulsões de olefina linear com diferentes soluções salinas saturadas.

Exp	Histerese		
	NaCl/ Olefina	CaCl_2 / Olefina	NaCl+ CaCl_2 / Olefina
1	386,98	6 248,27	51,74
2	825,67	8 963,87	371,44
3	1 056,23	7 894,88	1 053,21
4	355,94	9 490,42	552,02
5	641,89	12 650,91	2,62
6	1 984,78	22 781,61	934,11
7	814,67	12 926,49	405,58
8	1 007,35	12 206,92	396,41
9	2 604,64	18 001,55	1 610,94

A emulsão NaCl+ CaCl_2 /Olefina apresentou valores de histerese menores do que a emulsão NaCl/Olefina, exceto no experimento 4. Logo, a utilização de CaCl_2 juntamente com NaCl para a preparação de uma solução saturada, na proporção trabalhada, não proporcionou comportamentos tixotrópicos intermediários aos comportamentos observados para as emulsões NaCl/Olefina e CaCl_2 /Olefina. Uma histerese de menor magnitude do que a apresentada pela emulsão de NaCl/Olefina não foi buscada, visto que nenhum problema em relação à tixotropia do fluido de perfuração de base não aquosa com a fase dispersa constituída pela solução saturada de NaCl foi elencado pela Petrobras. Acredita-se que efeitos de mistura da solução saturada com

75% de NaCl e 25% de CaCl_2 contribuem para que o comportamento tixotrópico da emulsão NaCl+ CaCl_2 /Olefina seja de baixa magnitude e não de magnitude intermediária.

Diante dos resultados de DTG, estabilidade e reologia das três emulsões estudadas, percebeu-se que a emulsão NaCl/Olefina se apresentou, dentro da faixa experimental analisada, como a escolha mais indicada para compor o fluido de perfuração de base não aquosa. Isto pôde ser concluído, pois esta emulsão exibiu um comportamento tixotrópico suave, o que não diminui sua capacidade de promover a limpeza do fundo do poço ou de carrear os cascalhos gerados na perfuração, e menor custo quando comparada com as demais emulsões estudadas, devido sua menor concentração de saturação de emulsificante.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Uma melhor solução saturada para compor a fase dispersa das emulsões dos fluidos de base olefínica é aquela que confere à emulsão características mais próximas as de um fluido de perfuração e que seja economicamente viável. Baseando-se nos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser feitas:

- Nos três sistemas emulsionados estudados, o aumento da velocidade de agitação foi acompanhado pelo incremento de suas viscosidades aparentes, porém seus valores obtidos de PDI e D_{50} foram reduzidos;
- A emulsão NaCl/Olefina exibiu menores viscosidade aparente, faixa de D_{50} e concentração de saturação de emulsificante e maiores valores de PDI, quando comparada à emulsão CaCl_2 /Olefina. A menor concentração de saturação de emulsificante a torna mais atrativa financeiramente, devido ao alto custo do emulsificante. Além disso, com a variação da concentração de emulsificante, não foram verificadas alterações significativas em seus resultados de PDIs e viscosidade aparente. Por fim, esta emulsão apresentou um comportamento tixotrópico suave;
- Já a emulsão CaCl_2 /Olefina apresentou maior viscosidade aparente, com comportamento tixotrópico mais pronunciado e com menores valores de PDI. A maior tixotropia constatada pode ser um empecilho, pois pode reduzir a capacidade de promover a limpeza do fundo do poço ou de carrear os cascalhos gerados na perfuração. Ademais, com o aumento da concentração de emulsificante, foi notada uma diminuição nos PDIs e, conseqüentemente, um acréscimo na viscosidade aparente;
- A faixa de valores de D_{50} obtida para a emulsão NaCl+ CaCl_2 /Olefina foi muito próxima à faixa apresentada pelas emulsões de NaCl/Olefina e CaCl_2 /Olefina. A emulsão NaCl+ CaCl_2 /Olefina não exibiu um comportamento tixotrópico intermediário aos apresentados pelas outras duas emulsões.

Portanto, a partir deste trabalho, pode ser concluído que a solução saturada de NaCl e a olefina linear se usadas como fases dispersa e contínua, respectivamente, se apresentam como a escolha mais indicada para compor o fluido de perfuração, pois esta emulsão exibiu comportamento tixotrópico suave e menor custo quando comparada com as demais emulsões estudadas.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

A partir da experiência obtida durante a realização deste trabalho, são apresentadas a seguir sugestões para trabalhos futuros:

- Como durante a perfuração de um poço há paradas para manutenção, é interessante avaliar a variação do D_{50} e do PDI das emulsões em diferentes tempos de repouso, para que se possa relacionar estas variáveis com a estabilidade do fluido;
- Executar testes de reologia em condições de alta temperatura e pressão, visto que são estas as condições operacionais em que o fluido é submetido durante a perfuração de um poço;
- Tendo em vista a quantidade de processos de quebra de emulsões existentes, sugere-se realizar testes de estabilidade que avaliem os aspectos da química coloidal e de interface das emulsões olefinicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABISMAIL, B.; CANSELIER, J. P.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H.; GOURDON, C. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 6, n. 1-2, p. 75-83, 1999. [https://doi.org/10.1016/s1350-4177\(98\)00027-3](https://doi.org/10.1016/s1350-4177(98)00027-3).

ALMEIDA, M. L. **Estabilidade de emulsões de água-em-óleo na presença de campo elétrico externo**. Dissertação de mestrado – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

AMBROSONE, L.; MURGIA, S.; CINELLI, G.; MONDUZZI, M.; CEGLIE, A. Size polydispersity determination in emulsion systems by free diffusion measurements via PFG-NMR. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 48, p. 18472-18478, 2004. <https://doi.org/10.1021/jp046480o>

American Chemistry Council. **A Comparison of the Environmental Performance of Olefin and Paraffin Synthetic Base Fluids (SBF)**. Nov., 2006.

American Petroleum Institute. **Joint Association Survey on 1990 Drilling Costs: Independent Petroleum Association of America**. Mid-Continent Oil and Gas Association, 106 pp, 1991.

American Society Mechanical Engineers (ASME) Shale Shake Committee. **Drilling Fluid Processing Handbook**. Elsevier, 666p, 2005.

ASKE, N. Characterisation of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. **Norwegian University of Science and Technology**, p. 49, 2002.

ASTM E1367-99. Standard Guide for Conducting 10-day Static Sediment Toxicity Tests with Marine and Estuarine Amphipods. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International, 1999.

ATLAS, R.M. Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, n. 4-12, p. 178-182, 1995.

AZZINI, R. G. **Desenvolvimento e avaliação *in vitro* e *in vivo* de emulsões contendo óleo de canola e ácidos carboxílicos**. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

BALABAN, R. C.; VIDAL, E. L. F.; BORGES, M. R. Design of experiments to evaluate clay swelling inhibition by different combinations of organic compounds and inorganic salts for application in water base drilling fluids. **Applied Clay Science**, v. 105, p. 124-130, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.029>

BAI, L; HUAN, S.; LI, Z., e MCCLEMENTS, D. J. Comparison of emulsifying properties of food-grade polysaccharides in oil-in-water emulsions: Gum arabic, beet pectin, and corn fiber gum. **Food hydrocolloids**, v. 66, p. 144-153, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.12.019>

BARNES, H. A. Thixotropy—a review. **Journal of Non-Newtonian fluid mechanics**, v. 70, n. 1-2, p. 1-33, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0377-0257\(97\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(97)00004-9).

BECKER, T. E.; MORGAN, R. G.; CHIN, W. C.; HALLIBURTON, J. E. G. Improved rheology model and hydraulics analysis for tomorrow's wellbore fluid applications. In: **SPE Production and Operations Symposium**. Society of Petroleum Engineers, 2003.

BRADLEY, H. B. **Petroleum Engineering Handbook**. Society of Petroleum Engineers. Cap 19. Richardson, TX, Estados Unidos da América, 1999.

CAENN, R.; DARLEY, H. C., e GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**. Gulf professional publishing, 2011.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H., e GRAY, G. R.. **Fluidos de perfuração e completção: composição e propriedades**. Tradução de Jorge de Almeida Rodrigues Junior. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014. ISBN-978-85-352-6951-2.

CALLIGARIS, S.; PLAZZOTTA, S.; VALOPPI, F.; ANESE, M. Combined high-power ultrasound and high-pressure homogenization nanoemulsification: The effect of energy density, oil content and emulsifier type and content. **Food research international**, v. 107, p. 700-707, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.03.017>

CHANAMAI, R; MCCLEMENTS, D. J. Creaming stability of flocculated monodisperse oil-in-water emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 225, n. 1, p. 214-218, 2000.

<https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6766>

CHEN, Z.; AHMED, R. M.; MISKA, S. Z.; TAKACH, N. E.; YU, M., e PICKELL, M. B. Rheology and hydraulics of polymer (HEC) based drilling foams at ambient temperature conditions. **SPE Journal**, v. 12, n. 01, p. 100-107, 2007. <https://doi.org/10.2118/94273-PA>.

CHEN, G.; TAO, D. An experimental study of stability of oil–water emulsion. **Fuel processing technology**, v. 86, n. 5, p. 499-508, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.03.010>.

CLAUSSE, D.; GOMEZ, F.; PEZRON, I.; KOMUNJER, L., e DALMAZZONE, C. Morphology characterization of emulsions by differential scanning calorimetry. **Advances in colloid and interface science**, v. 117, n. 1-3, p. 59-74, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.06.003>.

COUTINHO, R. C. C. **Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo**, Dissertação de Mestrado – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

DAMASCENO, J. J. R. **Lições sobre fenômenos de transporte para engenheiros químicos**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 187 p., 2005.

DANAEI, M.; DEHGHANKHOLD, M.; ATAIEI, S.; HASANZADEH, F. D.; JAVANMARD, R.; DOKHANI, A.; MOZAFARI, M. Impact of particle size and polydispersity index on the clinical applications of lipidic nanocarrier systems. **Pharmaceutics**, v. 10, n. 2, p. 57, 2018.

<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics10020057>

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 1, p. 25-39, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(01\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00120-5)

FORNASIER, F. C.; CAMPO, M.; DJURIC, A.; OBANDO, H. D. M.. Designing environmentally conforming drilling fluids: Challenges and considerations in Latin America. **SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference**. Society of Petroleum Engineers, 2017. <https://doi.org/10.2118/185492-ms>

FRIEDHEIM, J.E.; CONN, H.L. Second generation synthetic fluids in the North Sea: are they better? **SPE/IADC Drilling Conference**. Society of Petroleum Engineers, 1996.

<https://doi.org/10.2118/35061-MS>

GONÇALVES, J. T. **Fluidos Não Aquosos: Apostila do Curso de Formação em Química de Petróleo**. Salvador: Universidade Corporativa – Petrobras, 2003.

GÜZEY, D.; MCCLEMENTS, D. J. Influence of environmental stresses on O/W emulsions stabilized by β -lactoglobulin–pectin and β -lactoglobulin–pectin–chitosan membranes produced by the electrostatic layer-by-layer deposition technique. **Food Biophysics**, v. 1, n. 1, p. 30-40, 2006. <https://doi.org/10.1007/s11483-005-9002-z>

HERZHAFT, B.; RAFOUILLIAUX, A.; COUSSOT, P. How to unify low-shear-rate rheology and gel properties of drilling muds: a transient rheological and structural model for complex wells applications. **IADC/SPE Drilling Conference**. Society of Petroleum Engineers, 2006. <https://doi.org/10.2118/99080-ms>.

HU, Y. T.; TING, Y.; HU, J. Y.; HSIEH, S. C. Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems. **Journal of food and drug analysis**, v. 25, n. 1, p. 16-26, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.10.021>

HUGHES, B.. Drilling fluids reference manual. **Houston, Texas**, 2006.

IBAMA, NOTA TÉCNICA Nº XXX/2014/CGPEG/DILIC/IBAMA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO E COMPLEMENTARES. Novas diretrizes para uso e descarte de fluidos de perfuração e cascalhos, fluidos complementares e pastas de cimento nos processos de licenciamento ambiental dos empreendimentos marítimos de exploração e produção de petróleo e gás natural. **Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis**, Brasil, 2014.

IOGP (International Association of Oil & Gas Producers) **Environmental Aspects of use and disposal of non-aqueous drilling fluids associated with offshore oil & gas operations**. Report, 342. IOGP, London, UK. 114 pp, 2003.

IPIECA/IOGP (International Petroleum Industry Environmental Conservation Association and International Association of Oil & Gas Producers). **Drilling fluids and health risk**

management. A guide for drilling personnel, managers and health professionals in the oil and gas industry. IOGP Report 396. London, UK. 60 pp, 2009.

ISO 11734:1995, Water quality – Evaluation of the “ultimate” anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge – Method by measurement of the biogas production 2012. Geneva, Switzerland: ISO.

KISS, L.B.; SODERLUND, J.; NIKLASSON, G.A.; GRANQVIST, C.G. New approach to the origin of lognormal size distribution of nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 10, n. 1, p. 25, 1999. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/10/1/006>

KLINK, I. M.; PHILLIPS, R. J.; DUNGAN, S. R. Effect of emulsion drop-size distribution upon coalescence in simple shear flow: A population balance study. **Journal of colloid and interface science**, v. 353, n. 2, p. 467-475, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.059>

KOBAYASHI, D.; HIWATASHI, R.; ASAKURA, Y.; MATSUMOTO, H.; SHIMADA, Y.; OTAKE, K., e SHONO, A. Effects of operational conditions on preparation of oil in water emulsion using ultrasound. **Physics Procedia**, v. 70, p. 1043-1047, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.08.222>.

KOKAL, S. L. Crude oil emulsions: A state-of-the-art review. **SPE Production & facilities**, v. 20, n. 01, p. 5-13, 2005. <https://doi.org/10.2118/77497-PA>

LANDFESTER, K.; SCHORK, F. J.; KUSUMA, V. A. Particle size distribution in mini-emulsion polymerization. **Comptes Rendus Chimie**, v. 6, n. 11-12, p. 1337-1342, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.07.019>.

LANGEVIN, L. M. A comparative study of the stability of emulsions with variation in the proportion of ingredients. **Journal of the American Pharmaceutical Association**, v. 22, n. 8, p. 728-735, 1933.

LEE, B. The use of synthetics in well drilling fluids for the offshore oil field. **American Chemical Society, Div. of Fuel Chemistry. Preprints of Sympotia**, v. 43, n. 2, p. 233-237, 1998.

LEE, B.; BROWN, D. M.; SPENCE, M. J., e WHALE, G. The Evaluation of Hydrocarbon Blends Using Brasil's Proposed Offshore Drilling Regulations. **OTC Brasil**. Offshore Technology Conference, 2015. <https://doi.org/10.4043/26339-ms>.

LIVESCU, S. Mathematical modeling of thixotropic drilling mud and crude oil flow in wells and pipelines—A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 98, p. 174-184, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.04.026>.

LYONS, W. C.; PLISGA, G. J. **Standard Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering**. 2nd ed. Burlington, U.S.A. Elsevier, 2005. ISBN-13: 978-0-7506-7785-1.

MACHADO, J. C. V. **Fluido de Perfuração**. [S.l.]: Programa Trainee Petrobras- UMBA/ST/EP, 2002.

MAGLIONE, R.; ROBOTTI, G., e ROMAGNOLI, R. In-situ rheological characterization of drilling mud. **SPE Journal**, v. 5, n. 04, p. 377-386, 2000. <https://doi.org/10.2118/66285-PA>.

MANNING, S.; THOMPSON, R. E. **Oilfield processing of petroleum: Crude oil**. Pennwell books, 1995.

MAXEY, J. Thixotropy and yield stress behavior in drilling fluids. In: **AADE 2007 Drilling Fluids Conference (AADE-07-NTCE-37)**, 2007.

MCCLEMENTS, D. J. **Food emulsions: principles, practice, and techniques**. Washington: CRC Press, 2005.

MCCLEMENTS, D. J.; JAFARI, S. M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. **Advances in colloid and interface science**, v. 251, p. 55-79, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.12.001>

MCCLEMENTS, D. J.; LI, Y. Structured emulsion-based delivery systems: controlling the digestion and release of lipophilic food components. **Advances in colloid and interface science**, v. 159, n. 2, p. 213-228, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.010>.

MEI, L. B.; XIAO, X. Q.; LI, Y.; SUN, Y. L. Effects of Emulsifier Concentration on Polymer Particle Size in Emulsion Polymerization of Styrene. In: **Applied Mechanics and Materials**.

Trans Tech Publications, p. 403-406, 2013.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.395-396.403>

MITCHELL, R.; MISKA, S. **Fundamentals of drilling engineering**. Society of Petroleum Engineers, 2011.

NEFF, J.M.; MCKELVIE, S.; AYERS, R.C.J. **Environmental impacts of synthetic based drilling fluids**. OCS Study MMS 2000-064. 118 pp, 2000.

PAL, R. Effect of droplet size on the rheology of emulsions. **AIChE Journal**, v. 42, n. 11, p. 3181-3190, 1996. <https://doi.org/10.1002/aic.690421119>

PEREIRA, M. S. **Caracterização de cascalho e lama de perfuração ao longo do processo de controle de sólidos em sondas de petróleo e gás**. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

PEREIRA, M.; BARROZO, M. A.; ATAÍDE, C. H.; NAUFEL, R.; MARQUES DE SÁ, C.; MARTINS, A. L., e PANISSET, C. Microwave Drying of Drilled Cuttings. **OTC Brasil**. Offshore Technology Conference, 2013. <https://doi.org/10.4043/24377-MS>

PERRIER-CORNET, J. M.; MARIE, P.; GERVAIS, P. Comparison of emulsification efficiency of protein-stabilized oil-in-water emulsions using jet, high pressure and colloid mill homogenization. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 2, p. 211-217, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.03.008>

PETRI, I. J. **Secagem por Micro-ondas na Descontaminação de Cascalhos de Perfuração**. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

PETRI, I. J. **Descontaminação de cascalhos de perfuração utilizando um secador micro-ondas semi-industrial em regime contínuo**. Dissertação de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

PETSEV, D. N. **Emulsions : structure, stability and interactions**. Elsevier, 2004. ISBN 0120884992.

RABKE, S. P.; CANDLER, J.; TRIAL, C. Development of acute benthic toxicity testing for monitoring synthetic based muds discharged offshore. In: **IBC Conference on Monitoring the Environmental Effects of Offshore Drilling, Houston, TX**. 1998.

RACHAIN, J.; COLEMAN, S. Types of Flow and Rheology Models of Drilling Mud. **DrillingFormulas.Com**, 2016. Disponível em: <https://goo.gl/MrVviN>. Acesso em: 24 de julho de 2018.

RAMALHO, J. B. V. S., **Efeito de bases desemulsificantes comerciais do tipo copolímero de poli (óxido de etileno-b-óxido de propileno) na desemulsificação de emulsões água-em-óleo de petróleo: Elucidação do mecanismo de desemulsificação**, Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

RIBEIRO, H. M. Teorias de estabilidade de emulsões cosméticas. **Cosmetics & Toiletries** (ed. Port.), v. 14, n. 4, p. 88-92, 2002.

RIBEIRO, L. S. **Uso de água produzida na formulação de fluidos de perfuração**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

ROWE, E. L. Effect of emulsifier concentration and type on the particle size distribution of emulsions. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 54, n. 2, p. 260-264, 1965.
<https://doi.org/10.1002/jps.2600540220>

ROUSSEAU, D. Fat crystals and emulsion stability—a review. **Food Research International**, v. 33, n. 1, p. 3-14, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(00\)00017-X](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(00)00017-X)

SALAGER, J. L. Emulsion properties and related know-how to attain them. **Pharmaceutical emulsions and suspensions**, v. 105, p. 73-125, 2000. <https://doi.org/10.1201/b14005-4>

SANTOS, M. B. Perfuração de poços de petróleo: fluidos de perfuração. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 2, p. 7, 2012.

SANZONE, D. M.; VINHAEIRO, N., e NEFF, J. Environmental fates and effects of ocean discharge of drill cuttings and associated drilling fluids from offshore oil and gas operations. IOGP report 543, 2016.

SCHAFFEL, S. B. **A Questão Ambiental na Etapa de Perfuração de Poços Marítimos de Óleo e Gás no Brasil**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SCHERRER, P.; MILLE, G. Biodegradation of crude oil in an experimentally polluted peaty mangrove soil. **Marine pollution bulletin**, v. 20, n. 9, p. 430-432, 1989.

[https://doi.org/10.1016/0025-326X\(89\)90061-1](https://doi.org/10.1016/0025-326X(89)90061-1)

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. Tradução e Adaptação: MOTHÉ, C. G. *et al.*. São Paulo: Ed. Artliber, 2006.

SHAW, D. J. **Colloid and Surface Chemistry**, 4th ed, Butterworth, Oxford, 1992.

SHIROMA, P. H. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: influência da concentração do NaCl**. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, 2012.

SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. **Chemistry**. McGraw Hill Book Company. Second Edition. 1961.

SILVA, E. C.; SOARES, I. C. Tecnologia de emulsões. **Cosmetics & Toietries**, v. 8, n. 5, p. 37-46, 1996.

SJÖBLOM, J.; HEMMINGSEN, P. V.; KALLEVIK, H. The role of asphaltenes in stabilizing water-in-crude oil emulsions. In: **Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics**. Springer, New York, NY, p. 549-587, 2007.

SPIECKER, P. M. **The Impact of Asphaltene Chemistry and Solvation on Emulsion and Interfacial Film Formation**, Tese de Doutorado – North Carolina State University, Raleigh, 2001.

SULLIVAN, A., KILPATRICK, P. K. The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 14, p. 3389-3404, 2002. <https://doi.org/10.1021/ie010927n>

TADROS, T. F. **Emulsion Science and Technology: A General Introduction**. Emulsion Science and Technology, p 1-56, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2009.

TADROS, T. F. **An Introduction to Surfactants**. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2014.

TADROS, T. F. **Emulsions: Formation, stability, industrial applications**. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2016.

TAHERIAN, A. R.; FUSTIER, P.; RAMASWAMY, H. S. Effect of added oil and modified starch on rheological properties, droplet size distribution, opacity and stability of beverage cloud emulsions. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 3, p. 687-696, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.06.073>

TCHOLAKOVA, S.; DENKOV, N. D.; DANNER, T. Role of surfactant type and concentration for the mean drop size during emulsification in turbulent flow. **Langmuir**, v. 20, n. 18, p. 7444-7458, 2004. <https://doi.org/10.1021/la049335a>.

THOMAS J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 271p, 2001.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

VAN OORT, E. Physico-chemical stabilization of shales. In: **International Symposium on Oilfield Chemistry**. Society of Petroleum Engineers, 1997. <https://doi.org/10.2118/37263-MS>

VAN OORT, E.; HALE, A. H.; MODY, F. K.; ROY, S. Silicate-based drilling fluids: competent, cost-effective and benign solutions to wellbore stability problems. In: **SPE/IADC Drilling Conference**. Society of Petroleum Engineers, 1996. <https://doi.org/10.2118/35059-MS>

VIANNA-FILHO, R. P.; PETKOWICZ, C. L. O; SILVEIRA, J. L. M. Rheological characterization of O/W emulsions incorporated with neutral and charged polysaccharides. **Carbohydrate polymers**, v. 93, n. 1, p. 266-272, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.014>

VIK, E.A.; NESGARD, B.S.; BERG, J.D.; DEMPSEY, S.M. Factors affecting methods for biodegradation testing of drilling fluids for marine discharge. In: **SPE Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production Conference**. Society of Petroleum Engineers, 1996. <https://doi.org/10.2118/35981-MS>

WELLS, A. F. **Structural inorganic chemistry**. Oxford University Press, 2012.

WILLS, J. Environmental Effects of Drilling Waste Discharges En: A Survey of Offshore Oilfield Drilling Wastes and Disposal Techniques to Reduce the Ecological Impact of Sea Dumping. **Sakhalin Environment Watch**, 2000.

WORLD OIL.COM. **Drilling, Completion & Workover Fluids**. Disponível em <https://goo.gl/xHqHtz>. 2015, Acesso em 30 de julho de 2018.

ZAMORA, M.; ROY, S.; SLATER, K. Comparing a basic set of drilling fluid pressure-loss relationships to flow-loop and field data. **AADE 2005 National Technical Conference and Exhibition**, p. 5-7, 2005.

APÊNDICE A

DTGs das emulsões olefinicas para diferentes concentrações de emulsificante

Figura A. 1 – Variação da DTG com a concentração de emulsificante para a emulsão NaCl/Olefina nas velocidades de agitação de 3400 (a), 5400 (b) e 7400 rpm (c).

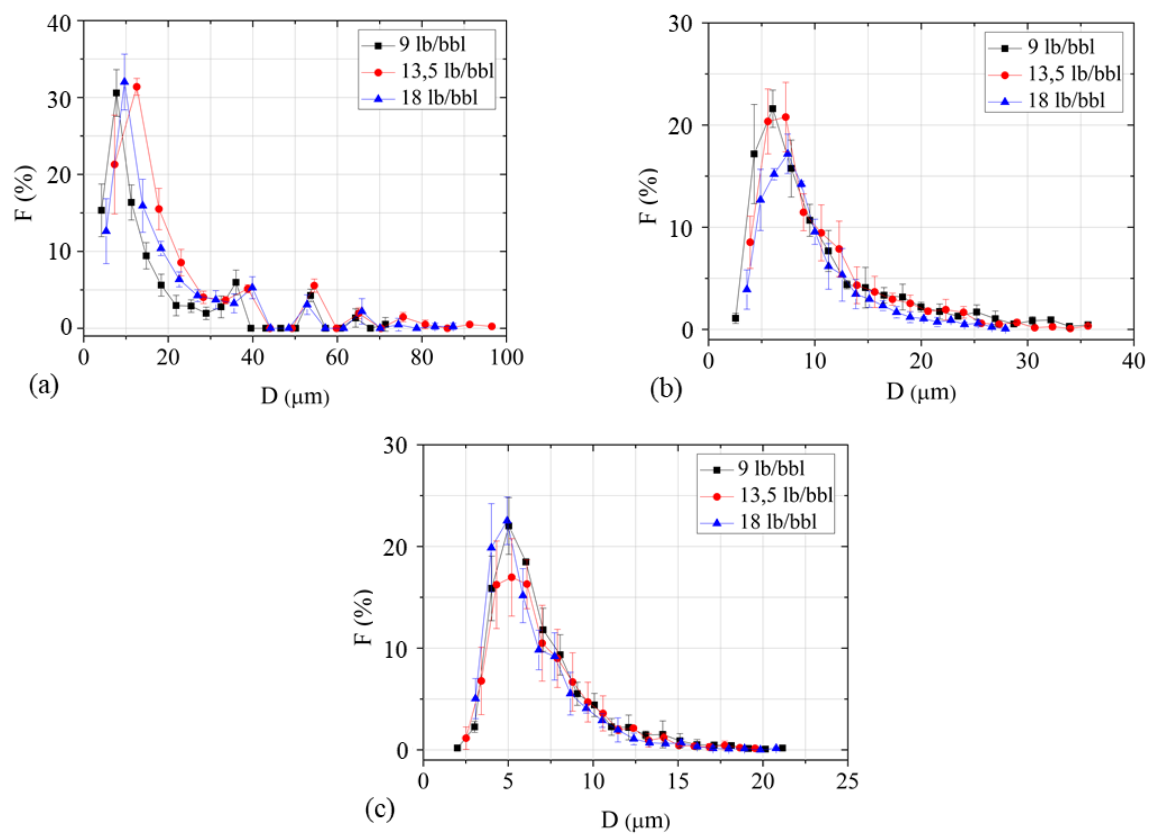


Figura A. 2 – Variação da DTG com a concentração de emulsificante para a emulsão CaCl_2 /Olefina nas velocidades de agitação de 3400 (a), 5400 (b) e 7400 rpm (c).

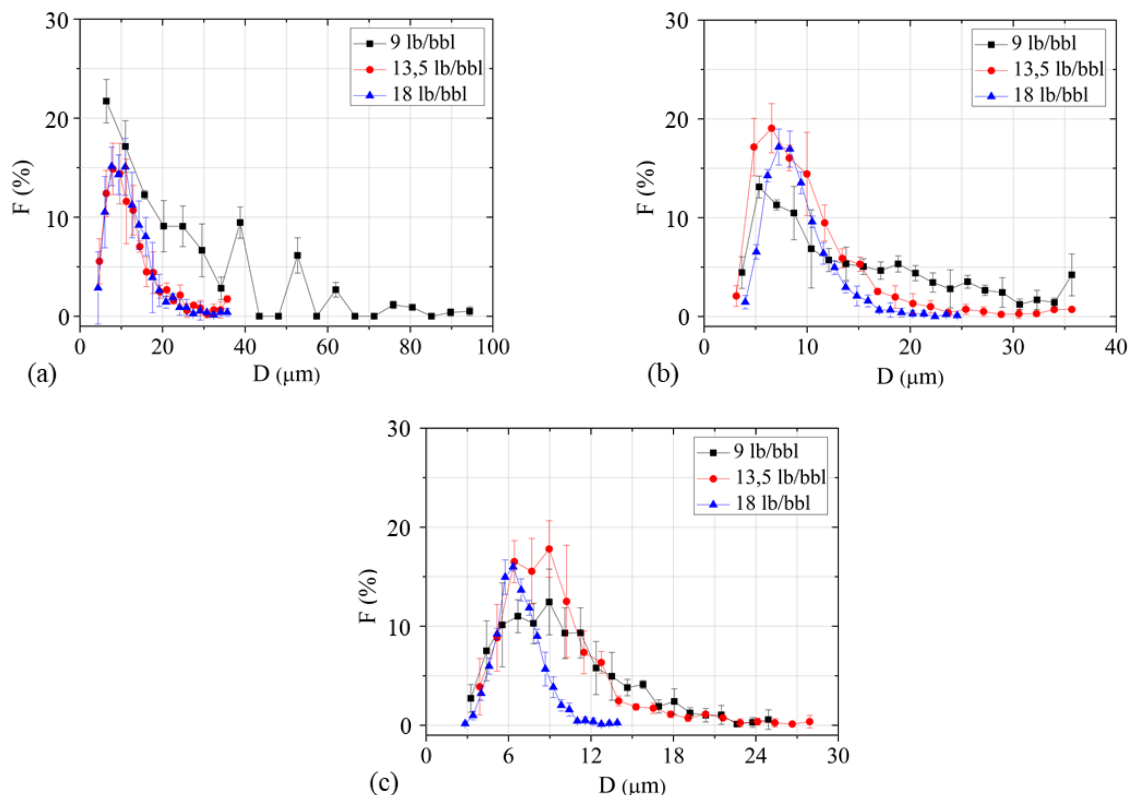
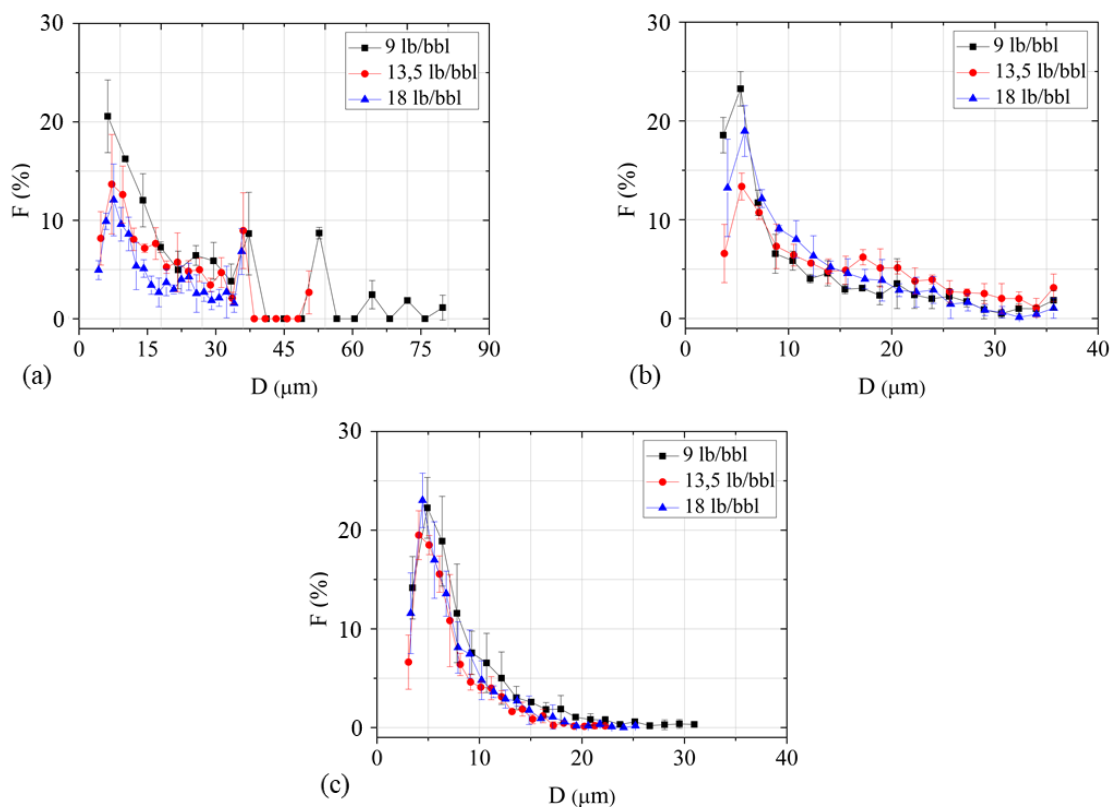


Figura A. 3 – Variação da DTG com a concentração de emulsificante para a emulsão $\text{NaCl}+\text{CaCl}_2$ /Olefina nas velocidades de agitação de 3400 (a), 5400 (b) e 7400 rpm (c).



APÊNDICE B

Avaliação da altura da fase menos densa de cada emulsão em diferentes tempos de repouso

Figura B. 1 – Avaliação da altura da fase menos densa (H) da emulsão NaCl/Olefina nas concentrações 9 (a), 13,5 (a) e 18 lb/bbl (c).

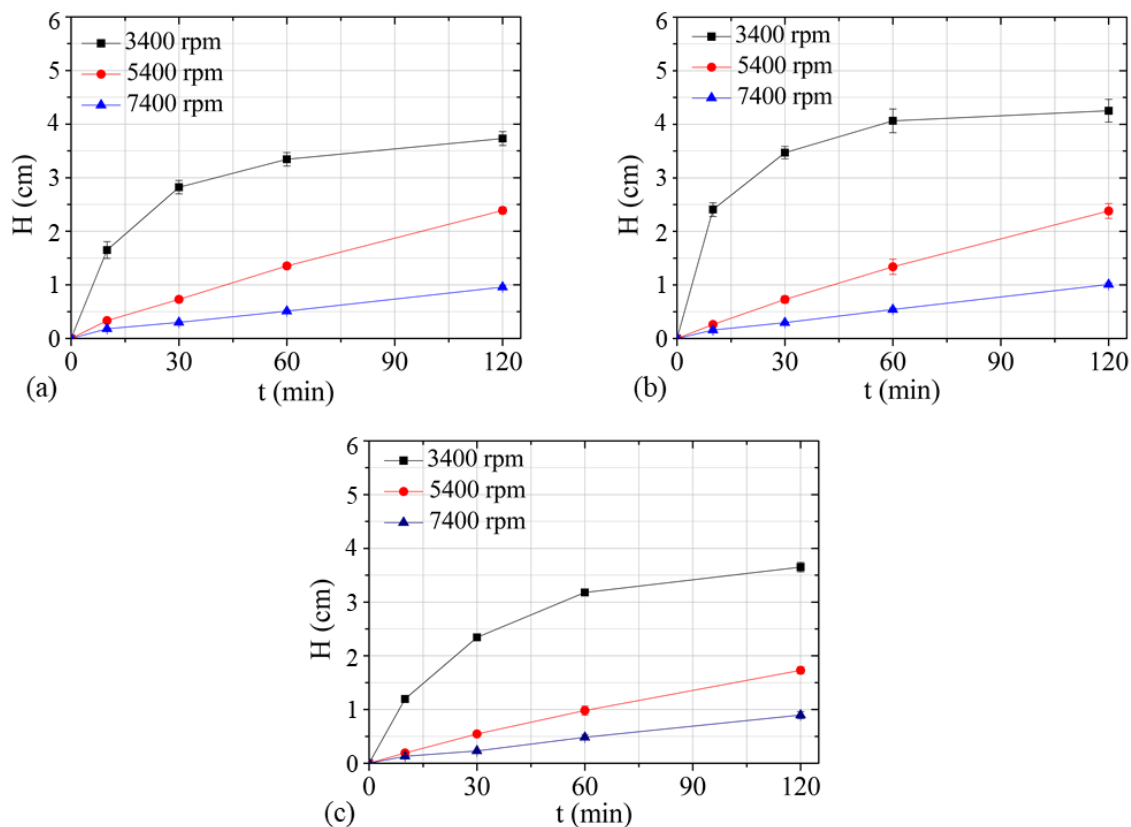


Figura B. 2 – Avaliação da altura da fase menos densa (H) da emulsão CaCl_2 /Olefina nas concentrações 9 (a), 13,5 (b) e 18 lb/bbl (c).

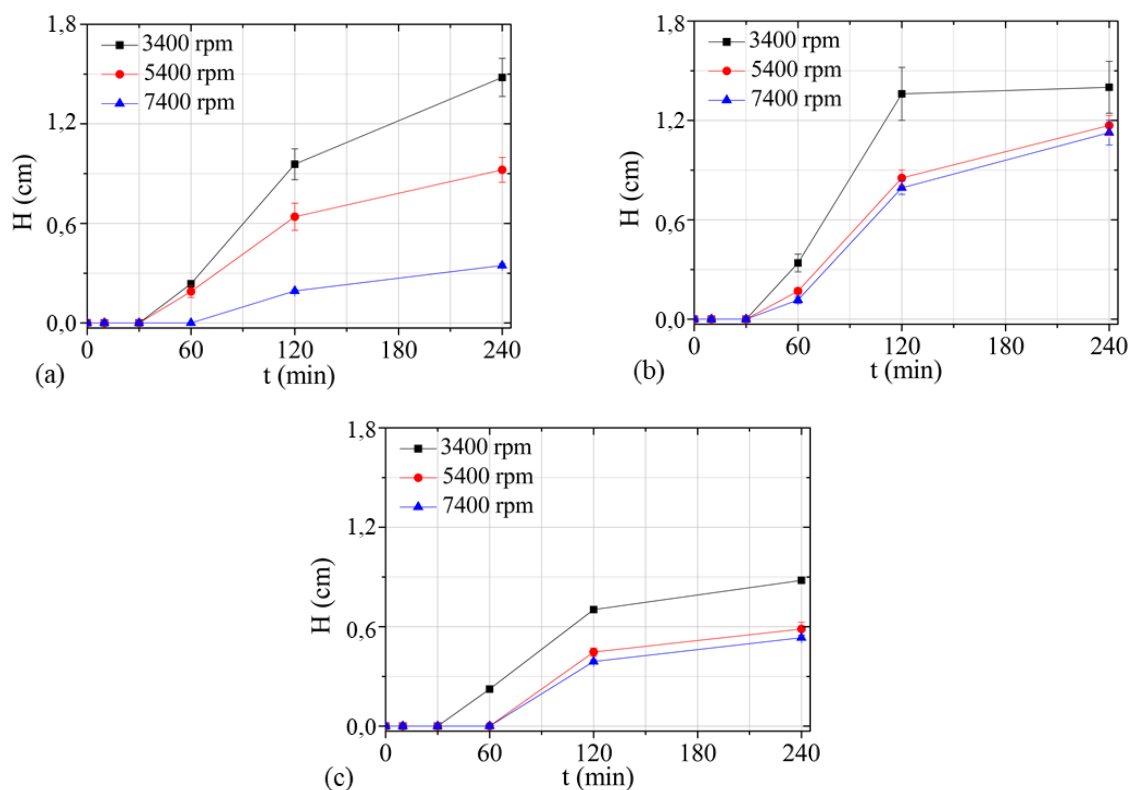
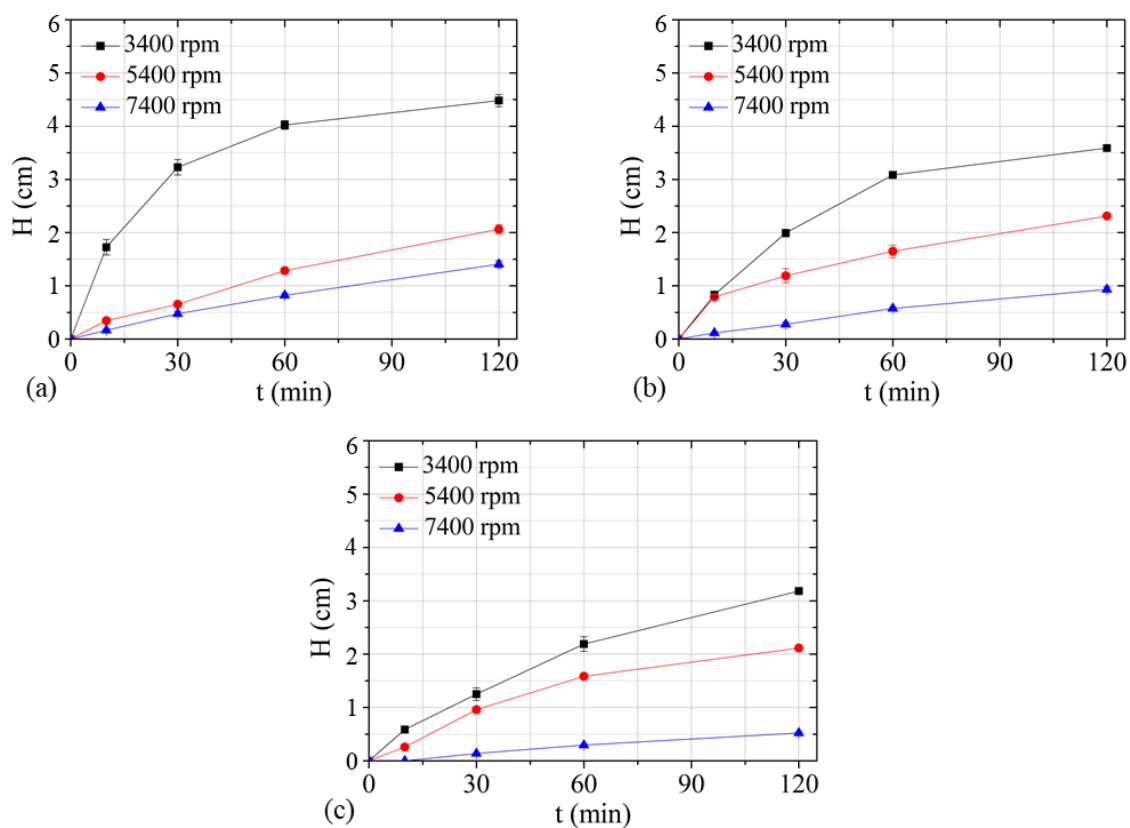


Figura B. 3 – Avaliação da altura da fase menos densa (H) da emulsão $\text{NaCl}+\text{CaCl}_2$ /Olefina nas concentrações 9 (a), 13,5 (b) e 18 lb/bbl (c).



APÊNDICE C

Certificado de calibração do reômetro Brookfield R/S plus



2139 High Tech Road
State College, PA 16803
814-353-8000 • 800-676-6232 • Fax 814-353-8007
cannon@annoninstrument.com
www.annoninstrument.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS

CANNON® CERTIFIED VISCOSITY REFERENCE STANDARD				
Viscosity Standard: RT50			Lot Number: 14101	
Certification/Issue Date: 03/14/2014			Expiry Date: 03/31/2016	
Temperature		Kinematic Viscosity	Dynamic Viscosity	Density
° C	° F	mm ² /s (cSt)	mPa·s (cP)	g/cm ³ (g/mL)
20.00	68.00	54.97	52.97	0.9636
23.00	73.40	51.78	49.75	0.9609
24.00	75.20	50.77	48.74	0.9600
25.00	77.00	49.79	47.76	0.9591
26.00	78.80	48.84	46.80	0.9582
27.00	80.60	47.91	45.86	0.9573
40.00	104.00	37.89	35.83	0.9457
Tested and certified in the U.S.A.				

This Certificate of Analysis shall not be reproduced, except in full, without the written approval of CANNON Instrument Company.

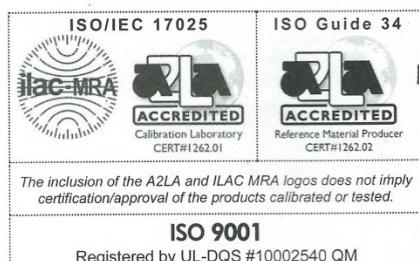
USAGE INFORMATION¹

Intended Use and Instructions: This CANNON® Certified Viscosity Reference Standard is intended for but not restricted to the calibration and performance verification of various types of viscometers or density measurement equipment. Consult user's manual and test methods specific to your equipment for operating instructions and procedures.

Storage and Handling: This CANNON® Certified Viscosity Reference Standard should be stored in the original container with the lid tightly closed, away from direct light, and at ambient temperatures and normal laboratory conditions. The standard was prepared in accordance with CANNON® Standard Laboratory Operating Procedures to ensure homogeneity and therefore mixing is unnecessary before use and no minimum sample volume is required.

Composition and Product Safety: This CANNON® Certified Viscosity Reference Standard is composed of: **Silicone (100%)** [CAS#(s) 63148-62-9]. Consult MSDS for complete product safety information.

Expiration of Certification: The certification of this CANNON® Certified Viscosity Reference Standard is valid, within the stated measurement uncertainty, until the expiry date that appears on this certificate, provided the material is stored and handled as stated. This certification is deemed null and void if the standard is modified or contaminated. The shelf life was determined empirically through a historical evaluation of material stability. If substantive technical changes occur to the product which affects the certification before the expiry date, CANNON Instrument Company will contact the purchaser.



BOTTLED BY
3B

Certification Under
Supervision of:

[Signature]
D.B. Trowbridge, Ph.D.
J.T. Mastropiero
M.T. Zubler

DISCUSSION OF DATA¹

Derivation of Certified Values: CANNON Instrument Company certifies that the kinematic viscosities were determined by the Master Viscometer technique reported in the Journal of Research of the National Bureau of Standards, (Vol. 52, No. 3, March 1954, Research Paper 2479) using CANNON® Laboratory Standard viscometers. All temperature measurements were conducted according to The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) using SPRTs with fixed point calibrations. The provided viscosity data are based upon the primary standard, water at 20 °C, with a kinematic viscosity of 1.0034 mm²/s and an assigned accuracy of ± 0.17% as per ISO 3666. See also ASTM methods D2162, D445, D446, D2161, and ISO methods 3104 and 3105.

Kinematic viscosity (ν) measurements in mm²/s at temperatures of 20, 25, and 40 °C, and other temperatures as appropriate, were generally made using Cannon-Ubbelohde Laboratory Standard viscometers, as described in ASTM methods D445 and D446.

Density (ρ) in g/cm³ (g/mL) was generally determined through measurement in an oscillating U-tube digital density meter or modified Bingham pycnometer. See ASTM methods D4052, D1480, and D1217.

Dynamic viscosity (η) in mPa·s was generally determined by measuring the kinematic viscosity and multiplying it by the density at the same temperature [$\eta = \nu \cdot \rho$].

Where appropriate, the kinematic viscosity, dynamic viscosity, or density at certain temperatures was determined through regression of all measured data using industry standard equations. These equations include the linear or quadratic viscosity/density-temperature equation derived from the ASTM viscosity-temperature charts for petroleum products as well as the NBS viscosity-temperature equation for petroleum products. See ASTM method D341 and NBS equation.

Traceability: All data are traceable to intrinsic standards and National Institute of Standards and Technology (NIST) calibration or calculated by ASTM or NIST methods. Kinematic viscosity values are traceable to the viscosity of water. Temperature measurements were conducted with SPRTs that have NIST traceable fixed-point calibrations. A complete traceability statement is available for purchase from CANNON Instrument Company.

Measurement Uncertainty: CANNON Instrument Company has determined and reported the measurement uncertainty of its laboratory capabilities. The expanded uncertainties of the laboratory measurements summarized at the 95% confidence interval are as follows:

Kinematic Viscosity (- 40 °C to + 150 °C)

Range of Kinematic Viscosity (mm ² /s)	Expanded Uncertainty* (%) at Temperatures:		
	<15°C	15 to 45°C	>45°C
<10	0.21	0.16	0.21
10-100	0.26	0.22	0.26
100-1000	0.32	0.29	0.32
1000-10,000	0.47	0.38	0.38
10,000-100,000	0.53	0.44	0.48

Density (- 56 °C to + 150 °C)

Range of Density (g/cm ³)	Expanded Uncertainty* (kg/m ³)
0.7 – 1.2	0.05

* An expanded uncertainty U is determined by multiplying the combined standard uncertainty u_c by a coverage factor k : $U = k u_c$ where $k=2$. See NIST Technical Note 1297, 1994 edition, Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results.

The expanded uncertainty for dynamic viscosity can be considered equivalent to the expanded uncertainty for kinematic viscosity since the uncertainty contribution of the density measurement is deemed negligible in the calculation of the total expanded uncertainty.

CANNON Instrument Company 2139 High Tech Road State College, PA 16803 USA 814 353-8000 • 800 676-6232 • FAX 814 353-8007	Laboratory Technical Director:	D.B. Trowbridge, Ph.D.
	Deputy Laboratory Technical Director:	J.T. Mastropiero
	Director of Quality Assurance:	M.T. Zubler

¹Consult www.cannoninstrument.com for additional information.