



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
EXPLORAÇÃO PETROLÍFERA E MINERAL**



Waleska Rodrigues Pontes da Costa

**ANÁLISE DO IMPACTO DA ADIÇÃO DE SÓLIDOS ÀS
PROPRIEDADES DE EMULSÕES OLEFÍNICAS USADAS
EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO**

CAMPINA GRANDE-PB

Dezembro de 2019

Waleska Rodrigues Pontes da Costa

**ANÁLISE DO IMPACTO DA ADIÇÃO DE SÓLIDOS ÀS
PROPRIEDADES DE EMULSÕES OLEFÍNICAS USADAS EM FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Campina
Grande como requisito parcial a
obtenção do título de Mestre em
Exploração Petrolífera e Mineral.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luciana Viana Amorim (UFCG)

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Renalle Cristina Alves de Medeiros
Nascimento (UFRPE)

Campina Grande – PB

2019

C837a Costa, Waleska Rodrigues Pontes da.
Análise do impacto da adição de sólidos às propriedades de emulsões olefinicas usadas em fluidos de perfuração / Waleska Rodrigues Pontes da Costa. – Campina Grande, 2019.
100 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Exploração Petrolífera e Mineral) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2019.
"Orientação: Prof.^a Dr.^a Luciana Viana Amorim; Coorientação: Prof.^a Dr.^a Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento".
Referências.

1. Olefina. 2. Variáveis de Processo. 3. Estabilidade. 4. Reologia. 5. Sólidos Finos. 6. Envelhecimento Dinâmico. I. Amorim, Luciana Viana. II. Nascimento, Renalle Cristina Alves de Medeiros. III. Título.

CDU 547.313 (043)

Waleska Rodrigues Pontes da Costa

**ANÁLISE DO IMPACTO DA ADIÇÃO DE SÓLIDOS ÀS
PROPRIEDADES DE EMULSÕES OLEFÍNICAS USADAS EM FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Campina
Grande como requisito parcial a
obtenção do título de Mestre em
Exploração Petrolífera e Mineral.

Data da apresentação: 16 / 12 / 2019

Luciana Viana Amorim

Dr^a. Luciana Viana Amorim
Orientador
UFCG

Renalle Cristina Alves de M. Nascimento

Dr^a. Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento
Co-Orientadora
UFRPE

Rucilana Patrícia Bezerra Cabral

Dr^a. Rucilana Patrícia Bezerra Cabral
Banca Examinadora
UFCG

Carlos Thiago Candido Cunha

Dr. Carlos Thiago Candido Cunha
Banca Examinadora
UFCG

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, de onde vem minha força para continuar todos os dias, me concedendo saúde e coragem durante toda a realização deste trabalho, assim como nos demais compromissos da caminhada da vida.

À toda minha família, pelo apoio e por torcerem por mim em cada desafio, sempre vibrando com as minhas conquistas. Em especial à minha mãe Rejane e ao meu irmão mais velho Rodolfo, por terem sido minha base durante toda a minha vida, e por não terem medido esforços para a realização dos meus sonhos, mesmo nos momentos de maior dificuldade. Cada vitória da minha vida é e será sempre dedicada a vocês.

Ao meu pai, Antonio Marcos, à minha madrasta, Elisete e irmãos mais novos Ericles, Netinho, Alan e Marquinhos, pelo companheirismo, momentos felizes e ensinamentos. A presença de vocês em minha vida me faz querer ser alguém melhor.

À minha cunhada Ana Nery, e a minha sobrinha Lorena, que trouxe mais felicidade à nossa família, enchendo o coração de todos com muita alegria e carinho.

Ao meu namorado, Sanderson, pela compreensão, companheirismo, incentivo e por cada oração sincera.

A todos os meus professores, dos quais fui aprendiz na academia e na vida. Em especial, à minha orientadora, Professora Luciana Viana Amorim, por ter depositado em mim a confiança para realização deste trabalho e por todos ensinamentos que me foram passados, sempre me orientando com seriedade, compreensão, ética e dedicação.

Aos amigos que fiz durante toda essa jornada, que me proporcionaram momentos felizes e me ajudaram nos momentos difíceis, vocês abrilhantam a minha caminhada.

A todos que fazem o grupo PefLab, pela enorme ajuda dedicada durante a realização deste trabalho. A conclusão desse trabalho tem muito do esforço de cada um de vocês, que tanto me apoiaram e ajudaram a vencer cada obstáculo.

Ao Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração, PefLab, e à Universidade Federal de Campina Grande, pela infraestrutura e a Petrobras pelo financiamento à pesquisa.

A Bentonit União Nordeste, pelo fornecimento de argila, e Mineradora Jundu, pelo fornecimento da areia.

Aos Laboratórios de Tecnologia de Materiais e de Desenvolvimento de Membranas da Universidade Federal de Campina Grande, pela parceria na realização dos ensaios.

Por fim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho;

Muito obrigada.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivos principais desenvolver emulsões inversas de olefina usadas em fluidos de perfuração e conhecer e avaliar a influência da adição de sólidos (argila, carbonato de cálcio e areia) nas suas propriedades físicas. Para tanto, utilizou-se emulsões inversas (água em óleo – a/o), em que a olefina linear compõe a fase contínua e a salmoura saturada de cloreto de sódio, a fase dispersa. Os parâmetros relativos às condições de preparo e formulação das emulsões (velocidade de agitação, tempo de emulsificação, teor de emulsificantes e teor de cal) foram definidos por meio de ensaios realizados na primeira etapa desse estudo, com base em um planejamento experimental, considerando a análise de imagens microscópicas, do comportamento reológico e do volume separado das emulsões em testes de separação gravitacional, visando obter emulsões com melhores estabilidade e propriedades físicas, adequadas a aplicação em fluidos de perfuração. A análise dos resultados da primeira etapa permitiu selecionar duas formulações de emulsões, cujas propriedades demonstraram compatibilidade com os requisitos operacionais. Na segunda etapa do estudo, as formulações de emulsões selecionadas foram adicionadas com diferentes teores (5, 10, e 15%) de argila, carbonato de cálcio e areia. As emulsões adicionadas de sólidos foram caracterizadas quanto às suas propriedades, antes e após envelhecimento dinâmico. Os resultados demonstraram que as propriedades requeridas para aplicação de emulsões olefínicas a fluidos de perfuração são obtidas por meio da aplicação de altas velocidades de emulsificação e adição de teores de cal superiores a 5g, para alíquotas de volume 350 mL. Além disso, dentre os sólidos adicionados, a argila apresentou a maior influência nas propriedades da emulsão, resultando na diminuição dos volumes de olefina e emulsificante separados no teste de separação gravitacional e aumento no índice de consistência. O aumento da concentração de argila e o envelhecimento dinâmico intensificaram os impactos provocados pela adição desse tipo de sólido.

Palavras chave: olefina, variáveis de processo, estabilidade, reologia, sólidos finos, envelhecimento dinâmico.

ABSTRACT

This work aims to develop olefin inverse emulsions used in drilling fluids and to know and evaluate the influence of the addition of solids (clay, calcium carbonate and sand) on their physical properties. For this, inverse emulsions (water in oil - w/o) were used, in which linear olefin composes the continuous phase and saturated sodium chloride brine constitutes the dispersed phase. The parameters related to the preparation and formulation conditions of the emulsions (stirring speed, emulsification time, emulsifier content and lime content) were defined by tests performed in the first stage of this study, based on an experimental design, considering the analysis of microscopic images, rheological behavior and the separated volume of emulsions in gravitational separation tests, aiming to obtain emulsions with better stability and physical properties, suitable for application in drilling fluids. The analysis of the results of the first stage allowed to select two emulsion formulations, whose properties demonstrated compatibility with the operational requirements. In the second stage of the study, the selected emulsion formulations were added with different contents (5, 10, and 15%) of clay, calcium carbonate and sand. The added solids emulsions were characterized for their properties before and after dynamic aging. The results demonstrated that the properties required for application of olefin emulsions to drilling fluids are obtained by applying high emulsification speeds and adding lime contents higher than 5g, considering 350 mL volume. In addition, among the added solids, clay has presented the greatest influence on emulsion properties, resulting in decreased olefin and emulsifier volumes separated in the gravitational separation test and an increase in consistency index. The increase in clay concentration and dynamic aging intensified the impacts caused by the addition of this type of solid.

Keywords: olefin, process variables, stability, rheology, fine solids, dynamic aging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema dos tipos de emulsões existentes.....	17
Figura 2 - Representação esquemática de uma molécula de surfactante.....	18
Figura 3 - Tipos de micela.....	19
Figura 4 - Mecanismos de desestabilização de emulsões.....	25
Figura 5 - Esquema de sedimentação em um campo centrífugo.....	28
Figura 6 - Agitador Turrax T25.....	36
Figura 7 - Microscópio óptico CX31 – Olympus.....	38
Figura 8 - Viscosímetro LVDV2T – Brookfield.....	39
Figura 9 - Analisador de tamanho de partículas CILAS – modelo 1064.....	40
Figura 10 - Ângulo de contato portátil Phoenix –SEO.....	41
Figura 11 – Balança de lama modelo 140 – Fann.....	42
Figura 12 - Forno Roller Oven 705 ES – Fann.....	43
Figura 13 - Imagens microscópicas para as emulsões preparadas com as velocidades 5.000 (a), 8.800 (b), 12.400 (c), 16.200 (d) e 20.000 (e) rpm.....	44
Figura 14 - Imagens microscópicas para as emulsões 21 (6g de emulsificantes) (a) e 22 (12g de emulsificantes) (b).....	45
Figura 15 - Superfícies de resposta para o índice de consistência fixando as variáveis tempo de emulsificação e teor de cal nos níveis -1 (a) e +1 (b).....	48
Figura 16 - Superfícies de resposta para o índice de comportamento fixando as variáveis tempo de emulsificação e teor de cal nos níveis -1 (a) e +1 (b).....	50
Figura 17 - Superfície de resposta para o volume separado fixando as variáveis tempo de emulsificação e teor de cal nos níveis -1(a) e +1(b).....	52
Figura 18 – Volume separado após 120h de teste para as emulsões 17 (5.000 rpm) (a), 7 (8.800 rpm) (b), 27 (12.400 rpm) (c), 10 (16.200 rpm) (d) e 18 (20.000 rpm) (e).....	52
Figura 19 – Volume separado das emulsões 23 (0 g de cal), 31 (5 g de cal) e 24 (10 g de cal) após 120h de teste.....	54
Figura 20 – Aspecto da fase separada das emulsões 23 (0 g de cal), 31 (5 g de cal) e 24 (10 g de cal) após 120h de teste.....	55
Figura 21 - Distribuição de tamanho de partícula dos sólidos: argila bentonítica (a), carbonato de cálcio (b), areia (c).....	58
Figura 22 - Ângulo de contato formado entre a gota de salmoura e a superfície sólida da argila (a) e areia (b).....	60
Figura 23 – Efeito da adição de diferentes teores de sólidos na densidade da emulsão.....	61

Figura 24 – Imagens microscópicas das emulsões adicionadas com diferentes teores de argila antes (a, b, c, d) e após o envelhecimento (e, f, g, h).....	62
Figura 25 – Imagens microscópicas das emulsões adicionadas com diferentes teores de carbonato de cálcio antes (a, b, c, d) e após o envelhecimento (e, f, g, h).....	63
Figura 26 – Imagens microscópicas das emulsões adicionadas com diferentes teores de areia antes (a, b, c, d) e após o envelhecimento (e, f, g, h).....	63
Figura 27 – Índice de consistência para as emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas de argila (a, b), carbonato de cálcio (c, d) e areia (e, f), antes (A.E.) e depois (D.E.) do envelhecimento dinâmico.....	65
Figura 28 – Índice de comportamento para as emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas de argila (a, b), carbonato de cálcio (c, d) e areia (e, f), antes (A.E.) e depois (D.E.) do envelhecimento dinâmico.....	69
Figura 29 – Aspecto do volume separado após a adição de 15% de argila, calcita e areia (da esquerda para a direita) às emulsões 10 (a, b) e 12 (c,d), antes (A.E.) e depois do envelhecimento dinâmico (D.E.).....	70
Figura 30 – Volume separado para as emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas de argila (a, b), carbonato de cálcio (c, d) e areia (e, f), antes (A.E.) e depois (D.E.) do envelhecimento dinâmico.....	70
Figura A1 – Imagens microscópicas para as emulsões preparadas na Etapa 1.....	90
Figura A2- Curvas de viscosidade para as emulsões preparadas na Etapa 1.....	91
Figura B1 – Curvas de viscosidade para as emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas com 0% - (a, b), 5% (c,d), 10% (e,f) e 15% (g,h) de argila, antes (A.E.) e depois do envelhecimento dinâmico (D.E.).....	95
Figura B2 – Curvas de viscosidade para as emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas com 0% - (a, b), 5% (c,d), 10% (e,f) e 15% (g,h) de carbonato de cálcio, antes (A.E.) e depois do envelhecimento dinâmico (D.E.).....	96
Figura B3 – Curvas de viscosidade para as emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas com 0% - (a, b), 5% (c,d), 10% (e,f) e 15% (g,h) de areia, antes (A.E.) e depois do envelhecimento dinâmico (D.E.).....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Uso do número BHL proposto por Griffin.....	20
Tabela 2 – Determinação de números HLB de acordo com Davies.....	21
Tabela 3 – Tipo e estrutura química de compostos olefínicos usados na formulação de fluidos de perfuração sintéticos.....	29
Tabela 4 – Formulação das emulsões de olefina interna.....	36
Tabela 5 – Níveis codificados e reais dos parâmetros de emulsificação.....	37
Tabela 6 – Matriz de planejamento dos parâmetros de emulsificação.....	37
Tabela 7 – Volume de emulsão e quantidade de sólido adicionado.....	42
Tabela 8 – Análises de variância (ANOVA) para os parâmetros K (índice de consistência) e n (índice de comportamento) das emulsões olefínicas.....	47
Tabela 9 – Análises de variância (ANOVA) para o volume separado das emulsões olefínicas.....	51
Tabela 10 – Distribuição granulométrica, decis e média dos sólidos.....	58
Tabela 11 – Ângulo contato dos sólidos adicionados às emulsões.....	59
Tabela 12 – Índice de consistência das emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas com diferentes teores de sólidos, antes (A.E.) e depois do envelhecimento dinâmico (D.E.).....	64
Tabela 13 – Índice de comportamento das emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas com diferentes teores de sólidos, antes (A.E.) e depois do envelhecimento dinâmico (D.E.).....	68
Tabela A – Volume separado e propriedades das emulsões preparadas a partir do planejamento experimental.....	88
Tabela B1 – Volume separado para as emulsões adicionadas de argila, antes (A.E.) e depois (D.E.) do envelhecimento dinâmico.....	98
Tabela B2 – Volume separado para as emulsões adicionadas de carbonato de cálcio, antes (A.E.) e depois (D.E.) do envelhecimento dinâmico.....	98
Tabela B3 – Volume separado para as emulsões adicionadas de areia, antes (A.E.) e depois (D.E.) do envelhecimento dinâmico.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A.E. – antes do envelhecimento dinâmico

A/O – água em óleo

A/O/A – água em óleo em água

ANOVA – análise de variância

ASTM – American Society for Testing and Materials

BHL – balanço hidrofílico – lipofílico

BUN – Bentonit União Nordeste

CMC – concentração micelar crítica

D.E. – depois do envelhecimento dinâmico

O/A – óleo em água

O/A/O – óleo em água em óleo

PefLab – Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração

SUMÁRIO

1. Introdução	13
1.1 Objetivos	14
1.1.1 Objetivo Geral	14
1.1.2 Objetivos Específicos	14
2. Revisão Bibliográfica	16
2.1 Emulsões – Aspectos Gerais	16
2.2 Agentes Emulsificantes e Estabilização da Emulsão	17
2.2.1 Surfactantes	18
2.2.2 Emulsões Estabilizadas por Partículas Sólidas.....	22
2.3 Características e Propriedades de Emulsões.....	23
2.3.1 Comportamento Reológico.....	23
2.3.2 Estabilidade.....	24
2.3.3 Tamanho de Gota	28
2.4 Olefinas	28
2.5 Adição de Sólidos a Emulsões Usadas em Fluidos de Perfuração	30
2.6 Sólidos Adicionados às Emulsões.....	31
2.6.1 Argila Bentonítica	31
2.6.2 Carbonato de Cálcio	33
2.6.3 Areia.....	34
3. Materiais e Metodologia	35
3.1 Materiais.....	35
3.1.1 Formulação das Emulsões.....	35
3.1.2 Sólidos Finos.....	35
3.2 Metodologia.....	35
3.2.1 Etapa 1 – Estudo das Emulsões Olefínicas	35
3.2.2 Etapa 2 – Estudo da Adição de Sólidos às Emulsões.....	39

4. Resultados	44
4.1 Etapa 1 - Estudo das Emulsões Olefínicas	44
4.1.1 Imagens Microscópicas.....	44
4.1.2 Comportamento Reológico.....	46
4.1.3 Volume Separado	51
4.1.4 Escolha das Emulsões para a Etapa 2	56
4.1.5 Conclusões Parciais.....	56
4.2 – Etapa 2 – Estudo da Adição de Sólidos	57
4.2.1 Caracterização dos Sólidos.....	57
4.2.2 Densidade	61
4.2.3 Imagens Microscópicas.....	62
4.2.4 Comportamento Reológico.....	64
4.2.5 Volume Separado	69
4.2.6 Conclusões Parciais.....	72
5. Conclusões.....	74
6. Sugestões para Trabalhos Futuros	76
Referências	77
APÊNDICE A.....	89
APÊNDICE B.....	96

1. Introdução

As emulsões são sistemas compostos por duas fases líquidas completamente ou parcialmente imiscíveis, de modo que um dos líquidos encontra-se disperso no outro sob a forma de gotas. Esses sistemas têm se apresentado como base para composição de diversos produtos, encontrando uma vasta gama de aplicações, como na indústria química, agroquímica, cosmética, farmacêutica e alimentícia (Badolato *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2011).

Na indústria de petróleo, as emulsões têm sido utilizadas recentemente em diversos setores e operações, como nas operações de estimulação de poço, recuperação avançada de petróleo e formulações de fluidos de perfuração (Mohamed *et al.*, 2018).

Emulsões de água em óleo, também chamadas de emulsões inversas, constituem a formulação de fluidos de perfuração sintéticos. Nesses fluidos, a fase contínua é constituída por compostos orgânicos sintetizados, essencialmente imiscíveis em água; água ou salmouras encontram-se emulsionadas nesta fase orgânica (Bourgoyne Jr. *et al.*, 1986; Ghalambor, Ashrafizadeh e Nasiri, 2008).

Os principais compostos sintéticos orgânicos constituintes da fase contínua das emulsões que compõem os fluidos de perfuração sintéticos são: parafinas (alcanos), olefinas (alquenos) e ésteres (Caenn, Darley e Gray, 2011). No entanto, as preocupações atuais do mercado com fatores como toxicidade, taxa de biodegradação, impactos ambientais e custos, levaram à escolha do uso de fluidos de base sintética formulados essencialmente com olefinas e estéres.

As olefinas são preferencialmente aplicadas em fluidos destinados a perfuração de poços profundos por apresentarem vantagens como menor custo e maior estabilidade a altas temperaturas (Neff, Mckelvie e Ayers, 2000; Buckley e Morrow, 2006). Nesse tipo de aplicação, é inevitável o contato direto dos fluidos olefínicos com partículas sólidas provenientes de formações litológicas diversificadas, além da exposição a altas pressões e temperaturas por longos períodos de tempo.

A contaminação dos fluidos de perfuração por sólidos da formação tem sido abordada na literatura, na maioria das vezes, objetivando o desenvolvimento de novos equipamentos e técnicas voltados para a remoção

dos sólidos, capazes de promover o adequado tratamento desses fluidos (Pandey e Osisanya, 2001; Dahl, Saasen e Omland, 2008; Farinato *et al.*, 2009; Fard, 2015). No entanto, mesmo as técnicas e equipamentos mais avançados não garantem a total limpeza do fluido, ocorrendo sobretudo o acúmulo das frações mais finas dos sólidos, que acabam sendo incorporados no fluido a ser recirculado no poço (Farinato *et al.*, 2009). Esses sólidos, ao interagirem com o fluido de perfuração, acarretam mudanças na densidade, reologia, entre outras propriedades (Pandey e Osisanya, 2001). Nesse contexto, torna-se primordial o conhecimento detalhado das propriedades desses fluidos, além da previsão das modificações associadas a incorporação de sólidos provenientes das formações rochosas.

O entendimento adequado das propriedades dos fluidos de perfuração olefínicos pode ser facilitado considerando como base para o estudo as emulsões inversas, que são a base para a sua formulação e, além disso, constituem sistemas mais simples, formulados a partir de um menor número de componentes, sem a adição dos diversos aditivos necessários ao desempenho do fluido no poço.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivos principais desenvolver emulsões inversas de olefina usadas em fluidos de perfuração e conhecer e avaliar a influência da adição de sólidos (argila, carbonato de cálcio e areia) nas suas propriedades físicas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver e avaliar a estabilidade física de emulsões inversas de olefina, investigando a influência dos parâmetros relativos às condições de preparo e formulação (velocidade de agitação, tempo de emulsificação, teor de emulsificantes e teor de cal) nas suas propriedades;

- Caracterizar os sólidos finos (argila bentonítica, carbonato de cálcio e areia) em termos de granulometria, distribuição granulométrica e molhabilidade;
- Avaliar, de forma isolada, a influência da adição de diferentes teores de sólidos finos nas propriedades físicas e estabilidade das emulsões olefínicas e;
- Avaliar a influência do envelhecimento dinâmico nas propriedades das emulsões olefínicas adicionadas de sólidos finos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Emulsões – Aspectos Gerais

Emulsões são sistemas que consistem de dois ou mais líquidos parcialmente ou completamente imiscíveis, em que um dos líquidos encontra-se disperso no outro sob a forma de pequenas gotas (Zarena, Bhattacharya e Kadimi, 2012; Winuprasith e Suphantharika, 2015). Desse modo, esses sistemas são compostos por duas fases; as gotas constituem a fase dispersa – ou fase interna – da emulsão, enquanto o líquido circundante constitui a fase contínua, que pode ser denominada de fase externa (Lindman *et al.*, 2000; Schramm, 2005).

A fase aquosa da emulsão compreende a fase polar, enquanto a fase composta por algum líquido orgânico, também chamada fase oleosa, é a fase apolar (Lindman *et al.*, 2000; Schramm, 2005; Almeida, 2014). O tipo da emulsão é determinado de acordo com o tipo de líquido que constitui cada uma das fases, de acordo com a seguinte classificação:

- Emulsão óleo em água (O/A): a fase aquosa constitui a fase contínua, apresentando gotas de óleo dispersas;
- Emulsão água em óleo (A/O): a fase oleosa constitui a fase contínua, apresentando gotas de água dispersas.

Segundo Lindman *et al.* (2000), as emulsões óleo em água são as que apresentam maior aplicabilidade como, por exemplo, em tintas, colas, emulsões de betumem, formulações agroquímicas, entre outros. As emulsões água em óleo encontram-se presentes, por exemplo, em pastas alimentícias, como margarinas. Esse tipo de emulsão tem sido utilizado também na formulação de fluidos de perfuração sintéticos, também chamados de fluidos de emulsão inversa.

A tipologia de emulsões pode assumir um maior grau de complexidade (Figura 1), sendo possível encontrar emulsões múltiplas ou duplas. Emulsões múltiplas são simbolizadas por O/A/O (óleo-em-água-em-óleo) ou A/O/A (água-em-óleo-em-água). No primeiro caso, por exemplo, O/A/O, tem-se gotas de óleo dispersas em uma gota de água, que por sua vez, encontra-se dispersa em uma fase contínua oleosa (Schramm, 2005). Nas “biemulsões” ou emulsões duplas,

existem dois tipos de fase dispersa, diferenciados pela natureza do líquido e/ou tamanho de gota (Salager, 2000).

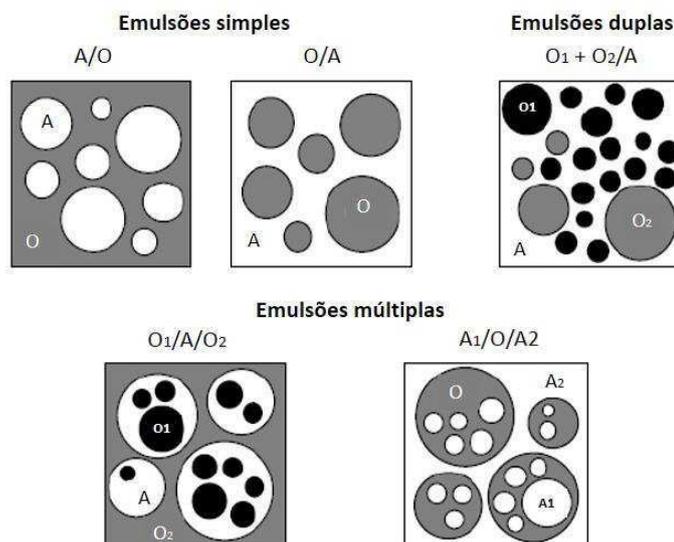


Figura 1 – Esquema dos tipos de emulsões existentes. (Adaptado de Salager 2000; Almeida, 2014).

2.2 Agentes Emulsificantes e Estabilização da Emulsão

As emulsões apresentam uma tendência natural de separar-se em suas duas fases constitutivas diminuindo a área interfacial e conseqüentemente a energia interfacial. A fim de obter emulsões mais estáveis, faz-se necessário a presença de uma pequena quantidade de um terceiro componente, além dos constituintes da fase contínua e dispersa; o agente emulsificante (Salager, 2000).

Os agentes emulsificantes que estabilizam uma emulsão podem ser constituídos por diferentes tipos de materiais, incluindo polímeros, sólidos coloidais e surfactantes (Myers, 1999; Tcholakova, Denkov e Lips, 2008). Segundo Schramm (2005), a natureza do emulsificante influencia a distribuição do tamanho de gotas e, conseqüentemente, a viscosidade e a estabilidade da emulsão.

2.2.1 Surfactantes

Os surfactantes constituem a maior classe de agentes emulsificantes (Myers, 1999; Almeida, 2014). Segundo Danov, Kralchevsky e Ivanov (2001), as moléculas de surfactante garantem a estabilização de emulsões, prevenindo a coalescência das gotas, por meio de dois mecanismos: termodinâmico e cinético. A estabilização termodinâmica ocorre em virtude do aumento de forças superficiais repulsivas, provocado pela presença de moléculas surfactantes. Por outro lado, a estabilização cinética se dá pelo fato de que a adsorção das moléculas de surfactante provoca a diminuição da mobilidade tangencial das superfícies das gotas, desacelerando as colisões gota-gota.

A estrutura molecular dos surfactantes apresenta dois grupos funcionais, sendo um deles o grupo hidrofílico ou grupo polar, e o segundo o grupo hidrofóbico ou apolar, conforme representado na Figura 2.

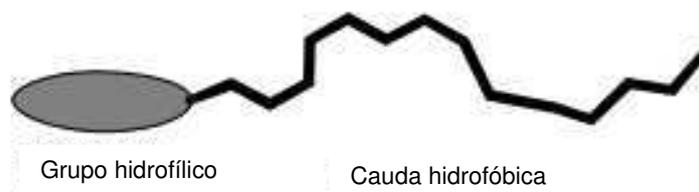


Figura 2 - Representação esquemática de uma molécula de surfactante.
(Adaptado de LINDMAN *et al.*, 2000).

Essa estrutura resulta em uma dupla afinidade do surfactante, característica conhecida como anfipatia (Salager, 1988). Desse modo, a molécula do surfactante nunca estará totalmente associada a apenas uma das fases da emulsão, em função da incompatibilidade de um dos grupos funcionais. Por essa razão, essas moléculas apresentam o comportamento peculiar de adsorver nas interfaces, resultando na formação de um filme de adsorção que reduz a tensão interfacial na interface água/óleo (Salager, 2000; Schramm e Marangoni, 2000).

Uma segunda característica inerente à estrutura dos surfactantes, é a capacidade de formação de micelas (Salager, 2000). As micelas são agregados coloidais que se formam acima de uma determinada concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC).

As micelas formadas na emulsão podem ser normais ou inversas (Figura 3). Em um agregado micelar normal, os grupos hidrofílicos do surfactante estão em contato com o solvente aquoso, enquanto o grupo hidrofóbico fica no núcleo da micela, isolado da fase aquosa. Quando o solvente é a fase oleosa, forma-se a micela inversa, em que os grupos hidrofílicos ficam voltados para a parte interna da estrutura (Salager, 2000).

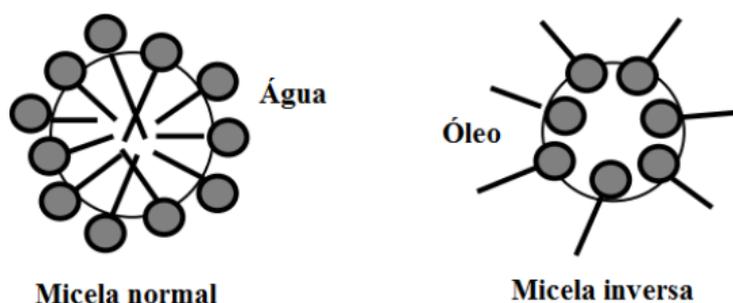


Figura 3 – Tipos de micela. (Almeida, 2014).

A classificação dos surfactantes se dá de acordo com a carga da parte polar da molécula (Schramm, 2005). De acordo com essa classificação, os surfactantes são classificados como aniônicos, catiônicos, não-iônicos e zwitteriônicos (aniônicos e catiônicos) (Lindman *et al.*, 2000; Eastoe, 2010).

Os surfactantes aniônicos e os não iônicos são os mais consumidos atualmente, na forma de detergentes, emulsificantes, dispersantes e umectantes. Os catiônicos possuem atividade germicida e são empregados em composições antissépticas, além de seu uso como amaciantes de roupas e de condicionadores de cabelos (Rosen e Kunjappu, 2012). Os zwitteriônicos, por sua vez, apresentam excelentes propriedades dermatológicas e baixa irritação aos olhos, sendo frequentemente utilizados em shampoos e produtos cosméticos (Lindman *et al.*, 2000).

A escolha do surfactante adequado para aplicação em determinada emulsão tem como base um parâmetro empírico, denominado BHL (balanço hidrofílico-lipofílico), que consiste no balanço entre as características hidrofílicas e hidrofóbicas de uma molécula de surfactante, sendo representado por meio de um valor numérico. A solubilidade do surfactante na fase polar da emulsão varia de acordo com o BHL: quanto maior o BHL, mais solúvel e maior a sua afinidade por água (Kanichy *et al.*, 2002; Daltin, 2011).

A aplicabilidade deste parâmetro numérico na formulação de emulsões está correlacionada à Regra de Bancroft, segundo a qual a fase contínua (ou externa) de uma emulsão será aquela na qual o agente emulsificante é mais solúvel. Deste modo, emulsificantes para emulsões A/O são geralmente hidrofóbicos, com baixos valores de BHL, enquanto emulsificantes com números maiores de BHL são usados no preparo de emulsões do tipo O/A (Zhang e Que, 2008). Na Tabela 1 estão apresentadas informações sobre a aparência de soluções aquosas de acordo com o valor de BHL do surfactante, bem como aplicações típicas de surfactantes com diferentes intervalos de BHL.

Tabela 1 – Uso do número BHL proposto por Griffin (1949).

Intervalo do número BHL	Aparência da solução aquosa
1 – 4	Sem dispersibilidade
3 – 6	Baixa dispersibilidade
6 – 8	Dispersão de aparência leitosa após agitação
8 – 10	Dispersão leitosa estável
10 – 13	Aspecto translúcido a claro
13 – 20	Aspecto claro
Intervalo do número BHL	Aplicação
3 – 6	Emulsificante w/o
7 – 9	Agente molhante
8 – 14	Emulsificante o/w
9 – 13	Detergente
9 – 13	Solubilizante
9 – 13	Dispersante

Fonte: LINDMAN *et al.* (2000).

O conceito de BHL, inicialmente proposto por Griffin (1949), restringia-se a surfactantes não iônicos. Anos mais tarde, Davies apresentou uma equação para o cálculo desse parâmetro para os diversos tipos de surfactante, a partir de valores BHL de grupos químicos que compõe a molécula do surfactante. A fórmula sugerida por Davies (1957) fornece o valor de BHL de um surfactante por meio da soma do BHL dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos do surfactante ao valor de 7, conforme apresentado na Equação 1 (Lindman *et al.*, 2000). Os valores de BHL atribuídos para os principais grupos químicos encontram-se na Tabela 2.

$$BHL = 7 + \sum \text{grupos hidrofílicos} + \sum \text{grupos hidrofóbicos} \quad (1)$$

Tabela 2 – Determinação de números HLB de acordo com Davies (1957).

Grupo	Número HLB
Grupos Hidrofílicos	
-SO ₄ Na	35.7
-CO ₂ K	21.1
-CO ₂ Na	19.1
-N (amina ternária)	9.4
Ester (anel sorbitano)	6.3
Ester (livre)	2.4
-CO ₂ H	2.1
-OH (livre)	1.9
-O	1.3
-OH (anel sorbitano)	0.5
Grupos Lipofílicos	
-CF ₃	-0.870
-CF ₂ -	-0.870
-CH ₃ -	-0.475
-CH ₂ -	-0.475
-CH-	-0.475
-CH-	-0.475

Fonte: Lindman *et al.* (2000)

Segundo Lindman *et al.* (2000), tem-se percebido através de correlações empíricas que uma combinação de surfactantes, sendo um deles mais hidrofílico e o segundo mais hidrofóbico, geralmente apresenta melhor efeito na estabilização de emulsões, com relação ao uso de um único surfactante de BHL intermediário. Esse fenômeno pode estar associado ao fato de que, com a presença de surfactantes solúveis em água e surfactantes solúveis em óleo, à medida que se dá a emulsificação, as novas interfaces água-óleo criadas são rapidamente preenchidas por moléculas que estabilizam ambos os lados da interface simultaneamente. Para os casos em que uma mistura de surfactantes é usada, o BHL é dado pela média ponderada do BHL de cada surfactante, conforme demonstrado na Equação 2.

$$BHL_{MISTURA} = \sum_{i=1}^N x_i BHL_i \quad (2)$$

Embora o BHL seja considerado um indicador eficaz na seleção do surfactante, é importante considerar que o mesmo apresenta algumas limitações. Além da estrutura do emulsificante, esse parâmetro pode ser

impactado por variações na temperatura, presença de eletrólitos na água e de impurezas na fase óleo (Lindman *et al.* 2000; Zhang e Que, 2008).

2.2.2 Emulsões Estabilizadas por Partículas Sólidas

A formulação de emulsões estabilizadas por partículas sólidas finas, também conhecidas como emulsões *pickering*, ganhou maior evidência a medida que as emulsões tradicionalmente estabilizadas por surfactantes sintéticos e polímeros passaram a apresentar limitações quanto a exigências legais e de consumo, como não-toxicidade, biocompatibilidade e atrativo custo-benefício (Chen *et al.*, 2011). Atualmente, essas emulsões têm sido aplicadas em diversos setores, como fármacos, cosméticos, alimentos e recuperação de petróleo (Yang *et al.*, 2006).

Uma grande variedade de partículas sólidas tem sido utilizada na estabilização de emulsões, incluindo partículas orgânicas e inorgânicas, como sílica, argilominerais, carbonato de cálcio, óxidos de ferro e metais coloidais (Yang *et al.*, 2006). O uso de sólidos como agente emulsificante em uma emulsão está condicionado aos seguintes fatores: (i) tamanho de grão consideravelmente pequeno em relação ao tamanho de gota da fase dispersa; (ii) partículas fracamente floculadas, a fim de atingir uma estabilização eficiente e (iii) partículas parcialmente molháveis por ambas as fases da emulsão (Chen *et al.*, 2011).

O uso de sólidos coloidais como emulsificantes tem demonstrado determinadas vantagens em relação às propriedades das emulsões, quando comparado à aplicação dos tradicionais surfactantes. Segundo Akartuna *et al.* (2008), emulsões estabilizadas por sólidos apresentam maior estabilidade quanto aos mecanismos de coalescência e amadurecimento de Ostwald, tornando possível a integridade das gotas, mesmo com alta concentração da fase dispersa. Além disso, os sólidos utilizados geralmente são insensíveis a mudanças de parâmetros químicos, como pH, composição da fase oleosa e adição de eletrólitos (Chen *et al.*, 2011).

2.3 Características e Propriedades de Emulsões

2.3.1 Comportamento Reológico

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento de materiais. A deformação ocorre quando a matéria está no estado sólido e o escoamento, quando a matéria está no estado líquido. A propriedade reológica de interesse no caso dos sólidos é a elasticidade e no caso dos líquidos é a sua viscosidade (Gallo, 2013).

O entendimento do comportamento reológico das emulsões é um fator importante do ponto de vista prático, uma vez que influencia a seleção e operação de equipamentos envolvidos na formulação, processamento, manipulação, armazenamento e transporte (por meio de dutos) das mesmas. Além disso, o estudo reológico fornece também informações a respeito da estabilidade e microestrutura das emulsões (Pal, 2011).

Segundo Santos, Bannwart e Loh (2014), a viscosidade das emulsões geralmente é proporcional a viscosidade da sua fase externa. Salager (2000) expressa essa proporcionalidade por meio da relação, apresentada na Equação 3:

$$\eta_{em} = \eta_{ext} \times f(\text{outras variáveis}) \quad (3)$$

Em que η_{em} representa a viscosidade da emulsão, η_{ext} a viscosidade de sua fase externa e a variável f refere-se a contribuição de outros efeitos, os quais não dependem da composição da fase externa. Assim, f tende a 1 quando a fração volumétrica da fase interna da emulsão tende a zero.

A razão entre a viscosidade da emulsão e a viscosidade da sua fase externa é denominada viscosidade relativa, representada pelo símbolo η_r . Essa relação é apresentada na Equação 4:

$$\eta_r = \frac{\eta_{ext}}{\eta_{em}} \quad (4)$$

Além da viscosidade da fase externa, a presença da fase interna é considerada o segundo fator de maior influência na viscosidade da emulsão. Se

as gotas são escassas, elas estão longe umas das outras para que possam interagir, de modo que as interações se dão apenas entre cada uma das gotas e a fase contínua. O aumento na viscosidade relativa provocado por esse tipo de interação, considerando as gotas como esferas rígidas, foi calculado por Albert Einstein, que propôs a relação representada na Equação 5, válida apenas para emulsões cuja fração volumétrica da fase interna (ϕ_{int}) é no máximo 0,02:

$$\eta_r = 1 + 2.5 \phi_{int} \quad (5)$$

Em emulsões com altas concentrações da fase dispersa, as gotas interagem entre si e ocorre a deformação do formato esférico original (Farah *et al.*, 2005). Segundo Salager (2000), quando o número de gotas dispersas aumenta, as interações entre elas tornam-se predominantes e causam aumento na viscosidade da emulsão final. Nessas circunstâncias, Tadros (2005) sugere uma função polinomial semi-empírica para a viscosidade relativa (Equação 6):

$$\eta_r = 1 + k_1 \phi_{dispersa} + k_2 \phi_{dispersa}^2 + k_3 \phi_{dispersa}^3 + \dots \quad (6)$$

Onde k é o coeficiente de Einstein (2,5 para esferas rígidas), $\phi_{dispersa}$ é um coeficiente que representa a interação hidrodinâmica entre as gotas ($= 6,2$). O termo de interação hidrodinâmica é normalmente suficiente para descrever a viscosidade de dispersões até 0,2. Acima dessa fração, termos de ordem superior são necessários (Tadros, 2005).

Um terceiro fator a ser levado em consideração seria a distribuição de tamanhos de gota. Emulsões que contém gotas pequenas apresentam uma alta área superficial por unidade de volume, quando comparadas as que contém gotas maiores. Como o efeito de atrito entre as gotas está relacionado à área superficial, um aumento na viscosidade está associado a um decréscimo na média de tamanhos de gota (Salager, 2000).

2.3.2 Estabilidade

Emulsões são consideradas sistemas instáveis termodinamicamente, cuja instabilidade é regida pela variação do tamanho das gotas da fase dispersa.

Assim, a medida que a fase interna se aglomera, esta tende a se separar como uma segunda fase (Almeida, 2014). Determinados métodos, como centrifugação, tratamento térmico, tratamento elétrico e adição de agentes químicos podem ser utilizados para provocar a quebra ou desestabilização de emulsões (Goodwin, 2004).

A Figura 4 apresenta esquematicamente quatro dos mecanismos de quebra de emulsão: cremação, sedimentação, floculação e coalescência.

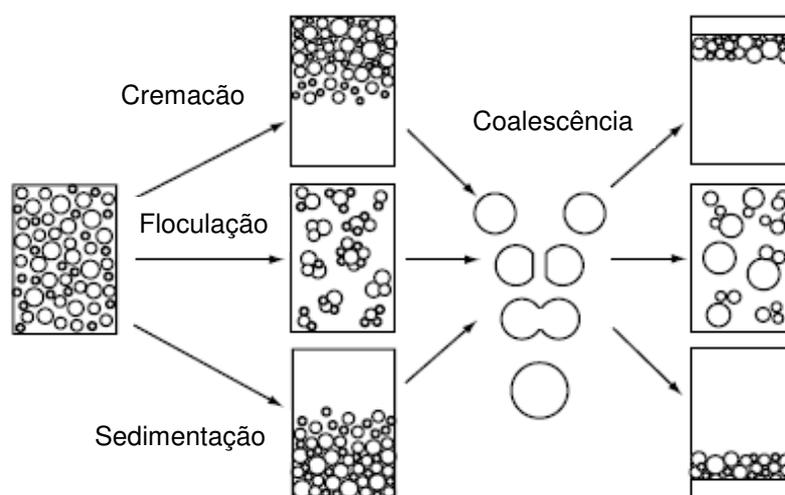


Figura 4 – Mecanismos de desestabilização de emulsões. (Adaptado de Lindman *et al.*, 2000).

A cremação e a sedimentação resultam das diferenças de densidade entre a fase dispersa e a fase contínua. Segundo Badolato *et al.* (2008), os processos de cremação e sedimentação em emulsões muito diluídas (fração volumétrica inferior a 0.01) podem ser descritos pela lei de Stokes, apresentada na Equação 7.

$$v_0 = \frac{(\rho_c - \rho_d) g x^2}{18 \eta_c} \quad (7)$$

Em que v_0 é a velocidade, ρ_c e ρ_d são as densidades das fases contínua e dispersa, respectivamente, g é a constante gravitacional, x é o tamanho de gota da emulsão e η_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua. Para maiores concentrações da fase dispersa, deve-se considerar as interações hidrodinâmicas entre as gotas, o que geralmente leva a redução na velocidade de cremação (Badolato *et al.*, 2008).

Enquanto a diferença de densidade é o mecanismo que conduz a quebra de emulsões por cremação e sedimentação, o processo de floculação, também denominado agregação ou coagulação, consiste na desestabilização de emulsões impulsionada por forças atrativas entre as gotas. Nesse processo, as gotas da fase dispersa atingem uma situação energeticamente estável, conhecida como “secundário mínimo”, em que as mesmas se aproximam formando agregados de duas ou mais gotas (flocos ou *clusters*). A integridade de cada gota é mantida, de modo que as mesmas permanecem muito próximas umas das outras, separadas apenas por um fino filme de fase contínua (Roland *et al.*, 2003; Badolato *et al.*, 2008).

Os mecanismos de cremação, floculação e sedimentação são considerados reversíveis, uma vez que o estado original da emulsão pode ser reestabelecido com a aplicação de cisalhamento. Por outro lado, a coalescência é considerado um fenômeno irreversível, e portanto mais acentuado que os mencionados anteriormente (Lindman *et al.*, 2000).

Segundo Wang e Alvarado (2012), a coalescência consiste na fusão de duas gotas, formando uma gota maior. Além disso, pode ocorrer também a fusão de gotas à fase sedimentada no fundo do recipiente (caso a fase dispersa apresente maior densidade que a emulsão).

Segundo Frising, Noïk e Dalmazzone (2006), o mecanismo de coalescência ocorre basicamente em três etapas:

- Aproximação e colisão de gotas (coalescência binária) ou de uma gota com sua respectiva fase (coalescência interfacial);
- Drenagem do filme interfacial; e
- Desestabilização do filme por forças de Van der Waals ou outras forças intermoleculares, que levam à ruptura do filme interfacial e à fusão das duas gotas.

Frising, Noïk e Dalmazzone (2006) discutem que na separação de emulsões por gravidade, o mecanismo de coalescência pode ocorrer simultaneamente com a sedimentação, ou de maneira isolada, isto é, as pequenas gotas crescem inicialmente por meio da coalescência e só então sedimentam.

Um outro mecanismo de quebra de emulsões é o amadurecimento de Ostwald, também conhecido como difusão molecular. Nesse mecanismo, gotas

maiores tendem a crescer graças a perda de matéria de pequenas gotas, com grande relação área/volume, que acabam desaparecendo. Esse mecanismo é mais explícito para emulsões em que a água é a fase contínua com hidrocarbonetos de pequena cadeia emulsionados (Lindman *et al.*, 2000).

A avaliação da estabilidade de uma emulsão é geralmente avaliada experimentalmente por meio de testes de separação gravitacional – *bottle tests*. Esses testes consistem na observação visual de emulsões após um período de tempo de repouso em um recipiente graduado. A interpretação desses testes leva em consideração a velocidade de separação de fases, bem como o aspecto visual da emulsão (Van Dijk, Havre e Oschmann, 2006).

A partir da realização desses testes, a estabilidade de emulsões é reconhecida pela aparência homogênea com pouca ou nenhuma separação de fase. Por outro lado, a quebra de emulsões é reconhecida por meio de aspectos como brilho da fase oleosa (indicativo de ausência de água), limpidez da fase água e nitidez da presença de interface (Schramm, 2005).

A separação de emulsões por gravidade nem sempre é um processo prático, podendo muitas vezes não apresentar efetividade ou requerer muito tempo. Assim, a centrifugação tem sido o principal método utilizado para separar as fases e avaliar a estabilidade de uma emulsão (Schramm, 2005; Krebs, Schroën e Boom, 2012; Almeida, 2014).

Segundo Krebs, Schroën e Boom (2012), as forças tangenciais atuantes nas gotas de fase dispersa podem ser 100 vezes maiores que a força gravitacional normal. Assim, quanto maior a força aplicada sobre as gotas de água, mais efetivas as colisões que ocorrem entre elas e, portanto, maior a taxa de coalescência.

O esquema apresentado na Figura 5 representa os estágios de desemulsificação de emulsões A/O em uma centrífuga. Após a preparação, a distribuição de gotas de água na emulsão é homogênea. Com a centrifugação, as gotas irão sedimentar, formando uma camada densa no fundo do recipiente. Como resultado da coalescência, uma fase de água decantada é formada e o tamanho de gotas médio da emulsão na camada superior aumenta (Krebs, Schroën e Boom, 2012).

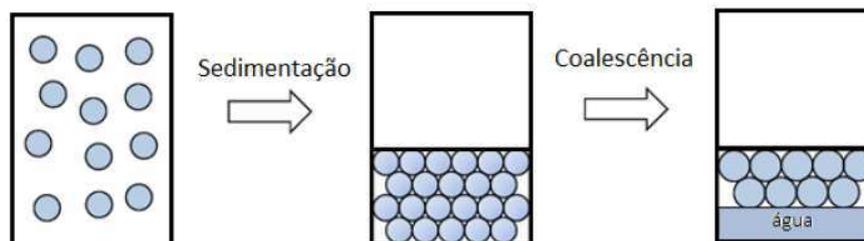


Figura 5 - Esquema de sedimentação em um campo centrífugo. (Adaptado de Almeida, 2014).

2.3.3 Tamanho de Gota

A emulsificação consiste em um processo de agitação aleatório em que a quebra e coalescência de gotas da fase dispersa encontram-se em equilíbrio dinâmico. Deste modo, a emulsão resultante compreende um sistema polidisperso em que gotas grandes e pequenas coexistem (Salager, 2000).

A distribuição do tamanho de gota representa um levantamento estatístico da fragmentação da fase dispersa da emulsão (Salager, 2000). Este parâmetro é relacionado como um dos principais para descrição da emulsão, uma vez que exerce influência direta na sua estabilidade e viscosidade (Balinov *et. al.*, 1994; Salager, 2000). Como regra geral, quanto menores as gotas, mais estável é a emulsão.

A medida do tamanho de gota tem sido realizada por meio de um vasto número de técnicas, com base em diferentes princípios científicos. Algumas das técnicas mais utilizadas atualmente são a espectroscopia de infravermelho próximo, microscopia (microscopia ótica, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura), métodos acústicos e eletroacústicos e ressonância nuclear magnética. Cada um desses métodos oferece vantagens e desvantagens em relação aos demais, de modo que escolha do método adequado fica condicionada às características da emulsão analisada (Sjoblom *et al.*, 2002; Moradi, Alvarado e Huzurbazar, 2010).

2.4 Olefinas

As olefinas, também conhecidas como alcenos ou alquenos, constituem um grupo de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia monoinsaturada, apresentando uma dupla ligação entre os átomos de carbono em sua estrutura.

Os hidrocarbonetos olefínicos são considerados compostos instáveis e quimicamente reativos. Essas características são atribuídas à insaturação da cadeia e tem como efeito a difícil disponibilidade desses compostos na natureza (Marques, 2016). Segundo Leite (2013), grande parte da produção de olefinas se dá por meio de reações de craqueamento a vapor de hidrocarbonetos (*steam craking*). Nessas reações, a matéria prima pode ser obtida a partir do gás natural ou nafta petroquímica, sendo constituída por uma mistura de etano/propano.

As olefinas de maior aplicabilidade comercial na indústria petroquímica são as olefinas leves, como o eteno e propeno. Esses compostos são precursores de resinas plásticas, fibras sintéticas, elastômeros, solventes, tintas e adesivos (Leite, 2013).

Na exploração petrolífera, as olefinas têm sido empregadas na formulação de fluidos de perfuração sintéticos. Por se tratarem de compostos que apresentam baixa toxicidade e alta biodegradabilidade, a introdução de hidrocarbonetos olefínicos como fase contínua de fluidos de perfuração tem como finalidade atender às restrições impostas por regulamentações internacionais que tratam do descarte de rejeitos das operações de perfuração (Santos *et al.*, 2018).

Os principais tipos de olefinas usadas nos fluidos de perfuração são olefinas lineares, poli-alfa-olefinas e olefinas internas (Neff, Mckelvie e Ayers, 2000; Amin *et al.*, 2010). A estrutura química de cada um desses compostos é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Tipo e estrutura química de compostos olefínicos usados na formulação de fluidos de perfuração sintéticos.

Tipo	Estrutura Química
Olefina linear	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} = \text{CH}_2$
	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \underset{\text{C}}{\text{C}} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH}_3$
Poli-alfa-olefina	$(\text{CH}_2)_p - \text{CH}_3$
Olefina interna	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$

Fonte: Neff, Mckelvie e Ayers (2000)

As olefinas lineares são obtidas por meio da polimerização do eteno e contém de 14 a 20 átomos de carbono, apresentando a ligação dupla no carbono

α , posicionado na extremidade da cadeia (Neff, Mckelvie e Ayers, 2000; Aeppli *et al.*, 2013).

De acordo com Meinhold (1999), as poli-alfa-olefinas são preparadas por meio da oligomerização catalítica de olefinas lineares, que em alguns casos pode ser seguida pela reação de hidrogenação para remoção da dupla ligação.

As olefinas internas, também conhecidas como olefinas isomerizadas, tem sido as mais utilizadas na formulação de fluidos de perfuração (Growcock e Patel, 2011). A cadeia desses compostos apresenta de 16 a 18 átomos de carbono e sua síntese ocorre por meio da isomerização das olefinas lineares, movendo a dupla ligação da posição α para uma posição interna da cadeia de carbono (Neff, Mckelvie e Ayers, 2000).

2.5 Adição de Sólidos a Emulsões Usadas em Fluidos de Perfuração

Em muitas aplicações, as emulsões não são necessariamente compostas apenas das fases aquosa e oleosa, apresentando frequentemente uma terceira fase sólida em suspensão em uma das fases líquidas, ou em ambas. Esse tipo de sistema representa parte significativa da produção da indústria de alimentos (molhos), cosméticos (cremes) e química (tintas) (Bekkour, Ern e Scrivener, 2001).

A presença de sólidos em emulsões é também fundamentalmente importante na indústria de petróleo (Yaghi, 2003). A formulação de fluidos de perfuração sintéticos, constituídos por emulsões de água em líquidos orgânicos sintéticos, por exemplo, requer a adição de aditivos sólidos. Além disso, durante a fase de produção de petróleo, os hidrocarbonetos extraídos geralmente são produzidos sob a forma de emulsões água-em-óleo ou óleo-em-água adicionadas de sólidos finos provenientes do reservatório (Bekkour, Ern e Scrivener, 2001; Yaghi, 2003).

Outra forma de adição de sólidos a emulsões na exploração de petróleo se dá pela incorporação de sólidos provenientes das formações rochosas perfuradas ao fluido de perfuração. Ainda que durante a operação de perfuração o fluido passe por um processo de manutenção com o objetivo de eliminar os sólidos contaminantes, as frações mais finas desses sólidos acabam sendo incorporadas, podendo provocar alterações nas propriedades dos fluidos de perfuração (Silva, 2014).

Segundo Njobuenwu e Wobo (2008), a presença de determinados percentuais de sólidos perfurados no fluido é praticamente inevitável, devido a fatores como ineficiência dos equipamentos de separação, tempo do processo de manutenção insuficiente, tipo de formação perfurada e tipo do fluido de perfuração usado. De acordo com os autores, a incorporação de pequenas quantidades de sólidos ao fluido de perfuração não é prejudicial, no entanto, se essas pequenas quantidades são recirculadas, sérios problemas podem ocorrer.

De acordo com Caenn *et al.* (2011), os sólidos perfurados se incorporam aos fluidos de perfuração e podem alterar significativamente as suas propriedades. Chipindu (2010) discute que o teor de sólidos deve ser o mínimo possível, pois dele dependem as propriedades do fluido como densidade, viscosidade e força gel. Além disso, o aumento do teor de sólidos no fluido proporciona o aumento da pressão hidrostática, podendo ocasionar problemas como desgaste dos equipamentos de circulação, fratura da formação; devido ao incremento das pressões de bombeio ou hidrostática, e redução da taxa de penetração. Outro problema comentado na literatura é a prisão diferencial que, segundo Pereira (2010), está associada a fluidos de perfuração inadequados, com teores de sólidos excessivos, densidades elevadas, altas taxas de filtrado e reboco.

2.6 Sólidos Adicionados às Emulsões

As partículas sólidas abordadas nesse estudo relacionam-se aos principais constituintes de rochas presentes em sistemas petrolíferos, as quais são possivelmente incorporadas aos fluidos de perfuração. Assim, na sequência desta discussão serão abordados os seguintes sólidos: argila bentonítica, carbonato de cálcio e areia.

2.6.1 Argila Bentonítica

Bentonita é um tipo de argila composta essencialmente pelo argilomineral montmorilonita do grupo das esmectitas, contendo teores variáveis de outros minerais como quartzo, cálcio e feldspato (Abu-Jdayil, 2011).

A montmorilonita é um aluminossilicato cuja estrutura cristalina apresenta uma camada octaédrica de alumina entre duas camadas tetraédricas de sílica,

as quais se encontram unidas por átomos de oxigênio comuns às camadas (Santos, 1992; Rodríguez-Sarmiento e Pinzón-Bello, 2000). Entre essas camadas existem lacunas ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Li^+ fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado (Silva, 2014). O cátion trocável dominante define a classificação das bentonitas, sendo as mais comuns as bentonitas cálcicas e sódicas (Hassan e Abdel-Khalek, 1998).

Suspensões de bentonita são largamente utilizadas em processos industriais em virtude de suas excelentes propriedades reológicas. Esse comportamento reológico é influenciado por diferentes fatores, dentre os quais estão: tipo e concentração da bentonita, tamanho e forma da partícula, propriedades eletrostáticas, íons trocáveis e concentração de eletrólitos na suspensão (Yildiz, Sarikaya e Calimli, 1999).

Atualmente, as bentonitas são usadas em diversos setores da indústria, como fármacos, cimentos, papelaria, nanocompósitos e materiais cerâmicos (Abu-Jdayil, 2011). Na indústria petrolífera, a principal aplicação das argilas bentoníticas se dá na formulação de fluidos de perfuração, atuando como viscosificante e agente tixotrópico.

A adição de argilas em emulsões tem sido abordada na literatura sobretudo considerando a capacidade desse sólido em atuar como agente emulsificante.

Lagaly, Reese e Abend (1999) estudaram o desempenho de diferentes tipos de argila como estabilizantes coloidais junto a co-emulsificantes não iônicos em emulsões de parafina em água. Os autores concluíram que as argilas do tipo bentonita, montmorilonita e hectorita em combinação com os surfactantes usados apresentaram bom desempenho como estabilizantes nas emulsões analisadas.

Binks, Clint e Whitby (2005) compararam o comportamento reológico de emulsões água em óleo estabilizadas com partículas de bentonita organofílica, utilizando dois tipos de óleos na fase contínua: o miristato de isopropila, em que a argila não incha, e o tolueno, que promove o inchamento de argila. A partir do estudo, os autores observaram ocorrência de floculação com o aumento da fração volumétrica nas emulsões preparadas com miristato de isopropila,

resultando também no aumento da viscosidade. Nas emulsões de tolueno, observou-se o inchamento da argila, tendendo a formar tactóides (flocos) que permanecem suspensos na fase óleo. Nestes sistemas formou-se uma estrutura integrada a partir da interação entre as gotas da fase dispersa e os tactóides, o que promove a formação de uma emulsão altamente estruturada e de maior viscosidade.

Bekkour, Ern e Scrivener (2001) estudaram o comportamento reológico de emulsões de parafina em água adicionadas por partículas de bentonita em diferentes concentrações. O estudo concluiu que, para frações volumétricas fixas, a viscosidade de emulsões óleo-em-água adicionadas de bentonita aumenta com o aumento da quantidade de sólidos e com o envelhecimento da emulsão.

2.6.2 Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio, de fórmula química CaCO_3 , é o principal constituinte das rochas carbonáticas, como os calcários. Além das formações carbonáticas, a origem do carbonato de cálcio pode estar relacionada também a formações areníticas. Neste caso, o carbonato tem como fonte principal o cimento que une os grãos (Cosmo, 2013).

Esse composto pode ser encontrado na forma de três polimorfos cristalinos: calcita, aragonita e vaterita. A calcita é o polimorfo mais estável do carbonato de cálcio, e é também a forma mais amplamente encontrada, sobretudo como constituinte de calcários. A aragonita forma-se sob circunstâncias físico-químicas determinadas, sendo encontrada em depósitos calcários que resultam de águas termais. A vaterita, por sua vez, constitui uma forma polimórfica do carbonato de cálcio bem mais escassa (Bessler e Rodrigues, 2008).

O carbonato de cálcio tem sido adicionado a formulações de fluidos de perfuração a fim de desempenhar o papel de aditivo adensante (Bakhtyar e Gagnon, 2012) ou agente obturante (Moreira, Arouca e Damasceno, 2012). Além disso, em fluidos de perfuração sintéticos, o CaCO_3 pode ser usado para estabilizar a emulsão (Caenn, Darley e Gray, 2011).

O efeito da adição de diferentes teores de carbonato nas propriedades físico-químicas e estabilidade de emulsões de água em óleo diesel foi

investigado por El Gamal, Mohamed, & Zekri (2005). Para tanto, as emulsões foram caracterizadas quanto a viscosidade cinemática, acidez, grau API e espectroscopia de infravermelho. Os autores observaram que o aumento da quantidade de carbonato de cálcio provoca um discreto aumento na viscosidade cinemática e diminuição do grau API, não sendo observadas grandes interferências na acidez da emulsão. Além disso, a espectroscopia de infravermelho revelou diminuição da quantidade de hidroxilas livres no sistema com o aumento do teor de carbonato de cálcio.

2.6.3 Areia

Nichols (2009) define areia como um tipo de sedimento constituído de grãos na faixa de tamanho de 0,063mm a 2mm. Uma vez que esse tipo de sedimento é um produto da quebra de rochas, o tamanho dos grãos depende da textura da rocha fonte (Pettijohn, Potter e Siever, 1987). Quanto à composição, a areia é formada principalmente por quartzo (SiO_2), mas pode apresentar também outros minerais agregados, como mica, zircão, magnetita, entre outros.

A presença de areia em emulsões foi relacionada por Angle, Dabros e Hamza (2007) como o fator responsável pela difícil desestabilização e separação água/óleo em emulsões de óleo pesado, mesmo com uso de diferentes concentrações de desemulsificantes. O conteúdo sólido dessas emulsões estava presente na fase oleosa em um teor de 3,2%. Após a análise do conteúdo mineral desses sólidos por difração de raio X, confirmou-se a predominância de quartzo (98%). Afim de confirmar a influência desse tipo de sólido na separação de emulsões, os autores realizaram a adição de 3,5% de areia proveniente do Otawa a emulsões que apresentaram desemulsificação satisfatória em *bottle tests* realizados previamente. Os testes de separação de fases realizados após a adição de areia confirmaram o efeito negativo desse sólido na desemulsificação.

3. Materiais e Metodologia

Neste item são apresentados os materiais e a metodologia de ensaio utilizados para o desenvolvimento deste estudo. A metodologia utilizada foi dividida em duas etapas. A primeira etapa corresponde ao estudo das emulsões olefínicas, a partir da análise estatística das suas propriedades físicas e estabilidade. A segunda etapa do estudo consiste no estudo do impacto da adição de sólidos às propriedades das emulsões olefínicas. O preparo e caracterização das emulsões estudadas na primeira e segunda etapa foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração (PefLab).

3.1 Materiais

3.1.1 Formulação das Emulsões

Para o preparo das emulsões foram utilizadas olefina linear (1-hexadeceno) e salmoura saturada de cloreto de sódio (NaCl), como fases contínua e dispersa, respectivamente. Cada amostra de emulsão recebeu ainda a adição de cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e de emulsificantes primário e secundário, que foram adicionados na proporção 70/30.

Todos os insumos utilizados para o preparo das emulsões foram cedidos pela Petrobras.

3.1.2 Sólidos Finos

As emulsões foram adicionadas com diferentes teores de argila bentonítica sódica, carbonato de cálcio (CaCO_3), e areia. As amostras desses sólidos foram gentilmente cedidas por empresas parceiras PefLab: Bentonit União Nordeste S/A – BUN, Petrobras e Mineração Jundu Ltda, respectivamente.

3.2 Metodologia

3.2.1 Etapa 1 – Estudo das Emulsões Olefínicas

A primeira etapa desse estudo teve como objetivo avaliar a influência dos parâmetros relativos às condições de preparo e formulação (velocidade de agitação, tempo de emulsificação, teor de emulsificantes e teor de cal) nas propriedades físicas e estabilidade das emulsões. Com base nos resultados

dessa etapa, foram selecionadas as formulações de emulsões a serem utilizadas na Etapa 2.

3.2.1.1 Preparo das Emulsões

As emulsões estudadas foram preparadas no agitador Turrax, modelo T25 da marca Ika (Figura 6).



Figura 6 – Agitador Turrax T25 – Ika.

Os componentes da emulsão foram adicionados segundo a ordem apresentada na Tabela 4, com intervalos de cinco minutos entre a adição de cada um deles.

Tabela 4 – Ordem de adição dos constituintes das emulsões de olefina interna.

Ordem de adição	Componentes
1	Olefina
2	Emulsificante Primário
3	Emulsificante Secundário
4	Cal hidratada
5	Salmoura

Cada emulsão foi preparada em alíquotas de aproximadamente 350 mL, sendo mantida a proporção entre a fase contínua (olefina) e a fase dispersa (salmoura) em 60/40, utilizando-se, para todas as amostras, 203 ml de olefina e 136,5 ml de salmoura. O volume complementar de cada alíquota corresponde à adição dos emulsificantes e da cal hidratada. Os teores utilizados para estes

componentes em cada amostra, bem como a velocidade de agitação e o tempo final de emulsificação, mantido após a adição de todos os produtos, foram definidos por meio de um planejamento fatorial com configuração estrela, com um total de 32 corridas experimentais ($2^4 + 8$ ensaios axiais + 8 pontos centrais). Os experimentos foram realizados aleatoriamente e a regressão dos dados experimentais foi realizada utilizando o *software Statistica*, versão 7.0.

A Tabela 5 apresenta os níveis codificados e reais de cada uma dos parâmetros para preparação da emulsão e a Tabela 6 apresenta a matriz de planejamento.

Tabela 5 – Níveis codificados e reais dos parâmetros de emulsificação.

Variáveis	- α	-1	0	+1	+ α
Velocidade (x1000 rpm)	5	8,8	12,4	16,2	20
Tempo de emulsificação (min)	5	7,5	10	12,5	15
Quantidade de emulsificante (g)	6	7,5	9	10,5	12
Quantidade de cal (g)	0	2,5	5	7,5	10

Tabela 6 – Matriz de planejamento dos parâmetros de emulsificação.

Ensaio	Velocidade	Tempo de Emulsificação	Teor de Emulsificantes	Teor de Cal
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	+1
3	-1	-1	+1	-1
4	-1	-1	+1	+1
5	-1	+1	-1	-1
6	-1	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1	-1
8	-1	+1	+1	+1
9	+1	-1	-1	-1
10	+1	-1	-1	+1
11	+1	-1	+1	-1
12	+1	-1	+1	+1
13	+1	+1	-1	-1
14	+1	+1	-1	+1
15	+1	+1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1
17	- α	0	0	0
18	+ α	0	0	0
19	0	- α	0	0
20	0	+ α	0	0
21	0	0	- α	0
22	0	0	+ α	0
23	0	0	0	- α

24	0	0	0	+ α
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
27	0	0	0	0
28	0	0	0	0
29	0	0	0	0
30	0	0	0	0
31	0	0	0	0
32	0	0	0	0

3.2.1.2 Microscopia Óptica

O aspecto das gotas da fase dispersa da emulsão foi registrado em imagens microscópicas obtidas em um microscópio ótico modelo CX31, marca Olympus, com lente objetiva de aumento de 4, 10, 40 e 100x, acoplado com câmera Olympus LC-30, apresentado na Figura 7. As imagens foram processadas usando o *software Stream Essentials*.



Figura 7 – Microscópio ótico CX31 – Olympus.

3.2.1.3 Comportamento Reológico

A viscosidade das emulsões foi medida em um viscosímetro rotacional, modelo LVDV2T, marca Brookfield (Figura 8), usando o spindle SC4-18. As medições foram realizadas a partir da velocidade inicial de 2 rpm, com aumentos relativos de rotação de 2 rpm, até 120 rpm, ou até o valor máximo permitido pelo equipamento, correspondente ao torque de 100%.

Os valores de rotação utilizados no ensaio foram convertidos em taxa de cisalhamento, a partir de uma constante apresentada pelo fabricante do equipamento, considerando o modelo do spindle utilizado. Desse modo, foi

possível traçar curvas de viscosidade, que relacionam a viscosidade registrada em uma leitura à sua respectiva taxa de cisalhamento.



Figura 8 – Viscosímetro LVDV2T – Brookfield.

3.2.1.4 Teste de Separação Gravitacional (*bottle test*)

A separação gravitacional das fases das amostras de emulsão foi avaliada por meio de *bottle tests*, realizados com base na Norma ASTM D1401 – 18b. Neste procedimento, 80 mL de cada amostra foram dispostos em provetas graduadas e mantidos a temperatura ambiente. O volume relativo da fase separada em cada amostra foi registrado nos seguintes intervalos de tempo:

- 5, 10, 15, 20 e 25 minutos;
- 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos;
- 24h, 48h, 72h, 96h e 120 horas.

3.2.2 Etapa 2 – Estudo da Adição de Sólidos às Emulsões

A segunda etapa deste estudo teve como objetivo conhecer e avaliar a influência da adição de diferentes teores (5, 10 e 15%) de argila, carbonato de cálcio e areia nas propriedades das emulsões olefínicas. Os sólidos adicionados foram caracterizados por meio da distribuição granulométrica e molhabilidade. A análise das propriedades das emulsões adicionadas de sólido foi realizada antes e após envelhecimento dinâmico, seguindo os mesmos ensaios propostos na Etapa 1 e registrando-se também a densidade das emulsões estudadas. Para fins de comparação, além das emulsões adicionadas de sólidos, emulsões limpas (sem adição de sólidos) foram preparadas novamente, seguindo a formulação do planejamento experimental. Nesta etapa, todos os ensaios foram

realizados em duplicata e os resultados apresentados representam as médias dos valores obtidos em cada ensaio.

3.2.2.1 Caracterização dos Sólidos Finos

Os sólidos finos estudados como contaminantes (argila, carbonato de cálcio e areia) foram caracterizados em termos de granulometria e distribuição granulométrica, por difração de laser; e molhabilidade, por meio de testes de ângulo de contato.

- Granulometria e Distribuição Granulométrica

A caracterização granulométrica dos sólidos foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. Este ensaio foi realizado por meio da difração de laser utilizando o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptico. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Para realização desta caracterização, os sólidos analisados foram dispersos em 250 mL de água destilada com 8,9 mL de hexametáfosfato de sódio ($\text{Na}(\text{PO}_3)_6$) em um agitador Hamilton Beach N5000, a velocidade de 17.000 rpm, por 5 minutos. A dispersão permaneceu em repouso por 24 horas, sendo novamente agitada por 5 minutos e, por fim, colocada em um equipamento CILAS modelo 1064 (Figura 9), em modo úmido, até atingir a concentração ideal, que é de 150 unidades de difração/área de incidência.



Figura 9 – Analisador de tamanho de partículas CILAS – modelo 1064.

- Teste do Ângulo de Contato

Para a realização dos testes de ângulo de contato foram confeccionadas pastilhas de cada um dos sólidos no Laboratório de Tecnologia de Materiais da

Universidade Federal de Campina Grande, utilizando uma prensa hidráulica da marca Bovenau. Para tanto, utilizou-se um molde metálico de formato circular, preenchendo-o com o sólido a ser analisado. O conjunto foi submetido a uma pressão de $262,8 \text{ kgf/cm}^2$ durante 20 segundos na prensa, obtendo-se uma superfície compacta e plana. Apenas para areia, em virtude da baixa plasticidade, adicionou-se ácido bórico (H_3BO_3) para confecção das pastilhas, na proporção 1:1 em massa.

A determinação da molhabilidade dos sólidos nas fases líquidas da emulsão (olefina e salmoura de cloreto de sódio) foi realizada em parceria com o Laboratório de Desenvolvimento de Membranas da Universidade Federal de Campina Grande. Para tanto, realizou-se o teste do ângulo de contato pelo método da gota sésil, utilizando o equipamento medidor de ângulo de contato portátil, modelo Phoenix-i da Surface Electro Optics – SEO (Figura 10).



Figura 10 – Ângulo de contato portátil Phoenix –SEO.

Com o auxílio de um dosador micrométrico, formou-se manualmente uma gota do líquido ensaiado. A gota formada foi então colocada suavemente sobre a pastilha do sólido. Cerca de 30 imagens da gota em contato com a superfície da pastilha foram capturadas pela câmera acoplada ao equipamento, com intervalos de 200 milissegundos entre cada uma delas. As imagens obtidas foram posteriormente analisada no *software Surfaceware 8*, obtendo o ângulo de contato registrado pelas imagens.

3.2.2.2 Preparo das Emulsões Adicionadas de Sólido

O preparo das emulsões adicionadas de sólido seguiu o mesmo procedimento apresentado no item 3.2.1.1, utilizando as formulações

consideradas mais estáveis e com melhores propriedades, de acordo com a análise dos resultados da Etapa 1. Após o preparo de cada alíquota, o volume de emulsão correspondente ao volume de sólidos a ser adicionado foi retirado (5, 10 ou 15%). Em seguida, o volume de emulsão restante recebeu a adição de cada sólido no agitador Turrax T25, mantendo-se a velocidade utilizada no preparo da emulsão. Após a adição de todo o sólido, a agitação foi mantida por 5 minutos.

As quantidades de sólidos adicionadas foram calculadas por meio de proporção volumétrica, considerando a densidade teórica de cada sólido. O volume de emulsão que recebeu a adição de sólido para cada teor, bem como a quantidade em massa correspondente à proporção volumétrica de cada sólido encontram-se apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Volume de emulsão e quantidade de sólido adicionado.

Teor de sólidos	Volume de emulsão (mL)	Quantidade de sólido adicionado (g)		
		Argila	Carbonato	Areia
5%	332,5	43,75	47,425	26,25
10%	315	87,5	94,85	52,5
15%	297,5	131,25	142,275	78,75

As emulsões adicionadas de sólidos foram também caracterizadas por meio de imagens microscópicas, comportamento reológico e testes de separação gravitacional, seguindo os procedimentos descritos no tópico 3.2.1. Apenas para o comportamento reológico, houve necessidade de mudança do spindle utilizado no viscosímetro, que foi substituído pelo SC4 – 34. Além desse métodos, foram realizadas também medidas de densidade para cada amostra preparada, utilizando a balança de lama modelo 140 da marca Fann, apresentada na Figura 11.



Figura 11 – Balança de lama modelo 140 – Fann.

3.2.2.3 Envelhecimento Dinâmico

Cada amostra de emulsão preparada na Etapa 2 foi submetida ao envelhecimento dinâmico, utilizando o forno Roller Oven, modelo 705 ES, da marca Fann, apresentado na Figura 12.



Figura 12 – Forno Roller Oven 705 ES – Fann.

As amostras de emulsão foram inseridas no equipamento em células de aço inoxidável, pressurizadas a 0,69 Mpa (100 psi). Em seguida, as amostras foram submetidas ao processo de envelhecimento sob condições dinâmicas, a uma temperatura de 93,33°C (200°F), durante o período de 16h.

Uma vez envelhecidas, essas amostras foram reagitadas por 1 minuto no agitador Turrax T25 e recharacterizadas, seguindo todos os procedimentos realizados para as emulsões antes do envelhecimento, isto é, medidas de densidade, microscopia, comportamento reológico e testes de separação gravitacional.

4. Resultados

4.1 Etapa 1 - Estudo das Emulsões Olefínicas

Este item apresenta análises estatísticas e pontuais das propriedades das emulsões olefínicas, obtidas por meio da realização dos ensaios seguindo a metodologia proposta para a Etapa 1. Os valores pontuais das propriedades analisadas nessa Etapa são apresentados na Tabela A do Apêndice A. As análises estatísticas foram realizadas com auxílio do *software Statistica*, versão 7.0.

4.1.1 Imagens Microscópicas

A microscopia ótica é uma das técnicas utilizadas para caracterização de uma emulsão quanto a distribuição do tamanho de gotas. Este parâmetro está relacionado à reologia da emulsão, além de exercer influência quanto aos mecanismos de desestabilização, isto é, floculação, coalescência, *creaming* e sedimentação (Moradi, Alvarado e Huzurbazar, 2010).

A observação das imagens microscópicas das 32 emulsões preparadas nesta Etapa, apresentadas na Figura A1 do Apêndice A, demonstra que a velocidade é a variável com influência mais significativa nos tamanhos de gota observados. A Figura 13 apresenta uma imagem microscópica para cada um dos níveis de velocidade analisados, com aumento de 100x. A escala apresentada em cada imagem corresponde a 20 μm .

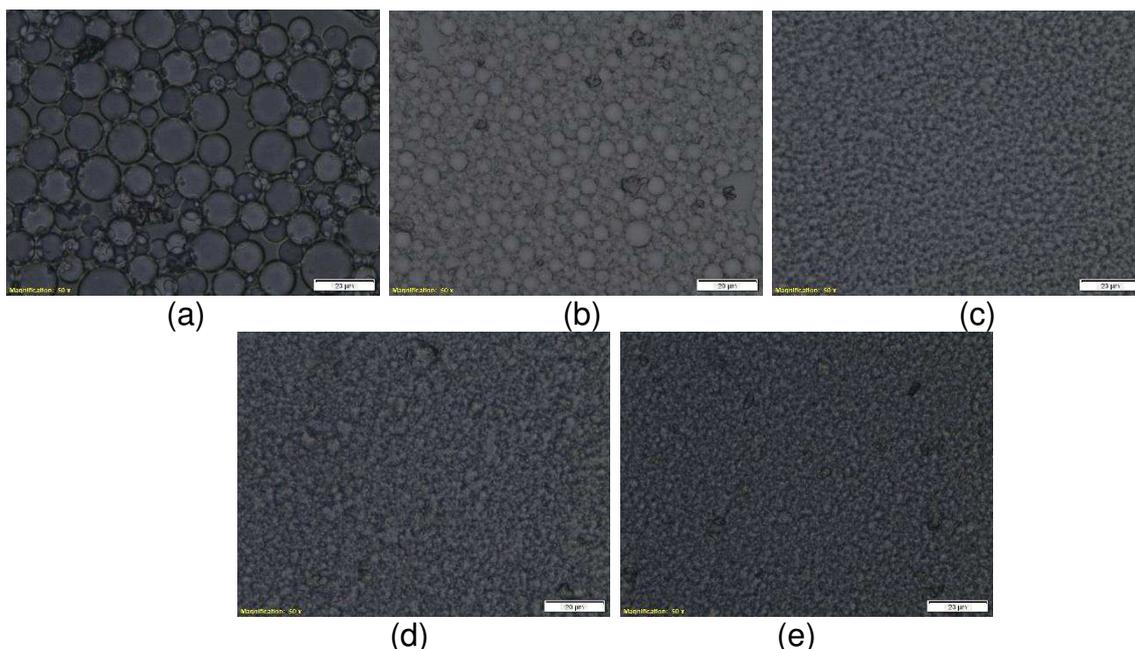


Figura 13 – Imagens microscópicas para as emulsões preparadas com as velocidades 5.000 (a), 8.800 (b), 12.400 (c), 16.200 (d) e 20.000 (e) rpm.

Observa-se na imagem que os tamanhos de gota variam de maneira inversamente proporcional com a velocidade, de modo que, o aumento desta variável conduz à obtenção de gotas menores na fase dispersa. A ausência de nitidez observada nas imagens (d) e (e) evidencia tamanhos de gota muito pequenos para estes sistemas, o que está relacionado à melhor emulsificação promovida pelas altas velocidades aplicadas. De acordo com Walstra (1993), os gradientes de velocidade proporcionam a aplicação de tensões de cisalhamento ao sistema, promovendo a deformação e consequente quebra das gotas. Ainda segundo o autor, tamanhos de gota menores garantem, na maioria dos casos, maior estabilidade aos fenômenos de *creaming*, coalescência e floculação.

O efeito da velocidade nos tamanhos de gota observados nas imagens microscópicas, demonstram uma influência majoritária, sobretudo quando se trata de altos níveis de velocidade, sobrepondo-se, de modo geral, à variação dos demais parâmetros analisados nesta Etapa. No entanto, uma análise pontual da variação do teor de emulsificante, mantendo-se fixos todos os outros parâmetros, permitiu perceber que, em muitos casos, a adição de maiores teores de emulsificantes resulta na obtenção de sistemas com maiores tamanhos de gota, mesmo com a utilização de altas velocidades de agitação. Essa correlação é exemplificada na Figura 14, em que são apresentadas imagens correspondentes às emulsões 21 e 22 da matriz de planejamento (Tabela 6), com aumentos de 100x. Para o preparo dessas emulsões, utilizou-se velocidade de agitação de 12.400 rpm, 10 minutos de tempo de emulsificação e 5 gramas de cal, diferenciando-se apenas o teor de emulsificantes, que foi de 6 gramas para a emulsão 21 e 12 gramas para a emulsão 22.

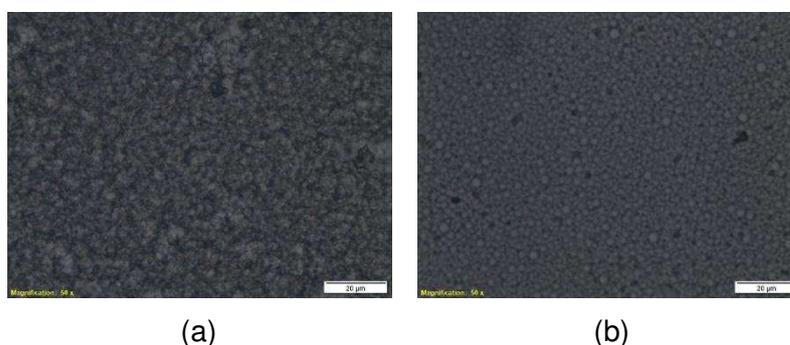


Figura 14 – Imagens microscópicas para as emulsões 21 (6g de emulsificantes) (a) e 22 (12g de emulsificantes) (b).

A tendência esperada para variação de emulsificante é de que se obtenha menores tamanhos de gota com o aumento da concentração desse agente, uma vez que há uma maior quantidade de emulsificante a cobrir cada nova gota formada, além das superfícies das gotas serem cobertas por uma camada de moléculas de surfactante com maior rapidez, evitando a coalescência (Qian e McClements, 2011). No entanto, a tendência contrária é observada para as emulsões apresentadas na Figura 14, isto é, a adição de um maior teor de emulsificante resultou em gotas maiores na fase dispersa.

Qian e McClements (2011) discutem que o aumento do tamanho médio das gotas da fase dispersa com a adição de maiores teores de emulsificantes pode estar relacionado a alterações estruturais das moléculas desses agentes, provocado por fatores intrínsecos ao processo de emulsificação, como altas temperaturas e pressões e alteração de pH. Nesses casos, as altas concentrações dos emulsificantes podem resultar, por exemplo, na formação de multicamadas na interface de uma única gota, tornando-a mais rígida à quebra, mesmo com a aplicação de altas taxas de cisalhamento. Para o caso apresentado na Figura 14, a alta velocidade de agitação conduziu a aumentos significativos de temperatura no sistema, o que teria resultado no efeito observado.

4.1.2 Comportamento Reológico

As curvas de viscosidade de todas as emulsões estudadas, em que os valores de viscosidade (μ) foram plotados em relação às correspondentes taxas de cisalhamento (γ), estão apresentadas na Figura A2 do Apêndice A. De acordo com as curvas de viscosidade, todas as emulsões estudadas apresentam comportamento reológico adequado ao modelo da potência (Ostwald de Waale). Assim, o comportamento reológico das emulsões foi caracterizado a partir dos parâmetros que definem este modelo, isto é, o índice de consistência (K) e o índice de comportamento (n) (Equação 8).

$$\mu = K(\gamma)^{n-1} \quad (8)$$

A partir dos resultados experimentais obtidos para cada emulsão, foi possível obter equações que relacionem as variáveis analisadas com os

parâmetros reológicos. Estas equações foram obtidas a partir das regressões lineares dos dados experimentais. As Equações 9 e 10 representam os modelos matemáticos para o índice de consistência (K) e índice de comportamento (n), apresentando os respectivos parâmetros significativos, ao nível de confiança de 95%, e desvio padrão.

$$K = (324,42 \pm 31,22) + (207,79V \pm 17,94) + (53,02t_e \pm 16,25) \quad (9)$$

$$n = (0,48 \pm 0,01) - (0,06V \pm 0,01) \quad (10)$$

Os modelos matemáticos demonstram que a velocidade de agitação (V) exerce influência estatisticamente significativa, tanto para o índice de consistência quanto para o índice de comportamento. Além disso, o índice de consistência é também influenciado pelo teor de emulsificantes (t_e). De acordo com os modelos matemáticos, o teor de cal e o tempo de emulsificação não influencia significativamente esses parâmetros.

A Tabela 8 apresenta as estatísticas relevantes para a análise de variância (ANOVA) estatística dos parâmetros analisados.

Tabela 8 – Análises de variância (ANOVA) para os parâmetros K (índice de consistência) e n (índice de comportamento) das emulsões olefinicas.

	K (cP)	n
Coefficiente de determinação (R²)	89,987%	82,820%
F_{calculado}/F_{tabelado}	4,7	2,5

O coeficiente de determinação R² quantifica a qualidade do ajustamento, fornecendo uma medida da proporção da variação explicada pelo modelo matemático em relação à variação total das respostas. Esse coeficiente varia de 0 a 100% (Rodrigues e lemma, 2005). O teste F, representado pela razão entre o F_{calculado} e o F_{tabelado} indica se a regressão é estatisticamente significativa e/ou preditiva. Quando esta relação é maior que 1, tem-se um modelo matemático significativo, indicando que há relação entre as variáveis independentes e dependentes. Para que uma regressão seja não apenas estatisticamente

significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor da razão deve ser no mínimo maior que 5 (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 1996; Santos *et al.*, 2008).

Os modelos matemáticos dos parâmetros reológicos apresentam coeficientes de determinação superiores a 80%, indicando que o ajuste das equações é satisfatório. O teste F também mostrou que a razão entre o $F_{\text{calculado}}$ e o F_{tabelado} é significativa, aproximando-se de ser preditiva para o índice de consistência, ao nível de 95% de confiança.

Os modelos lineares, considerados válidos para os parâmetros reológicos, foram usados para gerar as superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 15 e 16. Os parâmetros observados nas superfícies de resposta correspondem àqueles que apresentam influência mais significativa segundo os modelos matemáticos, isto é, velocidade de emulsificação e teor de emulsificantes. O tempo de emulsificação e o teor de cal foram fixados no níveis -1 e +1. Para todos os casos, os demais níveis foram também testados, apresentando comportamento similar aos apresentados.

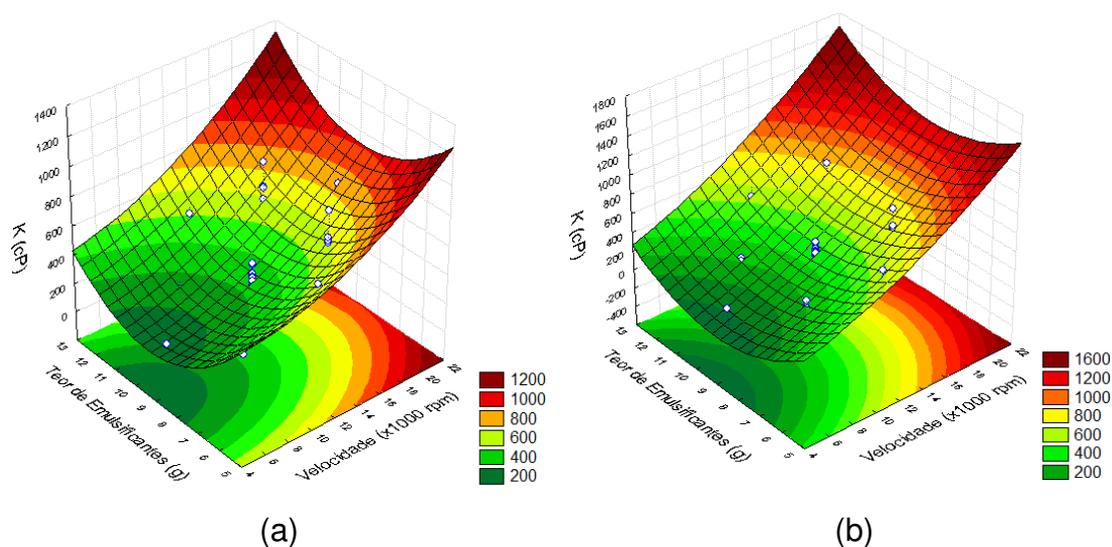


Figura 15 - Superfícies de resposta para o índice de consistência fixando as variáveis tempo de emulsificação e teor de cal nos níveis -1 (a) e +1 (b).

As superfícies de resposta apresentadas na Figura 15 confirmam a correlação apresentada pelo modelo matemático, isto é, a variável com maior influência para o índice de consistência é a velocidade, de modo que o aumento deste parâmetro garante a obtenção de maiores índices de consistência.

De acordo com Ibanoglu (2002), o índice de consistência é um indicativo da natureza viscosa do sistema. A correlação entre a velocidade usada para

preparo da emulsão e a sua viscosidade, e, conseqüentemente, o índice de consistência, deve-se ao fato de que, o aumento da velocidade resulta na formação de gotas de menor tamanho, conforme observado nas imagens microscópicas. Segundo Pal (2000), a diminuição do tamanho de gotas provoca aumentos significativos de viscosidade, sobretudo para emulsões com altas proporções volumétricas de fase dispersa. Uma vez que o menor tamanho de gotas resulta em menor distância interfacial, ocorre o aumento da interação hidrodinâmica entre elas. Além disso, o autor pontua também que, com a menor distância interfacial, há maior possibilidade de agregação e floculação das gotas, devido ao aumento das forças de atração.

As superfícies de respostas validaram também a correlação entre o índice de consistência e o teor de emulsificantes, de modo que, para um mesmo valor de velocidade, observa-se que valores extremos de teores de emulsificantes (mínimos e máximos) representam as melhores condições para obtenção de aumentos no índice de consistência. Essa correlação pode também estar associada aos tamanhos de gota da fase dispersa da emulsão, que, de modo geral, tendem a ser menores com o aumento do teor de emulsificantes. No entanto, o aumento do índice de consistência com o uso de teores mínimos de emulsificantes evidencia as relações pontuais entre os tamanhos de gota e teores de emulsificantes discutidas na análise das imagens microscópicas, isto é, se a natureza química do emulsificante é propícia a desnaturação diante das condições de emulsificação, é possível que ocorra seu acúmulo na superfície das gotas, impedindo a formação de gotas menores. Teores menores de emulsificantes apresentariam esse efeito de forma menos pronunciada, proporcionando com mais facilidade a quebra das gotas. As emulsões 21 e 22, usadas para exemplificar esse efeito por meio das imagens microscópicas (Figura 12) confirmam também esse efeito com relação ao índice de consistência, de modo que o valor registrado foi de 598,4 cP para a emulsão 21, preparada com 6 gramas de emulsificantes, e de 480,65 cP para a emulsão 22, preparada com 12 gramas de emulsificantes.

O índice de comportamento, cujas correlações estatísticas encontram-se apresentadas nas superfícies de resposta da Figura 16, indica fisicamente o afastamento do fluido do modelo Newtoniano. Fluidos para os quais o índice de comportamento se aproxima de 1, apresentam comportamento próximo ao

newtoniano. Para fluidos em que o índice de comportamento encontra-se no intervalo entre 0 e 1, o comportamento é pseudoplástico, isto é, apresentam decréscimo de viscosidade quando a taxa de cisalhamento é aumentada (Machado, 2002).

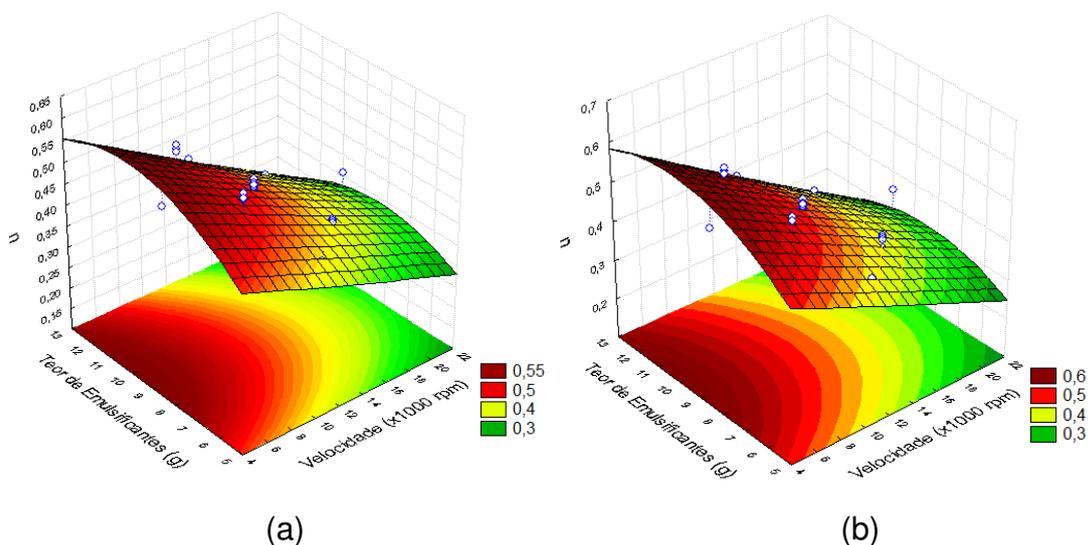


Figura 16 - Superfícies de resposta para o índice de comportamento fixando as variáveis tempo de emulsificação e teor de cal nos níveis -1 (a) e +1 (b).

Assim como para o índice de consistência, a velocidade é o parâmetro com efeito mais significativo quanto ao índice de comportamento. No entanto, o efeito da velocidade é negativo para este parâmetro, assim como previsto pelo modelo matemático. Deste modo, aumentos de velocidade provocam diminuição do índice de comportamento.

Considerando a aplicação das emulsões olefínicas em fluidos de perfuração, diminuições no valor do índice de comportamento, afastando-o do valor 1, correspondente ao comportamento newtoniano, representam a situação desejável, uma vez que as condições de fundo de poço requerem um comportamento pseudoplástico, sendo necessária a diminuição de viscosidade do fluido ao ser submetido às altas taxas de cisalhamento imposta pelos bocais da broca, resultando em aumentos na velocidade de escoamento. Embora a superfície de resposta apresente apenas valores de índices de comportamento condizentes com o intervalo do comportamento pseudoplástico (0 a 0,7), a tendência apresentada demonstra que velocidades menores que a mínima apresentada (4.000 rpm) podem levar a valores muito próximos de 1, o que, na

prática, pode ocasionar problemas operacionais relacionados a baixas velocidades de escoamento e limpeza ineficiente do fundo do poço.

4.1.3 Volume Separado

Para a análise estatística do volume separado, considerou-se o volume registrado ao final dos testes de separação gravitacional (após 120h de teste). O modelo matemático para esta variável, com as respectivas variáveis significativas, ao nível de 95% de confiança, é apresentado na Equação 11. A Tabela 9 apresenta as estatísticas relevantes para a análise de variância (ANOVA) estatística deste parâmetro.

$$V_s = (17,02 \pm 0,75) - (8,75V \pm 0,432) + (1,07V^2 \pm 0,38) - (1,45T \pm 0,43) - (1,04t_e \pm 0,434) - (1,08t_e^2 \pm 0,392) \quad (11)$$

Tabela 9 – Análises de variância (ANOVA) para o volume separado das emulsões olefínicas.

Volume Separado (mL)	
Coefficiente de determinação (R²)	96,357%
F_{calculado}/F_{tabelado}	13,8

De acordo com o modelo matemático, assim como para os parâmetros reológicos, a velocidade de agitação (V) e o teor de emulsificantes (t_e) apresentam também efeitos significativos com relação ao volume separado (V_s). Além dessas variáveis, o tempo de emulsificação (T) é também significativo. O modelo matemático apresenta coeficiente de determinação 96,357%, indicando um ajuste significativamente adequado. A razão entre o $F_{calculado}$ e o $F_{tabelado}$, que é 13,8, é significativa e adequada para fins preditivos, ao nível de 95% de confiança.

A Figura 17 apresenta as superfícies de resposta obtidas para o volume separado de emulsão, plotadas considerando a velocidade de agitação e o teor de emulsificantes. O tempo de emulsificação e o teor de cal foram mantidos fixos nos níveis -1 e +1.

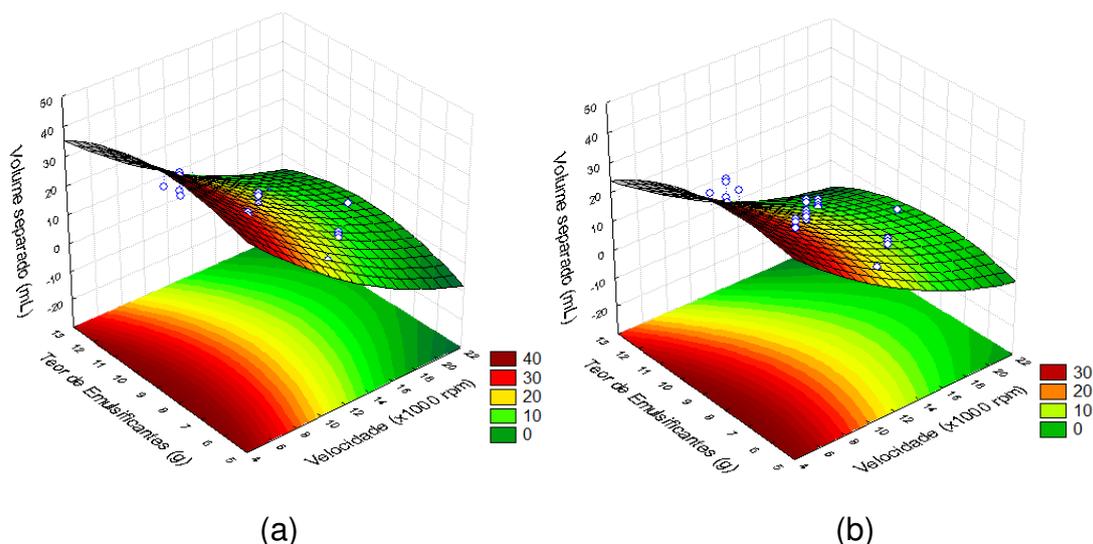


Figura 17 - Superfície de resposta para o volume separado fixando as variáveis tempo de emulsificação e teor de cal nos níveis -1(a) e +1(b).

Conforme previsto no modelo matemático apresentado, as superfícies de resposta demonstram que a velocidade é a variável com maior influência no volume separado, de modo que seu aumento conduz a reduções significativas deste parâmetro. De forma análoga, para níveis de velocidades fixos, o aumento do teor de emulsificantes também resulta, de modo geral, em reduções do volume separado, no entanto, esse efeito é menos relevante quando comparado ao obtido para variações de velocidade.

As correlações entre o volume separado e velocidade podem ser melhor observadas por meio do aspecto visual da fase separada durante a realização do teste de separação gravitacional. A Figura 18 apresenta o registro de uma amostra de emulsão para cada nível de velocidade, apresentadas em ordem crescente, 120 horas após o início do teste.

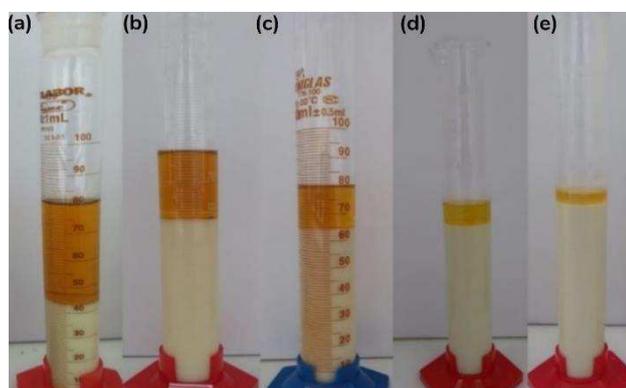


Figura 18 – Volume separado após 120h de teste para as emulsões 17 (5.000 rpm) (a), 7 (8.800 rpm) (b), 27 (12.400 rpm) (c), 10 (16.200 rpm) (d) e 18 (20.000 rpm) (e).

Conforme apresentado na Figura 18, a fase separada apresenta-se sobrenadante à emulsão e com aspecto límpido. Esse comportamento se repete para todas as emulsões preparadas nessa etapa. A menor densidade da fase separada demonstra a ocorrência de uma separação gravitacional da fase contínua da emulsão, constituída por olefina, não sendo observada, para nenhuma das amostras, coalescência das gotas de salmoura, que constituem a fase dispersa, e conseqüente separação desta fase. Deste modo, a fase separada para todas as amostras não indica, necessariamente, o processo de desestabilização da emulsão, mas aponta que o volume de olefina utilizado no momento do preparo não foi emulsionado em sua totalidade. Este volume não emulsionado é notadamente maior para as emulsões preparadas com menor velocidade.

Além do volume separado, um outro aspecto observado é a diferença na intensidade da cor da fase separada em cada amostra. Os tons amarelados e alaranjados estão possivelmente relacionados à presença de agente emulsificante. Esta relação se dá pelo fato de que todos os materiais utilizados na preparação da emulsão são incolores (olefina e salmoura) ou apresentam coloração branca (cal), de modo que a cor adquirida pela fase separada apenas pode ser justificada considerando sua interação com os agentes emulsificantes, de coloração marrom. Observa-se que o teor de emulsificantes separado junto à fase óleo está também relacionado à velocidade de agitação utilizada para o preparo da emulsão, uma vez que a cor da fase separada é nitidamente mais acentuada para as menores velocidades.

O efeito da velocidade de agitação no volume separado da emulsão deve-se ao fato de que esta variável proporciona energia mecânica ao sistema, necessária a emulsificação das duas fases imiscíveis, garantindo a deformação da interface das duas fases líquidas e, como consequência, a formação de gotas menores da fase dispersa (Chen e Tao, 2005). Desse modo, baixas velocidades, promovem menor quantidade de energia mecânica e, conseqüentemente, uma emulsificação menos eficiente, o que explica a correlação inversamente proporcional entre a velocidade e o volume separado, já prevista pelo modelo matemático. Desse modo, o aumento de velocidade, proporciona não só a miscibilidade das fases líquidas da emulsão, mas está relacionado também à aderência do emulsificante à interface das gotas da fase dispersa. Além disso, a

aplicação de energia mecânica por intervalos de tempo mais longos garante um processo de emulsificação mais eficiente. Contudo, a influência exercida pelo tempo de emulsificação é menos expressiva que aquela observada para a velocidade.

Embora o teor de cal não tenha demonstrado efeito significativo quanto ao volume separado com base na análise estatística, estudos anteriores destacam que a adição desse tipo de material está totalmente correlacionada a estabilidade da emulsão, uma vez que o desempenho adequado do agente emulsificante requer um ambiente alcalino (Patel e Ali, 2003). Assim, sobretudo nas emulsões aplicadas a fluidos de perfuração, que, em muitos casos, são expostas ao contato com gases ácidos, como CO_2 e H_2S , o desempenho do fluido pode ser comprometido, uma vez que as emulsões tornam-se fracas e instáveis. A fim de analisar de forma mais precisa a influência da adição de cal na formulação das emulsões, optou-se por comparar isoladamente o volume separado de emulsões preparadas com os teores de cal mínimo, médio e máximo do planejamento experimental, mantendo as demais variáveis nos seus níveis médios. As emulsões escolhidas para essa análise foram as emulsões 23, preparada sem adição de cal; e 24, que teve a adição de 10 gramas de cal (teor máximo). Para o teor médio de cal (5 gramas), tinha-se as 8 últimas emulsões do planejamento, correspondentes aos pontos centrais, preparadas com a mesma formulação, ou seja, as emulsões 25 a 32. Dentre essas emulsões, foi selecionada aquela com volume separado mais representativo da média aritmética das 8, que foi a emulsão 31. As Figuras 19 e 20 apresentam, respectivamente, os volumes e o aspecto de fase separada ao final do teste de separação gravitacional para as três emulsões.

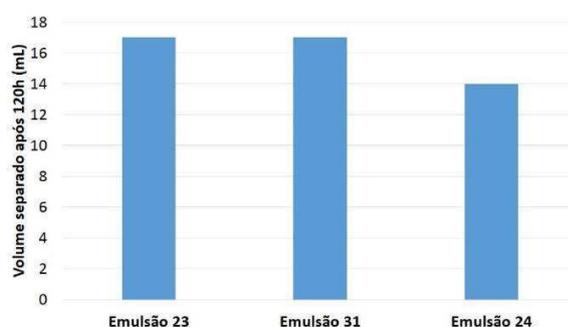


Figura 19 – Volume separado das emulsões 23 (0 g de cal), 31 (5 g de cal) e 24 (10 g de cal) após 120h de teste.

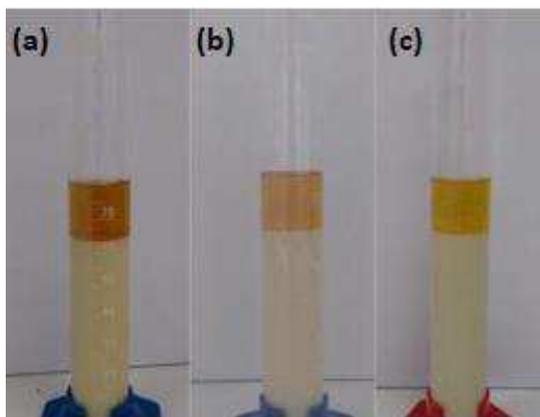


Figura 20 – Aspecto da fase separada das emulsões 23 (0 g de cal) (a), 31 (5 g de cal) (b) e 24 (10 g de cal) após 120h de teste (c).

Percebe-se que, as emulsões preparadas sem adição de cal e com o teor médio desse agente, apresentam o mesmo volume separado ao final do teste. No entanto, o aspecto da fase separada da emulsão 23, apresenta uma diferença notável de coloração em relação às demais. A cor acentuada observada na fase separada (Figura 20) é muito mais intensa para essa amostra, estando possivelmente relacionada à separação de um maior teor dos agentes emulsificantes. Esse aspecto pode estar relacionado à ausência da reserva de alcalinidade no sistema, que seria garantida pela adição de cal. Assim, a reação dos agentes emulsificantes foi dificultada, havendo desprendimento de parte significativa do teor adicionado, à medida que ocorreu a separação da fase olefina.

Embora a adição de 5 gramas de cal não tenha demonstrado efeito no volume separado para a emulsão analisada, os resultados obtidos para a emulsão preparada com o máximo de cal (10 gramas) confirmam a necessidade da existência do meio alcalino para reação dos emulsificantes e minimização do volume separado, uma vez que, além do menor volume separado, o volume separado para essa emulsão apresenta a cor menos acentuada, indicando a diminuição da separação dos agentes emulsificantes. Essa relação aponta, portanto, para a existência de um teor mínimo cal que teria ação favorável em garantir alcalinidade ao meio e conseqüente reação dos agentes emulsificantes.

4.1.4 Escolha das Emulsões para a Etapa 2

De forma geral, observa-se que a velocidade é o parâmetro que influencia mais significativamente as propriedades analisadas, de modo que seu aumento favorece a obtenção de emulsões mais estáveis e com melhores propriedades físicas para a aplicação das emulsões em fluidos de perfuração, apresentando menores tamanhos de gota, maiores índices de consistência, índices de comportamento correspondentes ao comportamento pseudoplástico e menores volumes separados de olefina e agentes emulsificantes. Assim, para a realização dos ensaios da Etapa 2, fixou-se a velocidade no nível +1 (16.200 rpm), visto que o preparo da emulsão com velocidade máxima (nível + α = 20.000 rpm) demonstrou algumas dificuldades operacionais, como instabilidade do recipiente usado para o preparo e aquecimento considerável.

Dentre as 8 emulsões do planejamento experimental que usaram o nível de velocidade fixado, foram escolhidas aquelas com menor tempo de emulsificação (7,5 minutos), tendo em vista a influência menos significativa desse parâmetro nas propriedades analisadas e um teor de cal próximo àquele recomendado para as formulações de fluidos de perfuração na indústria de petróleo (7,5 gramas). Objetivando investigar com mais propriedade a influência do teor de emulsificantes e sua interação com a velocidade nas propriedades das emulsões, duas formulações, com diferentes teores de emulsificantes foram selecionadas, que correspondem às emulsões 10 e 12 da matriz de planejamento fatorial. Ambas são preparadas com velocidade de 16.200 rpm, tempo de emulsificação de 7,5 minutos, 7,5 gramas de cal e diferenciam-se apenas pelo teor de emulsificantes, sendo a emulsão 10, preparada com 7,5 gramas de emulsificantes e a emulsão 12, com 10,5 gramas.

4.1.5 Conclusões Parciais

A primeira etapa deste estudo teve como objetivos desenvolver e avaliar a estabilidade física de emulsões inversas de olefina, investigando a influência dos parâmetros relativos às condições de preparo e formulação (velocidade de agitação, tempo de emulsificação, teor de emulsificantes e teor de cal) nas suas propriedades. De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que:

- Aumentos de velocidade, garantem a obtenção de sistemas com menores tamanhos de gota da fase dispersa;
- O aumento do teor de emulsificantes, a depender da natureza química e das condições do processo de emulsificação, pode levar a aumentos do tamanho de gota;
- Os maiores níveis de energia mecânica e maiores taxas de cisalhamento obtidos com aumento de velocidade resultam em uma emulsificação mais eficiente, garantindo maiores índices de consistência, índices de comportamento condizentes com o comportamento pseudoplástico e menores volumes separados de olefina e emulsificantes;
- O teor de cal adicionado à emulsão proporciona um ambiente alcalino para reação dos agentes emulsificantes, sendo necessário a adição de teores superiores a 5 gramas para volumes de alíquota de 350 mL e;
- Os parâmetros relativos às condições de preparo e formulação das emulsões 10 e 12 do planejamento experimental resultam na obtenção de propriedades condizentes com os requisitos operacionais relativos a aplicações em fluidos de perfuração.

4.2 – Etapa 2 – Estudo da Adição de Sólidos às Emulsões

Este item apresenta os resultados obtidos por meio da realização dos ensaios propostos para a Etapa 2, em que foram caracterizados os sólidos finos (argila, carbonato de cálcio e areia) e obtidas as propriedades das emulsões olefínicas adicionadas com diferentes teores dos mesmos, antes e após o envelhecimento dinâmico.

4.2.1 Caracterização dos Sólidos

- Tamanho de Partícula

A Figura 21 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partícula (volume cumulativo e frequência simples) das amostras de argila bentonítica, carbonato de cálcio e areia e a Tabela 10 apresenta as médias e os decis, D_{10} , D_{50} e D_{90} para cada tipo de sólido.

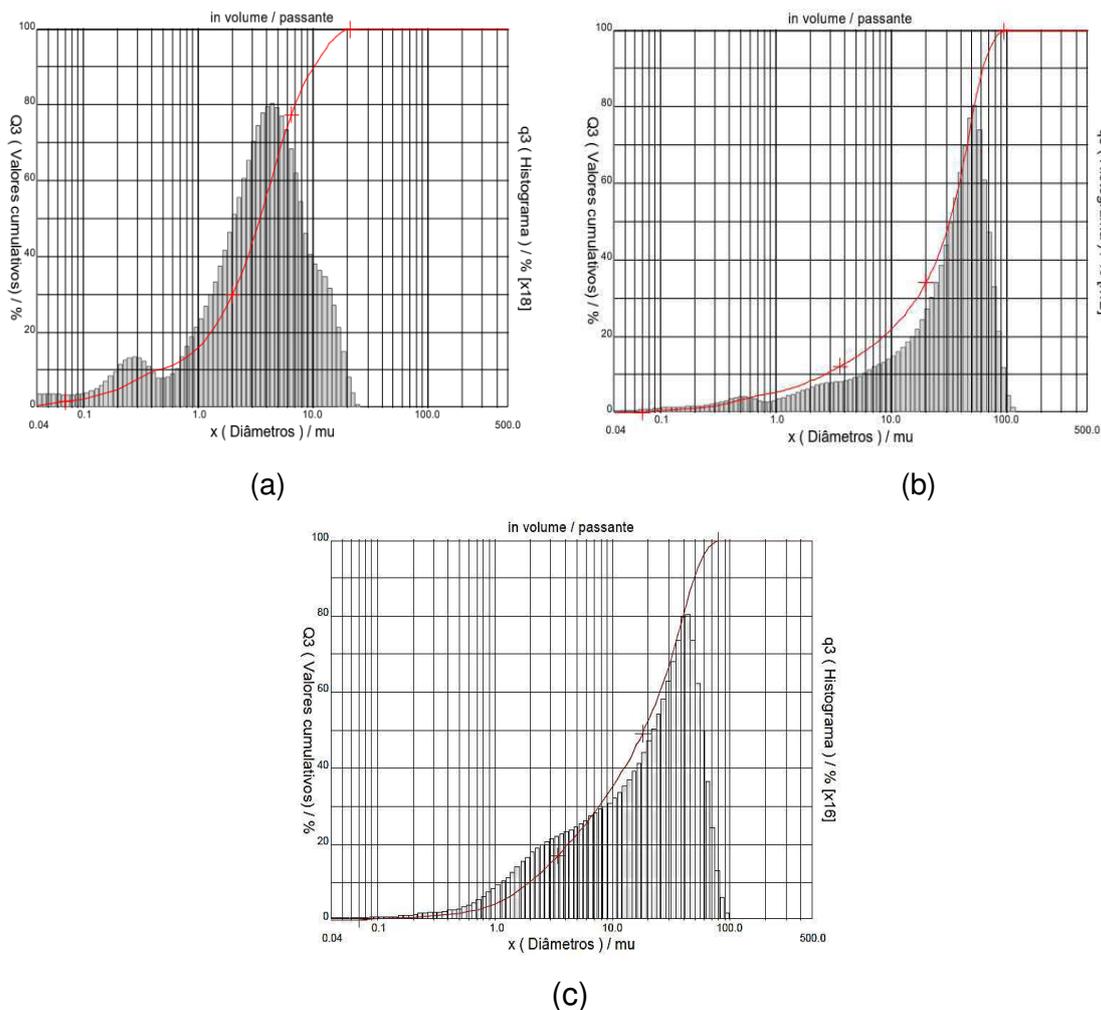


Figura 21 – Distribuição de tamanho de partícula dos sólidos: argila bentonítica (a), carbonato de cálcio (b), areia (c).

Tabela 10 – Distribuição granulométrica, decis e média dos sólidos.

Decis	Argila Bentonítica	Carbonato de Cálcio	Areia
D ₁₀ (μm)	0,45	2,64	1,98
D ₅₀ (μm)	3,47	32,07	18,53
D ₉₀ (μm)	10,24	62,48	49,13
Média (μm)	4,52	32,57	22,49

Os histogramas apresentados na Figura 21 apontam que a distribuição do tamanho de partículas varia de 0,04 μm a 23 μm para a argila. Para os demais sólidos analisados, esta distribuição é mais larga, ficando entre 0,07 μm a 112 μm, para os carbonatos, e entre 0,04 μm e 100 μm para a areia. Desse modo, a partir dos resultados apresentados, observa-se que a argila é constituída por frações de partículas consideravelmente menores quando comparada ao

carbonato de cálcio e areia, os quais apresentam tamanhos de partícula razoavelmente próximos.

De acordo com Sullivan e Kilpatrick (2002), para que uma partícula sólida inorgânica se torne interfacialmente ativa e possibilite a melhoria da estabilidade da emulsão, o seu tamanho de partícula precisa ser suficientemente pequeno. Chen *et al.* (2011) destacam ainda que, para que esse tipo de estabilização ocorra, o tamanho da partícula sólida deve ser consideravelmente menor que o tamanho das gotas da fase dispersa.

Um estudo realizado por Duarte *et al.* (2019), demonstrou que o tamanho de gotas médio da fase dispersa de emulsões olefínicas preparadas com velocidade de agitação de 8.800 rpm é da ordem de 4 μm , variando sensivelmente de acordo com o tempo de emulsificação utilizado. Considerando que as emulsões adicionadas de sólidos utilizadas nessa etapa foram preparadas com velocidade consideravelmente maior (16.200 rpm), espera-se que o tamanho de gota da fase dispersa seja inferior aos 4 μm relatados no estudo. A partir dessa análise, infere-se que apenas as frações mais finas dos sólidos considerados apresentam tamanho de partícula pequeno suficiente para que se obtenha o efeito de estabilização da emulsão, por meio da presença de partículas na interface da gota.

- Ângulo de Contato

A Tabela 11 apresenta os resultados dos testes de ângulo de contato para argila, carbonato de cálcio e areia para os dois fluidos constitutivos da emulsão: olefina e salmoura de cloreto de sódio.

Tabela 11 – Ângulo contato dos sólidos adicionados às emulsões.

	Argila		Carbonato de Cálcio		Areia	
	Ângulo Inicial	Ângulo Final	Ângulo Inicial	Ângulo Final	Ângulo Inicial	Ângulo Final
Olefina	0°	0°	0°	0°	0°	0°
Salmoura de NaCl	26,83°	0°	0°	0°	25,18°	0°

O ângulo inicial, apresentado na Tabela 11, representa a média dos primeiros ângulos registrados após a gota do fluido ser colocada sobre a superfície do sólido. Apenas foi possível registrar esse ângulo para as gotas de salmoura ao serem colocadas sobre a superfície de argila e areia, de modo que, para os demais casos, a gota de líquido foi imediatamente absorvida pela superfície sólida. Ao longo da captura de imagens para cada gota, o ângulo de contato chegou a zero em todos os casos, indicando total absorção do fluido pela pastilha sólida. A Figura 22 (a) e (b) exemplifica ângulos de contato obtidos para as gotas de salmoura sobre a superfície de argila e areia, respectivamente.

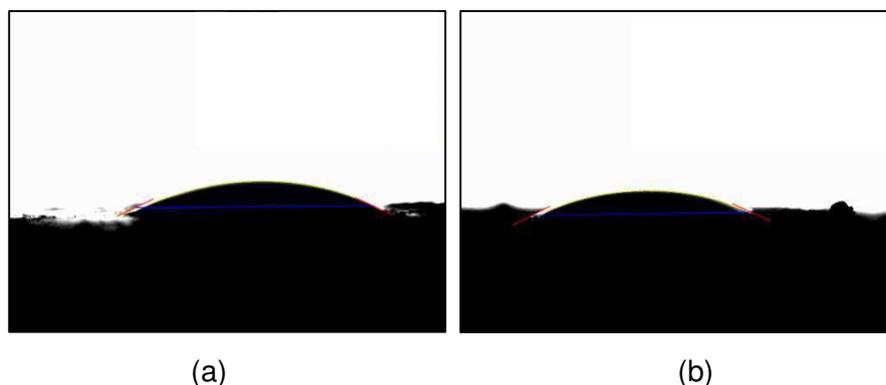


Figura 22 – Ângulo de contato formado entre a gota de salmoura e a superfície sólida da argila (a) e areia (b).

Segundo Sullivan e Killpatrick (2002), a estabilização de emulsões por sólidos ocorre quando as partículas são parcialmente molháveis por ambas as fases da emulsão, de modo que a fase contínua da emulsão será constituída pela fase em que a partícula sólida é mais molhável (menor ângulo de contato).

De acordo com os resultados obtidos, os sólidos analisados são molháveis por ambas as fases da emulsão. A impossibilidade de registrar o ângulo de contato inicial para olefina demonstra que todos esses sólidos apresentam alta afinidade com relação a essa fase líquida, caracterizando, portanto, um caráter mais hidrofóbico. Desse modo, essas partículas estabilizam emulsões do tipo água-em-óleo, situação requerida para as emulsões aplicadas a fluidos de perfuração, uma vez que a fase aquosa deve estar emulsionada, evitando problemas acarretados pelo contato direto com a formação rochosa perfurada.

4.2.2 Densidade

O gráfico apresentado na Figura 23 representa o efeito da adição dos diferentes teores de argila, carbonato de cálcio e areia (5, 10 e 15%) na densidade das emulsões.

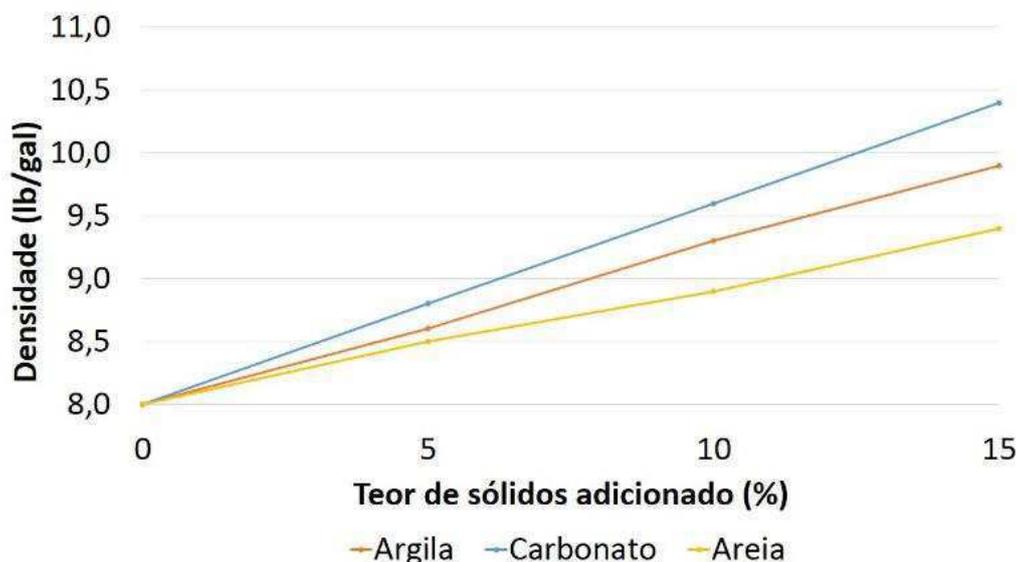


Figura 23 – Efeito da adição de diferentes teores de sólidos na densidade da emulsão.

Os valores de densidade apresentados no gráfico representam as médias obtidas para cada teor de sólido adicionado. Embora as medições de densidade tenham sido realizadas antes e após o envelhecimento para todas as amostras de emulsão, percebeu-se que este parâmetro não apresenta alterações relacionadas a este procedimento, de modo que os valores de densidade obtidos permaneceram inalterados.

As relações observadas para cada sólido demonstram que a densidade aumenta linearmente com o aumento do teor de sólidos. Além disso, este aumento é também proporcional à densidade do sólido adicionado. Desse modo, observa-se aumentos de densidade mais expressivos para as emulsões adicionadas com carbonato de cálcio, que possui a maior densidade dentre os sólidos analisados, cujo valor teórico é de $2,71 \text{ g/cm}^3$ (Lippmann, 2012). Com a adição do teor máximo desse sólido (15%), as emulsões atingiram a densidade de 10,4 lb/gal. Essa correlação fundamenta o fato desse sólido ser utilizado como agente adensante em algumas formulações de fluidos de perfuração (Caenn, Darley e Gray, 2011).

Os valores teóricos de densidade de argila bentonítica e areia são $2,5 \text{ g/cm}^3$ e $1,5 \text{ g/cm}^3$, respectivamente, justificando os menores valores de densidade apresentados pelas emulsões adicionadas por esses sólidos. O valor máximo de densidade, registrado após a adição de 15%, foi de 9,9 lb/gal para a argila e 9,4 lb/gal, para as emulsões adicionadas de areia.

A adição dos sólidos analisados proporciona aumentos de densidade na emulsão que podem ser considerados expressivos no contexto de uma operação de perfuração, a depender da janela operacional imposta pela formação perfurada. Desse modo, a incorporação de 5% de sólidos aos fluidos de perfuração pode provocar aumentos de densidade suficientes para fazê-los exceder a pressão de fratura da formação, acarretando problemas como perda de circulação.

4.2.3 Imagens Microscópicas

As imagens apresentadas nas Figuras 24, 25 e 26 representam as microscopias obtidas após a adição de diferentes teores de sólidos, antes e após o envelhecimento, com aumento de 40x. A escala apresentada em cada imagem corresponde a $50 \mu\text{m}$.

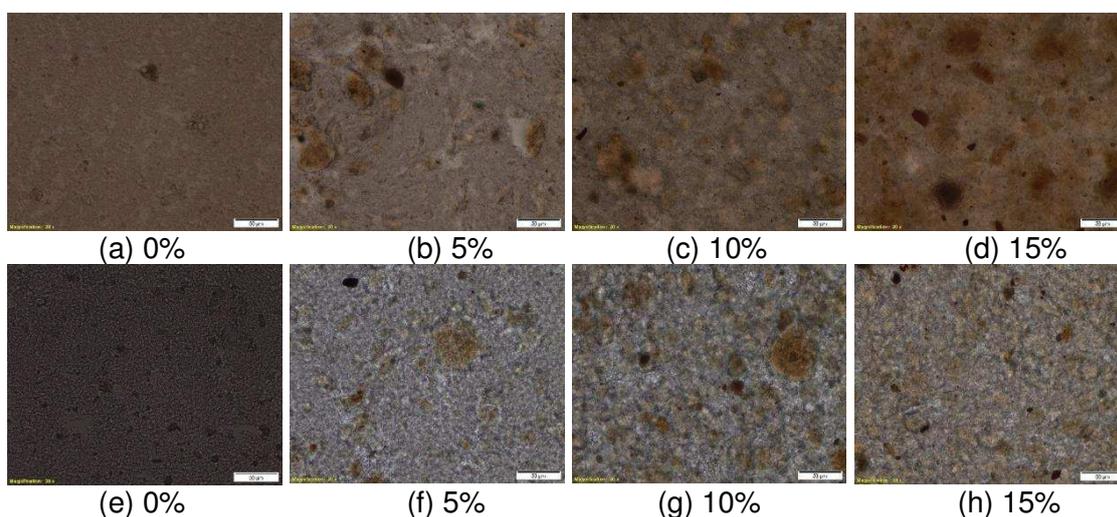


Figura 24 – Imagens microscópicas das emulsões adicionadas com diferentes teores de argila antes (a, b, c, d) e após o envelhecimento (e, f, g, h).

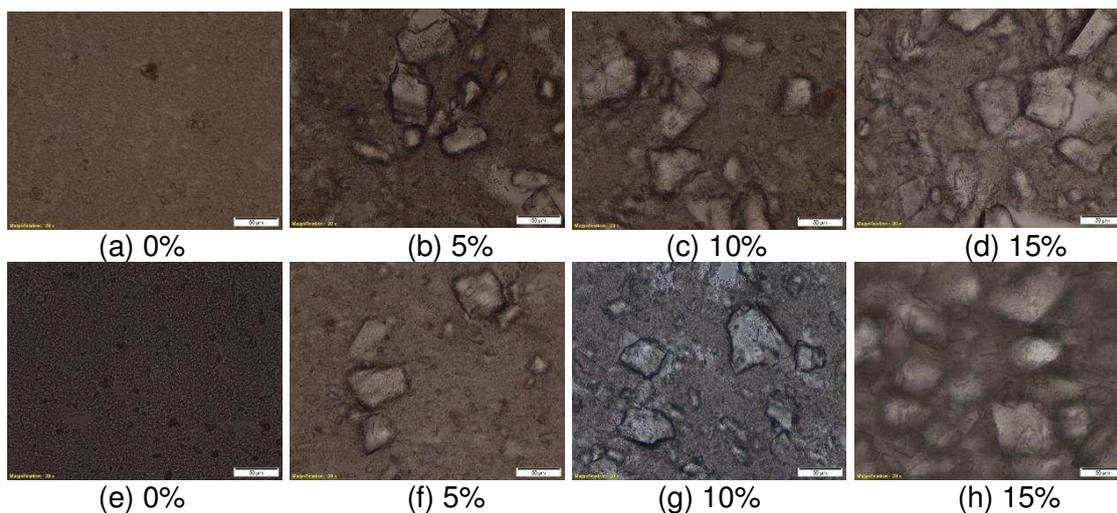


Figura 25 – Imagens microscópicas das emulsões adicionadas com diferentes teores de carbonato de cálcio antes (a, b, c, d) e após o envelhecimento (e, f, g, h).

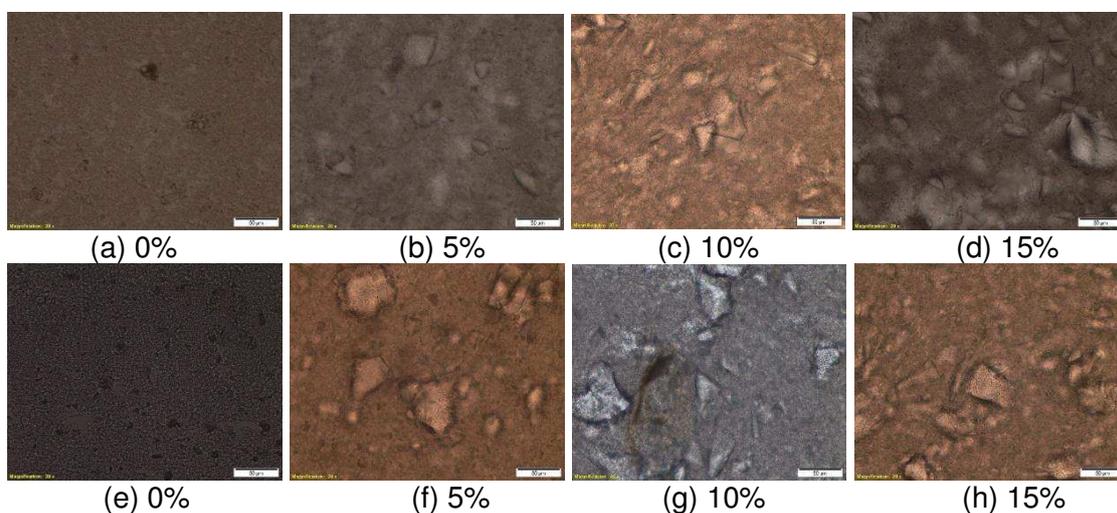


Figura 26 – Imagens microscópicas das emulsões adicionadas com diferentes teores de areia antes (a, b, c, d) e após o envelhecimento (e, f, g, h).

A alta velocidade de agitação com que as emulsões foram preparadas fornecem energia mecânica suficiente ao sistema para formação de gotas muito pequenas, impossíveis de serem visualizadas em praticamente todos os casos, de modo que a presença de sólidos se sobrepõe à visualização da interface das gotas. No entanto, para as emulsões preparadas sem a adição de sólidos é possível perceber, ainda que com baixa nitidez, que o tamanho de gotas da fase dispersa torna-se um pouco maior com o envelhecimento. O aumento do tamanho de gotas ocorre em razão da maior energia cinética do sistema durante o envelhecimento, associada ao cisalhamento e à alta temperatura. Diante dessas condições, a coalescência das gotas tem maior probabilidade de ocorrer.

As emulsões adicionadas de argila demonstram bom grau de dispersibilidade desse sólido, ocorrendo mudanças no aspecto da emulsão, que adquire tons de coloração marrom que se intensificam com o aumento do teor de sólidos adicionado. Por outro lado, após o envelhecimento, os sólidos assumem uma configuração menos dispersa, de modo que a argila parece se aglomerar, formando “flocos”.

Para as emulsões adicionadas com carbonato de cálcio e areia, a presença dos sólidos é identificada por meio das estruturas cristalinas, cada vez mais frequentes a medida que se aumenta a concentração de sólidos na emulsão, não sendo observadas mudanças relevantes nessas imagens após o envelhecimento.

4.2.4 Comportamento Reológico

O comportamento reológico das emulsões adicionadas de sólidos foi caracterizado a partir de curvas de viscosidade, que estão apresentadas nas Figuras B1, B2 e B3 do Apêndice B. Essas curvas de viscosidade, assim como para as emulsões da Etapa 1, demonstram ajuste adequado ao modelo da potência. Assim, o índice de consistência (K) e o índice de comportamento (n) foram os parâmetros utilizados para caracterização reológica dessas emulsões.

4.2.4.1 Índice de Consistência

A Tabela 12 e os gráficos da Figura 27 apresentam a variação do índice de consistência com a adição de diferentes teores de sólidos, antes e após o envelhecimento dinâmico.

Tabela 12 – Índice de consistência das emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas com diferentes teores de sólidos, antes (A.E.) e depois do envelhecimento dinâmico (D.E.).

		E10	E12	E10	E12	E10	E12	E10	E12
Sólido \ Teor	0%	5%		10%		15%			
	Argila	A.E.	779	726	2076	2219	2519	2365	3125
D.E.		609	637	1581	1892	1450	1878	10256	12336
Carbonato de Cálcio	A.E.	779	726	1245	916	1396	1388	1905	1655
	D.E.	609	637	873	933	871	1027	1277	1100
Areia	A.E.	779	726	1019	992	1068	1057	1282	1219
	D.E.	609	637	659	719	812	864	861	943

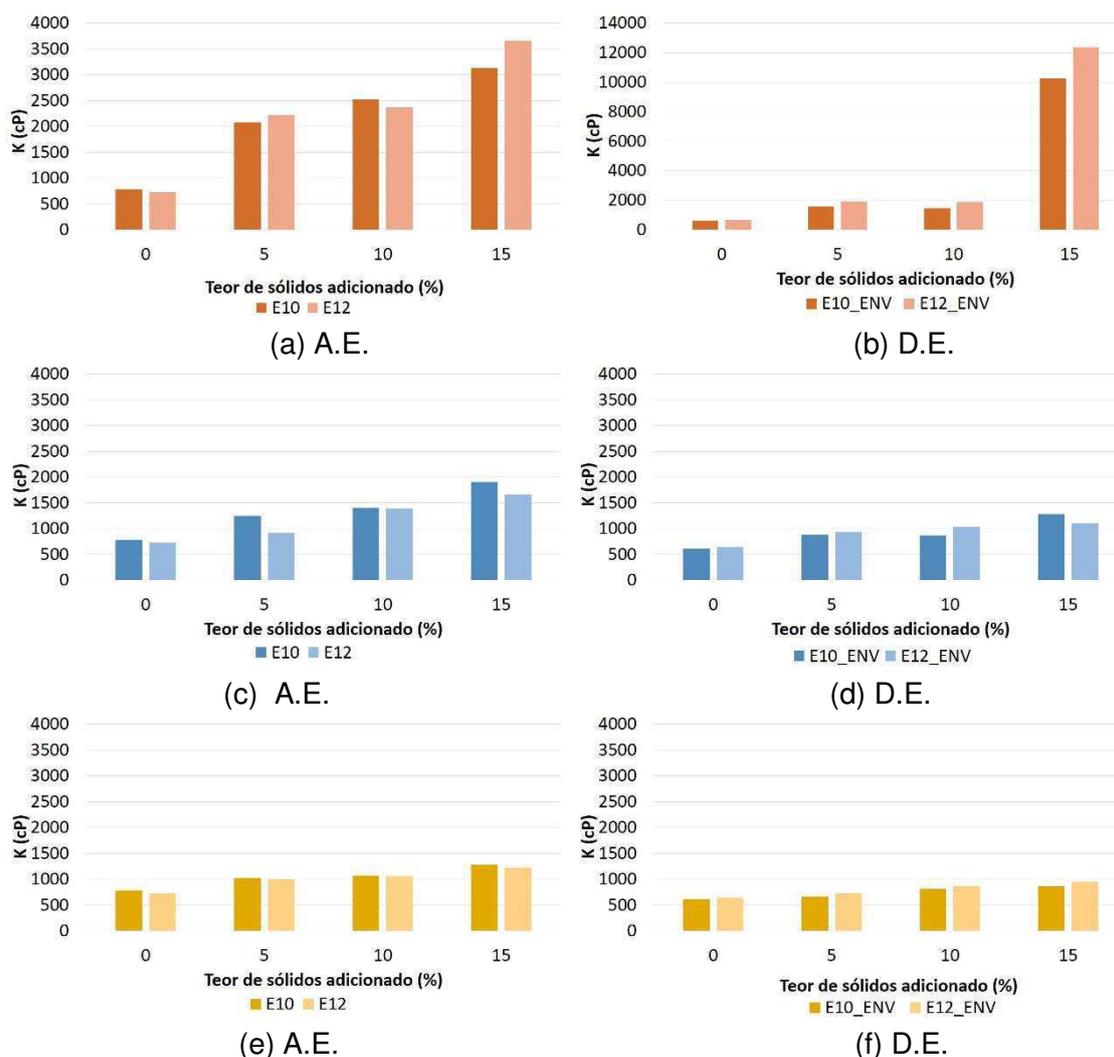


Figura 27 – Índice de consistência para as emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas de argila (a, b), carbonato de cálcio (c, d) e areia (e,f), antes (A.E.) e depois (D.E.) do envelhecimento dinâmico.

Os valores apresentados na Tabela 12 e as correlações gráficas da Figura 27 demonstram, invariavelmente, o aumento do índice de consistência com o aumento do teor de sólidos adicionados, independentemente do tipo de sólido e da formulação da emulsão. Segundo Machado (2002), a presença de partículas sólidas dispersas promove maior resistência ao escoamento, resultante do atrito entre estas partículas e as próprias moléculas do líquido dispersante. Assim, o aumento da concentração de sólidos intensifica esse atrito, provocando o aumento da viscosidade do sistema, assim como do índice de consistência.

As emulsões adicionadas de argila apresentaram valores de índice de consistência expressivamente maiores, chegando, em alguns casos, a quase

duplicar o valor registrado com relação aos valores obtidos para o carbonato de cálcio e areia. Esses resultados confirmam a tendência observada por El Gamal, Mohamed & Zekri (2005), que compararam a adição de diferentes tipos de carbonato e argila na reologia de emulsões água-em-óleo, obtendo valores de viscosidade cinemática muito maiores para emulsões adicionadas de argila que para o carbonato.

El Gamal, Mohamed & Zekri (2005) discutem que os aumentos de viscosidade obtidos com a adição de calcita devem-se à presença de íons divalentes de cálcio (Ca^{2+}), que tem alta capacidade de interligar as partículas coloidais de carbonato e assim, aumentam o potencial de formação de estruturas agregadas e floculadas, levando a discretos aumentos de viscosidade. Por outro lado, o aumento de viscosidade mais pronunciado obtido por meio da adição de bentonita é atribuído à ação combinada de dois diferentes efeitos: as partículas de argila que formam barreiras físicas na interface água-óleo, impedindo a coalescência das gotas e, além disso, as lamelas de argilominerais que formam redes tridimensionais, aumentando a viscosidade do sistema e reduzindo a mobilidade das gotas.

As diferenças na proporção do aumento do índice de consistência com relação ao tipo de sólido adicionado podem estar ainda relacionadas às diferenças no tamanho das partículas. Silva (2014) discute que partículas de menor tamanho, possuem maior superfície específica (razão da área por unidade de peso) o que implica em maior atrito e conseqüentemente, maior viscosidade. Yan, Pal e Masliyah (1991) relacionaram o comportamento reológico das emulsões à distribuição do tamanho de partículas sólidas. Segundo os autores, sistemas monomodais apresentam viscosidade maior que sistemas bimodais. Assim, se as partículas sólidas adicionadas a emulsão apresentam tamanho de partícula maior que o tamanho de gota, quanto menor o tamanho de partícula, mais o sistema se aproxima de uma distribuição monomodal e sua viscosidade aumenta em razão da maior aproximação entre as partículas sólidas e as gotas da fase dispersa, o que torna a interação mais forte.

Os resultados observados neste estudo confirmam a tendência inversamente proporcional entre o tamanho de partícula do sólido adicionado a emulsão e a viscosidade da mesma, uma vez que, considerando a análise

granulométrica de cada sólido, os maiores índices de consistência foram obtidos para as emulsões adicionadas de argila, que apresenta o menor tamanho médio de partícula. No entanto, o carbonato de cálcio, com maior tamanho de partícula obteve índices de consistência médios, um pouco superiores àqueles registrados para a areia. Essa tendência pode estar relacionada ao fato de que, embora as partículas de carbonato apresentem maior tamanho, o efeito reológico correlacionado ao tamanho de partícula é somado ao efeito químico resultante da presença de íons cálcio, mencionado anteriormente.

A exposição das emulsões ao envelhecimento térmico resultou, de modo geral, na redução do índice de consistência. Machado (2002) discute que a viscosidade de um líquido é altamente influenciada por mudanças de temperatura, de modo que aumentos de temperatura provocam redução nesta propriedade. Além disso, Pajouhandeh *et al.* (2016) destacam que, tratando-se de emulsões, o envelhecimento provoca alterações no tamanho médio das gotas da fase dispersa, resultando em mudanças na viscosidade. De acordo com os autores, durante o envelhecimento as gotas da fase dispersa tendem a coalescer, formando gotas maiores, podendo precipitar. No caso das emulsões analisadas, não se observa precipitação de fases após o envelhecimento, indicando que as gotas maiores formadas após a coalescência permanecem no sistema. A presença de gotas maiores reduz o atrito e, conseqüentemente, a viscosidade e índice de consistência das emulsões.

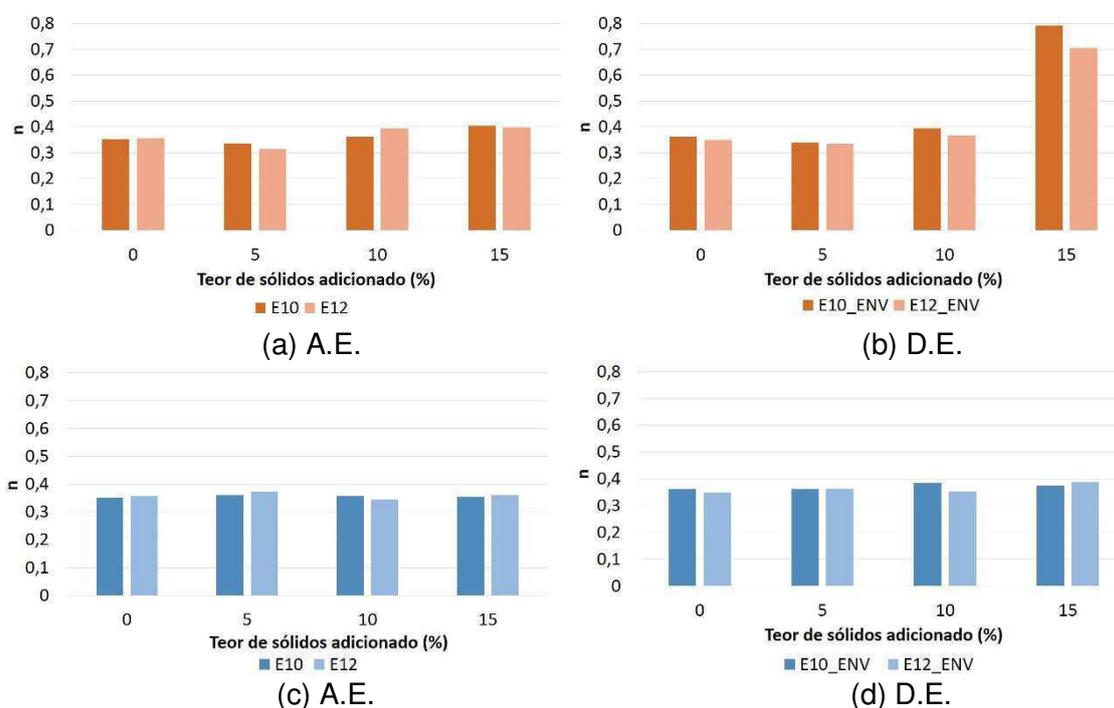
Apenas as emulsões adicionadas com o teor de 15% de argila demonstraram tendência contrária com relação ao envelhecimento, registrando-se aumentos muito significativos do índice de consistência. Esse resultado pode estar relacionado à formação de microflocos de argila (floculação) com o envelhecimento, observada por meio das imagens microscópicas. A floculação da bentonita a altas temperaturas é facilitada pelo aumento da concentração, que aumenta a probabilidade de duas partículas estarem unidas, formando agregados (Annis, 1967; Karickhoff e Bailey, 1976). Desse modo, para a concentração de 15% o aumento do atrito provocado pela presença de agregados de argila se sobrepõe à diminuição de viscosidade da fase líquida e presença de gotas maiores da fase dispersa, resultando em aumentos do índice de consistência.

4.2.4.2 Índice de Comportamento

A Tabela 13 e os gráficos apresentados na Figura 28 representam os valores de índice de comportamento obtidos para as emulsões adicionadas de sólidos, antes e após o envelhecimento dinâmico.

Tabela 13 – Índice de comportamento das emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas com diferentes teores de sólidos, antes (A.E.) e depois do envelhecimento dinâmico (D.E.).

		E10	E12	E10	E12	E10	E12	E10	E12
Sólido \ Teor	0%	5%		10%		15%			
	Argila	A.E.	0,352	0,336	0,336	0,313	0,361	0,395	0,404
D.E.		0,349	0,340	0,340	0,334	0,394	0,367	0,793	0,705
Carbonato de Cálcio	A.E.	0,352	0,336	0,362	0,372	0,358	0,344	0,355	0,362
	D.E.	0,349	0,340	0,361	0,363	0,384	0,354	0,375	0,388
Areia	A.E.	0,352	0,336	0,345	0,345	0,362	0,368	0,355	0,362
	D.E.	0,349	0,340	0,369	0,370	0,380	0,361	0,376	0,363



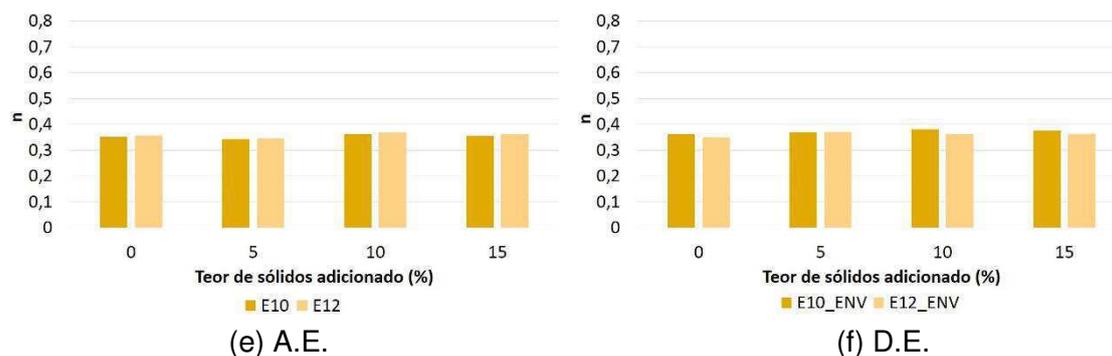


Figura 28 – Índice de comportamento para as emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas de argila (a, b), carbonato de cálcio (c, d) e areia (e,f), antes (A.E.) e depois (D.E.) do envelhecimento dinâmico.

Os resultados obtidos indicam variações muito discretas no índice de comportamento das emulsões. Em todos os casos, o valor para esse parâmetro se situa entre 0,3 e 0,4. Desse modo, o comportamento reológico das emulsões analisadas caracteriza-se como pseudoplástico, garantindo que as emulsões apresentem o comportamento requerido no que se refere à limpeza do poço em operações de perfuração.

Após o envelhecimento dinâmico, variações significativas do índice de comportamento foram registradas para emulsões com adição de 15% de argila, de modo que os valores registrados para as demais apresentaram mudanças pouco significativas com relação àqueles obtidos antes do envelhecimento. Assim como para o índice de consistência, essa tendência pode estar relacionada à formação de estruturas aglomeradas de argila após o envelhecimento.

4.2.5 Volume Separado

A Figura 29 apresenta o aspecto do volume da fase separada para o teor máximo de sólidos adicionado à emulsão (15%), antes e após o envelhecimento dinâmico. Os gráficos da Figura 30 representam os volumes separados para ambas as formulações analisadas em dois dos tempos de teste de separação gravitacional: 24h e 120h. Os resultados para os demais tempos analisados para as duas formulações, antes e após o envelhecimento dinâmico, encontram-se nas Tabelas B1, B2 e B3 do Apêndice B deste trabalho.

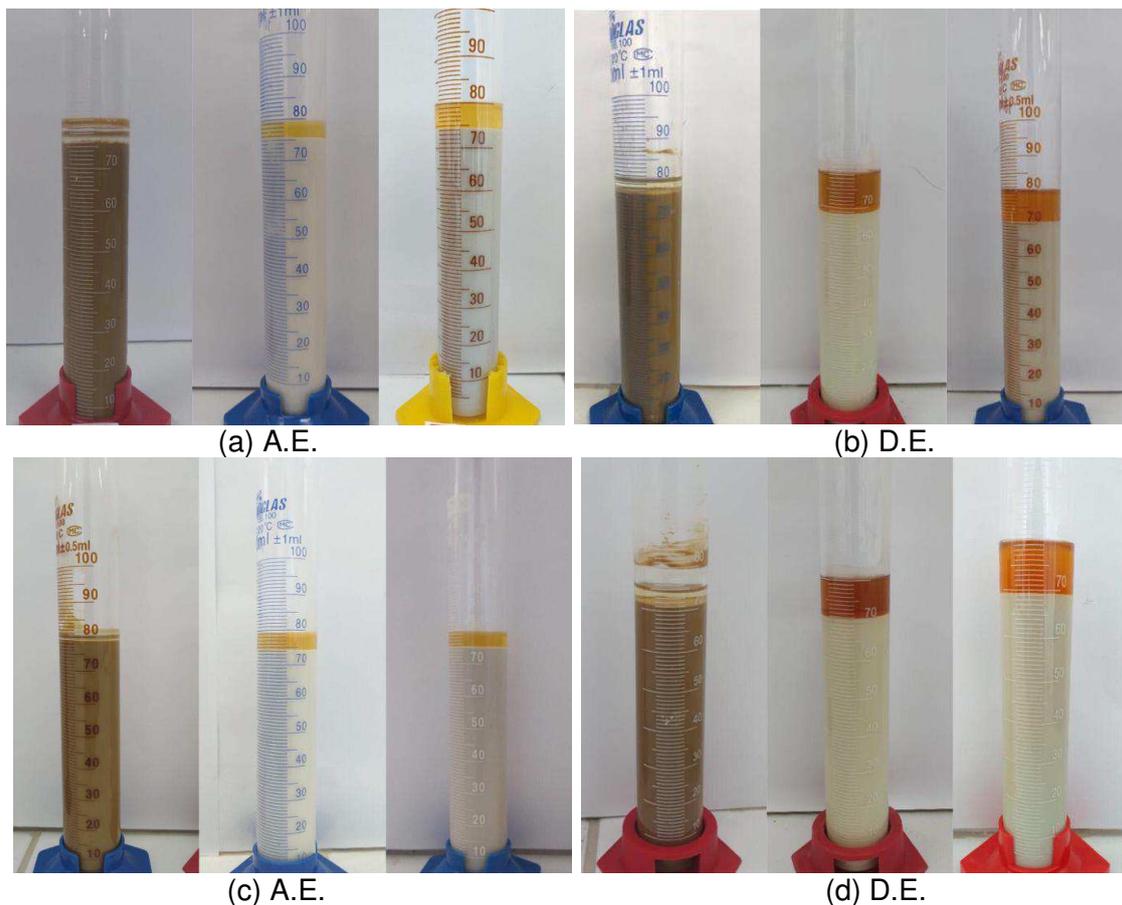
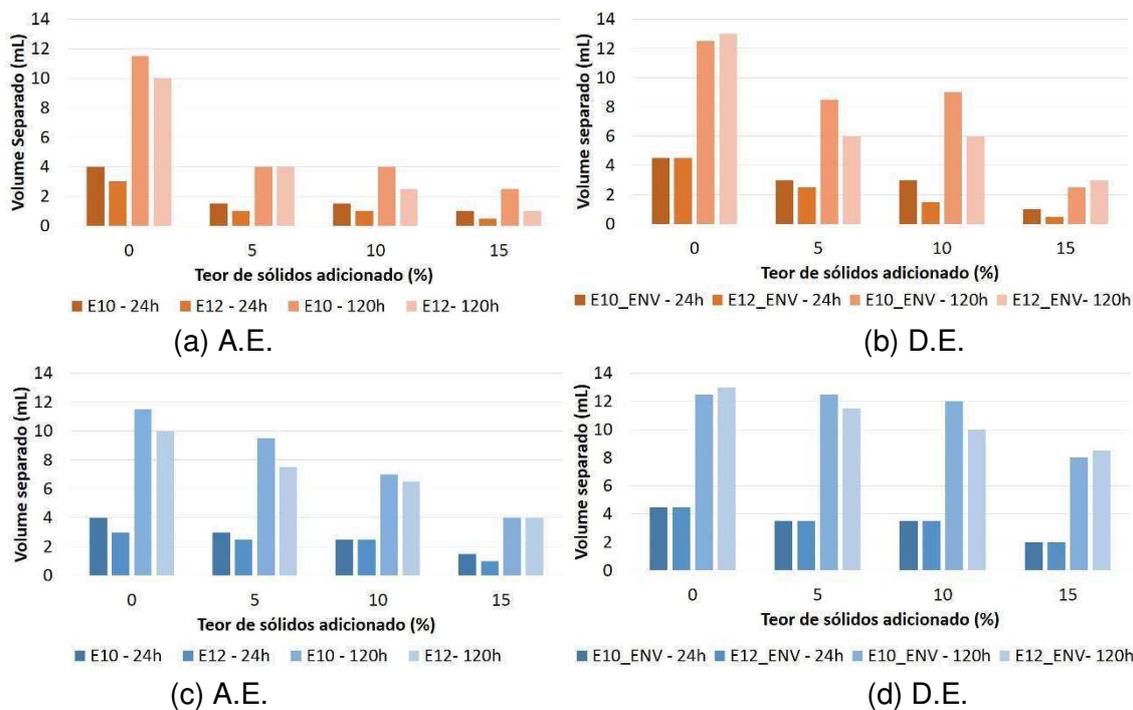


Figura 29 – Aspecto do volume separado após a adição de 15% de argila, calcita e areia (da esquerda para a direita) às emulsões 10 (a,b) e 12 (c,d), antes (A.E.) e depois do envelhecimento dinâmico (D.E.).



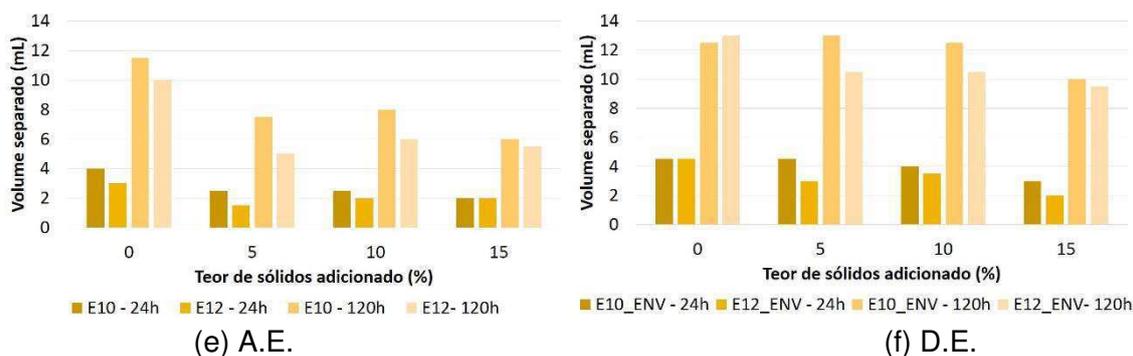


Figura 30 – Volume separado para as emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas de argila (a, b), carbonato de cálcio (c, d) e areia (e, f), antes (A.E.) e depois (D.E.) do envelhecimento dinâmico.

O volume de fase separado é, em todos os casos, sobrenadante à emulsão, indicando que, assim como observado para as emulsões preparadas na Etapa 1, não se observa desestabilização e separação da fase dispersa, mas separação gravitacional da fase contínua, composta por olefina. Além disso, para as emulsões preparadas com adição de carbonato de cálcio e areia, observa-se o desprendimento dos emulsificantes junto à fase olefínica separada, identificado por meio da coloração amarelada/alaranjada desta fase.

Os gráficos apresentados demonstram que as formulações de emulsão analisadas (emulsão 10 e emulsão 12) obtiveram resultados muito próximos no teste de separação gravitacional. Para os casos em que se percebe diferenças entre as duas formulações, nota-se, de modo geral, redução de volume separado para a emulsão 12. Embora discretas, essas diferenças podem estar relacionadas à manutenção de um estado de maior dispersibilidade das gotas garantido pela presença do maior teor de emulsificante na interface água-óleo, o que dificulta o fluxo do fluido olefínico e, conseqüentemente, sua separação.

De acordo com as correlações gráficas, a separação da fase olefínica diminui com a adição de sólidos, tornando-se ainda mais significativa com o aumento do teor de sólidos adicionado. Segundo Lagaly, Reese e Abend (1999), as frações mais finas de sólidos podem atuar como agentes estabilizantes, formando “envelopes” em volta da interface da gota. Esse efeito torna-se muito mais significativo quando o sólido adicionado é a argila, em razão do maior volume de partículas de granulometria fina, possivelmente menores que as gotas da fase dispersa. Notoriamente, esse fenômeno é responsável pelos menores volumes separados de olefina, além do aspecto límpido apresentado pela fase

separada, indicando a ausência de emulsificante, uma vez que seu “desprendimento” foi impedido pela barreira física formada pelas partículas finas de argila.

O “efeito envelope” é menos pronunciado para o carbonato e areia em razão do maior tamanho de partícula desses sólidos, impedindo-os de agir de maneira mais efetiva na interface das gotas. Assim, com relação aos fluidos adicionados de argila, percebe-se a separação de maiores volumes e presença de emulsificante na fase separada. No entanto, esses sólidos podem atuar provocando resistência ao fluxo da fase contínua e, desse modo, dificultar a separação gravitacional, o que justifica os menores volumes registrados com o aumento do teor de sólidos.

Com relação ao envelhecimento dinâmico, observa-se um maior volume separado, independentemente do tipo e teor de sólido. Esse comportamento pode estar relacionado à maior facilidade ao fluxo da fase contínua, por meio da exposição a altas temperaturas com o envelhecimento, mesmo com a presença de sólidos dispersos no sistema.

A coloração mais escura das fases separadas após o envelhecimento, mesmo para as emulsões adicionadas de argila, podem estar associadas a alteração estrutural das moléculas desse agente, relatada anteriormente. Considerando as condições severas de temperatura e pressão em que é realizado esse procedimento, as moléculas de emulsificantes, modificadas estruturalmente, acabam desprendendo da interface das gotas e separam juntamente a fase olefinica.

4.2.6 Conclusões Parciais

A segunda etapa deste estudo foi realizada com o objetivo conhecer e avaliar a influência da adição de diferentes teores de argila, carbonato de cálcio e areia nas propriedades das emulsões olefinicas. De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que:

- Dentre os sólidos analisados, a argila apresenta menor tamanho de grão, seguida pela areia e carbonato de cálcio, respectivamente;

- Todos os sólidos analisados são molháveis por olefina e salmoura de cloreto de sódio, apresentando maior afinidade à fase olefínica;
- Os aumentos de densidade com a adição de sólidos são consideráveis, mesmo para o teor mínimo (5%), e no contexto das operações de perfuração, podem causar problemas relacionados à pressão excessiva exercida pelo fluido de perfuração, a depender da formação perfurada;
- A adição de sólidos à emulsão provoca, de modo geral, aumentos no índice de consistência da emulsão, que se intensificam com o aumento da concentração dos sólidos;
- O índice de comportamento apresenta mudanças significativas apenas para a adição de 15% de argila após envelhecimento, aproximando a emulsão do comportamento de um fluido newtoniano;
- O volume separado das emulsões nos testes de separação gravitacional diminui com a adição de sólidos;
- A adição de argila apresenta os efeitos mais significativos quanto às propriedades da emulsão, provocando aumentos do índice de consistência e índice de comportamento, e diminuição do volume separado, sobretudo com a adição de 15% desse sólido e após envelhecimento dinâmico e;
- O envelhecimento dinâmico resulta na diminuição da viscosidade da fase olefínica, resultando na maior separação de fase e alteração estrutural das moléculas de emulsificante, que se desprendem da interface das gotas e separam juntamente com a fase olefínica.

5. Conclusões

Com os objetivos principais de desenvolver emulsões inversas de olefina usadas em fluidos de perfuração e conhecer e avaliar a influência da adição de sólidos (argila, carbonato de cálcio e areia) nas suas propriedades físicas, são apresentadas as conclusões a seguir:

- Para as emulsões preparadas sem adição de sólidos fica evidente que a velocidade de agitação é o fator determinante para alteração das propriedades físicas;
- A ação do emulsificante é influenciada pelo efeito das condições do processo de emulsificação quanto a estrutura molecular desse agente;
- A argila, o carbonato de cálcio e a areia são capazes de estabilizar emulsões olefínicas, no entanto, os maiores tamanhos de partícula do carbonato de cálcio e areia impedem a interação desses sólidos com a interface das gotas da fase dispersa;
- O menor tamanho das partículas de argila, bem como a flocculação dessas partículas quando expostas ao envelhecimento dinâmico resultam nas alterações mais significativas quanto às propriedades da emulsão, provocando aumentos consideráveis do índice de consistência e índice de comportamento, e diminuição do volume separado, sobretudo com a adição de 15% desse sólido;
- As altas temperaturas do envelhecimento dinâmico provocam a diminuição da viscosidade da olefina, resultando na maior separação de fase e alteração estrutural das moléculas de emulsificante, que se desprendem da interface das gotas e separam juntamente com a fase olefínica.

Em resumo, as propriedades requeridas para aplicação de emulsões olefínicas, com fase dispersa de salmoura de cloreto de sódio, a fluidos de perfuração, são obtidas por meio da aplicação de altas velocidades de emulsificação e adição de teores de cal superiores a 5g, considerando um volume de 350 mL de emulsão. Além disso, dentre os sólidos estudados, a argila

bentonítica é aquela que promove alterações mais significativas nas propriedades das emulsões, elevando consideravelmente os parâmetros reológicos de índice de consistência e índice de comportamento.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

Visando contribuir para pesquisas futuras que permitam a continuação do trabalho, sugerem-se os seguintes pontos:

- Investigar a influência da alcalinidade das emulsões olefínicas, obtida com a adição de diferentes teores de cal, no desempenho dos agentes emulsificantes, por meio da medição do pH e avaliação da estabilidade e propriedades da emulsão;

- Avaliar o efeito da temperatura e rotação na estabilidade das emulsões olefínicas, realizando testes de separação gravitacional com uso de centrífuga;

- Estudar o impacto da adição de sólidos provenientes da perfuração de rochas evaporíticas, presentes nos sistemas petrolíferos do pré-sal, nas propriedades de emulsões olefínicas;

- Avaliar a influência da adição de um mesmo tipo de sólido (argila, carbonato de cálcio ou areia) com diferentes distribuições granulométricas nas propriedades das emulsões, visando definir a influência do tamanho de partícula na modificação das propriedades e compará-la às diferenças resultantes do comportamento e morfologia das partículas do sólido adicionado;

- Ampliar a análise do impacto dos teores de sólidos adicionados a emulsão, incluindo teores intermediários ou superiores aos avaliados neste trabalho e;

- Prever os impactos provocados pela recirculação de fluidos de perfuração adicionados de sólidos às operações de perfuração, definindo os possíveis problemas operacionais resultantes da alteração das propriedades desses fluidos.

Referências

ABU-JDAYIL, B. Rheology of sodium and calcium bentonite–water dispersions: Effect of electrolytes and aging time. **International journal of mineral processing**, v. 98, n. 3-4, p.208-213, 2011.

AEPPLI, C.; REDDY, C. M.; NELSON, R. K.; KELLERMANN, M. Y., VALENTINE, D. L. Recurrent oil sheens at the Deepwater Horizon disaster site fingerprinted with synthetic hydrocarbon drilling fluids. **Environmental science & technology**, v. 47, n.15, p.8211-8219, 2013.

AKARTUNA, I.; STUDART, A. R.; TERVOORT, E.; GONZENBACH, U. T.; GAUCKLER, L. J. Stabilization of oil-in-water emulsions by colloidal particles modified with short amphiphiles. **Langmuir**, v. 24, n.14, p.7161-7168, 2008.

ALMEIDA, M. L. **Estabilidade de emulsões de água-em-óleo na presença de campo elétrico externo** (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro. 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTS AND MATERIALS. ASTM D1401 – 18b: Standard Test Method for water separability from petroleum oils and synthetic fluids, 2018.

AMIN, M.; AZRAI, R.; CLAPPER, D. K.; NORFLEET, J. E.; XIANG, T.; HOOD, C. A.; GOODSON, J. E.; GERRARD, D. P. Joint development of an environmentally acceptable ester-based drilling fluid. In Trinidad and Tobago Energy Resources Conference. Society of Petroleum Engineers, 2010.

ANGLE, C. W.; DABROS, T.; HAMZA, H. A. Demulsifier effectiveness in treating heavy oil emulsion in the presence of fine sands in the production fluids. **Energy & fuels**, v. 21, n. 2, p. 912-919, 2007.

ANNIS, M. R. High-temperature flow properties of water-base drilling fluids. *Journal of Petroleum Technology*, v. 19, n. 08, p. 1,074-1,080, 1967.

BADOLATO G.G.; AGUILAR F.; SCHUCHMANN H.P.; SOBISCH T.; LERCHE D. Evaluation of Long Term Stability of Model Emulsions by Multisample Analytical Centrifugation. In: Auernhammer G.K., Butt HJ., Vollmer D. (eds) **Surface and Interfacial Forces – From Fundamentals to Applications. Progress in Colloid and Polymer Science**, vol 134. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.

BAKHTYAR, S.; GAGNON, M. M. Toxicity assessment of individual ingredients of synthetic-based drilling muds (SBMs). **Environmental monitoring and assessment**, v. 184, n. 9, p. 5311-5325, 2012.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Ed. Da UNICAMP, 1996.

BALINOV, B.; URDAHL, O.; SÖDERMAN, O.; SJÖBLOM, J. Characterization of water-in-crude oil emulsions by the NMR self-diffusion technique. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 82, n.2, pp.173-181, 1994.

BEKKOUR, K.; ERN, H.; SCRIVENER, O. Rheological characterization of bentonite suspensions and oil-in-water emulsions loaded with bentonite. **Applied Rheology**, v. 11, n.4, pp.178-202, 2001.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio-uma síntese fácil de aragonita. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 178, 2008.

BINKS, B. P.; CLINT, J. H.; WHITBY, C. P. Rheological behavior of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic bentonite particles. **Langmuir**, v. 21, n. 12, p.5307-5316, 2005.

BOURGOYNE JÚNIOR, A. T.; MILLHEIM, K. K.; CHENEVERT, M. E.; YOUNG JÚNIOR, F. S. **Applied drilling engineering**. Vol. 2. Texas: SPE Textbook Series, 1986.

BUCKLEY, J. S. MORROW, N. R. **Wettability and Prediction of Oil Recovery from Reservoirs Developed with Modern Drilling and Completion Fluids**. New Mexico Institute of Mining and Technology, 2006.

CAENN, R.; DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. 6 ed. Waltham, Ma –USA: Gulf Professional Publishing, 2011.

CHEN, G.; TAO, D. An experimental study of stability of oil–water emulsion. **Fuel processing technology**, v. 86, n. 5, p. 499-508, 2005.

CHEN, J.; VOGEL, R.; WERNER, S.; HEINRICH, G.; CLAUSSE, D.; DUTSCHK, V. Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, v.382, n.1-3, p. 238-245, 2011.

CHIPINDU, N. S. C. **Pós-análise em problemas de perfuração de poços marítimos de desenvolvimento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo). Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, São Paulo, 2010.

COSMO, R. P. **Modelagem e Simulação Termodinâmica da Precipitação de Calcita em Condições de Poço**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2013.

DAHL, B.; SAASEN, A.; OMLAND, T. H. Successful Drilling of Oil and Gas Wells by Optimization of Drilling-Fluid/Solids Control—A Practical and Theoretical Evaluation. **SPE Drilling & Completion**, v. 23, n. 04, p. 409-414, 2008.

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

DANOV, K.D.; KRALCHEVSKY, P.A.; IVANOV, I.B. Dynamic processes in surfactant stabilized emulsions. In: SJOBLOOM, J. **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**, cap. 26, New York, Marcel Dekker, 2001.

DAVIES, J. T., in “**Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity**,” Vol.1,p.3. Hermans, J. J.,Philos. Mag.25,426 (1938) .477. Butterworth, London, 1957.

DUARTE, A. B. M.; COSTA, W. R. P.; COSTA, A. C. A.; NÓBREGA, K. C.; NASCIMENTO, R. C. A. M.; AMORIM, L. V. Emulsões olefinicas: influência do tempo de emulsificação no tamanho de gotas. In: X PdPetro, Natal – RN- Brasil. 2019.

EASTOE, J. Surfactant aggregation and adsorption at interfaces. In: Cosgrove, T. **Colloid science: principles, methods and applications**. John Wiley & Sons p. 50-76. 2010.

EL GAMAL, M.; MOHAMED; A. M. O.; ZEKRI, A. Y. Effect of asphaltene, carbonate, and clay mineral contents on water cut determination in water–oil emulsions. **Journal of Petroleum science and Engineering**, v. 46, n.3, p.209-224. 2005.

FARAH, M. A.; OLIVEIRA, R. C.; CALDAS, J. N.; RAJAGOPAL, K. Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.48, n.3-4, p.169-184, 2005.

FARD, S. **Evaluation of Fine Particles Removal from Invert Emulsion Drilling Fluid by Novel**. Tese de Doutorado. University of Calgary. Calgary, Alberta. 2015.

FARINATO, R.; MASIAS, H. M.; GARCIA, D.; BINGHAM, R.; ANTLE, G. D. Separation and recycling of used oil-based drilling fluids. In: **International Petroleum Technology Conference**. International Petroleum Technology Conference, 2009.

FRISING, T.; NOÏK, C.; DALMAZZONE, C. The liquid/liquid sedimentation process: from droplet coalescence to technologically enhanced water/oil emulsion gravity separators: a review. **Journal of dispersion science and technology**, v. 27, n.7, p.1035-1057, 2006.

GALLO, J. M. A. S. **Avaliação do Comportamento Reológico e das Propriedades Sensoriais de Molhos Comerciais para Salada Tratados por Irradiação**. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo – SP. 2013.

GHALAMBOR, A.; ASHRAFIZADEH, S. N.; NASIRI, M. Z. Effect of Basic Parameters on Viscosity in Synthetic-based Drilling Fluids. In: SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. Society of Petroleum Engineers, 2008.

GOODWIN, J. W. **Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction**. England, John Wiley and Sons LTD, 2004.

GRIFFIN, W.C. Classification of Surface-Active Agents by “HLB”. **The Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v.1, p. 311-326. 1949.

GROWCOCK, F. B.; PATEL, A. D. The revolution in non-aqueous drilling fluids. In Proceedings at the AADE National Technical Conference and Exhibition. P. 12-14. 2011.

GUNDERSEN, S. A.; SÆTHER, Ø.; SJÖBLOM, J. Salt effects on lignosulfonate and Kraft lignin stabilized O/W-emulsions studied by means of electrical conductivity and video-enhanced microscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.186, n.3, p. 141-153, 2001.

HASSAN, M. S.; ABDEL-KHALEK, N. A. Beneficiation and applications of an Egyptian bentonite. **Applied Clay Science**, v. 13, n.2, p. 99-115, 1998.

İBANOĞLU, E. Rheological behavior of whey protein stabilized emulsions in the presence of gum arabic. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 3, p. 273-277, 2002.

KANICKY, J. R.; LOPEZ-MONTILLA, J. C.; PANDEY, S.; SHAH, D. O. Surface chemistry in the petroleum industry. In: Holmberg, K., Shah, D. O., Schwuger, M. J. **Handbook of applied surface and colloid chemistry**, Vol. 1, John Wiley & Sons. (Capítulo 11), 2002.

KARICKHOFF, S. W.; BAILEY, G. W. Protonation of Organic Bases in Clay—Water Systems. **Clays and clay minerals**, v. 24, n. 4, p. 170-176, 1976.

KREBS, T.; SCHROËN, C. G. P. H.; BOOM, R. M. Separation kinetics of an oil-in-water emulsion under enhanced gravity. **Chemical Engineering Science**, v. 71, p.118-125, 2012.

LAGALY, G.; REESE, M.; ABEND, S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions: I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants. **Applied Clay Science**, v. 14, n.1-3, p. 83-103, 1999.

LEITE, L. F. **Olefinas leves: tecnologia, mercado e aspectos econômicos**. Interciência, Rio de Janeiro, 2013.

LINDMAN, B.; HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B. **Surfactants am Polymers in Aqueous Solution**. 2nd Edition, Inglaterra, John Wiley and Sons LTD, 2000.

LIPPMANN, F. Sedimentary carbonate minerals. Springer Science & Business Media, 2012.

MACHADO, J.C.V. **Reologia e escoamento de fluidos: Ênfase na indústria de petróleo** – Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2002.

MARQUES, D. C. **Estudo das propriedades termodinâmicas de misturas de metano em olefina linear**. (Dissertação de Mestrado), Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2016.

MEINHOLD, A. F. Framework for a comparative environmental assessment of drilling fluids used offshore. In SPE/EPA: Exploration and Production Environmental Conference. Society of Petroleum Engineers. 1999.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2nd Edition, USA, John Wiley and Sons Inc., 1999.

MOHAMED, A.I.; HUSSEIN, I.A.; SULTAN; A.S.; AL-MUNTASHERI, G.A. Use of organoclay as stabilizer for water-in-oil emulsions under high-temperature high-salinity conditions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.160, p. 302-312, 2018.

MORADI, M.; ALVARADO, V.; HUZURBAZAR, S. Effect of salinity on water-in-crude oil emulsion: evaluation through drop-size distribution proxy. **Energy & fuels**, v. 25, n.1, p. 260-268, 2010.

MOREIRA, B. A.; AROUCA, F.O.; DAMASCENO, J. J. R.. Avaliação da permeabilidade de meios porosos constituídos por carbonato de cálcio utilizado como agente obturante em processos de perfuração de poços de petróleo. **Exacta**, São Paulo, v. 10, n. 3, p. 341-348, 2012.

NEFF, J. M.; MCKELVIE, S.; AYERS JR, R. C. Environmental impacts of synthetic based drilling fluids. 2000.

NICHOLS, G. **Sedimentology and Stratigraphy**. 2nd ed. Wiley-Blackwll. 2009.

NJOBUNWU D. O.; WOBO, C. A. Effect of drilled solids on drilling rate and performance. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v.55, p. 271–276, 2007.

PAJOUHANDEH, A.; KAVOUSI, A.; SCHAFFIE, M.; RANJBAR, M. Towards a mechanistic understanding of rheological behavior of water-in-oil emulsion: roles of nanoparticles, water volume fraction and aging time. **South African Journal of Chemistry**, v. 69, p. 113-123, 2016.

PAL, R. Shear viscosity behavior of emulsions of two immiscible liquids. **Journal of colloid and interface science**, v. 225, n. 2, p. 359-366, 2000.

PAL, R. Rheology of simple and multiple emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, n. 1, p. 41-60, 2011.

PANDEY, V.; OSISANYA, S.O. Development of an expert system for solids control in drilling fluids. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 40, n. 09, 2001.

PATEL, A.; ALI, S. New opportunities for the drilling industry through innovative emulsifier chemistry In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY. Society of Petroleum Engineers, 2003.

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. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG, 2010.

PETTIJOHN, F.J.; POTTER, P. E.; SIEVER, R. **Sand and Sandstones**. 2nd ed. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York. 1987.

QIAN, C.; MCCLEMENTS, D. J. Formation of nanoemulsions stabilized by model food-grade emulsifiers using high-pressure homogenization: factors affecting particle size. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 5, p. 1000-1008, 2011.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: Uma Estratégia Sequencial de Planejamentos. 1ª Ed – Campinas, SP: Casa do Pão Editora. 2005.

RODRÍGUEZ-SARMIENTO, D. C.; PINZÓN-BELLO, J. A. Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites. **Applied Clay Science**, n.18, v.3-4, p. 173-181, 2001.

ROLAND, I.; PIEL, G.; DELATTRE, L.; EVRARD, B. Systematic characterization of oil-in-water emulsions for formulation design. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 263, n.1-2, pp. 85-94, 2003.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 4. Ed. Wiley, 2012.

SALAGER, J. L. Phase transformation and emulsion inversion on the basis of catastrophe theory. IN: BECHER, Paul (Ed.). **Encyclopedia of Emulsion Technology: Vol. 3. Basic Theory**. Marcel Dekker, 1988.

SALAGER, J. L. Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them. In: MARTI-MESTRES, G.; NIELLOUD, F. **Pharmaceutical emulsions and suspensions**, cap. 2 e 3, New York, Marcel Dekker Inc., 2000.

SANTOS, N. B. C.; FAGUNDES, F. M.; OLIVEIRA AROUCA, F.; DAMASCENO, J. J. R. Sedimentation of solids in drilling fluids used in oil well drilling operations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.162, p. 137-142, 2018.

SANTOS, R. G.; BANNWART, A. C.; LOH, W. Phase segregation, shear thinning and rheological behavior of crude oil-in-water emulsions. **Chemical engineering research and design**, v. 92, n.9, p. 1629-1636, 2014.

SANTOS, S. D. M.; MACEDO, G. R.; SILVA, F. L. H.; SOUZA, R. L. A.; Pinto, G. A. S. Aplicação da metodologia de superfície de resposta no estudo da produção e extração da poligalacturonase. **Embrapa Agroindústria Tropical-Artigo em periódico indexado (ALICE)**. v.31, n.8, p. 1973- 1978, 2008.

SANTOS, S. P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Vol. 2. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1992.

SCHRAMM, L. L. MARANGONI D.G. Surfactants and their solutions: basic principles IN: Schramm, L. L. (Ed.). **Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry**. Cambridge University Press. 2000.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Germany, Wiley, VCH, 2005.

SILVA, C. H. **Influência da incorporação de sólidos nas propriedades de fluidos de perfuração sintéticos**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Paraíba, 2014.

SJÖBLOM, J.; MINGYUAN, L.; CHRISTY, A. A.; GU, T. Water-in-crude-oil emulsions from the Norwegian continental shelf 7. Interfacial pressure and emulsion stability. **Colloids and surfaces**, v.66, n.1, pp. 55-62, 1992.

SULLIVAN, A. P.; 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.

TADROS, T.F. Applied surfactants: principles and applications. Germany, Wiley, VCH, 2005.

TCHOLAKOVA, S.; DENKOV, N. D.; LIPS, A. Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 12, p. 1608-1627, 2008.

VAN DIJK, J.; HAVRE, T. E.; OSCHMANN, H. J. Monitoring the demulsification of crude oil emulsions by using conductivity measurements. In: Sjoblom, J. **Emulsions and Emulsion Stability: Surfactant Science Series/** CRC Press. Berga, Noruega. 2005.

WALSTRA, P. Principles of emulsion formation. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 2, p. 333-349, 1993.

WANG, X.; ALVARADO, V. Effects of aqueous-phase salinity on water-in-crude oil emulsion stability. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v.33, n.2, p.165-170, 2012.

WINUPRASITH, T.; SUPHANTHARIKA, M. Properties and stability of oil-in-water emulsions stabilized by microfibrillated cellulose from mangosteen rind. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 690-699, 2015.

YAN, Y., PAL, R., MASLIYAH, J. Rheology of oil-in-water emulsions with added solids. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 4, p. 985-994, 1991.

YANG, F., LIU, S., XU, J., LAN, Q., WEI, F., & SUN, D. Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: The effect of salt on emulsion formation and stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 302, n.1, p. 159-169, 2006.

YAGHI, B. Rheology of oil-in-water emulsions containing fine particles. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.40, n.3-4, p. 103-110, 2003.

YILDIZ, N.; SARIKAYA; Y.; CALIMLI, A. The effect of the electrolyte concentration and Ph on the rheological properties of the original and the Na₂CO₃-activated Kütahya bentonite. **Applied Clay Science**, v.14, n.5-6, p. 319-327, 1999.

ZARENA, A. S.; BHATTACHARYA, S.; KADIMI, U. S. Mangosteen oil-in-water emulsions: rheology, creaming, and microstructural characteristics during storage. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 8, p. 3007-3013, 2012.

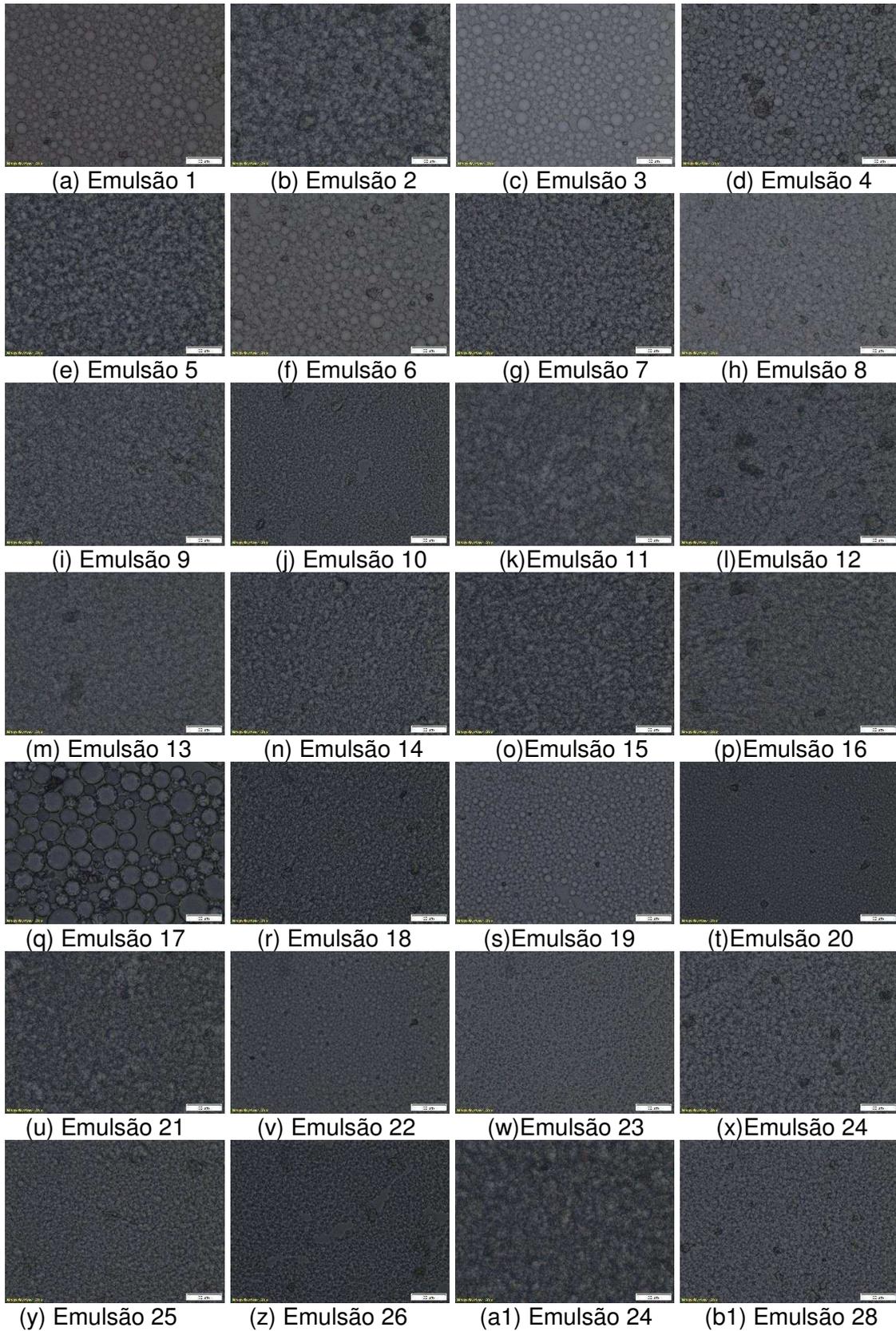
ZHANG, L., QUE, G. Influence of the HLB parameter of surfactants on the dispersion properties of brine in residue. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.320, n.1-3, p. 111-114, 2008.

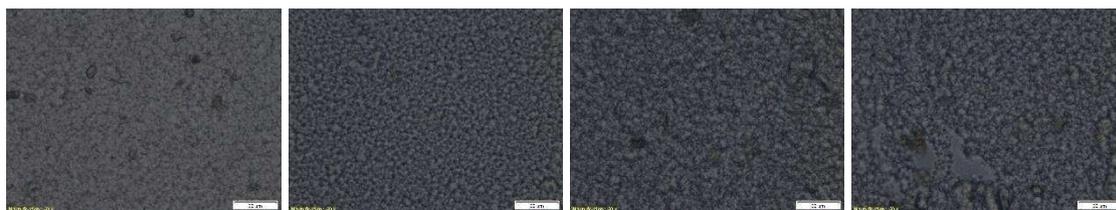
APÊNDICE A

Tabela A – Volume separado e propriedades das emulsões preparadas a partir do planejamento experimental.

Ensaio	Velocidade (x1000 rpm)	Tempo de emulsificação (min)	Teor de emulsificantes (g)	Teor de cal (g)	Volume separado final (mL)	K (cP)	n
1	8,8	7,5	7,5	2,5	29,00	166,43	0,550
2	8,8	7,5	7,5	7,5	28,00	178,34	0,538
3	8,8	7,5	10,5	2,5	28,00	162,84	0,555
4	8,8	7,5	10,5	7,5	27,00	164,23	0,563
5	8,8	12,5	7,5	2,5	26,00	257,47	0,481
6	8,8	12,5	7,5	7,5	26,00	101,05	0,540
7	8,8	12,5	10,5	2,5	22,00	233,34	0,511
8	8,8	12,5	10,5	7,5	20,00	201,92	0,547
9	16,2	7,5	7,5	2,5	9,00	582,95	0,402
10	16,2	7,5	7,5	7,5	9,00	601,91	0,397
11	16,2	7,5	10,5	2,5	8,00	674,95	0,388
12	16,2	7,5	10,5	7,5	7,00	672,93	0,391
13	16,2	12,5	7,5	2,5	8,00	619,57	0,391
14	16,2	12,5	7,5	7,5	7,00	800,14	0,370
15	16,2	12,5	10,5	2,5	6,00	587,92	0,407
16	16,2	12,5	10,5	7,5	5,00	848,86	0,365
17	5,0	10,0	9,0	5,0	37,00	158,86	0,519
18	20,0	10,0	9,0	5,0	5,00	706,49	0,414
19	12,4	5,0	9,0	5,0	18,00	428,57	0,444
20	12,4	15,0	9,0	5,0	13,00	342,33	0,464
21	12,4	10,0	6,0	5,0	14,00	598,40	0,403
22	12,4	10,0	12,0	5,0	11,00	480,65	0,441
23	12,4	10,0	9,0	0,0	17,00	432,34	0,416

24	12,4	10,0	9,0	10,0	14,00	354,40	0,471
25	12,4	10,0	9,0	5,0	14,00	357,86	0,469
26	12,4	10,0	9,0	5,0	15,00	339,50	0,469
27	12,4	10,0	9,0	5,0	15,00	307,65	0,479
28	12,4	10,0	9,0	5,0	22,00	285,26	0,490
29	12,4	10,0	9,0	5,0	18,00	304,67	0,481
30	12,4	10,0	9,0	5,0	21,00	330,72	0,481
31	12,4	10,0	9,0	5,0	17,00	310,66	0,472
32	12,4	10,0	9,0	5,0	16,00	314,72	0,477





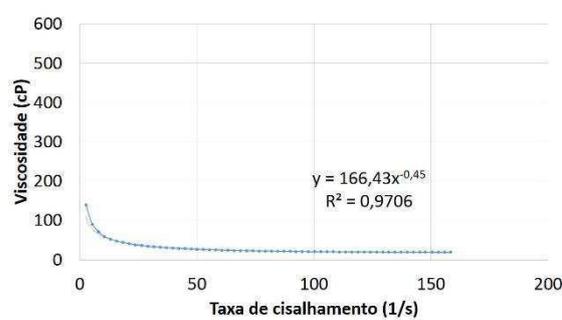
(c1) Emulsão 29

(d1) Emulsão 30

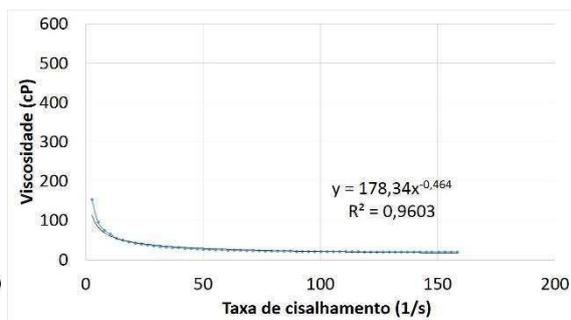
(f1) Emulsão 31

(g1) Emulsão 32

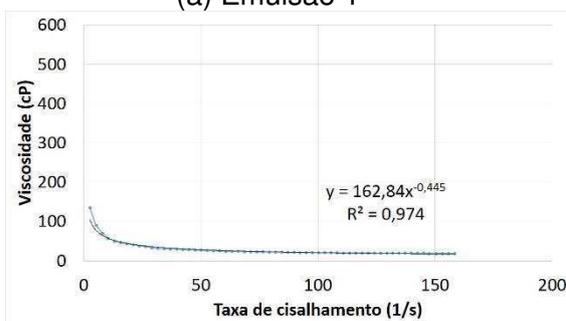
Figura A1 – Imagens microscópicas para as emulsões preparadas na Etapa 1.



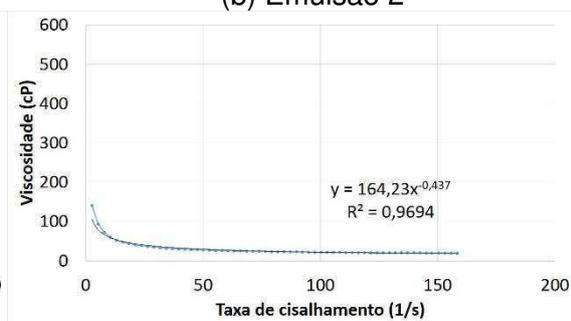
(a) Emulsão 1



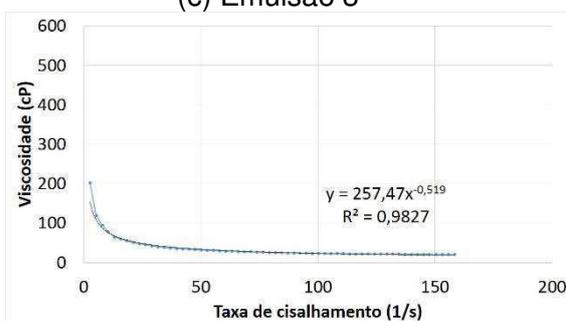
(b) Emulsão 2



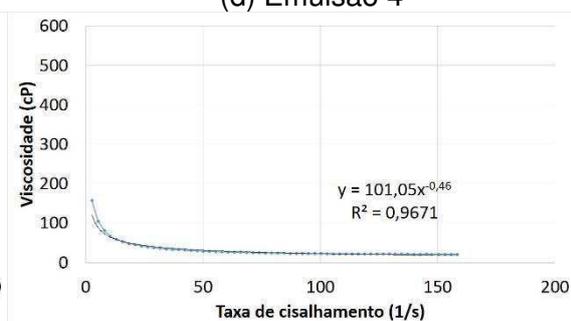
(c) Emulsão 3



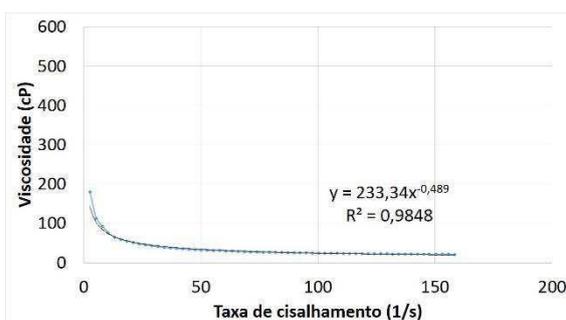
(d) Emulsão 4



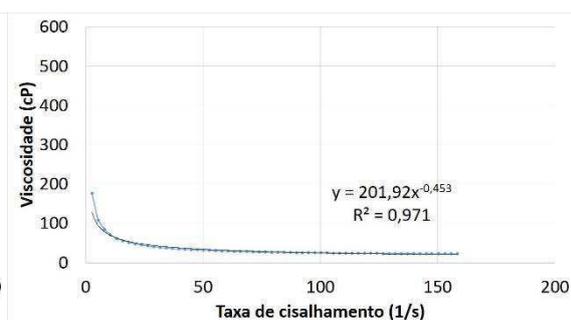
(e) Emulsão 5



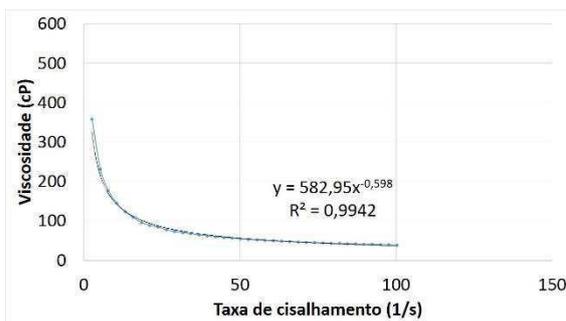
(f) Emulsão 6



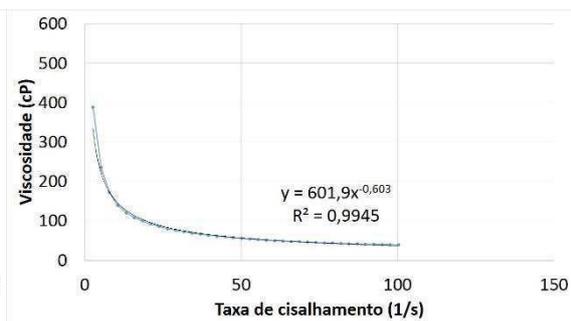
(g) Emulsão 7



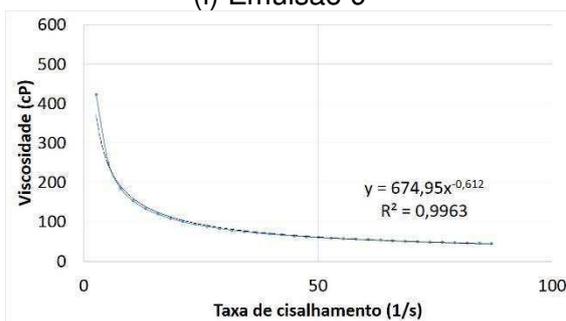
(h) Emulsão 8



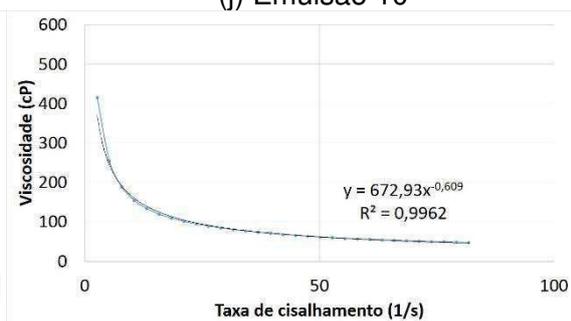
(i) Emulsão 9



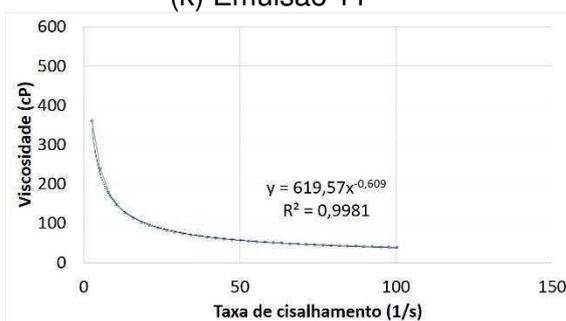
(j) Emulsão 10



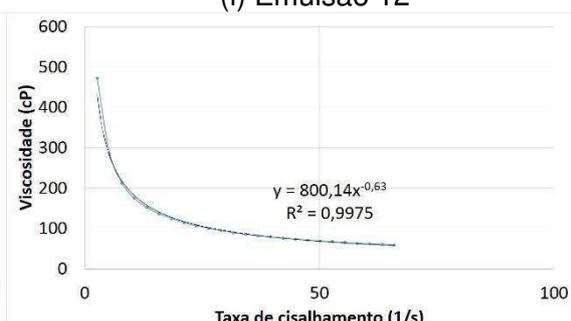
(k) Emulsão 11



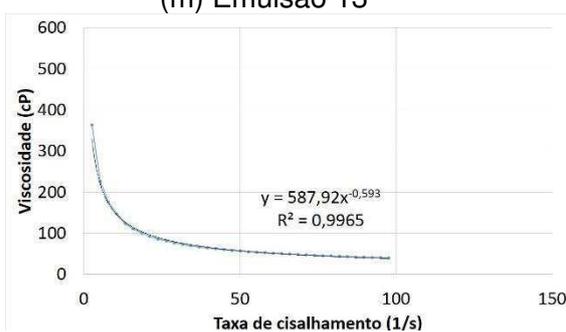
(l) Emulsão 12



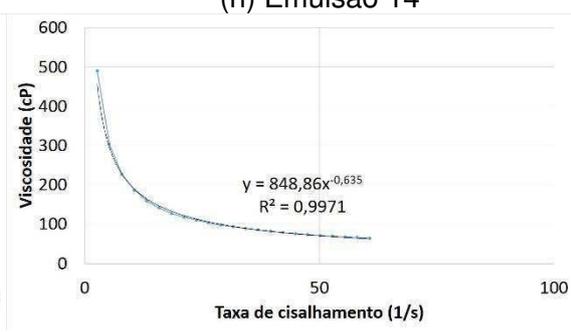
(m) Emulsão 13



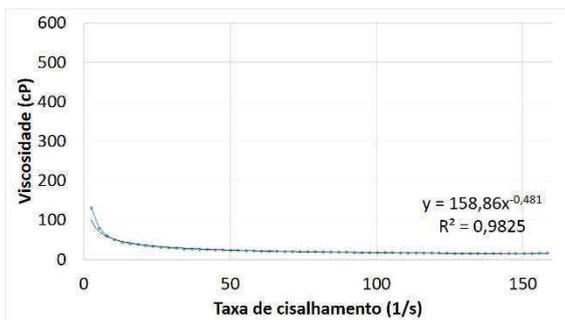
(n) Emulsão 14



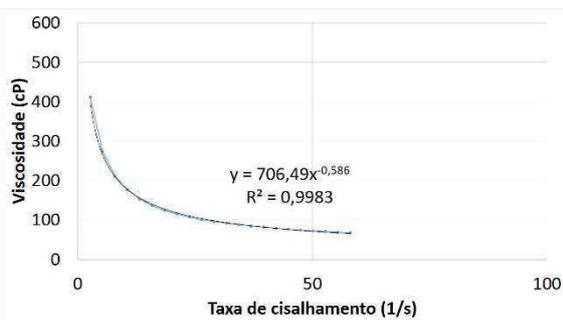
(o) Emulsão 15



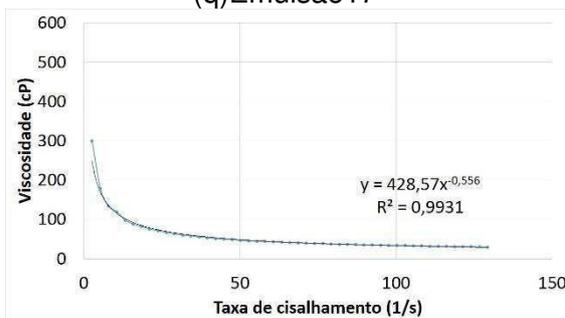
(p) Emulsão 16



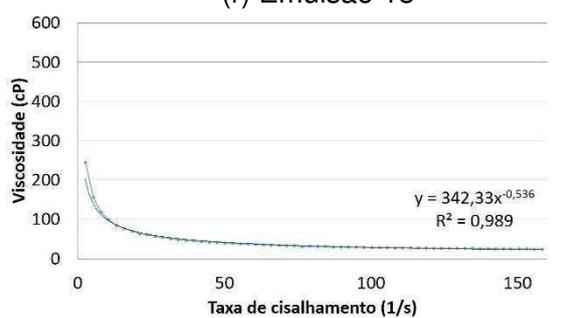
(q) Emulsão 17



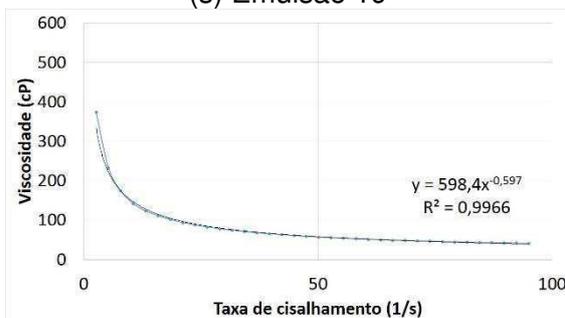
(r) Emulsão 18



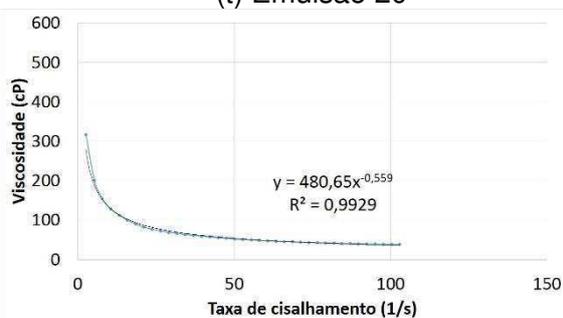
(s) Emulsão 19



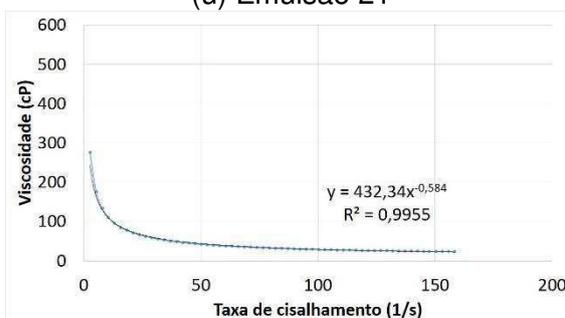
(t) Emulsão 20



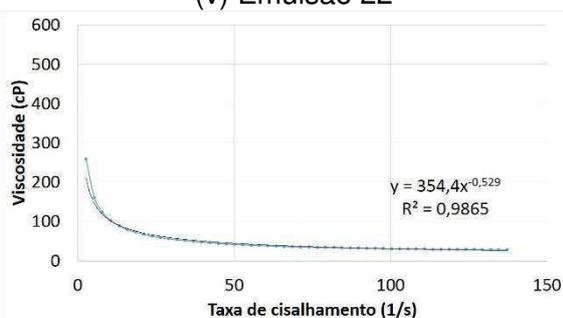
(u) Emulsão 21



(v) Emulsão 22



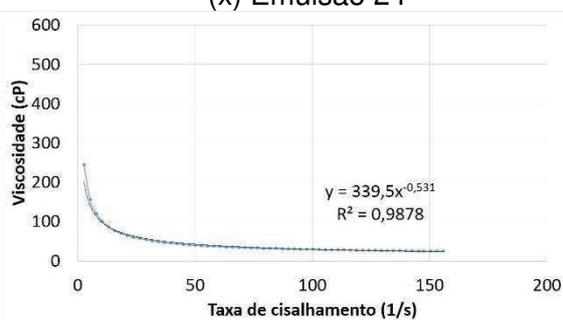
(w) Emulsão 23



(x) Emulsão 24



(y) Emulsão 25



(z) Emulsão 26

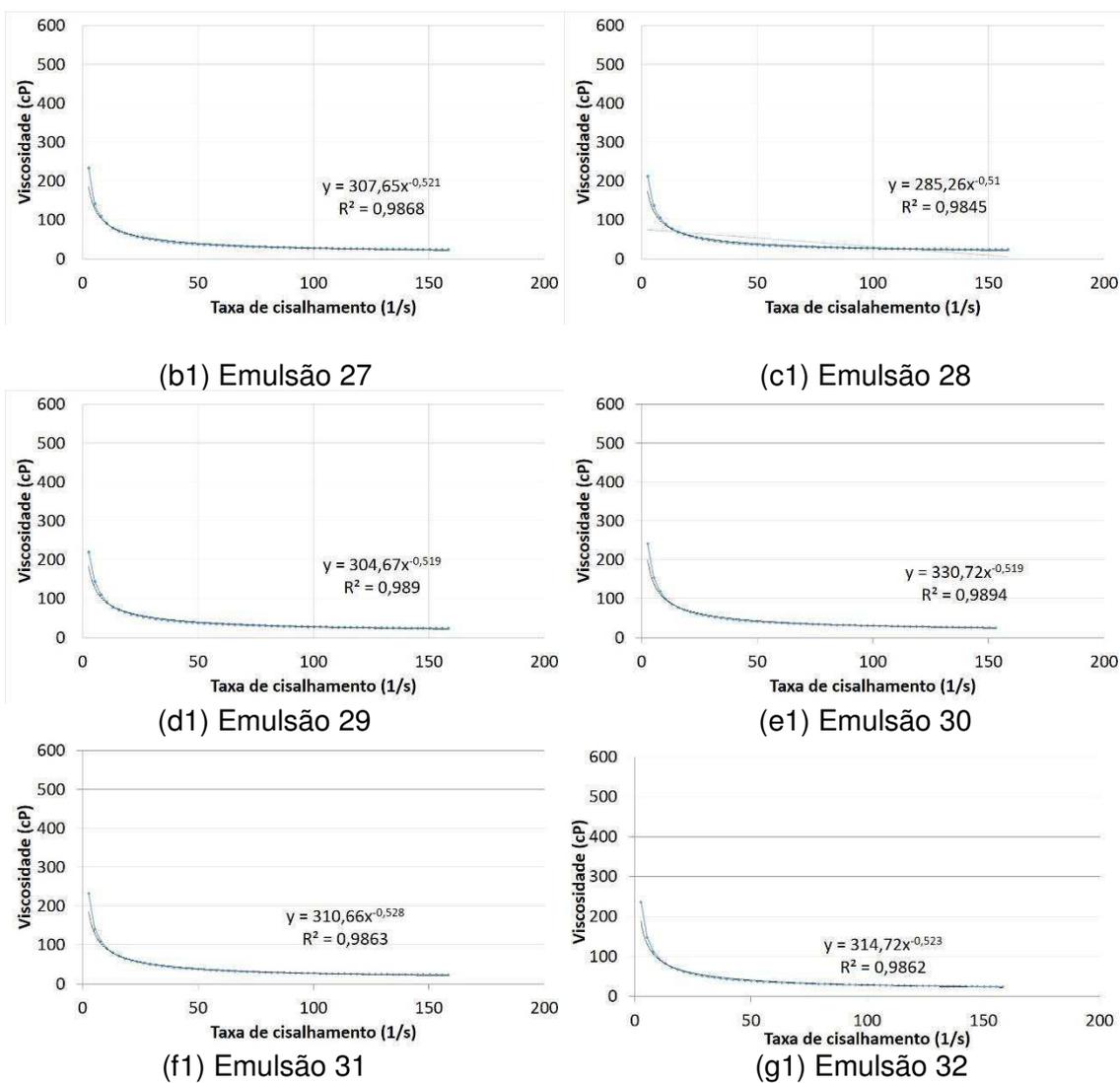


Figura A2- Curvas de viscosidade para as emulsões preparadas na Etapa 1.

APÊNDICE B

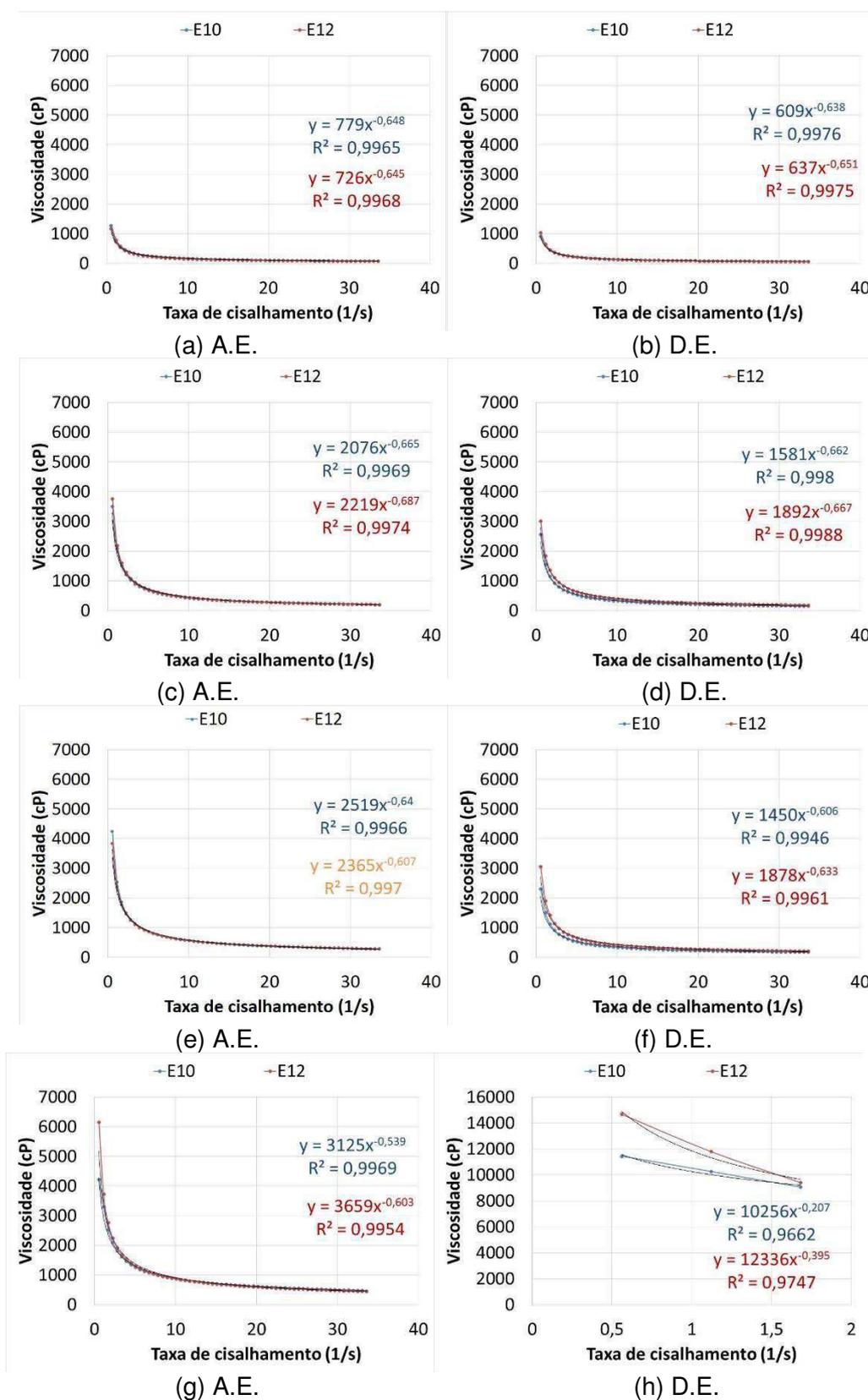


Figura B1 – Curvas de viscosidade para as emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas com 0% - (a, b), 5% (c,d), 10% (e,f) e 15% (g,h) de argila, antes (A.E.) e depois do envelhecimento dinâmico (D.E.).

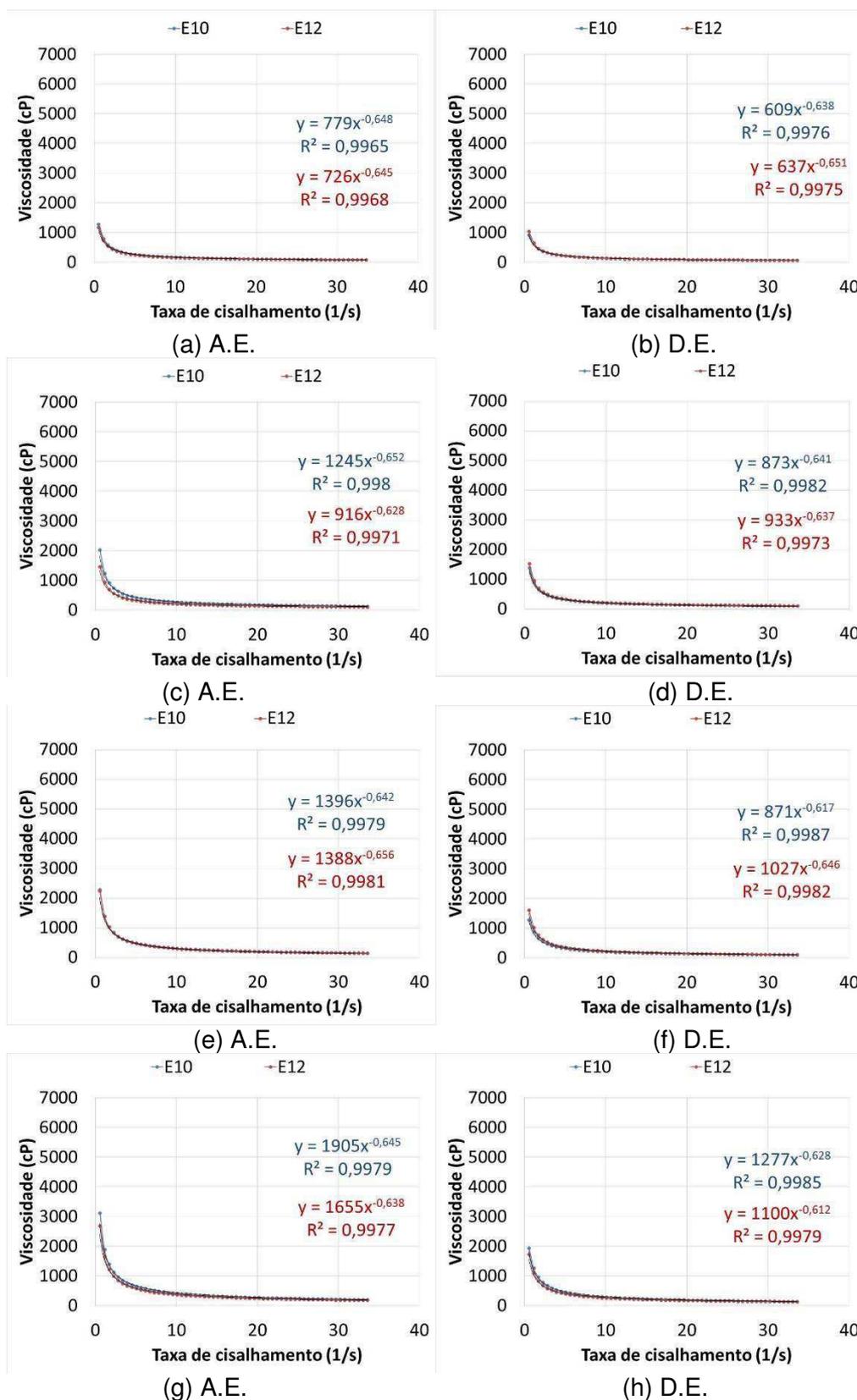


Figura B2 – Curvas de viscosidade para as emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas com 0% - (a, b), 5% (c,d), 10% (e,f) e 15% (g,h) de carbonato de cálcio, antes (A.E.) e depois do envelhecimento dinâmico (D.E.).

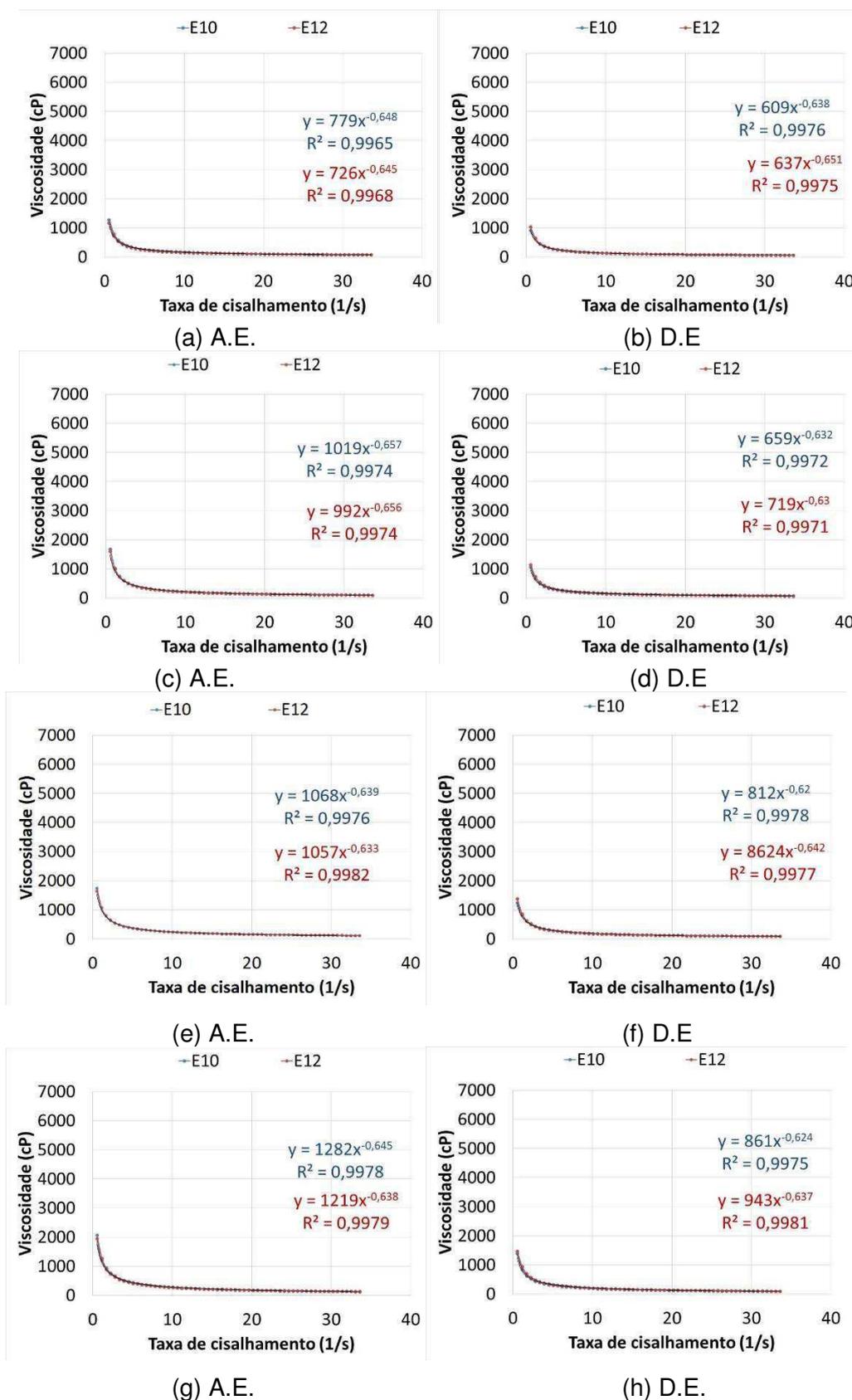


Figura B3 – Curvas de viscosidade para as emulsões 10 (E10) e 12 (E12) adicionadas com 0% - (a, b), 5% (c,d), 10% (e,f) e 15% (g,h) de areia, antes (A.E.) e depois do envelhecimento dinâmico (D.E.).

Tabela B1 – Volume separado para as emulsões adicionadas de argila, antes (A.E.) e depois (D.E.) do envelhecimento dinâmico.

Tempo de ensaio		Volume separado (mL)							
		Teor de sólidos adicionado							
		0%		5%		10%		15%	
		E10	E12	E10	E12	E10	E12	E10	E12
30 min	A.E.	0	0	0	0	0	0	0	0
	D.E.	0	0,5	0	0	0	0	0	0
3h	A.E.	1	1	0	0,5	0	0	0	0
	D.E.	1,5	2	0,5	0	1	0	0	0
24h	A.E.	4	3	1,5	1	1,5	1	1	0,5
	D.E.	4,5	4,5	3	2,5	3	1,5	1	0,5
48h	A.E.	6	5,5	2,5	2	1,5	1,5	1	0,5
	D.E.	7	7	5	3	4,5	2,5	1,5	1
72h	A.E.	8	7,5	3,5	2,5	2	2	1,5	0,5
	D.E.	9	9	6,5	4	6	3,5	2,5	1,5
96h	A.E.	9,5	8,5	3,5	3	3	2,5	2,5	1
	D.E.	11,5	11,5	7,5	4,8	7,5	4,5	2,5	2
120h	A.E.	11,5	10	4	4	4	2,5	2,5	1
	D.E.	12,5	13	8,5	6	9	6	2,5	3

Tabela B2 – Volume separado para as emulsões adicionadas de carbonato de cálcio, antes (A.E.) e depois (D.E.) do envelhecimento dinâmico.

Tempo de ensaio		Volume separado (mL)							
		Teor de sólidos adicionado							
		0%		5%		10%		15%	
		E10	E12	E10	E12	E10	E12	E10	E12
30 min	A.E.	0	0	0	0	0	0,5	0	0
	D.E.	0	0,5	0	0	0,5	0	0	0
3h	A.E.	1	1	1	1	1	1	0	0,5
	D.E.	1,5	2	1	1	1	0	0	0,5
24h	A.E.	4	3	3	2,5	2,5	2,5	1,5	1
	D.E.	4,5	4,5	3,5	3,5	3,5	3,5	2	2
48h	A.E.	6	5,5	4,5	4	3,5	3,5	2	2
	D.E.	7	7	6	5,5	6,5	5,5	4	4
72h	A.E.	8	7,5	6,5	5,5	4,5	4	3	2,5
	D.E.	9	9	9	8	8,5	7	6	5,5
96h	A.E.	9,5	8,5	8	6,5	6	5,5	4	3,5
	D.E.	11,5	11,5	11	9,5	10	8,5	6,5	8
120h	A.E.	11,5	10	9,5	7,5	7	6,5	4	4
	D.E.	12,5	13	12,5	11,5	12	10	8	8,5

Tabela B3 – Volume separado para as emulsões adicionadas de areia, antes (A.E.) e depois (D.E.) do envelhecimento dinâmico.

Tempo de ensaio		Volume separado (mL)							
		Teor de sólidos adicionado							
		0%		5%		10%		15%	
		E10	E12	E10	E12	E10	E12	E10	E12
30 min	A.E.	0	0	0	0	0	0	0	0
	D.E.	0	0,5	0	0	0	0	0	0
3h	A.E.	1	1	1	1	1	1	0	1
	D.E.	1,5	2	1	1	0,5	1	1	0,5
24h	A.E.	4	3	2,5	1,5	2,5	2	2	2
	D.E.	4,5	4,5	4,5	3	4	3,5	3	2
48h	A.E.	6	5,5	4,5	3	3,5	3	3	3
	D.E.	7	7	7	5,5	7	5,5	5	5
72h	A.E.	8	7,5	5,5	3,5	5,5	4	4,5	3,5
	D.E.	9	9	9	7,5	9	7,5	6,5	6,5
96h	A.E.	9,5	8,5	6,5	4,5	7	5	5	4,5
	D.E.	11,5	11,5	11,5	9	10,5	9,5	8,5	8
120h	A.E.	11,5	10	7,5	5	8	6	6	5,5
	D.E.	12,5	13	13	10,5	12,5	10,5	10	9,5