

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Emulsões olefinicas: influência do tempo de emulsificação no tamanho de gotas

AUTORES:

Ana Beatriz Meneses Duarte¹, Waleska Rodrigues Pontes da Costa¹, Anna Carolina Amorim Costa¹, Karine Castro Nóbrega¹, Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento², Luciana Viana Amorim¹.

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração (PefLab), Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, Brasil

²Unidade Acadêmica ... (UACSA)/Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho – PE, Brasil

EMULSÕES OLEFÍNICAS: INFLUÊNCIA DO TEMPO DE EMULSIFICAÇÃO NO TAMANHO DE GOTAS

Abstract

Emulsions are used in the composition of various products, finding applications in the chemical, agrochemical, cosmetic, pharmaceutical, food and oil exploration industries. These systems are considered thermodynamically unstable, consisting of two completely or partially immiscible liquid phases, so that one of the liquids is dispersed in the other as droplets. Improvement of emulsion stability is generally related to the application of emulsifying agents as well as the size and size distribution of dispersed phase droplets. Thus, this work aims to evaluate the influence of emulsification time on the size of olefin emulsion droplets aiming its application in synthetic drilling fluids. For this purpose, 40/60 volumetric fraction water-in-oil emulsion samples were prepared using olefin as an organic base and sodium chloride brine. All samples analyzed were prepared using emulsifiers and hydrated lime, as well as olefin as continuous phase and sodium chloride brine as the dispersed phase. Emulsions were prepared on an IKA T25 Ultra Turrax shaker at a speed of 8800 rpm. After addition of all products, the emulsions were stirred at 5.0, 7.5, 10.0, 12.5 and 15 minutes. Droplet sizes were evaluated by optical microscopy using the Olympus CX 31 microscope and Stream Essentials software. According to the results, it was observed that smaller droplet sizes are obtained from the emulsification time of 7.5 minutes. Shorter times give the emulsion larger droplets. Furthermore, it has been found that for times 10.0 and 12.5 it is not possible to clearly visualize the dispersed phase. However, for the emulsification time of 15.0 minutes, smaller drops are obtained in relation to the times of 5.0 and 7.5 minutes. In general, microscopies suggest that emulsions with smaller droplet sizes are produced for intermediate emulsification times (10.0 and 12.5) since the lack of sharpness in microscopy is indicative of extremely small droplets.

Introdução

Emulsões estão presentes em toda a cadeia produtiva de petróleo, desde os fluidos de perfuração até as emulsões geradas naturalmente pela interação entre óleo e água produzidos. Fluidos de base sintética tratam-se de emulsões inversas que possuem como fase contínua compostos orgânicos sintetizados e fase dispersa uma salmoura, os mesmos têm sido desenvolvidos a fim de permitir perfurações cada dia mais desafiadoras. Sua estabilidade liga-se diretamente ao comportamento da fase dispersa visto que uma emulsão é uma dispersão coloidal que ocorre entre dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis (SALAGER, 1999; ROSA, 2003).

A dispersão da salmoura dá-se através da combinação entre cisalhamento da mistura e ação do agente emulsificante, isso porque enquanto um promove a dispersão da fase interna em forma de gotículas o outro garante a criação de um filme viscoelástico em seu entorno, diminuindo as tensões superficiais e evitando que haja uma coalescência entre as gotas. A distribuição do tamanho de gotas (DTG) influencia diretamente tanto nas macro como nas micro características da emulsão, por exemplo a viscosidade, sendo essa de suma importância para o bom desempenho do fluido de base sintética. Dessa forma, conhecendo a DTG é possível estimar as prováveis características da emulsão (CHANAMAI, HERRMAN e MCCLEMENTS, 1998; SALAGER, 1999).

Segundo Oliveira (2010), a caracterização da distribuição de tamanho de gotas é fundamental para controle e especificações de equipamentos e processos dentro da etapa produtiva do petróleo, reduzindo custos e problemas operacionais referentes, por exemplo, a energia gasta para escoamento do fluido. Existem diversos métodos capazes de realizar essa caracterização, Ramalho e Oliveira (1999) ao comparar os resultados de difração a laser e microscopia óptica relataram que, existe uma semelhança de resultados onde as diferenças são inerentes às metodologias empregadas, mostrando assim a confiabilidade do método microscópico.

Tendo a taxa de cisalhamento como uma das principais variáveis na preparação da emulsão pressupõe-se, que quanto maior for essa taxa menor serão os diâmetros de gotas obtidos, o que de certa forma é verdade, entretanto resultados satisfatórios também devem ser alcançados variando o tempo dessa emulsificação, isso porque quanto mais tempo as fases estão expostas à agitação mecânica, mais tempo o sistema tem para cisalhar gotas que por ventura estejam com um maior diâmetro permitindo a ação eficaz do emulsificante (OLIVEIRA, 2010). Todavia em determinado tempo, as gotas tendem a um comportamento assintótico, ou seja, os diâmetros tendem a um limite de estagnação, a questão é a partir de qual tempo dá-se início a esse comportamento. (SALAGER, 1999).

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do tempo de emulsificação no tamanho de gotas de emulsões olefinicas visando sua aplicação em fluidos de perfuração sintéticos.

Metodologia

- **Preparo da emulsão**

Para o estudo preparou-se uma alíquota de 350mL de emulsão, sendo a razão óleo/água de 60/40. Conforme apresentado na Tabela 1, foram utilizados para o preparo da emulsão olefina interna (fase contínua), emulsificantes primário e secundário na proporção 70/30, cal hidratada e salmoura saturada de NaCl (fase dispersa). Os componentes foram dispersos no misturador Ultra Turrax T25 da marca IKA na velocidade de 8.800rpm, adicionados com um intervalo de 5min entre eles e o tempo final de emulsificação, após a incorporação de todos os componentes, foi de 5 a 15min.

Tabela 1. Formulação da emulsão olefínica

Emulsão olefínica	
Olefina	210mL
Emulsificante Primário	5,25g
Emulsificante Secundário	2,25g
Cal	2,5g
Salmoura	140mL

- **Microscopias**

A obtenção das imagens deu-se por meio do microscópio óptico (Olympus CX31), com lente objetiva de aumento de 40X e câmera digital (Olympus LC-30) acoplada, e processadas usando o *software Stream Essentials*. Após a adição de todos os componentes da emulsão, as amostras de emulsão

correspondentes aos tempos de 5; 7,5; 10; 12,5 e 15 minutos foram coletadas enquanto ocorria a emulsificação. Com auxílio de uma pipeta as amostras foram postas em lâminas de vidro, sobrepostas com uma lamínula e levadas ao microscópio para análise e captura das imagens.

- **Distribuição do tamanho de gotas (DTG)**

No software *Stream Essentials* as microscopias de resolução 40X foram inicialmente convertidas para escala monocromática. De forma aleatória, estipularam-se em cada micrografia três regiões observadas de interesse com diâmetro de aproximadamente 100µm cada, onde, através da ferramenta de medida contou-se manualmente uma média de 500 gotas por imagem, a fim de minimizar os possíveis erros de medição (SALAGER, 2000). A partir das medidas obtidas gerou-se um histograma de distribuição de tamanho de gotas para cada amostra, e a partir disso obteve-se a curva de DTG pela conexão da média de cada classe do histograma com o topo das barras de frequência.

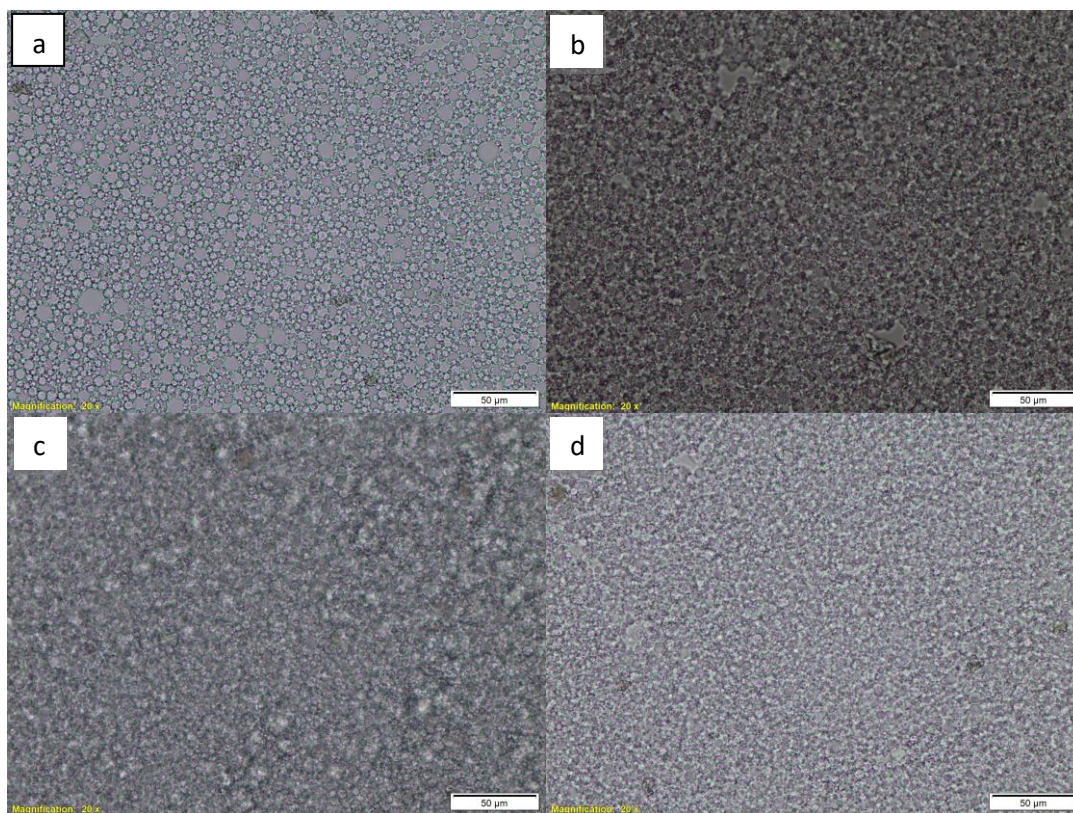
O índice de polidispersividade (PDI) é calculado através da seguinte expressão:

$$PDI = \frac{D90 - D10}{D50}$$

Resultados e Discussão

- **Microscopia**

A microscopia óptica é um método direto de análise de distribuição de gotas que permite a análise individual gota-a-gota. Na Figura 1 estão apresentadas as microscopias obtidas para as amostras de emulsão analisadas nos tempos de 5 a 15min.



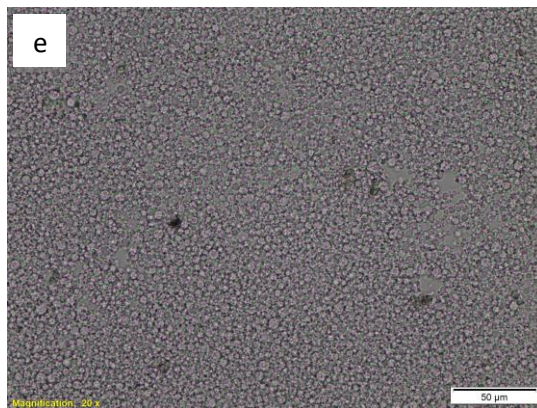


Figura 1. Microscopias das amostras de emulsão nos tempos: (a) 5min; (b) 7,5min; (c) 10min; (d) 12,5min, e (e) 15min. Imagens em escala de 50µm.

De acordo com as microscopias apresentadas na Figura 1 pode-se observar que, aparentemente, o maior tempo de emulsificação contribui para obtenção de emulsões com menores tamanhos de gotas conforme descrito por Oliveira (2010). A difícil visualização de gotas no decorrer dos tempos analisados sugere que a variável tempo de agitação influi positivamente no preparo da emulsão.

- **Distribuição do tamanho de gotas**

A estabilidade da emulsão depende da sua DTG tanto em relação ao diâmetro das gotas quanto à variação desses diâmetros, ou seja, sua polidispersividade. Segundo Salager (1999) e Montalvo (2008), emulsões mais estáveis são emulsões mais viscosas dado que a viscosidade é obtida através do atrito entre as gotículas dispersas. Menores diâmetros conferem uma maior área de superfície e consequentemente mais atrito, e a semelhança desses evita que as gotas coalesçam através do fenômeno de envelhecimento de Ostwald, onde o crescimento das gotas maiores dá-se em detrimento das menores, sendo facilitado pela ocupação de espaços “vazios” entre as gotas maiores pelas menores (SALAGER, 1999).

Montalvo (2008, *apud* Richardson, 1950) na Figura 2 relaciona viscosidade de uma emulsão com taxa de cisalhamento e polidispersividade, deixando claro que quanto mais estreita for a DTG maior será a viscosidade. O índice de polidispersão é adimensional e correlaciona amplitude da distribuição com a sua forma.

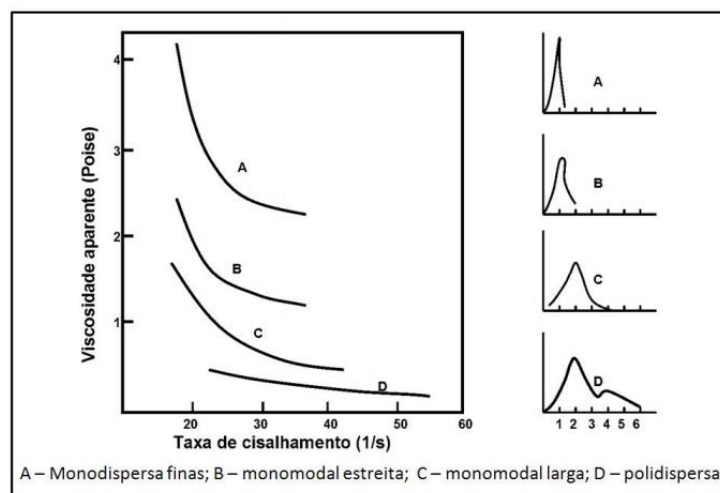


Figura 2. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e DTG correspondente às emulsões citadas.

Fonte: Montalvo, 2008.

Na Figura 3 estão apresentadas as curvas de distribuições de tamanho de gotas das cinco amostras de emulsão coletadas nos tempos de 5 a 15min.

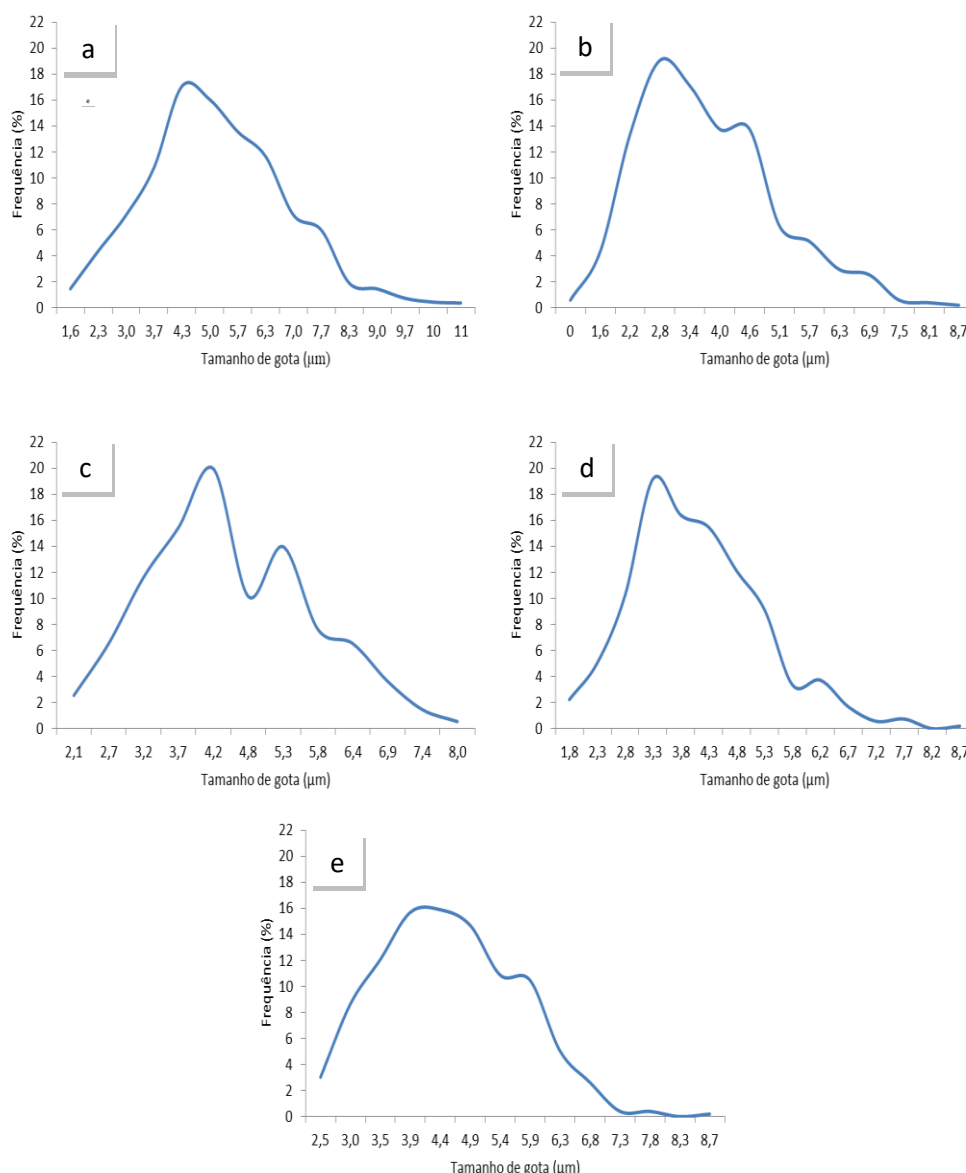


Figura 3. Gráficos de distribuição de tamanho de gotas pela frequência de ocorrência das amostras de emulsão nos tempos de: (a) 5min; (b) 7,5min; (c) 10min; (d) 12,5min, e (e) 15min.

Com base na análise da Figura 3, pode-se verificar que a distribuição de tamanho de gotas sofre um decréscimo em cerca de 33,1% quando comparadas as faixas de distribuição referentes aos tempos finais de emulsificação de 5min e 15min. Além disso, uma alta concentração de gotas com menores diâmetros, entre $3,06\mu\text{m}$ e $3,55\mu\text{m}$, foi alcançada no tempo de 12,5min. Portanto, acredita-se que com o tempo final de emulsificação de 15min as gotas aglomeradas tendem a procurar um estado de equilíbrio coalescendo e gerando gotas maiores, porém com diâmetros semelhantes.

A Tabela 2 apresenta as médias da distribuição de tamanho de gotas e índice de polidispersão (PDI) das cinco amostras de emulsão olefínica analisada.

Tabela 2. Tabela de diâmetro médio de gotas nos tempos de 5 a 15min e PDI das amostras de emulsão estudadas.

Amostra	D50 (µm)	PDI
5min	4,97	1,60
7,5min	4,14	1,6
10min	4,33	1,60
12,5min	3,87	1,12
15min	4,50	1,71
Média	4,36	1,6
Desvio Padrão	1,9	0,21

Baseando-se nos resultados das médias de DTG e relacionando-os aos valores de PDI, pode-se comprovar que o tempo de 12,5min contribuiu para obtenção de uma emulsão com gotas de menores diâmetros, sendo a emulsão com menor índice de polidispersividade em relação às demais amostras analisadas.

Conclusões

Com o objetivo de avaliar a influência do tempo de emulsificação no tamanho de gotas de emulsões olefinicas visando sua aplicação em fluidos de perfuração sintéticos, pode-se concluir que:

- O aumento do tempo final de emulsificação possui forte influência na distribuição de tamanho de gotas;
- A partir de um ponto limite as gotas coalescem a fim de permanecer em estado de equilíbrio;
- A distribuição de tamanho de gotas mais estreita e com menor índice de polidispersividade foi obtida no tempo de 12,5min de emulsificação, demonstrando ser possivelmente o melhor tempo de emulsificação final, a fim de conferir melhores propriedades reológicas e de estabilidade da emulsão.

Agradecimentos

Os autores agradem a PETROBRAS, pelo apoio financeiro à pesquisa, por meio dos projetos TCs N^{os} 5850.0106843.18.9 e 5850.0109315.18.9.

Referências Bibliográficas

CHANAMAI, R.; HERRMAN, N.; MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic Spectroscopy Study of Flocculation and Shear-Induced Floc Disruption in Oil-in Water Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.204, n.2, 15 August 1998, p.268-276.

MONTALVO, E M. **Escoamento de Emulsões Óleo em Água através de Microcapilares**, 2008. 125f. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica). Pontífica Universidade Católica (PUC). Programa Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rio de Janeiro.

OLIVEIRA, A. G. **Caracterização da Distribuição do Tamanho de Gotas em Emulsões Água em Óleo Utilizando Diferentes Técnicas de Medição**, 2010. 125f. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá,

RAMALHO, J. B. V. S; OLIVEIRA, M. C. K. Metodologia para Determinação da Distribuição do Diâmetro de Gotas em Emulsões de Petróleo do Tipo Água-Óleo por Difração a Laser. **Bol. téc. Petrobrás**, Rio de Janeiro, 42 (1/4): 72-76, jan./dez., 1999.

ROSA, J. J. Desenvolvimento de um Novo Processo de Tratamento de Águas Oleosas - Processo FF. **XIX Prêmio Jovem Cientista**, 2003. Água - Fonte da Vida.

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

SALAGER, Jean-Louis. Formulación, Composición, y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte. Parte B. **Cuaderno FIRP # S747- B**. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela, 1999.