

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da Relação entre as Propriedades de Emulsões Olefínicas e a Medida de Tensão Superficial

AUTORES:

Laura Rafaela Cavalcanti de Oliveira¹, Mário César de Siqueira Lima¹, Luciana Viana Amorim¹

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Campina Grande

AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DE EMULSÕES OLEFÍNICAS E A MEDIDA DE TENSÃO SUPERFICIAL

Resumo

Os fluidos de perfuração sintéticos foram projetados a fim de obter um fluido que combine as vantagens técnicas dos fluidos base óleo e a baixa toxicidade dos fluidos base água. Esses fluidos caracterizam-se por serem emulsões que consistem em dispersões coloidais formadas por dois fluidos imiscíveis, nos quais um componente orgânico sintético é a fase contínua e, de modo geral, uma salmoura é a fase dispersa do sistema na forma de gotas. Os fenômenos que regem as propriedades e o comportamento das emulsões é fortemente governado pelos fenômenos de superfície que o compõe, a exemplo da tensão superficial. Desse modo, este trabalho teve por objetivo verificar a relação entre as propriedades de emulsões olefínicas, utilizadas em fluidos de perfuração sintéticos, e a medida de tensão superficial obtida a partir do tensiômetro. Para tal, foi avaliada a influência da presença de emulsificantes e da natureza química dos meios aquosos da fase dispersa da emulsão nos valores de tensão superficial medidos. Foram preparadas amostras de olefina com diferentes concentrações de emulsificantes, e emulsões inversas olefínicas com diferentes meios aquosos (salmoura de NaCl, salmoura de CaCl₂ e H₂O deionizada) e concentrações de emulsificantes. A tensão superficial foi quantificada a partir do tensiômetro SensaDyne QC 6000, no qual foi aplicado o método da máxima pressão da bolha, que trabalha com dois capilares de diâmetros diferentes, onde é bombeado um gás inerte (nitrogênio). Além disso, foi feita a caracterização dessas amostras mediante a verificação do comportamento reológico e microscopia óptica, a partir do viscosímetro Brookfield, modelo LVDV2T e Microscópio óptico vertical Olympus CX31, respectivamente. Diante dos resultados, foi possível verificar que os valores de tensão superficial, obtidos nas amostras preparadas, apresentaram influência tanto da viscosidade, quanto da natureza química dos componentes. Além disso, foi possível identificar que os valores de tensão superficial medidos no equipamento não são indicadores diretos dos fenômenos na interface água-óleo do sistema.

Palavras-chave: fluidos de perfuração sintéticos, propriedades de emulsões, tensiômetro.

Abstract

Synthetic drilling fluids were designed in order to obtain a fluid that combines the technical advantages of oil-based fluids and the low toxicity of water-based fluids. These fluids are characterized by being emulsions that consist of colloidal dispersions formed by two immiscible fluids, in which a synthetic organic component is the continuous phase and, in general, a brine is the dispersed phase of the system, in the form of drops. The phenomena that rule the properties and behavior of emulsions are strongly governed by the surface phenomena that composes them, such as surface tension. Thus, this work aimed to verify the relationship between the properties of olefinic emulsions, used in synthetic drilling fluids, and the surface tension measurement obtained from the tensiometer. To this end, the influence of the presence of emulsifiers and the chemical nature of the aqueous media of the dispersed phase of the emulsion on the measured surface tension values was evaluated. Olefin samples were prepared with different concentrations of emulsifiers, and also inverse olefinic emulsions samples with different aqueous media (NaCl brine, CaCl₂ brine and deionized H₂O) and emulsifier concentrations. The surface tension was quantified using the SensaDyne QC 6000 tensiometer, in which the maximum

bubble pressure method was applied, which works with two capillaries of different diameters, where an inert gas (nitrogen) is pumped. In addition, the characterization of these samples was executed by verifying the rheological behavior and by means of optical microscopy, using the Brookfield viscometer, model LVDV2T and the Olympus CX31 Vertical Optical Microscope, respectively. In view of the results, it was possible to verify that the surface tension values obtained in the prepared samples were influenced by both the viscosity and the chemical nature of the components. In addition, it was possible to identify that the surface tension values measured in the equipment are not direct indicators of the phenomena at the water-oil interface of the system.

Keywords: synthetic drilling fluids, emulsion properties, tensiometer.

Introdução

Os fluidos de perfuração base sintética foram projetados a fim de se obter um fluido que combine as vantagens técnicas dos fluidos base óleo e a baixa toxicidade dos fluidos base água. Esses fluidos caracterizam-se por serem emulsões, que consistem em dispersões coloidais formadas por pelo menos dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis (Shaw, 1975), nas quais um componente orgânico sintético é a fase contínua e, de modo geral, uma salmoura é a fase dispersa do sistema (Neff *et al.*, 2000).

Os fenômenos que regem as propriedades e o comportamento das emulsões é fortemente governado pelos fenômenos de superfície que o compõe, entre estes, a tensão superficial se destaca por ser uma manifestação macroscópica de um fenômeno físico causado pelas forças de coesão entre moléculas semelhantes numa interface líquido-líquido ou líquido-gás. A força atrativa exercida sobre as moléculas da superfície de um líquido pelas moléculas do interior faz com que o líquido assuma uma forma de menor área superficial (Nascimento, 2008).

De acordo com Almeida *et. al* (2017), os emulsificantes desempenham papel crucial na formação de sistemas emulsionados, pois estes são responsáveis por reduzir a tensão interfacial das fases oleosa e aquosa, e por impor uma barreira estabilizadora às gotículas da fase dispersa, formadas durante o processo de emulsificação.

A mensuração da tensão pode ser realizada utilizando diferentes tipos de tensiômetros, cujo princípio similar se baseia em: inserir um objeto sólido no líquido de interesse, determinar o comprimento da linha de contato sólido-líquido, e medir a força adicional aplicada sobre o objeto pelo líquido observado. A tensão superficial é então obtida dividindo-se a força medida pelo comprimento determinado.

Diante disto, este trabalho teve por objetivo verificar a relação entre as propriedades de emulsões olefinicas, utilizadas em fluidos de perfuração sintéticos, e a medida de tensão superficial obtida a partir do Tensiômetro SensaDyne QC 6000.

Metodologia

Preparo das emulsões

Foram preparadas amostras contendo olefina, com diferentes concentrações de emulsificantes, e emulsões inversas olefinicas, contendo diferentes meios aquosos e concentrações de emulsificantes. As amostras foram preparadas utilizando o misturador IKA Ultra Turrax T25 sob velocidade rotacional de 12.400 rpm.

I. Amostras de olefina e diferentes concentrações de emulsificantes

Para o preparo das amostras compostas de olefina e diferentes concentrações de emulsificantes, denominadas de A1, A2, A3 e A4, foram utilizadas a olefina, cal hidratada e emulsificantes (EA e EB). Estes foram adicionados paulatinamente, segundo a ordem apresentada na Tabela 1, com intervalos de 5 min entre a adição de cada um, e, após a adição de todos, manteve-se a agitação do sistema durante 5 min, totalizando o tempo de agitação de 15 min.

Tabela 1. Composição das amostras sem fase aquosa.

Amostra	Olefina (mL)	EA (g)	EB (g)	Cal hidratada (g)
A1	210	9,0	0,0	5
A2	210	0,0	9,0	5
A3	210	6,3	2,7	5
A4	210	2,7	6,3	5

II. Emulsões inversas contendo diferentes meios aquosos e concentrações de emulsificantes

Para o preparo das emulsões inversas contendo diferentes meios aquosos e concentrações de emulsificantes, foram utilizadas a olefina, cal hidratada, emulsificantes (EA e EB) e a fase aquosa. Estes foram adicionados paulatinamente, segundo a ordem apresentada na Tabela 2, com intervalos de 5 min entre a adição de cada um, e após a adição de todos, manteve-se a agitação do sistema durante 5 min, totalizando o tempo de agitação de 20 min. Sendo as amostras das emulsões inversas de salmoura de NaCl, denominadas de N1, N2 e N3, emulsões inversas de salmoura de CaCl₂, denominadas de C1, C2 e C3, e emulsões inversas de água deionizada, denominadas de H1, H2 e H3.

Tabela 2. Composição das emulsões inversas.

Amostra	Olefina (mL)	EA (g)	EB (g)	Fase dispersa (mL)	Cal hidratada (g)
N1	210	9	0	140	5
N2	210	0	9	140	5
N3	210	6,3	2,7	140	5
C1	210	9	0	140	5
C2	210	0	9	140	5
C3	210	6,3	2,7	140	5
H1	210	9	0	140	5
H2	210	0	9	140	5
H3	210	6,3	2,7	140	5

Tensão Superficial

Para avaliação da tensão superficial das amostras, foi utilizado o equipamento tensiômetro SensaDyne QC 6000 (Figura 1), em que foi aplicado o método da máxima pressão da bolha, o qual trabalha com dois capilares de diâmetros diferentes, onde é bombeado um gás inerte (nitrogênio).

Comportamento Reológico

As propriedades reológicas das amostras foram medidas em um viscosímetro da marca Brookfield, modelo LVDV2T. Foi utilizado o *spindle* SC4-18 e realizadas medições nas velocidades entre 2 e 120 rpm. Cada leitura foi efetuada com intervalos de rotação de 2 rpm e os dados foram processados com o *software* Rheocalc T 1.2.19.

Microscopia Óptica

Para avaliação da distribuição e do tamanho de gotas das emulsões, foram obtidas imagens microscópicas para cada amostra, utilizando o microscópio óptico Olympus CX31, com lentes objetivas de aumento de 4, 10, 40 e 100 vezes, e câmera digital Olympus LC-30 acoplada. As imagens resultantes foram processadas usando o *software* Stream Essentials.

Resultados e Discussão

Comportamento Reológico

Os índices de consistência (K) do modelo reológico da potência, em cP, obtidos no ensaio realizado, estão dispostos na Figura 1.

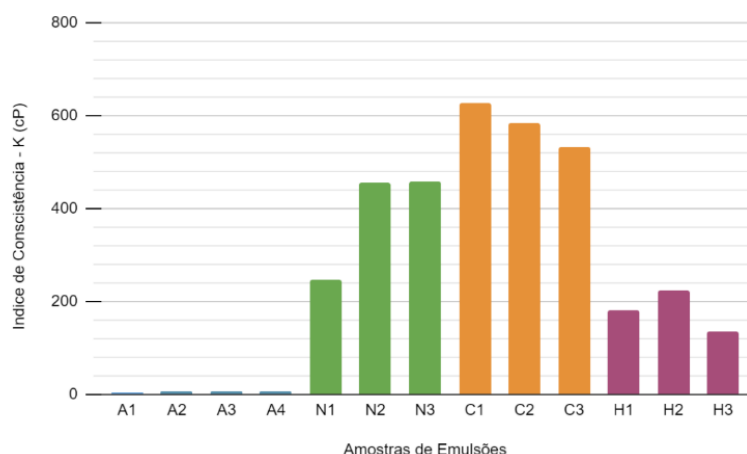


Figura 1. Valores do parâmetro índice de consistência (K), do modelo reológico da potência, das amostras de olefina com diferentes concentrações de emulsificante e das emulsões inversas olefinicas, com diferentes concentrações de emulsificantes e meios aquosos.

Segundo Machado (2002), o índice de consistência indica o grau de resistência do fluido ao escoamento. Logo, para um dado limite de escoamento, líquidos que apresentam maiores valores de K, possuem maior viscosidade. É possível observar nos resultados apresentados na Figura 1, que a adição de qualquer concentração de emulsificantes somente na olefina não alterou os valores de K. Além disso, verifica-se que as amostras das emulsões inversas de água deionizada apresentaram os menores valores de K, enquanto que as amostras das emulsões inversas preparadas com as salmouras apresentaram os maiores valores de K, logo, maior viscosidade.

A influência da natureza química da fase dispersa nas propriedades de emulsões foi discutida por Perles *et al.* (2012), que verificaram que as emulsões preparadas com água apresentam menor estabilidade, enquanto que as preparadas com salmoura possuem maior estabilidade, desde que a concentração salina não exceda uma concentração crítica, acima da qual essa estabilidade passa a diminuir.

Além disso, foi verificado por Costa (2019) que, de modo geral, emulsões menos estáveis possuem menores valores de viscosidade. Dessa forma, as emulsões inversas de água são menos estáveis, e emulsões menos estáveis são menos viscosas, o que concorda com os menores valores de viscosidade observados nas amostras das emulsões inversas de água deionizada. A presença apenas do emulsificante EA nas emulsões inversas de salmoura de CaCl_2 (C1) conferiu maiores valores de viscosidade, no entanto, nas emulsões inversas de salmoura de NaCl, a amostra que possui apenas esse emulsificante (N1) apresentou o menor valor de viscosidade entre o seu grupo de amostras. Esse comportamento reforça a influência da interação química entre os componentes nas propriedades.

Tensão superficial

Os valores de tensão superficial (dyn/cm) medidos para as amostras preparadas estão dispostos na Figura 2.

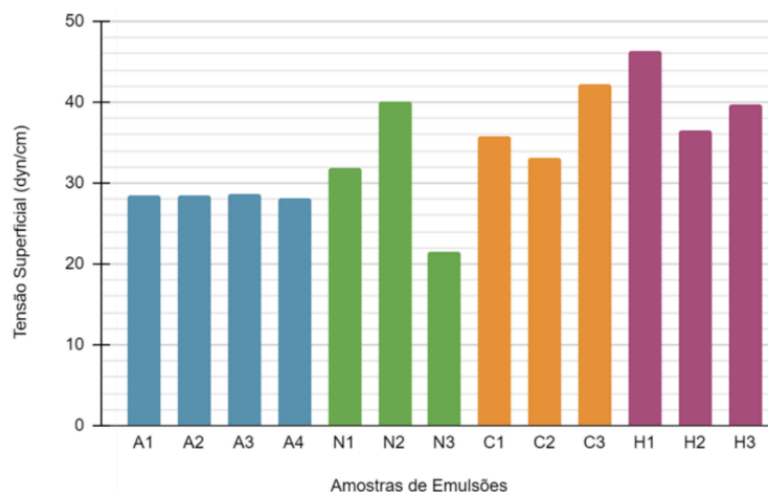


Figura 2. Resultados obtidos a partir do ensaio de tensão superficial nas amostras de olefina com diferentes concentrações de emulsificante e das emulsões inversas olefínicas com diferentes concentrações de emulsificantes e meios aquosos.

Assim como não foram observadas alterações significativas nos valores de índice de consistência nas amostras contendo apenas olefina com diferentes concentrações de emulsificante, também não houveram alterações significativas nos valores de tensão superficial destes. Entretanto, nas amostras de emulsão, houve alteração dos valores de tensão, influenciados pela natureza do meio aquoso utilizado e pelas concentrações dos emulsificantes. Foi verificado que a presença da fase dispersa nas emulsões promoveu um aumento nos valores de tensão superficial, com exceção da emulsão N3, que possui fase aquosa de salmoura NaCl e contém tanto o emulsificante EA, quanto o emulsificante EB, numa proporção de 70% e 30%, respectivamente. Essa amostra apresentou uma diminuição na tensão superficial medida quando comparada com as amostras preparadas apenas com olefina e emulsificantes.

Nas amostras de emulsões inversas de salmoura, a tensão superficial, na maior parte das amostras estudadas, foi maior para maiores valores de viscosidade e menor para menores valores de viscosidade. Esse comportamento pode ser explicado a partir da influência da viscosidade nos valores medidos de tensão superficial, uma vez que quanto mais viscosa a amostra, maior a dificuldade que a bolha de gás, utilizada no ensaio, apresenta para fluir, levando um tempo maior para atravessar a amostra de emulsão, o que resulta em um maior valor de tensão superficial medido. Diferentemente, foi observado que as amostras de emulsões inversas de água deionizada apresentaram maiores valores de tensão superficial e menores valores de viscosidade, sugerindo que além da influência da viscosidade, também é possível observar a influência da interação química dos componentes presentes nas amostras. No entanto, os valores de tensão superficial medidos no equipamento não são indicadores diretos dos fenômenos na interface água-óleo do sistema.

Microscopia Óptica

Foram obtidas fotomicrografias nos aumentos de 4, 10, 40 e 100 vezes, no entanto, as imagens que apresentaram melhor visibilidade foram as registradas com aumento de 40 vezes. Portanto, estas estão apresentadas na Figura 3, sendo a escala representada para cada imagem de 50 μm .

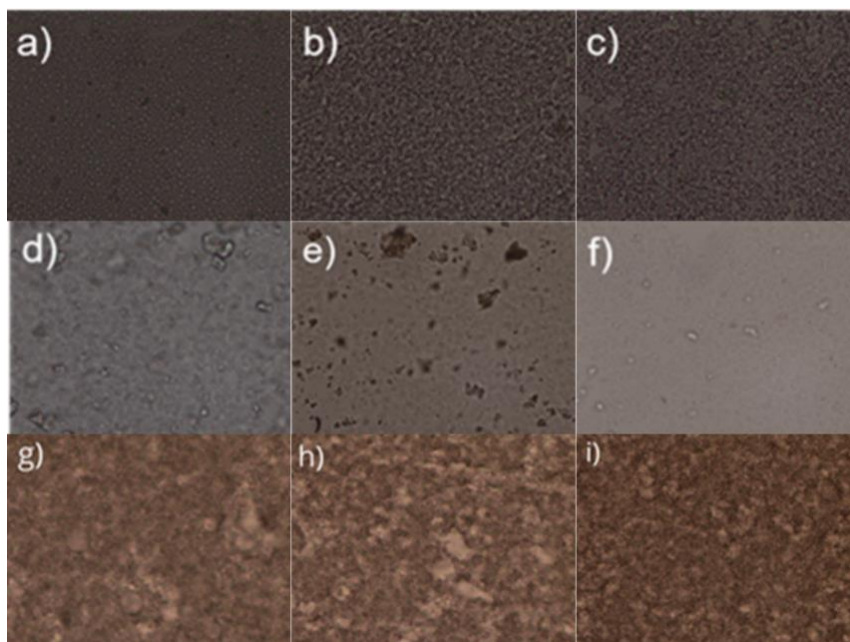


Figura 3. Fotomicrografias das emulsões N1 (a); N2 (b); N3 (c); C1 (d); C2 (e); C3 (f); H1 (g); H2 (h); H3 (i).

Segundo Salager (2000), pode-se constatar que gotas dispersas com menor tamanho conferem ao sistema, de modo geral, melhores propriedades físicas, como viscosidade e estabilidade. Conforme observado, a adição do emulsificante B nas emulsões N2, N3, H2 e H3 favoreceu a obtenção de gotas com menor tamanho aparente em relação às emulsões N1 e H1 que foram preparadas apenas com o emulsificante A. Assim, as amostras contendo emulsificante B apresentaram menor tamanho de gota aparente. Esse resultado concorda com o que foi verificado no comportamento reológico, no qual as amostras N2 e N3 possuem os maiores valores de viscosidade e, conseqüentemente, maiores valores de tensão superficial, quando se trata da salmoura de NaCl.

Ainda foi possível observar que as amostras de emulsões inversas de salmoura de CaCl_2 independentemente do tipo de emulsificante utilizado, aparentemente, apresentaram tamanho de gota menor, uma vez que é mais difícil a visualização destas, quando comparado ao das amostras das emulsões inversas de NaCl e água deionizada, concordando também com seus valores de viscosidade que foram os maiores e, conseqüentemente, maiores valores de tensão superficial.

Conclusões

Com o objetivo verificar a relação entre as propriedades de emulsões olefinicas, utilizadas em fluidos de perfuração sintéticos, e a medida de tensão superficial obtida a partir do Tensiômetro SensaDyne QC 6000, pôde-se concluir que:

- A adição de qualquer concentração de emulsificante, somente na olefina, não alterou os valores de tensão medidos no equipamento;
- A viscosidade e a tensão superficial dependem da natureza química da salmoura e da interação entre os componentes e o emulsificante utilizado no sistema;

- Nas amostras de emulsões inversas de salmoura de NaCl e CaCl₂, na maior parte das amostras estudadas, a tensão superficial foi maior para maiores valores de viscosidade e menor para menores valores de viscosidade;
- Maiores valores de viscosidade, na maior parte das amostras estudadas, indicaram maiores valores de tensão superficial, uma vez que a bolha de gás utilizada no equipamento levará um tempo maior para atravessar a amostra de emulsão;
- A adição do emulsificante B nas amostras de NaCl e H₂O favoreceu a obtenção de gotas com menor tamanho aparente em relação às observadas nas emulsões que foram preparadas apenas com o emulsificante A;
- Independentemente do tipo de emulsificante utilizado nas amostras de CaCl₂, estas apresentaram tamanho de gota aparente menor, o que concorda com os valores apresentados de viscosidade que foram os maiores e, conseqüentemente, maiores valores de tensão superficial.

Assim, foi observado que os valores medidos apresentaram influência tanto da viscosidade, quanto da natureza química dos componentes. Além disso, foi possível identificar que os valores de tensão superficial medidos no equipamento não são indicadores diretos dos fenômenos na interface água-óleo do sistema.

Agradecimentos

Agradeço ao Laboratório de Pesquisa em Fluidos de Perfuração (PeFLab), pela estrutura, equipamentos cedidos e a todas as pessoas que dele fazem parte. Agradeço também à Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal de Campina Grande.

Referências Bibliográficas

ALMEIDA, M. L.; CHARIN, R. M.; NELE, M.; TAVARES, F. W. Stability studies of high-stable water-in-oil model emulsions. **J. Dispersion Sci. Technol.** v. 38, p. 82-88, 2017

COSTA, W. R. P. **Análise do Impacto da Adição de Sólidos às Propriedades de Emulsões Olefinicas Usadas em Fluidos de Perfuração.** Dissertação (Mestrado em Exploração Petrolífera e Mineral). Waleska Rodrigues Pontes da Costa. – UFCG/PPGEPM: Programa de Pós-Graduação em Exploração Petrolífera e Mineral. Campina Grande, 2019.

MACHADO, J.C.V. **Reologia e escoamento de fluidos – Ênfase na indústria do petróleo,** Editora Interciência, Rio de Janeiro, pp. 21-37, 2002.

NASCIMENTO, R. C. A. M. **Estudo do Fenômeno de Prisão Diferencial e da Estabilidade Térmica de Fluidos Argilosos.** Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), UFCG. Campina Grande, 2013.

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

PERLES, C. E.; VOLPE, P. L. O.; BOMBARD, A. J. F. Study of the Cation and Salinity Effect on Electrocoalescence of Water/Crude Oil Emulsions. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 26, n. 11, p.6914-6924, nov. 2012.

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.

SHAW, D. J. **Introdução a Química dos Colóides e de Superfícies**. Edgard Blücker: São Paulo, 1975.