

3

Formação de Emulsões Água-Óleo em Condições de Mistura Turbulenta

3.1

Estado da arte

3.1.1

Introdução

Escoamentos turbulentos ocorrem em diversas etapas do processo de produção de petróleo, sempre que o número de Reynolds do escoamento for superior a um determinado valor crítico. Para o caso de escoamento em tubos, a condição de escoamento turbulento é $Re = \frac{\rho V D}{\mu} > 2300$ [47].

Exemplos típicos de escoamento turbulento na produção de petróleo incluem o escoamento no fundo de poço, através de válvulas, bombas e em instalações de superfície.

Conforme descrito nos capítulos prévios, é comum a produção de misturas de água e óleo, particularmente na exploração dos reservatórios maduros, e é comum também que tal escoamento bifásico se apresente na forma de emulsões O/W ou W/O. A geração de emulsões durante a produção de petróleo acontece, além do escoamento através do meio poroso, no escoamento bifásico no fundo de poço, e através de válvulas e tubos nas instalações da superfície onde se apresentam escoamentos turbulentos. As emulsões originam vários inconvenientes operacionais já mencionados no Capítulo 1, tais como problemas nas plantas de separação de gás, grande perdas de carga nas linhas de escoamentos [4], aumentos nos custos de produção, associados com frequência a parada dos equipamentos para manutenção, redução do tempo de vida dos equipamentos por causa da corrosão e a necessidade de processos de emulsificação.

A estabilidade das emulsões produzidas em escoamentos turbulentos dependem de muitos fatores, sendo esta uma grande área de estudo. Neste

capítulo, serão descritos alguns desses fatores, como função de algumas das variáveis de operação da produção de petróleo.

As características morfológicas das emulsões produzidas também dependem fortemente das variáveis de operação dos processos de produção. O conhecimento destas características é de fundamental importância para o projeto e controle dos escoamentos do fundo do poço até as instalações de superfície. Por exemplo, podemos assumir que para uma dada concentração de óleo e água na mistura produzida, forma-se uma emulsão de água (fase interna) em óleo (fase externa). Um pequeno aumento na quantidade de água produzida, comum a medida que o reservatório torna-se mais maduro, pode levar a dois cenários distintos. O primeiro é o simples aumento de concentração da fase dispersa, que acarreta pouca alteração no escoamento. O segundo cenário é que o pequeno aumento na concentração de água é o suficiente para formar uma emulsão de óleo (fase dispersa) em água (fase contínua). A formação deste tipo de emulsão traz dois problemas. A concentração de fase dispersa é tipicamente alta, levando a viscosidades bem diferentes da que as de água-óleo, alterando completamente os padrões de escoamento observados. Sendo a água a fase externa, paradas na produção podem levar a formação de hidratos em contato com as paredes das tubulações ocasionando bloqueios irreversíveis nas mesmas. Os hidratos de gás natural são compostos de pequenas moléculas sólidas de gás e água, cristalinas e não estequiométricas [13]. São formados usualmente além das moléculas de água, de outras pequenas moléculas como o metano [48]. As moléculas de água são localizadas numa rede cristalina de hidrogênios enlaçados, contendo espaços abertos ou cavidades, e estabilizadas por moléculas hóspedes de tamanhos adequados, com diâmetros menores do que 9 Å [48].

Os hidratos se formam quando certos componentes do petróleo e água estão em contato, a baixas temperaturas e altas pressões. No caso da produção off-shore, que é a de maior volume no Brasil, estas condições tornam-se comuns no escoamento através de dutos ao longo de grandes distâncias, no mar. Também são comuns durante a produção de gás natural.

Os hidratos são sólidos que quando aglomerados entupem as linhas de escoamento, com os conseqüentes graves problemas operacionais. Por tais razões, a compreensão das condições que geram tais compostos é um aspecto de grande importância na garantia do escoamento.

Nesta seção é feita uma análise das condições (propriedades das fases e composição) que determinam a estabilidade e morfologia de uma emulsão de óleo e água. Particular atenção é dada na determinação das condições onde ocorre a inversão de fase.

3.1.2

Fatores que determinam o tipo e morfologia da emulsão produzida e a sua estabilidade

A presença de um sistema surfactante-água-óleo, não garante, numa forma única, a obtenção de um certo tipo de emulsão [49]. As condições nas quais a emulsão foi produzida, assim como a ordem ou seqüência de passos na preparação das emulsões têm uma influência definitiva na emulsão resultante. Existe então um grande número de graus de liberdade associados à estabilidade de uma emulsão. A seguir são apresentados, de um modo geral, alguns desses fatores, em alguns casos referidos à formulação de emulsões e em outros à sua geração durante a produção de petróleo, no escoamento através das instalações de superfície.

Natureza dos componentes. Existem duas regras básicas em relação à natureza das fases presentes e à emulsão produzida a partir destas. A primeira é a regra de Bancroft, que sugere que a fase externa será preferencialmente aquela onde o surfactante é mais solúvel [50]. Esta regra está sujeita a algumas exceções, já que se refere a uma tendência ou preferência, mas representa um fator muito importante sobre a estabilidade de uma emulsão: o surfactante. Os surfactantes são constituídos com freqüência por uma mistura de um grande número de substâncias, como no caso dos surfactantes naturais do petróleo. A formulação de surfactantes inclui também certas substâncias tais como cadeias longas de álcoois e óxidos de etileno que, combinados, produzem uma sinergia no sistema, segundo as propriedades e características desejadas.

A segunda regra é a regra de Ostwald. Ela refere-se às concentrações extremas de óleo ou água, como sendo estas as que determinam as fases externas e internas: aquela presente em quantidade relativamente alta será a fase continua, e vice versa. Entre estes valores extremos de concentração, a regra sugere que qualquer tipo de emulsão pode ser produzida.

Avanços têm acontecido no estudo do efeito da composição das fases sobre a estabilidade das emulsões, tomada como eixo principal a regra de Bancroft, i.e, natureza dos surfactantes e composição das fases. Um exemplo de um critério básico é o HLB do surfactante. O conceito de HLB (“hydrophilic-lipophilic-balance”, em inglês) se baseia num método experimental que consiste em atribuir um certo número HLB aos agentes tensoativos a partir de dados relativos à estabilidade de uma emulsão [49]. No Capítulo 1 deste trabalho foi feita um breve

revisão deste parâmetro, e na Tab.2.1 se apresenta uma guia do HLB recomendado segundo o produto que se pretende formular. O HLB de um surfactante pode variar com a temperatura, e não leva em conta fatores tais como a concentração de eletrólitos. O conteúdo de eletrólitos é um fator a considerar na estabilidade de uma emulsão. Por exemplo, a emulsificação de fluidos de reservatório nos processos de recuperação avançada tem mostrado uma considerável dependência com este parâmetro [51, 52, 53].

Outros critérios foram desenvolvidos baseados na regra de Bancorft são PIT (“Phase Inversion Temperature”), a regra de Windsor, e a SAD (“surfactant affinity difference”, em inglês)[49, 50, 54], também conhecida como HDL (desviação hidrofílica-lipofílica). Estes critérios levam em conta parâmetros como o ACN (número de carbonos do alceno, que descreve a fase oleosa), concentração de eletrólitos, salinidade, efeito da temperatura, e outros associados à composição do surfactante, tais como tipo de álcool e concentração, grupos de óxido de etileno presentes, entre outros. O HDL (também conhecida como SAD), por exemplo, é uma diferença entre os potenciais químicos padrões das fases óleo e água, que determina a constante de partição do surfactante entre estas duas fases [50, 54]. O HDL é um tipo de HLB, mas que inclui e que pode ser expresso como função das variáveis de formulação mencionadas neste parágrafo.

Assim, a estabilidade de uma emulsão está fortemente associada ao agente tensoativo e às fases presentes. No caso de produção de petróleo e com a presença de surfactantes naturais, a grande diversidade de componentes cria a necessidade de estudos específicos para cada sistema a ser estudado. Alguns exemplos do efeito da composição sobre a estabilidade das emulsões durante a produção de petróleo são os do efeito da presença de asfaltenos e resinas, que estabilizam as emulsões produzidas[4, 10], e dos sólidos finos que se alojam na interface [10, 41]. Ácidos presentes no óleo podem favorecer a produção de emulsões muito finas [41].

A diferença de densidades entre a fase aquosa e oleosa afeta a taxa de separação das emulsões, i.e., a sua estabilidade. A viscosidade das fases, por sua vez, tem grande influência na energia requerida para formar as gotas (eficiência da mistura das fases), e na velocidade de difusão das gotas na fase externa, afetando a coalescência entre as gotas, e portanto no tamanho final das gotas.

WOR A fração relativa de fase aquosa e oleosa, chamada WOR (“Water-oil-ratio”) ou razão de água-óleo, e em concordância com a regra de Oswald, determina em grande parte a emulsão que será produzida, em conjunto com o tipo de surfactante, pH e temperatura. A concentração da fase interna (dispersa) é a variável mais importante em relação à viscosidade de uma emulsão [53], e portanto no transporte desta através das linhas de produção. Baixas concentrações da fase interna estão associadas a um comportamento Newtoniano, enquanto que altas concentrações ao comportamento não Newtoniano.

O diâmetro de gota tende a aumentar quando a proporção da fase interna aumenta [53]. As explicações possíveis dadas a este fenômeno por Salager [53] são: (i) a eficiência da ruptura de gota diminui pelo aumento da viscosidade, que leva a uma maior dissipação viscosa e menos transferência de energia cinética, e (ii) aumento da velocidade de coalescência. Perto da concentração de fase interna na qual acontece inversão de fases, fenômeno que será descrito mais adiante, mudanças acontecem na morfologia das emulsões.

Tempo de estabilização antes da mistura. Têm sido encontradas diferenças significativas nas emulsões preparadas usando os mesmos componentes, mas seguindo diferentes protocolos na sua preparação. Existem regiões de histêrese nos diferentes métodos desenvolvidos para prever o tipo de emulsão produzida sob certas condições. O tempo de estabilização das fases após estas entrarem em contato pode ser o fator determinante, ao influenciar a migração de moléculas de surfactante na interface óleo/água.

Temperatura. Para um mesmo sistema óleo-surfactante-água, a temperatura pode ser o fator determinante no tipo de emulsão produzida, já que HLB pode variar com a temperatura, e com ele a tendência a formar um tipo de emulsão ou outro. Adicionalmente, a temperatura é um parâmetro que afeta fortemente a taxa de coalescência das gotas, que tem uma grande influência sobre a sua morfologia final. As viscosidades das fases também são fortemente afetadas por mudanças na temperatura, e assim o tamanho final das gotas.

Geometria do sistema de mistura Na preparação de emulsões, existem elementos geométricos de grande importância: forma do tanque ou recipiente de agitação, geometria do impulsor ou agitador e relação e diâmetros entre o agitador e o tanque [55].

Durante o escoamento turbulento através das instalações de superfície, tem-se constatado que a geometria do acessório por onde passa um sistema bifásico óleo-água tem grande influência no tamanho de gota das emulsões produzidas: contrações mais abruptas geram emulsões com diâmetros de gota menores.

Concentração de surfactante e tensão interfacial (TIF). Quanto menor a tensão interfacial, menor a energia requerida para gerar área interfacial:

$$dE = \sigma dA \quad (3-1)$$

onde dE é o diferencial de energia requerido para gerar um diferencial de área dA e σ é a tensão interfacial.

A tensão interfacial (TIF) de um sistema decresce com o aumento da concentração de surfactante, até aproximadamente a CMC (concentração micelar crítica). Acima deste valor, se observa apenas um ligeiro incremento na TIF com o aumento da concentração de surfactante. Se o diâmetro final da gota dependesse unicamente da TIF, deveria permanecer constante para valores maiores do que a CMC. Mas isto não ocorre, conforme descrito por Salager [53]. O diâmetro de gotas continua diminuindo com o aumento da concentração de surfactante, mesmo para valores superior à CMC. O diâmetro das gotas está determinado, entre outros fatores, pela absorção de surfactante na interface das gotas. Uma maior quantidade de surfactante absorvido gera maior estabilidade da emulsão, o que reduz a coalescência, e os diâmetros mínimo e máximo das gotas diminuem.

Em certos casos particulares, o surfactante pode reduzir a tensão interfacial a valores chamados de ultra baixos, na ordem de 0.001 dinas/cm, dando origem às chamadas “formulações ótimas” na recuperação avançada de petróleo, porque representam as condições ideais para deslocar o óleo remanescente no meio poroso de um reservatório de petróleo [53, 56].

Tempo de agitação. O tempo de agitação, conjuntamente com a intensidade, influenciam o tamanho final das gotas. Os tamanhos das gotas diminuem com o tempo de agitação, até alcançarem um valor de diâmetro de gotas assintótico [53].

Intensidade da agitação. O efeito da intensidade da agitação obtém-se conferindo as emulsões produzidas durante o mesmo tempo de agitação, usando diferentes velocidades de rotação do impulsor.

A tendência geral, como no caso do tempo de agitação, é também a diminuição do tamanho das gotas com o aumento da intensidade de agitação.

No caso do escoamento de sistemas bifásicos através de tubulações e válvulas e outros acessórios, durante a produção de petróleo, o maior cisalhamento (menor diâmetro de gotas) tem sido encontrado no escoamento através das válvulas choke [57], onde acontecem as maiores perdas de carga, por efeito da geometria da válvula. A presença de bombas (EPS) gera emulsões com diâmetros de gota bem pequenos [41].

3.1.3

Relação entre a presença de água e emulsões e a formação de hidratos

A formação de hidratos durante a produção de petróleo acontece quando entre os fluidos de produção se encontram gás, óleo, água com sais dissolvidos e inibidores inorgânicos, em condições de baixas temperaturas e altas pressões [58]. A formação ou não dos hidratos está fortemente influenciada pela composição dos fluidos do reservatório, e os modelos termodinâmicos que pretendem prever a geração destes, se ajudam na sua compreensão, pouco reproduzem o que acontece nas condições de composição reais.

O efeito dos surfactantes naturais presentes nos fluidos de produção no transporte e produção de hidratos tem sido estudado. Tais surfactantes, conforme descrito nos capítulos anteriores, são formados quando certas frações do óleo entram em contato com a água do reservatório rica em álcalis e sais inorgânicos. Portanto, a presença de água tem um papel importante na formação de tais agentes tensoativos naturais.

Entre outros fatores, um alto corte de água pode afetar o comportamento de fase dos hidratos [58]. Quanto maior a quantidade de água (corte de água), mais rápida a formação de hidratos e maior quantidade produzida [59].

Vários autores concordam que a presença de emulsões de água em óleo (W/O) favorece o transporte de hidratos através das linhas de escoamento, durante a produção de petróleo [58, 59, 60]. Nos seus experimentos, Dalmazzone et al.[60] observaram que a formação de hidratos é bem mais

rápida na presença de emulsões que no caso de soluções salinas por causa de uma área interfacial muito maior. Mohammadi [58] estudou entre outros, os efeitos dos cortes de água e da presença de emulsões sobre a formação de hidratos. Gotas de água rodeadas por surfactantes naturais criam forças repulsivas que evitam a aglomeração dos hidratos após estes serem formados, mantendo uma viscosidade tal que permite o transporte dos fluidos.

Pela sua parte, Siquin et al. [59] obtiveram como resultados dos seus estudos que a presença de emulsões W/O tem um efeito pouco significativo na cinética de formação de hidratos (nucleação e taxa de crescimento) mas que incrementa espetacularmente a quantidade de hidratos formados pelo incremento da área interfacial entre o óleo e a água. Em concordância com esses autores, um fenômeno importante na cristalização de hidratos na presença da fase hidrocarbonada, é a difusão do gás dissolvido na procura de alcançar a fase aquosa. Este fenômeno cobra maior importância se a fase aquosa encontra-se dispersa no óleo, e é fortemente influenciada pela viscosidade da fase contínua. Os autores também encontraram que a presença de grandes cortes de água aumenta a temperatura de formação de hidratos [59].

3.1.4

Inversão de emulsões

Entende-se por inversão de emulsão o fenômeno que pode acontecer como resposta de alguma mudança nos parâmetros que determinam a estabilidade da emulsão, como na WOR, temperatura, concentração ou tipo de surfactante, pH, salinidade, entre outras, e que resulta na modificação do tipo de emulsão ou na presença de emulsões múltiplas. A fase contínua pode passar a ser a fase dispersa e vice versa. Por exemplo, uma emulsão W/O pode virar a O/W, ou uma emulsão múltipla W/O/W pode virar O/W.

Existem dois tipos de inversão, uma chamada de *inversão padrão* e outra de *inversão dinâmica* [50]. A *inversão padrão* está associada à situação em que duas emulsões, preparadas em condições muito similares, com apenas uma pequena diferença, apresentam morfologias diferentes, i.e. a fase dispersa de uma é a fase contínua da outra. A *inversão dinâmica* se apresenta quando uma emulsão é submetida a mudanças contínuas em alguma condição, normalmente a agitação constante, até a morfologia mudar. Em ambos casos, se diz que a diferença se deve à passagem através de uma linha-fronteira, em algum diagrama que determina o tipo de emulsão em função das variáveis (tipo um diagrama de fase).

Vários mecanismos de inversão de emulsões têm sido propostos para explicar o fenômeno. Salager et.al [50, 61, 54] e Becher [18] fazem uma revisão de algumas das teorias. Uma delas é a de Davies, de competitividade cinética. De acordo com Salager et. al [50], Davies foi a primeira pessoa a explicar este mecanismo de inversão de emulsões como uma competitividade entre as tendências à coalescência dos tipos de emulsões possíveis. Aquela que tiver uma maior taxa de coalescência desaparece e a outra prevalece. Davies associou a taxa de coalescência com o HLB do surfactante. Este modelo é difícil de verificar por causa das dificuldades para quantificar a taxa de coalescência. O modelo “butterfly catastrophic”, por sua vez, interpreta dois casos de inversão de emulsões como função da formulação generalizada e dos variáveis composicionais: concentração de surfactante e WOR, sendo este modelo de fácil aplicação [50].

Durante a inversão de uma emulsão, a afinidade do surfactante muda, o que pode resultar em morfologias complexas como emulsões múltiplas. Por exemplo, durante a mudança de emulsão W/O para O/W, emulsões múltiplas O/W/O ou W/O/W podem ser produzidas, pela inclusão de fase contínua na fase dispersa [54]. Em muitos casos, a inversão de um tipo de emulsão para outro acontece quando é alcançado um máximo tolerável de concentração de fase interna [62].

Conforme descrito antes, o HDL permite levar em conta a grande maioria dos parâmetros de formulação que determinam preferencialmente um ou outro tipo de emulsão. O outro grande fator determinante é a WOR. Existe um mapa que é função do HDL e da WOR, que tem sido usado há muito tempo na formulação de emulsões. O mapa é uma ferramenta útil que pode ser usada para prever a morfologia e inversão de emulsões. A Fig.3.1 apresenta a forma que tem este mapa. Estes mapas são de especial utilidade quando se estudam emulsões que se encontram perto da linha de inversão no mapa, como no trabalho apresentado por Salager et al. [61].

No diagrama, os sinais (+) e (-) indicam que o HDL é positivo ou negativo, respectivamente. Um $HDL < 0$ está associado a formulações hidrofílicas enquanto que um $HDL > 0$ corresponde a formulações lipofílicas. A linha contínua é a fronteira na qual a inversão de emulsões acontece.

A linha $HDL=0$ é a chamada linha neutra ou ótima de formulação. No começo da década 1970, os pesquisadores de processos de recuperação avançada de petróleo (EOR) consideravam o $HDL=0$ como ótimo, já que esta condição corresponde simultaneamente à ocorrência de TIF ultra baixas e as melhores propriedades de recuperação de óleo [50].

As regiões **A-C-** e **A+B+** são chamadas de normais porque estão em

concordância com a regra de Bancroft, segundo a qual o tipo de emulsão depende do efeito físico-químico. As regiões **C+** e **B-** são chamadas de anormais porque não concordam com a regra de Bancroft, mas sim com a regra de Ostwald (a fase externa é favorecida pela fase existente em maior volume) [54].

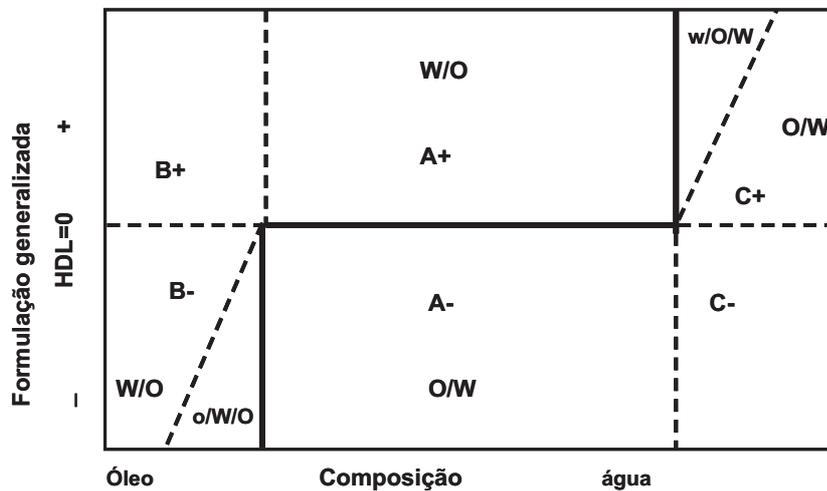


Figura 3.1: Diagrama bidimensional formação-composição.

A composição afeta a localização da linha de inversão mostrada na Fig.3.1. A Fig.3.2 [50] apresenta qualitativamente qual o efeito do aumento (seta em direção ascendente) ou diminuição (seta invertida) das variáveis concentração de surfactante, energia de agitação e viscosidade das fases sobre o deslocamento da linha de inversão, num mapa formação-composição. Conforme pode ser observado na Fig.3.2, a região onde existem emulsões O/W fica menor com o incremento da energia de agitação ou da viscosidade das fases, e cresce com o aumento da concentração de surfactante. Um efeito possível destas variações de energia de mistura pode se apresentar durante a produção de petróleo. O fato das misturas óleo-água percorrerem grandes distâncias submetidas a escoamentos turbulentos e a presença de bombas centrífugas e acessórios que induzem alto cisalhamento no escoamento, supõem variações na energia de agitação ou mistura das fases. Isto, conseqüentemente com o efeito descrito acima, poderia afetar as emulsões presentes, não só pela distribuição do tamanho de gota como também pelo tipo de emulsão produzida.

Um efeito possível em relação a viscosidade das fases, é que os óleos mais viscosos requereriam uma maior quantidade de água (corte de água) para a inversão da emulsão W/O para O/W acontecer, supondo que a concentração de surfactante permanece aproximadamente constante. O

efeito da concentração de surfactante permite a possibilidade de projetar tecnologias para adicionar agentes tensoativos ao sistema, que possam favorecer a produção de um tipo de emulsão.

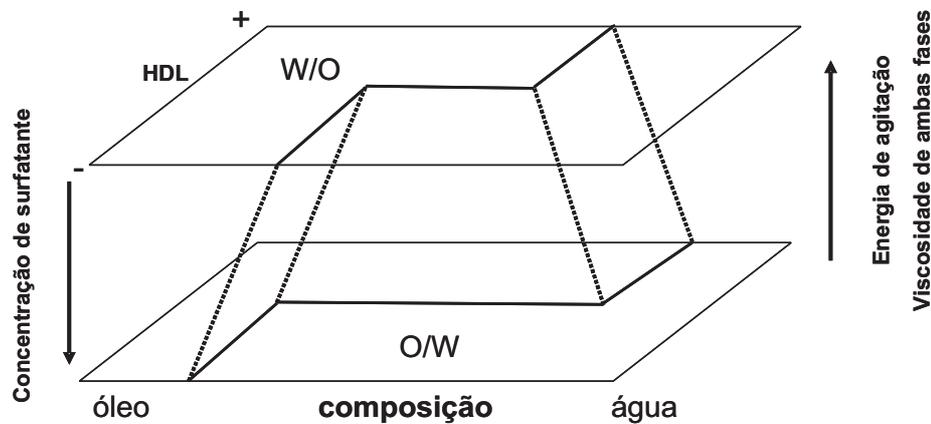


Figura 3.2: Efeito de varias variáveis sobre a localização da linha de inversão num mapa formulação-composição.

3.1.5 Metodologias para monitorar emulsões produzidas

Existem diferentes metodologias que permitem conhecer qualitativa-mente ou quantitativamente o tipo de emulsão produzida.

O estudo do comportamento reológico é uma análise que permite obter informação relativa ao tipo de emulsão, se conhecidas as viscosidades das fases envolvidas. O comportamento reológico de uma emulsão é determinado por vários fatores, sendo muitas vezes difícil atribuir um determinado efeito a apenas um fator, mas sim à combinação de vários. Os principais fatores cuja influência na viscosidade é conhecida são: viscosidade da fase externa (verificáveis pelo comportamento Newtoniano de emulsões com baixa concentração de fase interna), tamanho das gotas, WOR e a presença de tensões interfaciais ultra baixas entre o óleo e a água (que fazem a viscosidade independente da WOR [62]). Uma mudança abrupta na reologia de uma emulsão encontra-se muitas vezes associada à uma inversão de fases.

As emulsões de água em óleo apresentam altas resistências elétricas, em contraste com as emulsões de óleo em água. Emulsões múltiplas, muitas vezes presentes durante a transição de inversão de emulsões, apresentam resistências elétricas intermédias. Portanto, a medição de resistências ou condutâncias ou alguma propriedade derivada, pode proporcionar informação respeito do tipo de emulsão, ou da presença do fenômeno de inversão. Um

exemplo de aplicação de medição de propriedades elétricas de emulsões é apresentado por Salager et al. [54], que monitoraram a inversão de emulsões submetidas a mudanças na temperatura e composição num esquema sob agitação constante.

A microscopia, por sua vez, é uma ferramenta muito útil na caracterização morfológica das emulsões, em conjunto com ferramentas de processamento de imagens e de estatística. Os microscópios mais avançados vêm dotados de aplicativos que permitem, após um adequado processamento de imagens, conhecer a distribuição de tamanhos de gotas de uma amostra.

Existem equipamentos que permitem análise de distribuição de diâmetros de partículas ou gotas “on -line”, nas linhas de escoamento, o que permite conhecer quase instantaneamente a distribuição de tamanhos de gota. Estes equipamentos usam técnicas avançadas tais como escaneamento com luz laser, ou com raios infravermelho, mas alguns apresentam limitações para amostras muito opacas, ou muito concentradas, ou a altas velocidades, requerendo em muitos casos os resultados serem conferidos com aqueles derivados da microscopia, como qual pode-se dizer que ambas técnicas complementam-se. Alguns exemplos de uso destes equipamentos são descritos por Ramirez et al. [62], Van den Zande e Van den Broken [3], para estudos na escala de laboratório, e por R. Kunert et al. em estudos na escala de poço [57].

3.1.6

Testes de emulsificação fora de meio poroso: Teste das garrafas

Os chamados testes de emulsificação ou testes das garrafas são usados nos estudos de estabilidade de emulsões, como por exemplo quando se pretende conhecer a sinergia entre os componentes. Algumas aplicações são na formulação, como no caso de misturas a serem injetadas em meios poroso (EOR, processos de recuperação avançada), ou estudo de precipitação de parafinas ou de asfaltenos, produzida por alguma variação nos parâmetros físico químicos (temperatura, composição, etc.).

Os testes consistem em colocar as amostras cujo comportamento quer ser estudado em pequenos recipientes de vidro, a volume constante, se for mais de uma, e expostas à temperatura de interesse. É muito comum o uso de uma estufa quando se pretende estudar o comportamento de uma mistura a ser injetada no meio poroso, para conhecer a sua estabilidade à temperatura do reservatório.

De acordo o objetivo do estudo (escoamento em meios porosos ou fora de ele), as misturas são realizadas mediante algum tipo de agitação mecânica. O comportamento das fases é registrado mediante fotografias, filmes, anotações, e em alguns casos, amostras são tomadas para efetuar algum tipo de análise.

Alguns exemplos de aplicações de testes de garrafa são apresentados em [15, 17, 46, 56, 52, 63].

3.2 Objetivo

O objetivo principal desta parte da pesquisa é o estudo do tipo de emulsão (distribuição de tamanho de gotas e fase externa) obtida através de mistura de óleo e água em escoamento turbulento em função da concentração e propriedades das fases. O escoamento turbulento foi criado usando um misturador dotado de um rotor-extrator. As variáveis levadas em conta foram: WOR, concentração de surfactante, razão de densidades e razão de viscosidade entre o óleo e a água, todas variáveis facilmente mensuráveis em amostras coletadas na saída de um poço.

Como mencionado anteriormente, foi dada uma atenção particular aos efeitos das diversas variáveis nas condições nas quais ocorre a inversão de fases da emulsão formada.

3.3 Procedimento Experimental e Materiais

3.3.1 Materiais e Caracterização

Foram escolhidos como fase oleosa três óleos minerais de diferentes viscosidades, densidades e tensões superficiais, em seis sistemas diferentes, definidos, além do óleo, pela concentração de surfactante. As três densidades diferentes permitiram conhecer o comportamento dos petróleos equivalentes leve, mediano e pesado, segundo a classificação Baumé (° API).

A fase aquosa foi água desionizada (tratada por osmose reversa). Como agente tensoativo, foi usado o surfactante dodecil sulfato de sódio (HLB=40), a 4 diferentes concentrações. A CMC (concentração micelar crítica) do surfactante, foi determinada, e conferida com a apresentada na

Componente	Densidade (g/ml)	° API	Classificação	Viscosidade (mP.s)
Água destilada	1	—	—	1
Emca Plus	0.8647	32.14	Leve	140
Talpa 30	0.903	25.19	Mediano	460
Tivela 460	0.998	10.28	Extra Pesado	940

Tabela 3.1: Propriedades dos líquidos utilizados na preparação das emulsões (@ 25° C).

Sistema	Componentes (fase oleosa/fase aquosa)	Concentração de surfactante	Razão de viscosidades (κ)	TIF (mN/m)
IX	Emca Plus/SDS	3 x CMC	140	3.8
X	Talpa 30/SDS	0.6 x CMC	460	2.5
XI	Talpa 30/SDS	CMC	460	3.2
XII	Talpa 30/SDS	2 x CMC	460	3.3
VII	Talpa 30/SDS	3 x CMC	460	3.3
XIII	Tivela 460/SDS	3 x CMC	940	2.8

Tabela 3.2: Propriedades dos sistemas óleo-água usados nos experimentos (@ 25°C).

literatura. Novamente, a nomenclatura SDS será usada para se referir a este surfactante, ou as soluções contendo este agente tensoativo.

A caracterização dos fluidos a serem usados foi feita mediante os mesmos procedimentos descritos nas experiências do Capítulo 2.

As densidades e viscosidades dos fluidos usados na execução desta fase dos experimentos são apresentadas na Tab. 3.1. As propriedades dos sistemas óleo-água estudados são listadas na Tab.3.2. Os experimentos foram efetuados para seis sistemas diferentes, com diferentes tensões interfaciais, razões de densidades e de viscosidades.

A Fig.3.3 apresenta uma curva da tensão superficial medida para diferentes soluções de SDS. Como pode ser observado, a CMC encontra-se a valores de concentração de surfactante dentre 0.0075 e 0.009 moles/litro. Acima de 0.009 moles/litro, é observado um pequeno aumento no valor de tensão superficial medido. A curva é similar a aquela apresentada por Becher [18] para o surfactante SDS.

3.3.2 Procedimento Experimental

Preparação das emulsões. Os sistemas apresentados na Tab.3.2 foram misturados usando um equipamento Ika-ULTRA TURRAX T 25 basic, que possui um sistema rotor-extrator. O princípio de funcionamento é o seguinte: devido à elevada velocidade de rotação do rotor,

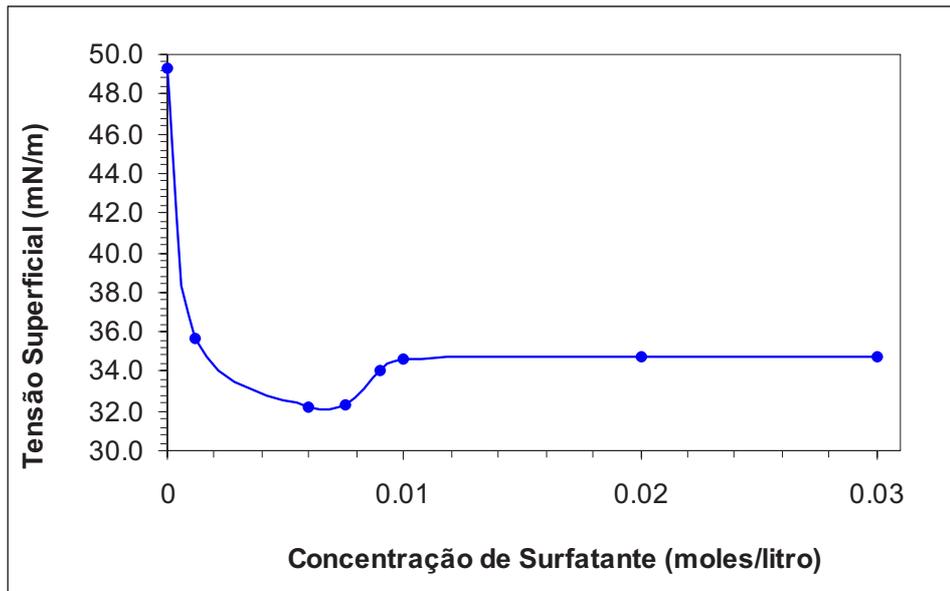


Figura 3.3: Tensão superficial medida para varias soluções de SDS, pelo método do anel.

a substância a ser processada é automaticamente aspirada axialmente para dentro do cabeçote de dispersão e seguidamente espremida radialmente pelas aberturas do conjunto rotor-extrator. Devido as elevadas forças de aceleração, o material fica exposto a forças de cisalhamento muito grandes. Na fenda de cisalhamento entre o rotor e o extrator o escoamento é turbulento, que garante uma perfeita mistura. Isto permite uma semelhança entre as condições de preparação das emulsões e aquelas de escoamento no fundo de poço, e através das válvulas, onde o sistema bifásico encontra-se submetido a grandes tensões de cisalhamento.

O equipamento utilizado é mostrado na Fig.3.4, junto com detalhes do rotor-extrator. Um esquema de seu funcionamento é mostrado na Fig.3.5.

Para cada um dos sistemas da Tab.3.2 foram preparadas 10 emulsões diferentes, variando a WOR: 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30 e 40%, em fração volumétrica, e a 25 °C. Cada um dos sistemas foi preparado de forma tal que as fases componentes estivessem em contato durante o mesmo intervalo de tempo anterior à agitação, para descartar dos resultados o fator tempo de estabilização das fases.

As emulsões foram preparadas num becker plástico, num volume de 50 ml em total, colocando o rotor sempre na mesma posição (radial e



Figura 3.4: Agitador Ika-ULTRA TURRAX T 25 basic.

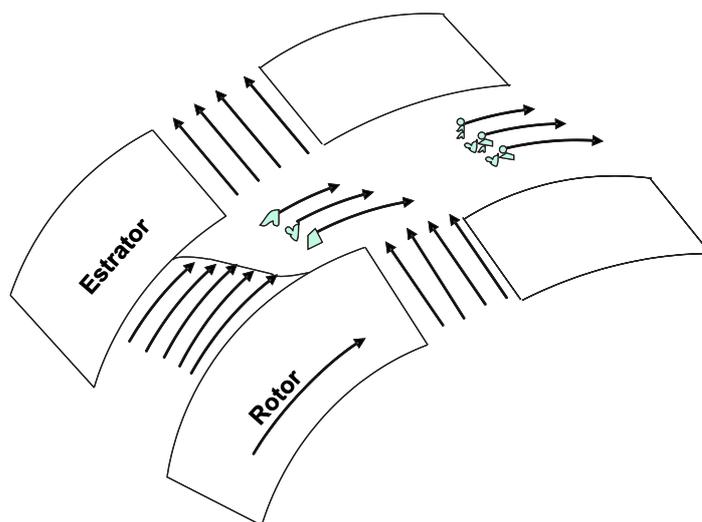


Figura 3.5: Funcionamento do rotor-extrator.

vertical), para descartar efeitos geométricos, e foram agitadas a 9500 rpm. Esta velocidade angular supõe velocidades médias aproximadas de 22 m/s, ou números de Reynolds de 11000, aproximadamente.

Cada uma das emulsões preparadas foi agitada durante 2 minutos. Tempos maiores de agitação foram descartados porque nos sistemas contendo óleos mais viscosos, observou-se um aquecimento significativo no rotor-extrator, que não podia ser controlado, e, como foi revisado antes, a temperatura de preparação afeta a emulsão resultante. Entre a preparação de uma emulsão e outra, o rotor-extrator foi limpo e depois lavado com água.

Observação do comportamento de fases das emulsões em função do tempo.

Imediatamente após preparada cada uma das emulsões, foram tomados 5 ml de cada uma, usando uma seringa, e colocados num tubo de ensaio de vidro tampado, previamente identificado, para sua observação. Os 45 ml restantes de amostra foram separados e guardados na mesma temperatura de preparação, para análises posteriores.

Foram tomadas fotografias após transcorridas 1, 2, 3, 4, 24, 48 e 72 horas após a preparação da última amostra de cada um dos sistemas, para registrar a evolução destas e alguma eventual separação de fases.

A limpeza do rotor-extrator e o seu posicionamento para o seguinte uso supõe uma diferença de tempo entre a preparação de uma emulsão e a outra. Por tanto, na bateria de 10 amostras de cada sistema, a última das amostras preparadas tem uma diferença no tempo após a preparação de pelo menos 30 minutos, por causa do tempo de agitação de cada uma e de aquele para a limpeza. Na seção de resultados, os tempos de observação foram medidos tomando como tempo inicial o correspondente à preparação da última emulsão da bateria.

Caracterização reológica das emulsões. A curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento foi determinada para três dos sistemas apresentados na Tab.3.1, cada sistema com dez concentrações de água.

Foi usado um reômetro rotacional. O princípio de funcionamento dos reômetros rotacionais está relacionado com a aplicação de uma força ou de uma velocidade numa superfície, que se encontra em contato com o fluido cuja reologia se deseja estudar. A força aplicada é convertida numa tensão de cisalhamento, e a velocidade, numa taxa de cisalhamento. Cada configuração possui constantes geométricas, que, avaliadas num ponto específico, permitem fazer a conversão mencionada.

A configuração Couette (cilindros concêntricos) é usada para fluidos de viscosidade relativamente baixa, que não geram torque suficiente usando a configuração de placas paralelas, ou nos casos nos em que as características próprias do fluido dificultam o uso de qualquer das outras configurações. A faixa de operação com esta configuração depende de fatores geométricos tais como comprimento e o raio do e o raio do copo. A configuração Couette consiste num cilindro que encontra-se acoplado a um transdutor, e um copo onde o cilindro é

submerso no fluido que vai ser analisado. O copo está dotado de um banho térmico que permite o controle da temperatura durante o teste. Foi usado um reômetro rotacional marca ARES, na configuração Couette, mais modificada. Ao invés da geometria lisa da configuração Couette original, foi usada uma nova geometria desenvolvida no Laboratório de Caracterização de Fluidos do Departamento de Engenharia Mecânica. Tal geometria modificada corrige os aparentes efeitos de deslizamento na parede [64, 65]. A modificação consiste na introdução de ranhuras longitudinais na superfície tanto do cilindro quanto do copo. As ranhuras possuem 1 mm de profundidade, 2 mm de largura e um espaçamento de 2 mm entre elas. Esta geometria foi testada com sucesso com óleos minerais padrão [65, 64].

Foram estudadas taxas de cisalhamento entre $100-0.001 \text{ s}^{-1}$. Foram tomados 6 pontos para cada década de taxa de cisalhamento, 30 no total, para cada amostra. A caracterização reológica foi feita a uma temperatura do banho de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As amostras, antes de serem colocadas no reômetro, foram suavemente homogeneizadas, para descartar separação de fases.

A Fig.3.6 mostra o equipamento usado, com um detalhe da geometria usada.



Figura 3.6: Reometro Ares, e a geometria “ Grooved”.

Caracterização das emulsões mediante a medição da resistência elétrica

Foi usado um multímetro com uma faixa de 0 a $2000 \text{ M}\Omega$. As amostras foram colocadas num volume constante de 40 ml, e as pontas de prova do multímetro colocadas sempre na mesma posição, em relação às paredes e ao fundo do becker e a elas mesmas.

Para cada bateria foi examinado o comportamento da resistência das emulsões como função da concentração de água, com o intuito de conhecer o valor deste parâmetro em cada tipo de emulsão (O/W, W/O ou múltipla). A resistência de todas as amostras foi medida a 25° C.

Determinação da morfologia das emulsões A morfologia das emulsões foi determinada mediante microscopia. As emulsões foram colocadas uma a uma num porta-amostra e visualizadas e fotografadas usando a mesma câmera e o mesmo microscópio descrito no Capítulo 2. Para cada amostra, foram tomadas 10 imagens correspondentes a diferentes regiões no porta-amostra, e com diferentes aumentos, para conseguir capturar a morfologia o melhor possível. No caso de emulsões que ficam separadas em várias fases, imagens foram tomadas de cada uma.

As emulsões muito concentradas não podiam ser visualizadas, e foram diluídas a 50% em volume usando soluções aquosas com a mesma concentração de surfactante com que foram preparadas. Foram usados lentes de 2.5x, 5x, 10x e 20x, segundo o necessário. As objetivas 2.5x e 5x foram usadas para fotografar as gotas maiores e as de 10x e 20x para as gotas de diâmetro muito pequeno. As imagens foram analisadas usando o software Axiovision (Carl Zeiss), para medir os diâmetros das gotas.

3.4 Resultados

O surfactante SDS é altamente hidrofílico. Baixas concentrações de água ($V_a/V_t = 2-6\%$ v/v), i.e, baixos valores de WOR, em presença de um surfactante altamente hidrofílico, estão localizados na região esquerda-inferior no diagrama mostrado na Fig.3.1, chamada de região **B-**, onde o tipo de emulsão obtida segue a regra de Ostwald, sendo que a fase externa é a que se encontra em maior quantidade (óleo). As emulsões nesta região foram do tipo W/O para a concentração mais baixa de água ($V_a/V_t = 2\%$). Conforme a concentração de água foi aumentada, os sistemas se aproximaram à linha de inversão, apresentando misturas o/W/O, W/O/W e W/O para as amostras com $V_a/V_t \geq 4\%$ e menores do que a concentração de inversão da emulsão. Salager et. al., conforme citado antes, atribuem este fenômeno à inclusão de fase contínua na fase dispersa [54]. As emulsões

múltiplas, conforme foi observado, são altamente instáveis ao aumento da temperatura. Durante a observação destas gotas no microscópio, que possui uma lâmpada de 35W, e numa exposição a esta durante pelo menos 1 minuto, foi observada a ruptura de tais grandes gotas, liberando as gotas mais internas. Um exemplo do fenômeno de ruptura da emulsão é apresentado na Fig.3.7. Na imagem (a) é mostrada a gota original. A imagem (b) captura o momento da ruptura da gota, e, na imagem (c), se apresenta o estado final, após a ruptura. As imagens capturadas com uma objetiva 5x. A imagem (d) amostra uma gota múltipla, com um acercamento usando uma objetiva 20x.

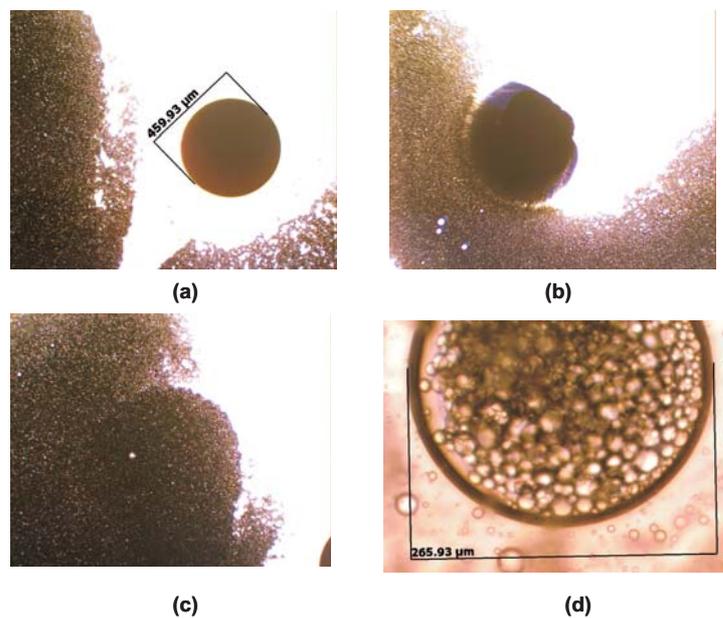


Figura 3.7: Instabilidade de uma emulsão múltipla como consequência de ter sido submetida a mudanças na temperatura.

Após a linha de inversão na Fig.3.1, os sistemas encontraram-se na região **A-**, onde existem as emulsões O/W. Para $V_a/V_t \geq 15\%$, todas as emulsões obtidas foram do tipo O/W, estando em concordância com a regra de Bancroft. Mesmo para baixas concentrações de água, prevaleceu o efeito físico-químico, i.e., o alto grau de afinidade do surfactante pela fase aquosa.

O valor de $(V_a/V_t)_i$ (fração volumétrica de água requerido para inversão da emulsão ter lugar) é diferente para cada um dos sistemas estudados, conforme será detalhado a seguir.

A medição da resistência elétrica das emulsões constituiu a ferramenta mais simples na identificação do tipo de emulsão produzida (W/O ou O/W). Emulsões W/O apresentaram resistências, muito altas, maiores do que a máxima faixa de medição do multímetro usado (2000 M Ω),

enquanto que as O/W apresentaram valores menores $1 \text{ M}\Omega$, e de ≈ 0 em alguns casos. Misturas destas emulsões (incluindo as emulsões múltiplas) apresentaram valores intermédios. A Fig.3.9(a) apresenta a resistência elétrica da emulsão em função da concentração de água para diferentes concentrações do surfactante. Os sistemas apresentados na figura foram preparados com o mesmo óleo com viscosidade de 460 cP. A concentração da fase aquosa na qual ocorre a inversão de fase é claramente identificada pela transição abrupta de alta para baixa resistência elétrica. Para o sistema VII, com concentração de surfactante $3x\text{CMC}$, a inversão de fases ocorre para $(Va/Vt)_i = 8\%$. Para o sistema com a menor concentração de surfactante, $0.6x\text{CMC}$, a inversão de fase ocorre para $Va/Vt_i = 20\%$.

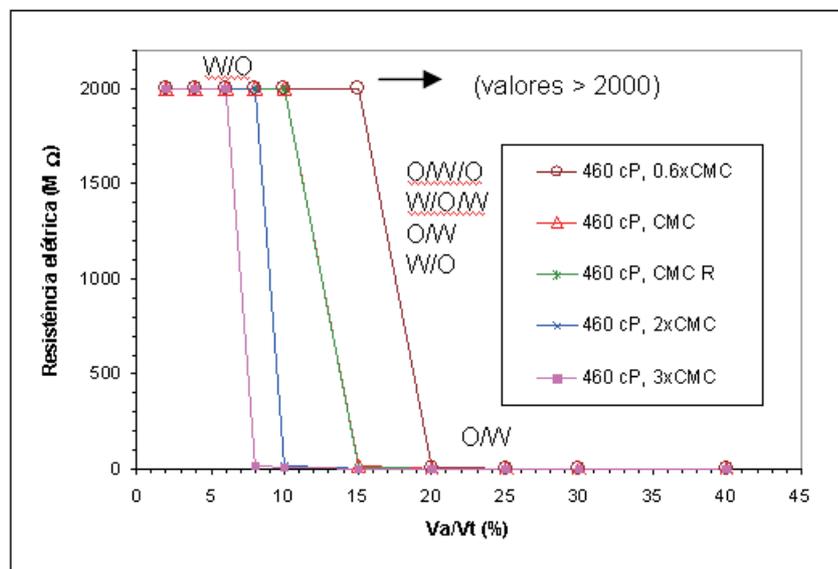


Figura 3.8: Dependência da inversão da emulsão com a concentração de surfactante.

Este resultado concorda com a teoria ilustrada na Fig.3.2, de um deslocamento da linha de inversão da emulsão na direção de menor Va/Vt_i (fração volumétrica de água requerido para inversão da emulsão ter lugar), com o aumento da concentração de surfactante. Isto pode ser explicado também dada a alta afinidade do agente tensoativo usado pela fase aquosa, facilitando a inclusão de óleo como fase interna e da água como fase externa. Foram preparadas duas baterias das emulsões do sistema XI, e as suas resistências elétricas foram medidas. Isto permitiu verificar a reprodutibilidade do método, já que na Fig.3.9 (a), as curvas correspondentes superpõem-se.

A Fig.3.9(b) apresenta o efeito das propriedades das fases (viscosidade das fases e tensão interfacial) na inversão das emulsões, para diferentes

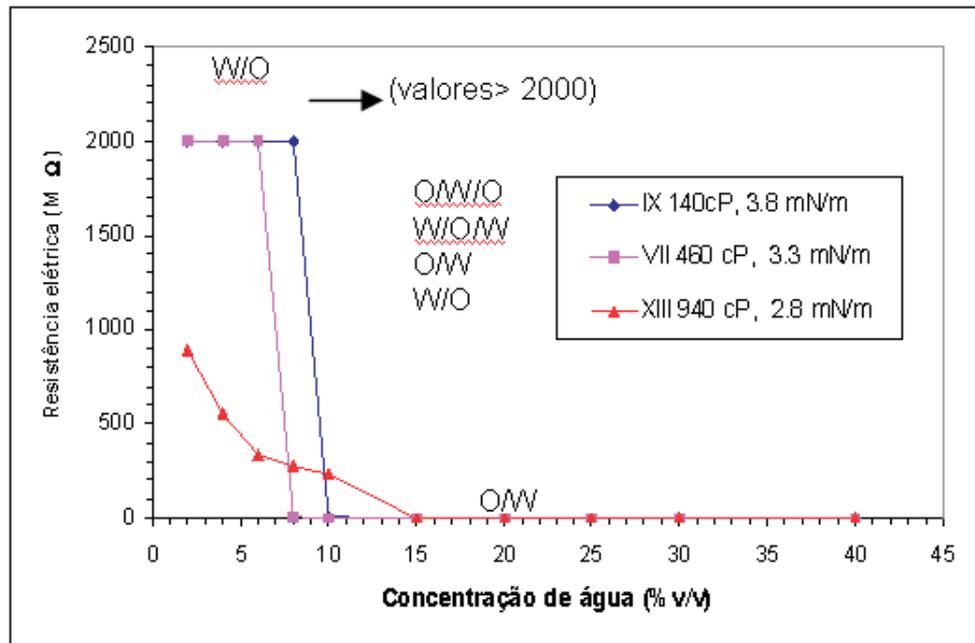


Figura 3.9: Dependência da inversão da emulsão com a composição das fases.

sistemas com a mesma concentração de surfactante. Se tomada como referência a Fig.3.2, um aumento na viscosidade das fases leva a um aumento do valor de $(Va/Vt)_i$. Os sistemas VII e XIII seguem essa tendência: Va/Vt_i dentre 8 e 15%, respectivamente. A inversão de fase para o sistema IX, que possui a menor viscosidade do óleo, ocorreu para $Va/Vt = 10\%$, valor maior que os sistema VII preparado como o óleo de $\mu = 460\text{cP}$. Esta tendência pode ser explicada pelo relativamente alto valor de tensão interfacial, que pode compensar o efeito da baixa viscosidade, apresentando uma relativa maior dificuldade para formar gotas de óleo, para uma mesma energia de agitação, conforme descrito na Eq.(3-1). O óleo do sistema XIII possui alguns componentes condutores de eletricidade, já que conforme mostrado na Fig.3.2, o sistema apresentou algum tipo de condutância nas emulsões que tinham como fase externa óleo.

A Fig.3.10 apresenta um resumo da relação entre $(Va/Vt)_i$ (considerando este como aquele valor justo após a inversão ter acontecido), a concentração de surfactante (C_s), a CMC, a razão de viscosidade óleo/água (κ') e a tensão interfacial.

Os resultados derivados da medição da resistência elétrica foram depois verificados através de outras metodologias. Isto será detalhado mais na frente. A estabilidade das emulsões foi também observada, conforme descrito a seguir.

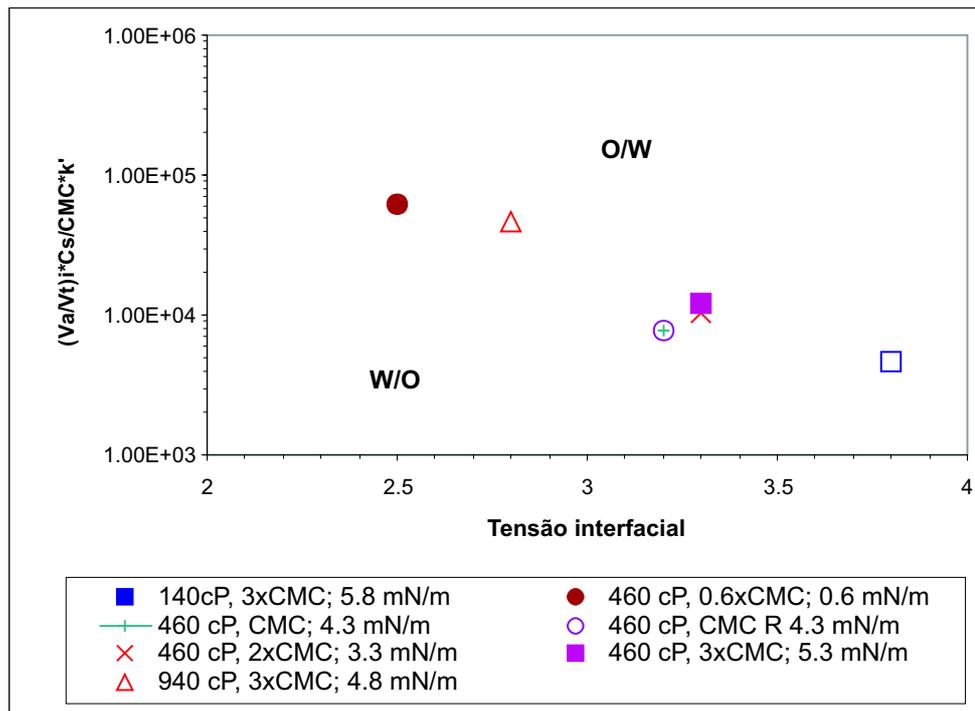


Figura 3.10: Inversão das emulsões. Dependência com a concentração de surfactante, a fração volumétrica de água, viscosidade e tensão interfacial.

A estabilidade da emulsão é apresentada neste trabalho como a capacidade dela para se manter numa única fase. Nos casos de baixa concentração de água, nos que emulsões W/O estiveram presentes, foi observada a separação de fases em duas: a de a emulsão W/O e uma pequena camada contendo basicamente óleo. Através da observação do comportamento de fases, foi possível conhecer que a estabilidade das emulsões apresentadas na Tab.3.2 se modifica muito dentre a primeiras 2 horas. Após este tempo, apresentaram-se ligeiras variações, até se completarem as 24 horas após a preparação das amostras. Para tempos maiores, nenhuma diferença apreciável por esta via foi observada. Nos que segue, as análises estarão referidas a emulsões após 24 horas de observação.

Por causa da coloração que apresenta, o óleo Talpa 30 permite uma melhor apreciação da mudanças de fases por simples observação, conforme mostrado na Fig.3.11. As amostras demarcadas em vermelho representam a faixa na que se produziu a inversão de emulsões. São indicados em cada caso, o tipo de emulsão, identificadas como W/O e O/W.

Conforme mencionado antes, foi observada a presença de emulsões múltiplas nas concentrações anteriores à inversão. Na Fig.3.11 são indicadas as amostras onde emulsões múltiplas se ocorreram. Também são mostradas as amostras onde água livre foi produzida. O intervalo em que se produz

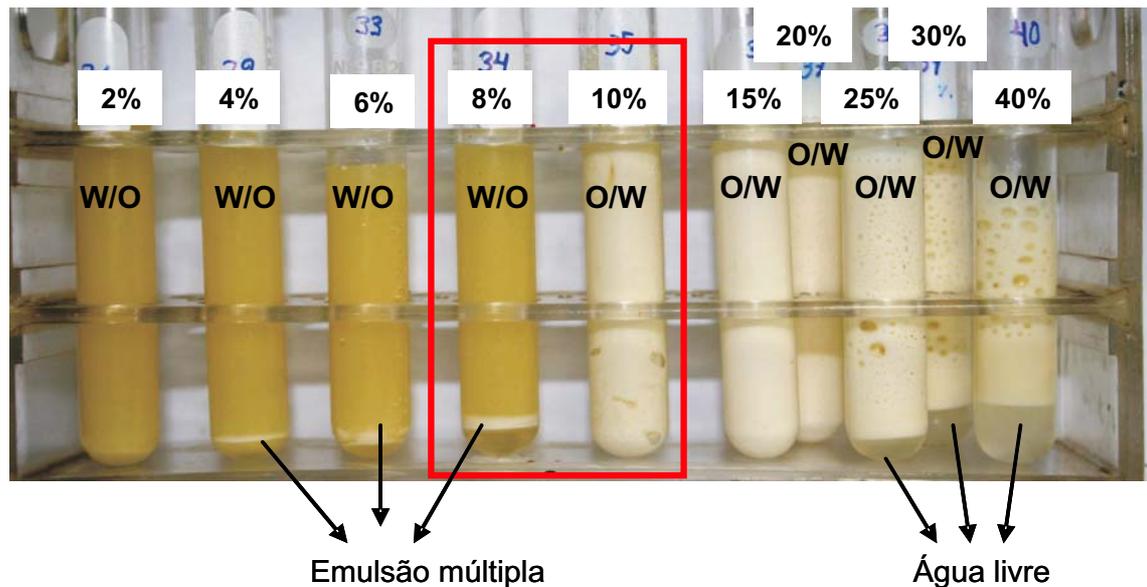


Figura 3.11: Comportamento de fases. Sistema XII.

a inversão de emulsões foi verificado mediante os testes de medição de resistência, pela análise mediante microscopia e pelo estudo reológico das emulsões, detalhados mais na frente.

A Fig.3.12 foi obtida mediante microscopia, usando uma objetiva de 20x em todos os casos. Ela ilustra as mudanças que acontecem na morfologia das emulsões a medida que a concentração de água aumenta. Em cada fotografia, são mostradas as maiores gotas observadas para cada amostra. Como pode ser observado, a emulsão W/O está composta por gotas muito pequenas a $V_a/V_t = 2\%$, e conforme aumenta este valor, começam a se produzir as emulsões múltiplas. Já a emulsão de 8% apresenta gotas bem maiores, além das gotas múltiplas. Esta emulsão sofre inversão a V_a/V_t entre 8 e 10 %. Um aumento no diâmetro das gotas é observado após da inversão.

A densidade teve influência na separação das emulsões em mais de uma fase, como é de se esperar. A Fig.3.13 apresenta a estabilidade das emulsões como função da fração de água livre (não emulsionada) $(V_a/V_t)_L$, respeito do volume total V_a/V_t , após 24 horas de mistura. Como pode ser observado, uma separação maior aconteceu nos casos em que a razão de densidade óleo água foi menor, i.e, óleos leves separariam mais do que os pesados. A presença de água livre, conforme descrito no estado da arte, pode afetar a produção nos casos que apresentam tendência à formação de hidratos, mas pode constituir uma vantagem na hora da separação.

O efeito da concentração de surfactante foi também analisado. Maior

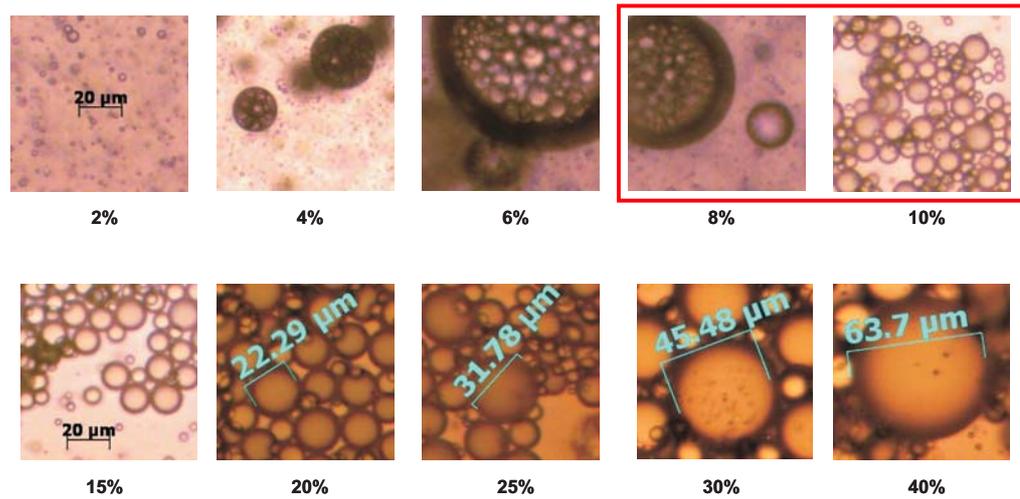


Figura 3.12: Inversão da emulsão. Seguimento mediante microscopia. Sistema XII. Objetiva 20x.

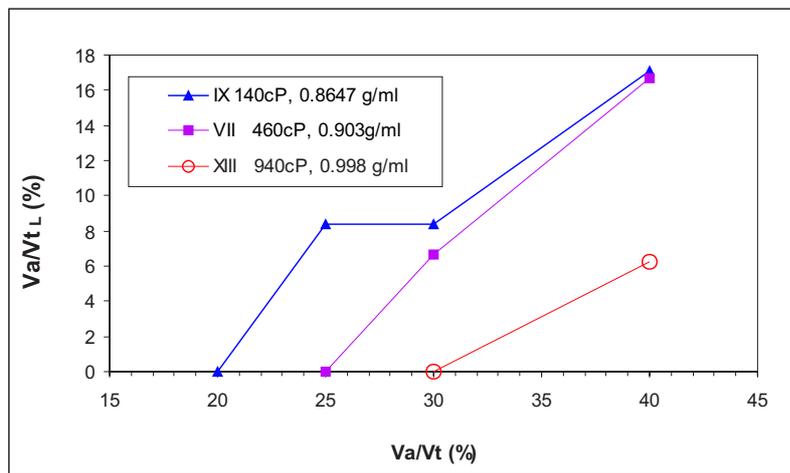


Figura 3.13: Efeito da densidade na estabilidade das emulsões. Geração de água livre. Sistemas IX, VII e XIII.

separação de fases (maior valor Va/Vt_L) foi observada para as menores concentrações de surfactante, para um mesmo óleo, conforme mostrado na Fig.3.14. Uma maior quantidade de surfactante permite uma maior adsorção deste na interface óleo-água, criando forças repulsivas que inibem a coalescência. Conseqüentemente, as gotas finais são menores quanto maior a concentração de surfactante, e demoram mais tempo para separar (ascender na solução) do que gotas grandes.

As emulsões, conforme esperado, apresentaram um comportamento reológico dependente da composição das emulsões (conteúdo de fase interna e viscosidade da fase externa) e dos tamanhos das gotas.

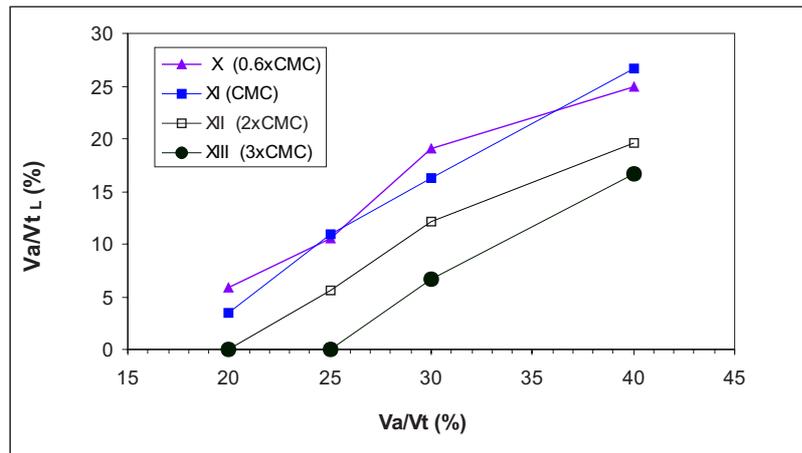
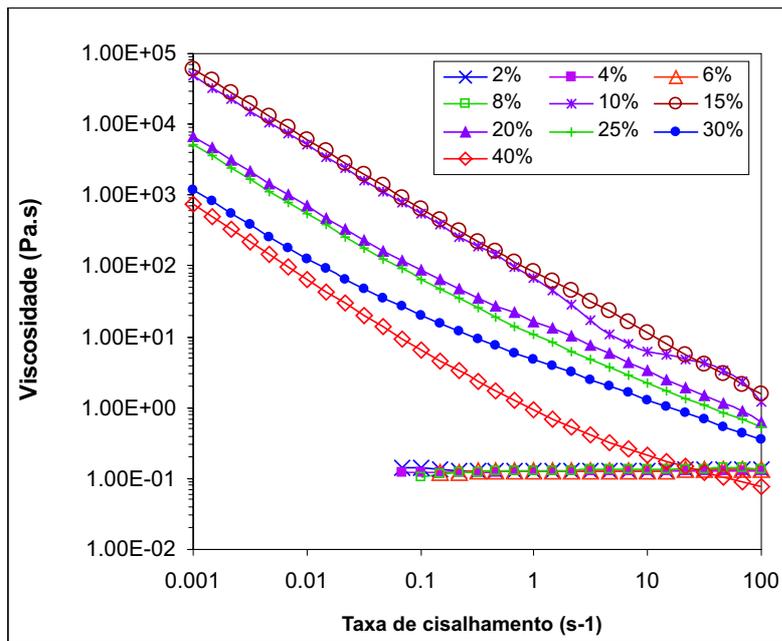


Figura 3.14: Efeito da concentração de surfactante na estabilidade das emulsões. Geração de água livre. Sistemas VII, X, XI e XII.

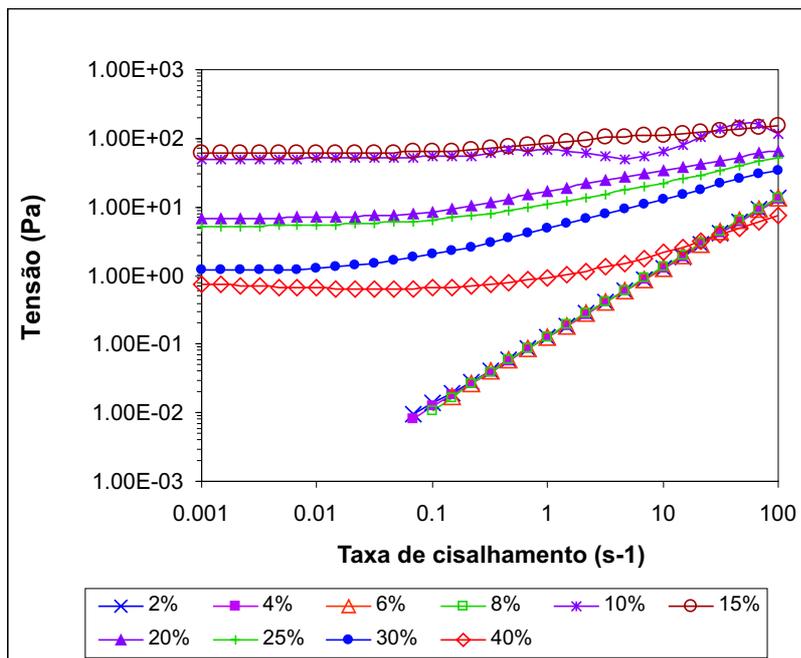
Emulsões de água em óleo, com baixos conteúdos de fase interna (menores do que 15% em todos os casos), apresentaram comportamento Newtoniano (a viscosidade não depende da taxa de cisalhamento), conforme pode ser observado nas Figs. 3.15- 3.17. Estes gráficos apresentam a variação da viscosidade de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para todos os sistemas testados e diferentes concentrações de água.

O sistema IX apresentou a inversão de emulsões nas concentrações entre 8-10%. O comportamento reológico da emulsão mudou de Newtoniano para não Newtoniano, nesta transição, como pode ser observado na Fig.3.15(a), com grande aumento na viscosidade da emulsão. Este aumento está associado principalmente a dois fatores: pequenas gotas e grande conteúdo de fase interna (90%). Na Fig.3.15(b), pode ser observado que o comportamento das amostras com $Va/Vt \geq 10\%$, concentração na qual a inversão da emulsão acabou de acontecer, varia de acordo com a intensidade de cisalhamento. Para baixos valores de taxa de cisalhamento, até valores de aproximadamente 0.2154 s^{-1} , o comportamento é basicamente plástico (ou de fluido de Bingham). A alta concentração da fase interna, torna necessária uma grande tensão inicial para romper a estrutura formada pelas gotas. Após a inversão de fase, onde ocorre um aumento abrupto da viscosidade, principalmente a baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade da emulsão cai a medida que a concentração de água continua sendo aumentada. Como a água é a fase externa, o aumento da sua concentração acarreta em uma queda da concentração da fase dispersa, levando a menores valores de viscosidade.

O sistema VII sofreu inversão da emulsão quando Va/Vt esteve entre



(a)



(b)

Figura 3.15: Viscosidade (a) e Tensões (b) vs Taxa de cisalhamento do sistema IX. $\mu_o=140$ mP.s. As porcentagens indicadas estão referidas a V_a/V_t . Região de inversão da emulsão: 8-10 % de água.

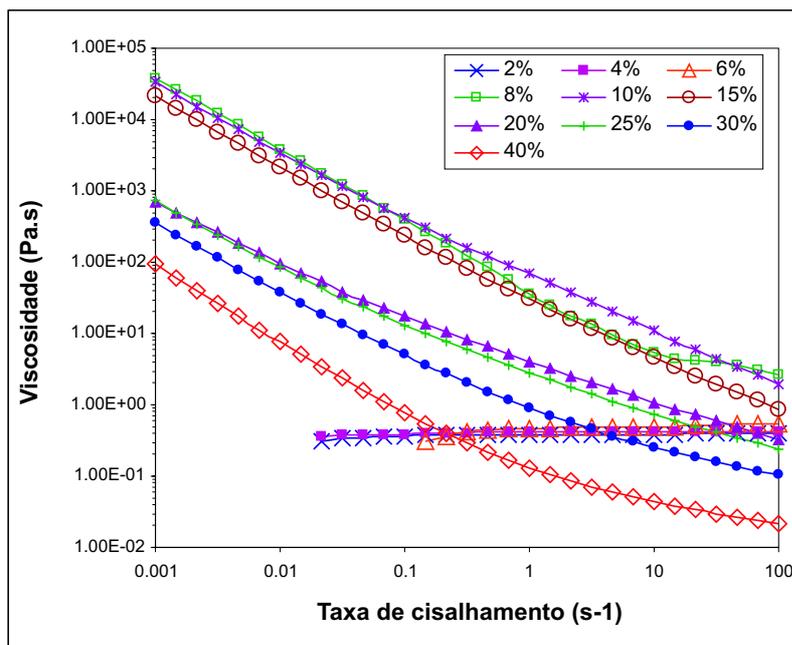
6 e 8%. O comportamento reológico foi muito similar ao do sistema IX, em relação ao comportamento Newtoniano para as emulsões W/O, das mudanças nas concentrações nas quais a inversão acontece, e da diminuição da viscosidade com diminuição do conteúdo de fase interna. Isto pode ser notado nas Figs. 3.15(a) e 3.16(a), e Figs.3.15(b) e 3.16(b).

O sistema XIII, que era o que possuía uma maior viscosidade do óleo (940 mPa.s.), teve um comportamento ligeiramente diferente daqueles dos sistemas IX e VII. O valor de Va/Vt_i foi dentre 10-15%. Neste caso, a amostra $Va/Vt = 15\%$ apresentou um comportamento Newtoniano para relativamente altas taxas de cisalhamento (maiores do que 0.215 s^{-1}) e dilatante para valores maiores (veja Figs.3.17(a) e 3.17 (b)).

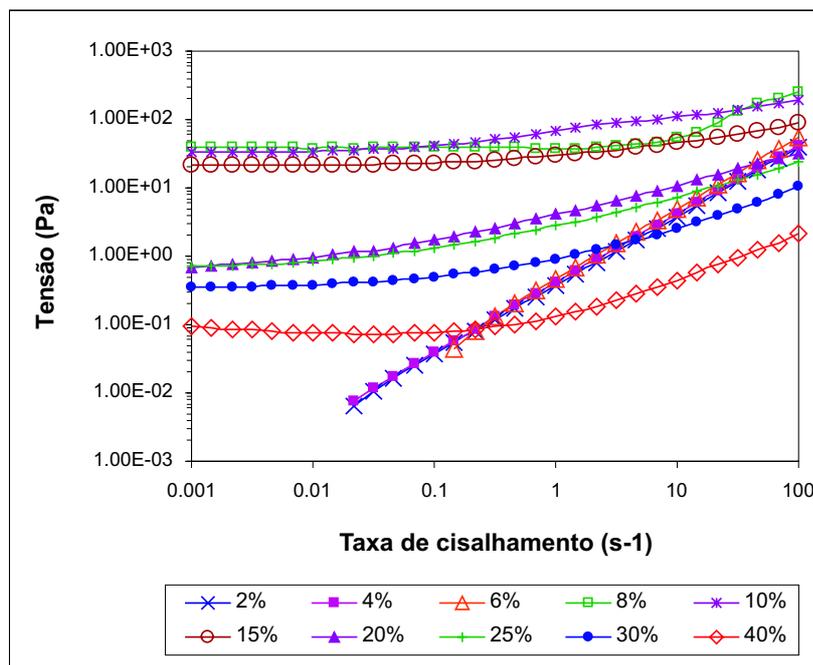
O aumento da viscosidade observado, foi produzido pelo grande conteúdo de fase interna (85%) logo após a inversão. O comportamento Newtoniano para altas taxas de cisalhamento pode ser explicado pelo fato do diâmetro de gotas não ter sido significativamente afetadas ao mudar a fase externa, como poder ser observado através dos resultados das análises de microscopia, apresentados na Fig.3.18. Na figura, pode ser observada a grande diferença na viscosidade da emulsão $Va/Vt = 15\%$, para duas taxas de cisalhamento diferentes. Por causa da grande polidispersidade das amostras, não foram determinadas as distribuições de tamanhos de gota. O maior diâmetro de gota estável observado para cada emulsão (D_m), tomado como medida característica de cada amostra, para fins comparativos. À mais baixa taxa de cisalhamento mostrada, uma mudança grande na viscosidade acontece na concentração de inversão da emulsão.

Os sistemas IX e VII apresentaram o mesmo comportamento em relação à mudança grande nas viscosidades ao acontecer a inversão da emulsão, conforme mostrado nas Figs.3.19 e 3.20.

O tamanho das gotas produzidas, segundo o esperado, depende da TIF e viscosidade, para uma mesma taxa de cisalhamento e o resto das variáveis constantes. A viscosidade do óleo, por sua vez, também influenciou o diâmetro das gotas, já que, para uma mesma intensidade de agitação, a dissipação é maior quanto maior a viscosidade, i.e, é menor a eficiência na mistura. Isto resulta em gotas maiores, que ascendem (separam) mais rapidamente dentro da emulsão, dependendo também da razão de densidade entre as fases. As Figs.3.19, 3.20 e 3.18 apresentam um exemplo da relação entre o D_m e a viscosidade da emulsão correspondente. O sistema IX, que corresponde à menor viscosidade, mas também à maior relação de densidades, possui uma maior tendência à separação de fases.

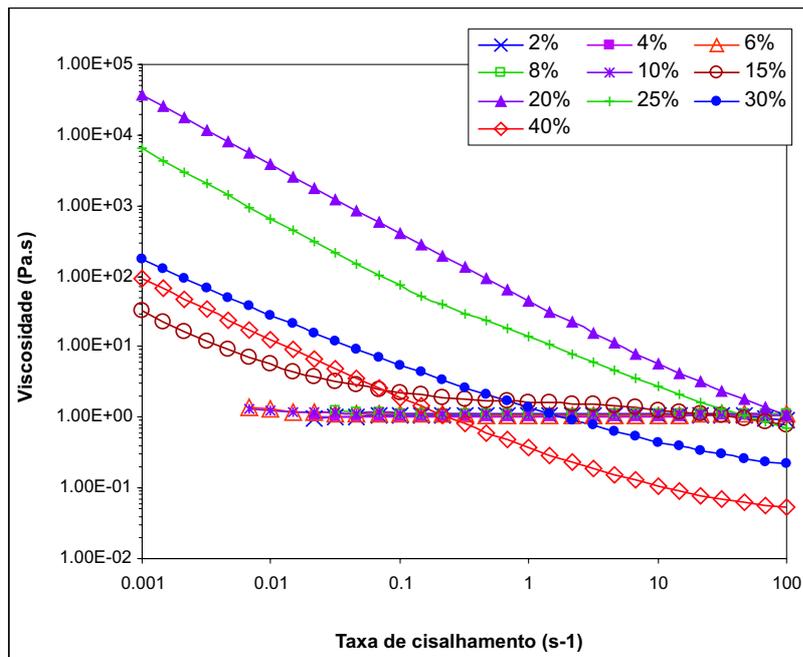


(a)

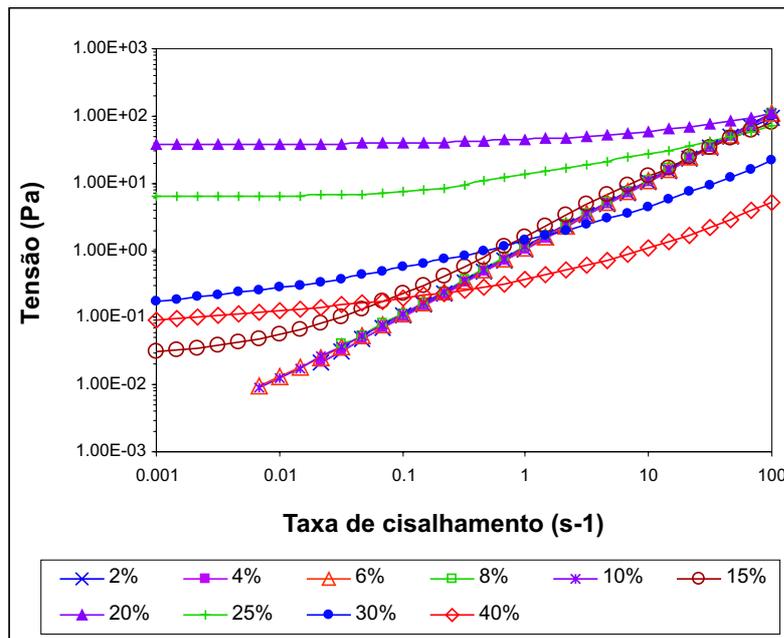


(b)

Figura 3.16: Viscosidade (a) e Tensão (b) vs Taxa de cisalhamento do sistema VII. $\mu_o=460$ mP.s. As porcentagens indicadas estão referidas a V_a/V_t . Região de inversão da emulsão: 6-8% de água.



(a)



(b)

Figura 3.17: Viscosidade (a) e Tensões (b) vs Taxa de cisalhamento do sistema XIII. $\mu_o=940$ mP.s. As porcentagens indicadas estão referidas à V_a/V_t . Região de inversão da emulsão: 10-15 % de água.

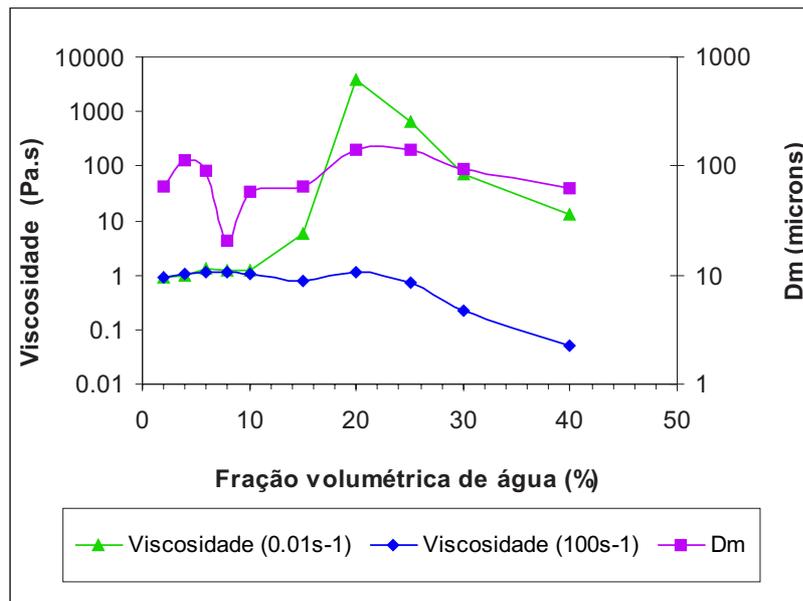


Figura 3.18: Diâmetros da maior gota estável e viscosidade da emulsão como função da fração volumétrica de água. Taxa de cisalhamento: 100 s^{-1} . Sistema XIII. Região de inversão da emulsão: 10-15 % de água.

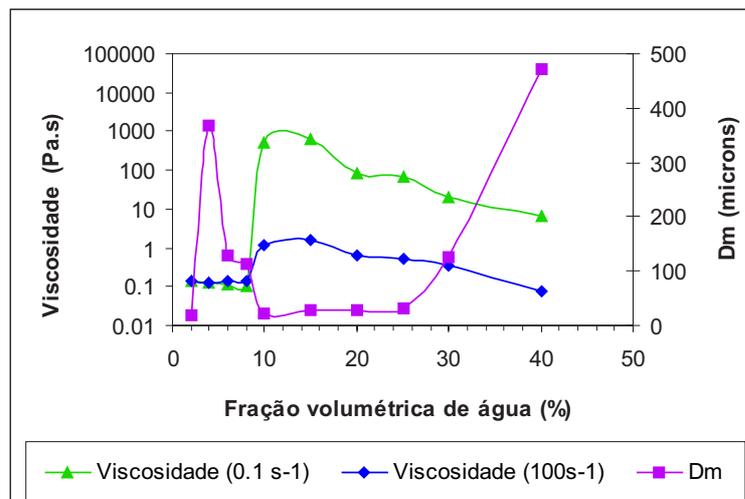


Figura 3.19: Diâmetros da maior gota estável e viscosidade da emulsão como função da fração volumétrica de água. Taxa de cisalhamento: 100 s^{-1} . Sistema IX. Região de inversão da emulsão: 8-10 % de água.

3.5 Comentários Finais

Um estudo da estabilidade das emulsões em função dos parâmetros de composição e propriedades das fases foi desenvolvido, com o intuito de desenvolver uma metodologia que permita prever o tipo de emulsão

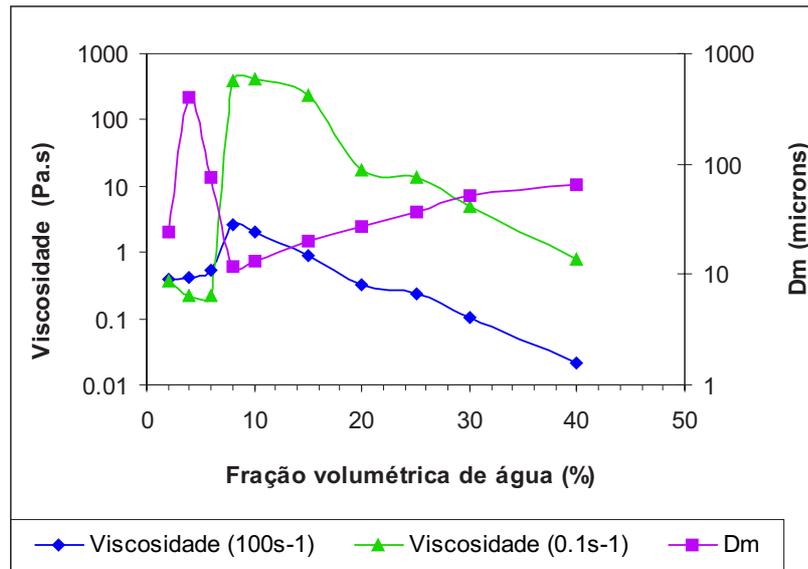


Figura 3.20: Diâmetros da maior gota estável e viscosidade da emulsão como função da fração volumétrica de água. Taxa de cisalhamento: 100 s^{-1} . Sistema VII. Região de inversão da emulsão: 6-8 % de água.

produzida em reservatórios maduros, i.e. em presença de produção de água.

O fenômeno de inversão de emulsões foi encontrado como sendo de grande influência nas emulsões produzidas. O entendimento da inversão de emulsões é de grande importância na compreensão do comportamento dos fluidos produzidos, sendo uma ferramenta útil para prever o tipo de emulsão, se a produção está submetida a variações nos cortes de água com o passar do tempo. Os resultados podem ser úteis também no desenvolvimento de tecnologias que induzam à geração do tipo de emulsão mais conveniente para a produção, como é o caso das emulsões W/O para evitar a formação de aglomerados de hidratos, que possam entupir as linhas de escoamento.

Os agentes tensoativos do petróleo estão mais perto do HDL=0 (desviação hidrofílica-lipofílica = 0) do que o usado neste estudo (dodecil sulfato de sódio). Isto poderia resultar em uma maior tendência à inversão da emulsão em relação aos testes realizados neste trabalho.

Os resultados obtidos através de diferentes metodologias, para o conhecimento da morfologia das emulsões foram coerentes e se completaram. Uma combinação de pelo menos duas metodologias podem ser colocadas em prática no monitoramento dos fluidos de produção. A metodologia usada para a determinação do tipo de fase externa mediante a medição da resistência (ou da condutância) do sistema bifásico possui aplicabilidade na monitoração remota da produção, já que só requer de uma sonda no fundo de poço. Esta metodologia é de baixo custo quando comparada a

tomada de amostras no fundo e no topo do poço, que normalmente implica custos associados à contratação de pessoal especializado extra, e no caso do fundo de poço, à parada da produção, o que não é sempre bem-vindo pelos encarregados da gerencia dos poços. Isto permitiria tomar as ações corretivas ou preventivas projetadas para evitar ou reduzir a formação de hidratos nas linhas de produção. A microscopia foi encontrada como sendo uma ferramenta muito útil na verificação dos fenômenos que acontecem a escala de microns, como é o caso da inversão de emulsões. Esta ferramenta foi encontrada como sendo complementar na compreensão do comportamento físico e químico das emulsões.

As emulsões de água em óleo podem ser consideradas favoráveis ao transporte de hidratos produzidos, conforme citado antes, já que, se bem não inibem a sua formação, se mantém isolados flutuando na fase contínua (óleo), não permitindo o crescimento ou formação de grandes conglomerados que possam entupir as linhas de escoamento. Conforme os resultados obtidos nos testes de emulsificação em escoamentos turbulentos, as emulsões W/O só se apresentam nas condições de baixa concentração de água, menores do que o 10% v/v, para os sistemas estudados, mas deve ser levado em conta o fator do surfactante, altamente hidrofílico. Uma análise similar para um poço produtor deve de ser efetuado com os fluidos reais, analisando o tipo de surfactante presente no óleo, com o intuito de prever quais os tipos emulsões a serem produzidas.

Foi encontrado um grande efeito do tamanho das gotas e das propriedades das fases sobre o comportamento reológico das emulsões, e a mudança deste para diferentes taxas de cisalhamento. Por tanto, é muito importante a escolha adequada da taxa de cisalhamento na hora de efetuar um estudo deste tipo para situações de escoamento reais. O conhecimento da morfologia das emulsões produzidas é de grande importância no projeto de bombas, dada a sua grande influência sobre a viscosidade, e no projeto de equipamentos e processos de separação de emulsões.