

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA

Jaciene Jesus Freitas Cardoso

UFRJ/IMA

2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

INFLUÊNCIA DO SISTEMA POLÍMERO/TENSOATIVO NA PRODUÇÃO DE FLUIDOS AQUOSOS BASE-APHRONS E AVALIAÇÃO DE SEU DESEMPENHO NA REDUÇÃO DE FILTRADO

Jaciene Jesus Freitas Cardoso

Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação conjunta da Professora Elizabete Fernandes Lucas e da Doutora Luciana Spinelli Ferreira.

Rio de Janeiro

2008

Dissertação de Mestrado:

Influência do sistema polímero/tensioativo na produção de fluidos aquosos base-*aphrons* e avaliação de seu desempenho na redução de filtrado

Autor: Jaciene Jesus Freitas Cardoso

Orientador: Elizabete Fernandes Lucas

Co-orientador: Luciana Spinelli Ferreira

Data da defesa: 19 de setembro de 2008

Aprovada por:

Professora Elizabete Fernandes Lucas, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

Luciana Spinelli Ferreira, DSc
Co-orientadora – IMA/UFRJ

Professor Ricardo Cunha Michel, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professor Luís Cláudio Mendes, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Rosana Fátima Teixeira Lomba, DSc
CENPES / PETROBRAS

Rio de Janeiro

2008

Ficha Catalográfica

Cardoso, Jaciene Jesus Freitas.

Influência do sistema polímero/tensoativo na produção de fluidos aquosos base-*aphrons* e avaliação de seu desempenho na redução de filtrado / Jaciene Jesus Freitas Cardoso. – Rio de Janeiro, 2008.

xvi, 162 f.: il

Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia e Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2008.

Orientadores: Elizabete Fernandes Lucas
Luciana Spinelli Ferreira

1. *Aphrons*. 2. Polímero. 3. Tensoativo. 4. Redução de filtrado. I. Lucas, Elizabete Fernandes (Orient.). II. Ferreira, Luciana Spinelli (Co-orient.). III. Universidade Federal do Rio e Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. IV. Título.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro, com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior (CAPES), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e da PETROBRAS.

Dedico este trabalho à toda minha família, e
em especial a meus pais Jaime e Leila, a
meu querido avô Osmar

Mas os que esperam no SENHOR renovarão as forças, subirão com asas como águias; correrão, e não se cansarão; caminharão, e não se fatigarão.

Isaias 40:31

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por ter me dado forças, ter me guiado neste trabalho e, por me permitir alcançar mais esta vitória.

A toda minha família, em especial aos meus pais Jaime e Leila Cardoso. Estudar fora é difícil, a saudade é grande, mas o amor, o apoio, o incentivo e o carinho superam distâncias e eu sempre tive o apoio e a compreensão incondicional deles.

Às minhas orientadoras Elizabete Lucas pela competência e oportunidade de crescimento profissional e Luciana Spinelli, que me incentivou, ao longo desses anos, pela amizade, encorajamento, sugestões, confiança.

Aos estagiários Genecy, Valter e Laila, que me ajudaram muito na parte experimental deste trabalho. A Verônica Bonfim a quem confiei parte da contagem das microbolhas.

A Léa Lopes e a Márcia Benzi pelas análises de reologia, TGA e FTIR. A Eduardo Miguez pelas análises de NMR.

As minhas queridas amigas Ana Karina e Socorro Garreto pelo apoio, amizade, que fazem diminuir a saudade de casa. Aos amigos Ronald e Ulisses, pela amizade incondicional e sincera, onde vimos que a distância não é suficiente para separar amigos.

Ao pesquisador e amigo Yure Gomes pelos conselhos e incentivo, um agradecimento especial. A professora Cláudia Elias pelas sugestões dadas.

Aos amigos do laboratório LMCP, Michele, Cíntia, Loretta, Verônica e Roberta, Fernando, Rodrigo, Kayse, Natalie, Renata, Dani, Fernanda e a Greiciane, todas são pessoas solidárias, competentes e bem humoradas e que agradeço pelo agradável convívio.

Ao professor Arão que teve papel importante nessa minha trajetória. A Mônica e Caio que são pessoas que agradeço a oportunidade de tê-los conhecido. A Joel pelo amor, carinho e amizade, a quem muito estimo e que tem um lugar em meu coração.

Aos amigos de São Gonçalo, Ivone, Gilvandro, Cinde, a D. Evarista e a todos que me acolheram com estima e consideração.

Ao Sr. Wilson pelas suas bênçãos diárias e que através delas me ajudaram a superar as mais diversas barreiras encontradas durante esse período.

Aos amigos, professores, funcionários e servidores do IMA pelo agradável convívio;

E a todos que de alguma forma contribuíram para execução deste trabalho, meu muito obrigado.

Resumo da Dissertação apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

INFLUÊNCIA DO SISTEMA POLÍMERO/TENSOATIVO NA PRODUÇÃO DE FLUIDOS AQUOSOS BASE-*APHRONS* E AVALIAÇÃO DE SEU DESEMPENHO NA REDUÇÃO DE FILTRADO

Jaciene Jesus Freitas Cardoso

Orientadora: Elizabete Fernandes Lucas

Co-orientadora: Luciana Spinelli Ferreira

Os fluidos base-*aphrons* vêm sendo estudados para aplicação na operação de perfuração de poços de petróleo. Estes fluidos apresentam em sua constituição, principalmente, polímeros e tensoativos, os quais agem como viscosificantes e geradores de microbolhas, respectivamente. A função específica dos fluidos-*aphrons* é atuar na redução de filtrado de reservatórios de petróleo de baixa pressão e de zonas depletadas. Nesta Dissertação, as características dos *aphrons* foram avaliadas em função do tipo e concentração de polímero (goma xantana e poli(acrilamida parcialmente hidrolisada) e de tensoativo (*Blue Streak*[®] e dodecil sulfato de sódio, SDS, – ambos aniônicos, brometo de cetil trimetil amônio, CTAB, - catiônico e copolímero em bloco de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) - não-iônico). Os fluidos-*aphrons* foram caracterizados por observação visual, microscopia óptica (para determinação do tamanho e distribuição de tamanho das microbolhas), densidade, volume de ar incorporado e viscosidade. Além disso, foram avaliados a estabilidade desses sistemas e o desempenho na redução de filtrado. Os estudos de caracterização revelaram que a influência da concentração de polímero nos valores de tamanho de bolhas bem como sua distribuição de tamanho está associada ao tipo e à concentração de tensoativo. As relações entre as características avaliadas foram mais bem observadas em *aphrons* produzidos com concentração mais baixa de polímero (5,7 g/L). Com relação à redução de filtrado, em disco de cerâmica com diâmetro de poros de 10 μ m, nas condições realizadas nesta dissertação foi possível concluir que fluidos contendo SDS, em uma concentração ótima, mas independente do tipo de polímero utilizado em sua preparação, apresentaram os melhores desempenhos e que este fato está relacionado à presença de microbolhas com diâmetro médios mais elevados e distribuição de tamanhos mais larga, além de baixa densidade e elevado teor de ar incorporado.

Rio de Janeiro

2008

Abstract of Dissertation presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Master in Science (M.Sc.), Science and Technology of Polymers.

INFLUENCE OF POLYMER/SURFACTANT SYSTEM ON PRODUCTION OF APHRON-BASED AQUEOUS FLUIDS AND EVALUATION OF ITS PERFORMANCE IN FILTRATE REDUCTION

Jaciene Jesus Freitas Cardoso

Advisor: Elizabete Fernandes Lucas

Co-advisor: Luciana Spinelli Ferreira

Aphrons-based fluids are being studied for application in oil well drilling operation. These fluids consist, basically, of polymers and surfactants, which act as thickening agent and microbubbles producer, respectively. The specific function of *aphrons* is to act in the filtrate reduction of oil reservoirs presenting low pressure and depleted zones. In this Dissertation, the *aphrons* characteristics were evaluated as a function of type and concentration of polymer (xanthan gum and partially hydrolyzed polyacrylamide) and surfactant (*Blue Streak*[®] and sodium dodecyl sulfate, SDS, - anionic, cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB, - cationic and block copolymer of poly (ethylene oxide) and poly(propylene oxide), non-ionic). The *aphrons* were characterized by visual observation, optical microscopy (to determine size and size distribution of microbubbles), density, air content and viscosity. Besides, the stability and filtrate reduction performance of these systems were evaluated. The characterization data showed that the influence of the polymer concentration on the values of the bubble size and size distribution is related to the type and concentration of surfactant. The correlations among the *aphrons* characteristics were better done at lower polymer concentration (5,7 g/L). Concerning filtrate reduction, in ceramic disc with averaged diameter of 10 μ m, in dissertation conditions, it was possible to conclude that fluids prepared with SDS, at an optimal concentration but independent of the polymer type, showed better performances. And such result is related to the higher average diameter and broader size distribution of microbubbles, besides the low density and high air content.

Rio de Janeiro

2008

Parte desta Dissertação de Mestrado foi apresentada na seguinte reunião científica:

- 2ND French Brazilian meeting on Polymer - FBPol – 2008 promovida pela French-Brazilian Meeting on Polymer (FBPol) – Florianópolis – BRA

Título do trabalho: Influence of polymer/surfactant system on the properties of aphron-based drilling fluids (trabalho parcial)

J. J. F. Cardoso, V. S. Couto, L. S. Spinelli, V. Monteiro, R. F. T. Lomba and E. F. Lucas.

LISTA DE ABREVIACÕES, SÍMBOLOS E SIGLAS

- γ - tensão interfacial de um líquido depois de adsorvido o tensoativo
- γ - tensão superficial da solução
- ε - quantidade de ar aprisionado
- Γ_a - concentração superficial de tensoativo
- γ_0 - tensão interfacial de um líquido
- M_n - o peso molecular numérico médio
- M_w - o peso molecular ponderal médio
- M_w / \bar{M}_n - a polidispersão
- $^{13}\text{C RMN}$ - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
- $^1\text{H RMN}$ – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
- A** – área ocupada por uma molécula na interface
- AOT** - bis 2-etil hexil sulfossuccianato de sódio
- C** - concentração da solução
- CDCl_3** -clorofórmio deuterado
- CEA** - Colloidal Emulsion *Aphrons*
- CGA** - Colloidal Gas *Aphrons*
- CLA** - Colloidal Liquid *Aphrons*
- CMC** – carboximetilcelulose
- CMC** – concentração micelar crítica
- cryo-TEM** - Criomicroscopia Eletrônica de Transmissão
- CTAB** – Brometo de Cetil trimetil amônio
- DSC** - Calorimetria Diferencial de Varredura
- D_2O** - água deuterada
- EO** - óxido de etileno
- FF-TEM** - Microscopia Eletrônica de Transmissão por fratura a frio
- FT-IR** - Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier
- HTAB** - Brometo de hexiltrimetil amônio
- L_{10}** – Copolímero de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno)
- N_A** é o número de Avogadro
- offshore** – fora da costa, para indicar produção de petróleo em mar

PEO - poli(óxido de etileno)

PHPA - poliacrilamida parcialmente hidrolisada

PLURONIC – uma marca de tensoativos do tipo copolímeros à base de polióxidos

PO - óxido de propileno

PPO - poli(óxido de propileno)

PVR – Razão volume de fase orgânica e volume de fase aquosa

R - constante universal dos gases

SAXS - Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo

SDS – Dodecil Sulfato de sódio

SDBS - dodecilbenzeno sulfonato de sódio

T - temperatura

Tween 20– Monolaurato de Sorbitan etoxilado com 20 unidades de óxido de etileno

XG – goma xantana

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. <i>APHRONS: PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO</i>	5
3.2. ESTABILIDADE DOS <i>APHRONS</i>	15
3.2.1 <i>Efeito do tipo e da concentração de tensoativo</i>	15
3.2.2 <i>Efeito da salinidade</i>	17
3.2.3 <i>Efeito da velocidade e do tempo de agitação</i>	19
3.2.4 <i>Efeito do pH</i>	20
3.3. APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DOS <i>APHRONS</i>	21
3.4 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	28
3.4.1. <i>Vantagens e desvantagens de fluidos base água</i>	29
3.4.2. <i>Aditivos em fluidos de perfuração</i>	30
3.4.2.1. Polímeros em fluidos de perfuração	32
3.4.2.2 Tensoativos	36
3.4.2.3 <i>Aphrons</i> como fluidos de perfuração	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1 MATERIAIS	44
4.1.1 <i>Produtos químicos e solventes</i>	44
4.1.2 <i>Equipamentos</i>	45
4.2 METODOLOGIAS	47
4.2.1 <i>Caracterização química dos polímeros</i>	47
4.2.1.1 Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	47
4.2.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)	48
4.2.2 <i>Caracterização química dos tensoativos</i>	48

4.2.2.1 Ressonância magnética nuclear (NMR)	47
4.2.3 <i>Avaliação da atividade superficial dos tensoativos</i>	50
4.2.3.1 Preparo das soluções de tensoativos	50
4.2.3.2 Determinação da tensão superficial dos tensoativos	50
4.2.4 <i>Produção dos fluidos aquosos (fluidos-base)</i>	51
4.2.5 <i>Produção dos fluidos aquosos base-aphrons</i>	52
4.2.6 <i>Caracterização dos aphrons</i>	54
4.2.6.1 Microscopia óptica	54
4.2.6.2 Determinação do tamanho e distribuição de tamanho das bolhas ...	54
4.2.6.3 Determinação da densidade	56
4.2.6.4 Determinação do volume de ar incorporado	57
4.2.6.5 Caracterização reológica	59
4.2.6.6 Avaliação da estabilidade dos <i>aphrons</i>	61
4.2.7 <i>Avaliação do desempenho dos fluidos base-aphrons como redutores de filtrado</i>	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS POLÍMEROS	64
5.1.1 Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	64
5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	66
5.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO TENSOATIVO NÃO-IÔNICO POR NMR	67
5.3 AVALIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL DOS TENSOATIVOS.....	70
5.4 PREPARAÇÃO DE FLUIDOS AQUOSOS BASE <i>APHRONS</i>	76
5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS AQUOSOS BASE <i>APHRONS</i>	80
5.5.1 Avaliação visual e determinação da distribuição de tamanho das microbolhas	80
5.5.2 Avaliação da densidade	84

5.5.3 Avaliação do volume de ar incorporado nos fluidos	88
5.5.4 Comportamento reológico dos fluidos aquosos base <i>aphrons</i>	91
5.5.4.1 Determinação de viscosidade dos fluidos utilizando reômetro	92
5.5.4.2 Determinação do tempo de escoamento em tubo	100
5.5.5 Avaliação da estabilidade dos <i>aphrons</i>	102
5.5.6 Avaliação do desempenho dos <i>aphrons</i> na redução de filtrado	110
6 CONCLUSÕES	119
7 SUGESTÕES	122
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
9 ANEXOS	135
ANEXO I	
ANEXO II	
ANEXO III	

1. INTRODUÇÃO

O processo de perfuração de poços é de extrema importância na indústria de petróleo. Nesse processo, são usados fluidos de perfuração que devem garantir uma perfuração rápida, segura e sem dano à formação rochosa [1]. Atualmente, fluidos de perfuração base-*aphrons* vêm sendo avaliados, pois apresentam propriedades coloidais que facilitam seu transporte em dutos [2]

Sebba, em 1987, [2] definiu *aphrons* como dispersões coloidais contendo microbolhas de 10-100 μm de diâmetro, cujo núcleo pode ser composto por gás, líquido ou emulsão encapsulado por várias camadas de tensoativo. O termo coloidal deve-se ao pequeno tamanho das bolhas, embora as dimensões não estejam verdadeiramente na faixa de colóides que é de aproximadamente 1nm -1 μm [3]

Quando a fase encapsulada é um gás, essas estruturas são denominadas *Colloidal Gas Aphrons* (CGA) [3-5] (Figura 1). De uma forma geral, são formados pela agitação de uma solução de tensoativos (iônicos ou não-iônicos) em velocidades de 5000 - 10000 rpm [3, 6-8].

Tensoativos são substâncias que reduzem a tensão interfacial pela sua adsorção à superfície. Esta propriedade deve-se ao fato de serem compostos anfifílicos, ou seja, apresentam dois grupos na molécula: um segmento polar, com afinidade com a água (parte hidrófila) e outro não polar (parte hidrófoba) com baixa afinidade com a água. São classificados de acordo com a natureza do seu grupamento hidrófilo. Tensoativos aniônicos exibem carga negativa quando dissolvidos em água, enquanto que os catiônicos exibem carga positiva; a porção hidrófoba dos tensoativos não-iônicos não se ioniza de forma apreciável em soluções aquosas [2,9].

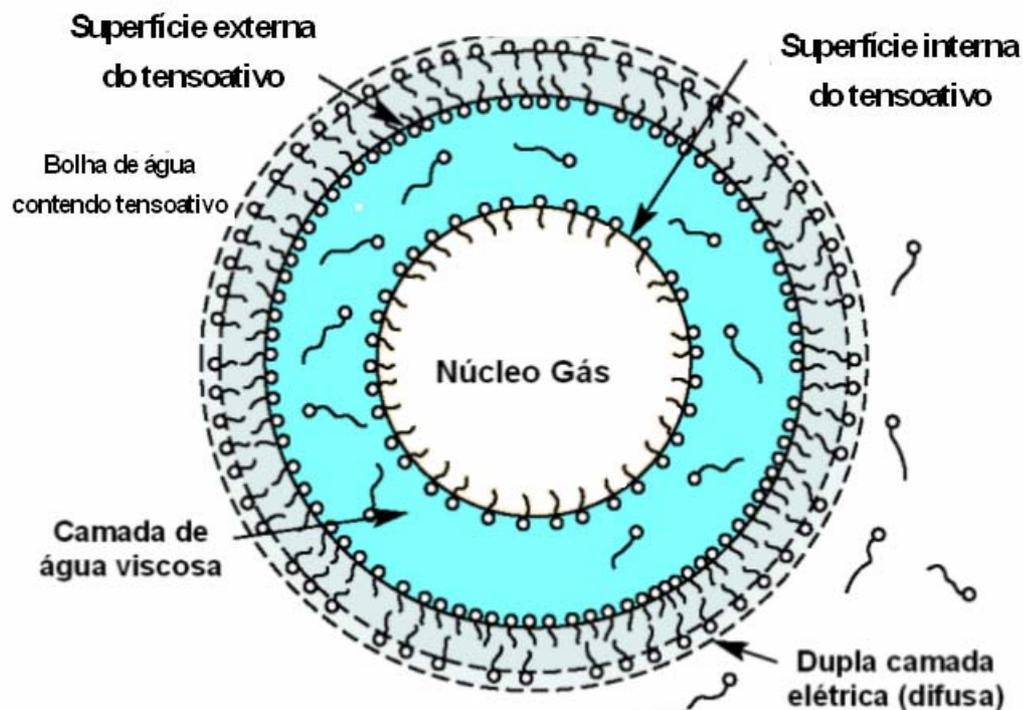


Figura 1: Modelo da estrutura de *aphrons* (*Colloidal Gas Aphrons* –CGA)

É importante destacar a influência da disposição das moléculas de tensoativos na estrutura dos *aphrons* sobre sua estabilidade: a camada mais interna contém tensoativos cujos grupos hidrófobos ficam dentro do núcleo e os grupos hidrófilos ficam em sua parte externa. A próxima camada externa ao núcleo (camada protetora) apresenta tensoativos cujos grupos hidrófobos e hidrófilos estão arranjados de forma inversa [3-5].

De acordo com a literatura, ainda não há uma evidência conclusiva da estrutura dos *aphrons*, cuja teoria é baseada principalmente em função de sua estabilidade. A repulsão eletrostática, quando usados tensoativos iônicos, e a repulsão espacial, quando usados tensoativos não-iônicos, contribuem para a estabilidade dos *aphrons*, a qual pode ser influenciada por vários parâmetros, como tipo e concentração do tensoativo, tempo e velocidade de agitação, entre outros [7, 10, 11].

As principais características dos *aphrons* estão relacionadas à sua estrutura, tais como: elevada área interfacial, devido ao pequeno tamanho das bolhas, e alta estabilidade provocada pelas múltiplas camadas de tensoativo que envolvem o núcleo, retardando a coalescência [7,12]. Para avaliar o tamanho e a distribuição de tamanho, normalmente são usadas técnicas microscópicas e análises de imagem. Outras caracterizações visam avaliar a estrutura dos *aphrons* pela análise da espessura, número de camadas e comportamento de agregação [9, 11, 12,13].

Além da utilização dos *aphrons* como fluidos de perfuração, devido às suas excelentes propriedades, estes encontram outras aplicações, a maioria delas focadas em técnicas de separação efetiva para a recuperação de substâncias de alto valor agregado [9]. O potencial dos *aphrons* inclui ainda aplicações nas áreas de recuperação de proteínas, limpeza de água e solos contaminados com metais ou tintas orgânicas etc [6, 7, 10,12, 14, 15].

Nesta Dissertação, foi avaliada a influência do sistema polímero/tensoativo sobre a produção de *aphrons* estáveis. Além disso, buscou-se, por meio da correlação propriedade-desempenho, um sistema fluido com bom desempenho no processo de redução de filtrado para operações de perfuração de poços de petróleo.

2. OBJETIVOS

➤ *Objetivo Geral*

O objetivo geral desta Dissertação é a produção de fluidos de perfuração aquosos base-*aphrons*, a partir de diferentes polímeros e tensoativos, sua caracterização e avaliação de desempenho na redução de filtrado para a operação de perfuração de poços petróleo.

➤ *Objetivos específicos*

- Avaliar a atividade superficial dos tensoativos; determinar a concentração micelar crítica dos tensoativos utilizados por meio da técnica de tensão superficial com a finalidade de obter a concentração mínima de tensoativos a ser usada na produção de *aphrons*;
- Preparar fluidos-base, variando a concentração e o tipo de polímero, e caracterizá-los quanto à densidade e viscosidade;
- Preparar *aphrons* a partir dos fluidos-base e caracterizá-los quanto a aspecto óptico, tamanho e distribuição de tamanho das bolhas, densidade e viscosidade;
- Avaliar a influência do tipo e concentração de polímero e de tensoativo na preparação de fluidos aquosos base-*aphrons*;
- Avaliar a estabilidade dos *aphrons* preparados;
- Avaliar o desempenho de alguns sistemas *aphrons* em ensaios de redução de filtrado;
- Correlacionar as propriedades obtidas nos *aphrons* produzidos com os respectivos desempenhos na redução de filtrado, pretendendo-se chegar a um sistema que apresente bom desempenho para aplicação industrial, mais especificamente para perfuração de poços de petróleo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item serão abordados os conceitos básicos, as propriedades e os métodos de caracterização de *aphrons*. Além disso, serão apresentados as características dos tensoativos, os fundamentos de tensão superficial e, ainda a utilização de polímeros em fluidos de perfuração de poços, incluindo a aplicação de *aphrons* nessa operação da indústria de petróleo.

3.1. APHRONS: PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO

De acordo com Sebba, quando a fase encapsulada é um gás, essas estruturas são denominadas *Colloidal Gas Aphrons* (CGA). Quando o núcleo encapsulado é um líquido, normalmente um óleo, denomina-se *Colloidal Liquid Aphrons* (CLA). Microbolhas com núcleo formado por uma emulsão água-óleo são denominadas de *Colloidal Emulsion Aphrons* (CEA). Os modelos estruturais dos diferentes tipos de *aphrons* estão apresentados na Figura 2 [3-5].

Os *aphrons*, de uma forma geral, são formados pela agitação de uma solução de tensoativo em velocidades de 5000 - 10000 rpm. Os tensoativos usados podem ser iônicos (catiônicos ou aniônicos) ou não-iônicos [3, 6-8].

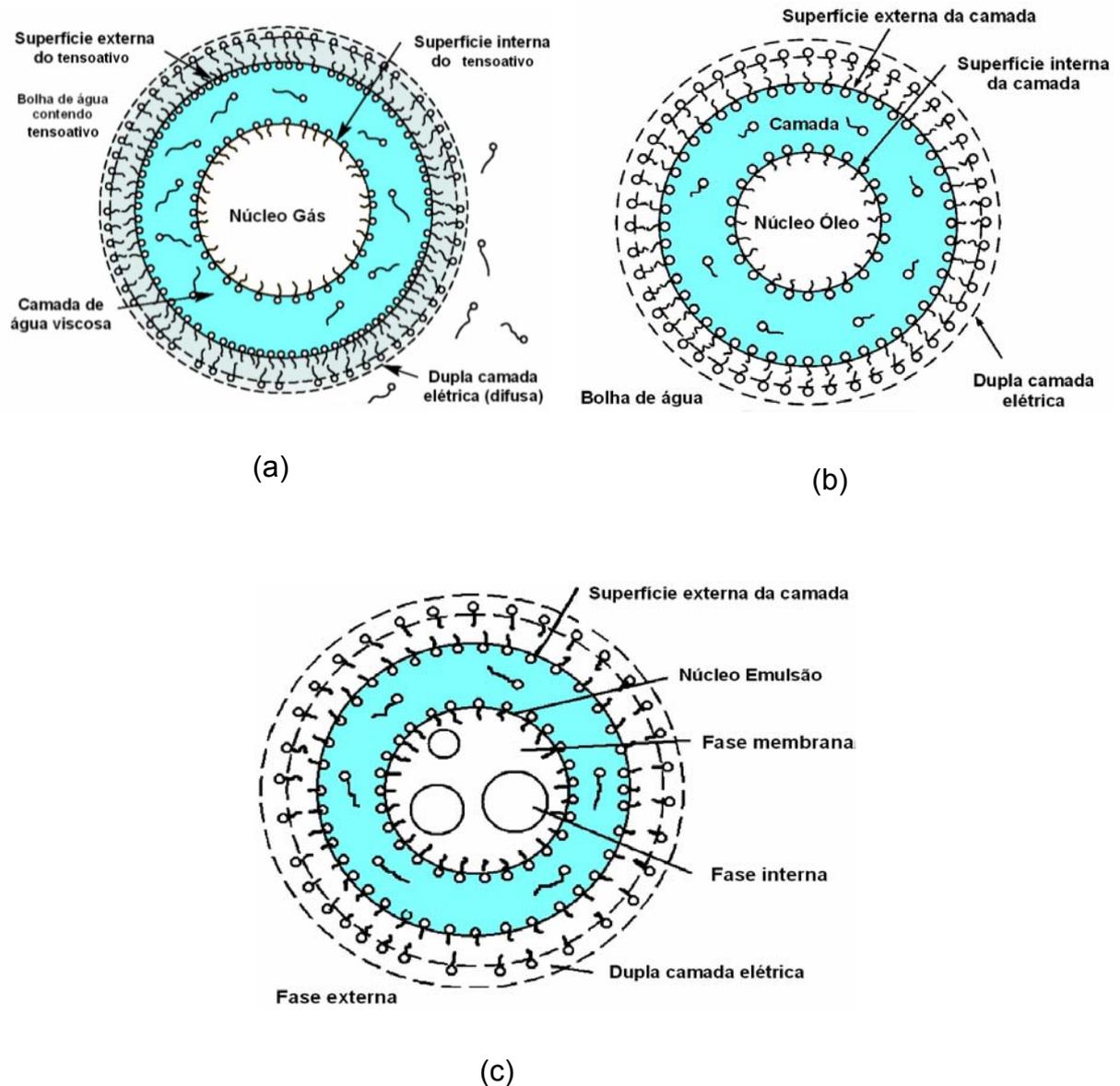


Figura 2: Modelos de estruturas de *aphrons* (a) Colloidal Gas *Aphrons* (CGA), (b) Colloidal Liquid *Aphrons* (CLA) e (c) Colloidal Emulsion *Aphrons* (CEA) [3-5]

Colloidal Gas Aphrons, conhecidos como dispersões de microbolhas de ar ou microespumas, diferem das espumas regulares não só quanto a sua estrutura geométrica, mas também em termos das suas propriedades reológicas. As espumas são essencialmente sistemas gás-líquido-gás, onde finas lamelas líquidas circundam uma estrutura poliédrica que encapsula a fase gasosa. As microespumas exibem um conteúdo muito superior de fase líquida ao redor das microbolhas e são caracterizadas por diminutas bolhas praticamente esféricas. Na Figura 3 está ilustrada a estrutura de uma espuma regular e de uma microespuma [3]. A estrutura da microespuma mostra um recobrimento da microbolha por múltiplas camadas de

tensoativo, o que retarda a sua coalescência, uma vez que reduz o choque causado pela colisão entre as microbolhas. Na prática, para a coalescência de duas microbolhas é necessária a ruptura de seis interfaces estabilizadas pelo agente tensoativo [3].

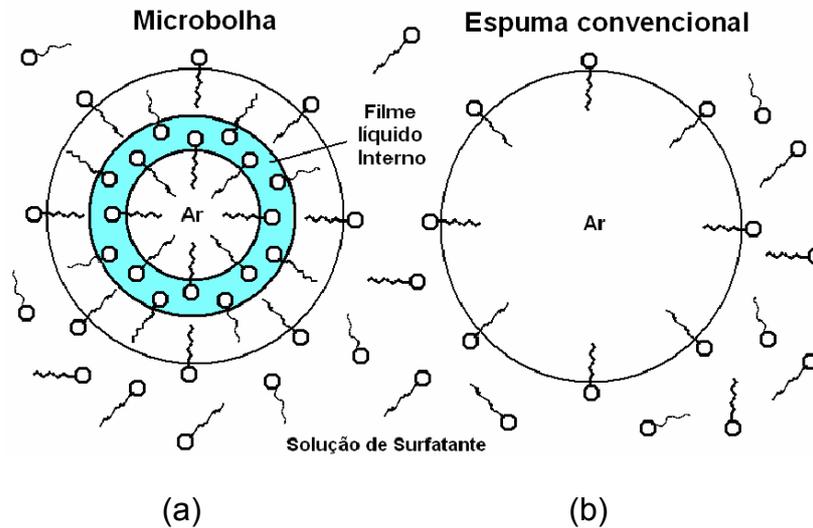


Figura 3: Estrutura de uma microespuma (a) e de uma espuma regular (b) [2]

Nenhuma observação direta ou modelo físico foi usado para demonstrar a estrutura dos *aphrons*, porém, indícios experimentais suportam essa suposição. São eles: (i) a ausência de coalescência das bolhas; (ii) o fato de que glóbulos hidrófobos aderem à superfície das bolhas; e (iii) o fato de que quando os CGAs são gerados em água tingida e transferidos para água limpa, estes se apresentam visualmente com coloração descrevendo camadas [11].

Além disso, os *aphrons* apresentam excelentes propriedades como, grande área interfacial por unidade de volume; alta estabilidade; propriedades de fluxo similares às da água (por exemplo, o CGA pode ser bombeado facilmente, sem colapso, de um lugar para o outro); e vantagens significativas quanto ao custo de utilização em diversos métodos [7, 9, 10, 13].

Outra propriedade importante é a dispersibilidade. Tal propriedade pode ser melhor observada quando comparados *Colloid Emulsion Aphrons* (CEA) com membranas

de emulsão líquida (ELM), em estudos realizados por Deng *et al.* [5]. CEA apresentam maior dispersibilidade em água que ELM, devido à presença da camada protetora em volta das dispersões, o que os qualifica como sistemas de hidrofiliicidade espontânea, podendo facilmente se dispersar na água [5]. A Figura 4 mostra que a turbulência provocada apenas com a queda da dispersão foi suficiente para fazer com que os CEAs se dissipassem na água sem agitação extra, ao contrário das ELMs, que não dispersam e separam rapidamente da água. Esta é uma propriedade importante quando *aphrons* são utilizados em processos de extração [7, 16, 17].



Figura 4: Comparação da dispersibilidade em água de *Colloidal Emulsion Aphrons* (CEA) e Membranas de Emulsão Líquida (ELM) [5]

Diversas técnicas vêm sendo utilizadas a fim de caracterizar as estruturas dos diferentes tipos de *aphrons*. São elas: a Criomicroscopia Eletrônica de Transmissão (cryo-TEM), a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), a Microscopia Eletrônica de Transmissão por fratura a frio (FF-TEM), a Difração de Raios-X, o Espalhamento

de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS), a Microscopia Óptica por polarização e o espalhamento de Luz [4, 18, 19, 20].

Yan *et al.* [20] investigaram a microestrutura dos CLAs, avaliando a espessura, o número de camadas do tensoativo e o comportamento de agregação nesses sistemas. Utilizando a técnica de FF-TEM, foi revelado que os CLAs consistem em gotas esféricas de óleo de tamanho micro, rodeada por uma camada protetora aquosa com uma espessura de aproximadamente de 0,3-0,4 μm de diâmetro na faixa de 1-50 μm , como mostra a Figura 5 [20].

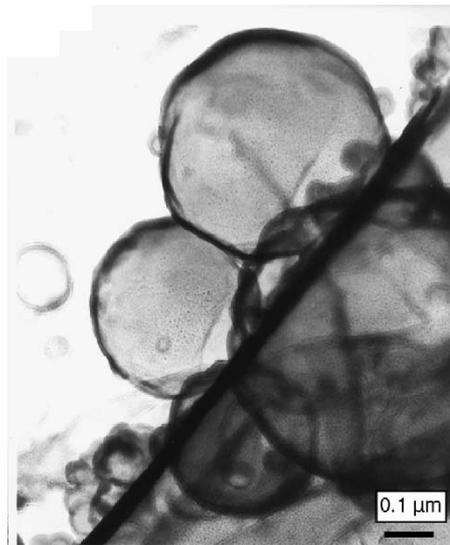


Figura 5: Microscopia Eletrônica de Transmissão por fratura a frio (FF-TEM) de CLA [18]

Jauregi *et al.* [19] analisaram a estrutura de CGA formados pelo tensoativo aniônico bis 2-etil hexil sulfossuccinato de sódio (AOT), usando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 6). Observou-se uma área interfacial total com espessura média de 96 nm. A área clara corresponde à fase gás (ar) e a área escura corresponde à fase líquida da dispersão. Além dessa técnica, esses pesquisadores usaram a técnica de difração de raios-X a partir da qual observaram que o raio de giração (assumindo o modelo de uma esfera sólida) aumenta com o aumento do comprimento das cadeias de tensoativo [18, 19].

O raio de giração obtido por espalhamento de luz é utilizado para determinar o número de moléculas de tensoativo ao redor do núcleo na estrutura dos *aphrons* [19]. Os resultados indicaram que a camada protetora dos *aphrons* é composta por mais de uma camada de tensoativo, porém ainda não foi possível identificar o número exato das camadas. A mesma estrutura é observada quando usados diferentes tipos de tensoativos [18].

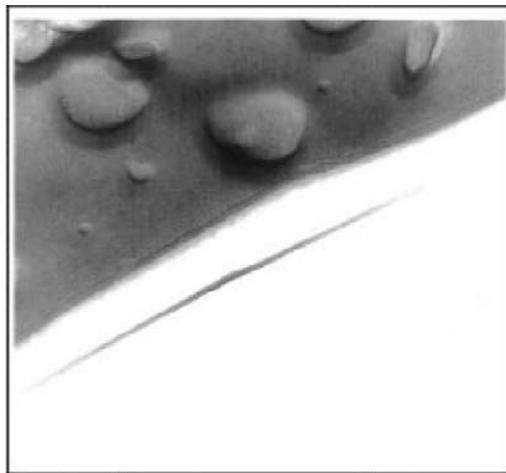


Figura 6: Microscopia eletrônica de transmissão de CGA [19]

Estudo semelhante realizado por Noble *et al.* [18] avaliou a estrutura dos *aphrons* produzidos por diferentes tipos de tensoativos: iônicos, como o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) e o brometo de hexiltrimetil amônio (HTAB), e não-iônico, como o monolaurato de sorbitan etoxilado com 20 unidades de óxido de etileno (Tween 20). Os resultados mostraram mais de uma camada de tensoativo na camada protetora do *aphrons*. Foram também observados valores de raios de giração similares para os diferentes tensoativos (catiônico, aniônico e não iônico), indicando que a camada protetora não pode ser limitada a três camadas de tensoativo, como proposto por Sebba [3]. Os *aphrons* devem ser compostos por qualquer número de camadas desde que não exceda o tamanho específico em torno de 60 Å, de acordo com os experimentos realizados por Noble *et al.* [18].

Os *aphrons* do tipo CGA também podem ser caracterizados pela medida da quantidade de ar aprisionado no sistema (ε) segundo a Equação 1, na qual V_i é o volume inicial da solução de tensoativo e V_f é o volume final após a formação dos *aphrons* [7, 14].

$$\varepsilon = \frac{V_f - V_i}{V_f} \quad \text{Equação 1}$$

Os principais fatores que afetam o conteúdo de gás aprisionado são: concentração de tensoativo, de sal e de tempo de agitação. A influência desses fatores pode ser observada nas curvas apresentadas na Figura 7 [7].

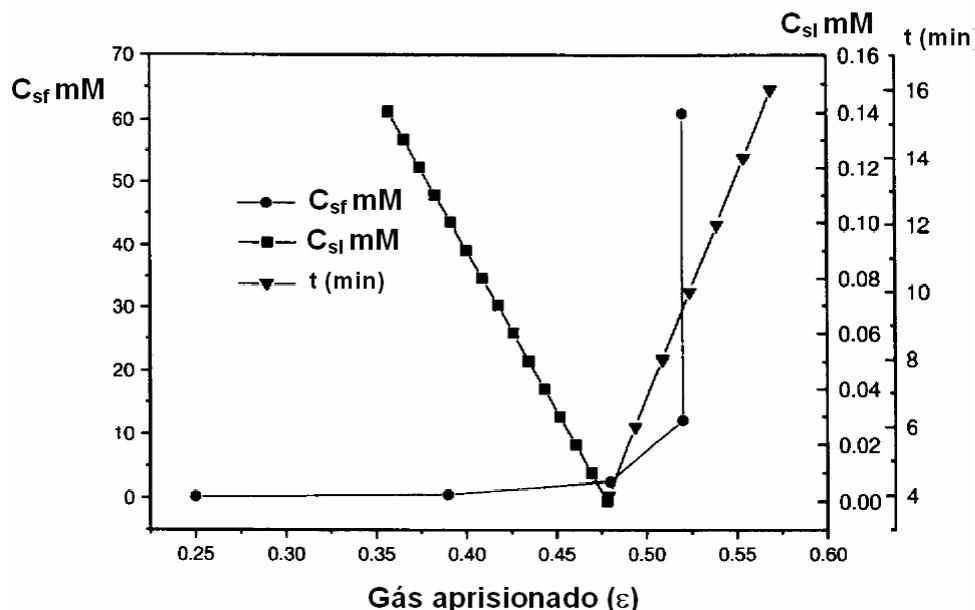


Figura 7: Combinação dos efeitos da concentração do tensoativo (C_{sf}), salinidade (C_{sl}) e do tempo de agitação (min.) [7]

O aumento da concentração de tensoativo aumenta ligeiramente a quantidade de gás aprisionado até o valor de 10 mM de concentração de tensoativo, no qual há uma brusca elevação no teor de gás aprisionado no sistema. Ao contrário, em concentrações de sal muito elevadas, observa-se uma nítida diminuição no conteúdo

de gás aprisionado e, por fim, o aumento do tempo de agitação leva ao aumento da quantidade de gás aprisionado, como esperado [19].

Esses mesmos fatores (salinidade e tipo e concentração do tensoativo) também influenciam no tamanho das microbolhas. Além disso, a razão volumétrica entre a fase externa (meio) e o fase interna bem como o meio de cisalhamento empregado para a geração das bolhas são essenciais na determinação do tamanho das mesmas. A distribuição do tamanho de microbolhas de CGA em função do tempo de repouso foi obtida por Dai *et al.* [6], que usaram técnicas microscópicas com análise de imagem, como mostrado na Figura 8. Os resultados mostraram que o tamanho e a forma das bolhas de CGA mantêm-se por um longo período de tempo, até mesmo para bolhas menores que 25 μm .

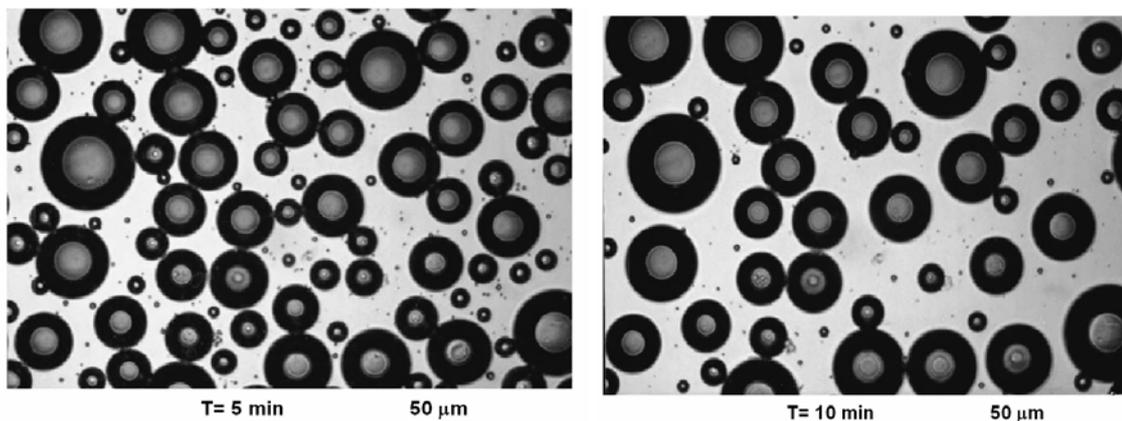


Figura 8: Imagens das bolhas de CGAs obtidas por microscópio óptico nos tempos 5 e 10 minutos [6]

Deng *et al* [5] observaram o tamanho médio de microbolhas de CEA produzido por Span 80 como tensoativo hidrófobo e NP 10 como tensoativo hidrófilo tendo encontrado uma pequena variação no diâmetro das microbolhas de 31,24 μm para 33,93 μm , após um tempo de 2 h de repouso [5].

Lye *et al.* [4] estudaram *polyaphrons*, que consistem em agregados de CLA individuais tendo uma estrutura que lembra a forma de uma espuma bilíquida (ou seja, de dois filmes líquidos de tensoativos), similar a macroemulsões que contêm

uma elevada proporção de solvente na fase interna. A partir da técnica de cryo-TEM foi observada a aparência branca cremosa, o pequeno tamanho do núcleo de óleo dos *polyaphrons* e, para amostras de *polyaphrons* com razão volume de fase orgânica e volume de fase aquosa (PVR) igual 10, a espessura da camada protetora é muito pequena se comparada com o diâmetro do núcleo de óleo [4].

No mesmo estudo, a técnica de DSC foi aplicada aos *polyaphrons*, formados de dodecil sulfato de sódio (SDS) e de Softanol[®]. As curvas de DSC podem ser usadas para determinar a capacidade dos compostos de se misturarem em várias proporções de PVR, como mostra a Figura 9. Essas curvas mostram distintas transições de cristalização de primeira ordem (PVR 2) para ambos os domínios de água e decanol; quando determinados independentemente, a água congela a -15 °C e o decanol a 2°C, permitindo assim a identificação dos picos individuais. O pico de congelamento da água nesses sistemas é similar ao pico de congelamento encontrado para a água como fase contínua em uma emulsão água-óleo-água (-16°C). Para a estrutura da espuma bilíquida proposta para os *polyaphrons*, é esperado que a água permaneça na fase contínua mesmo a PVR acima de 20 [4].

O aparecimento de um segundo pico de decanol nos PVR 4 a 8 pode ser indicativo da presença de moléculas deste solvente em dois ambientes distintos. Isto presume a existência de uma quantidade de decanol localizado no núcleo dos *aphrons* e na sua camada protetora interna, mostrando claramente a existência de gotas no núcleo de óleo rodeado por um filme aquoso. Para amostras com PVR 10, apenas uma única fase de transição foi observada na faixa de temperatura investigada e, segundo o autor, a ausência do pico da água pode ser devida à separação de fases ou ao fato da água da amostra não ter congelado no intervalo de temperatura do experimento [4].

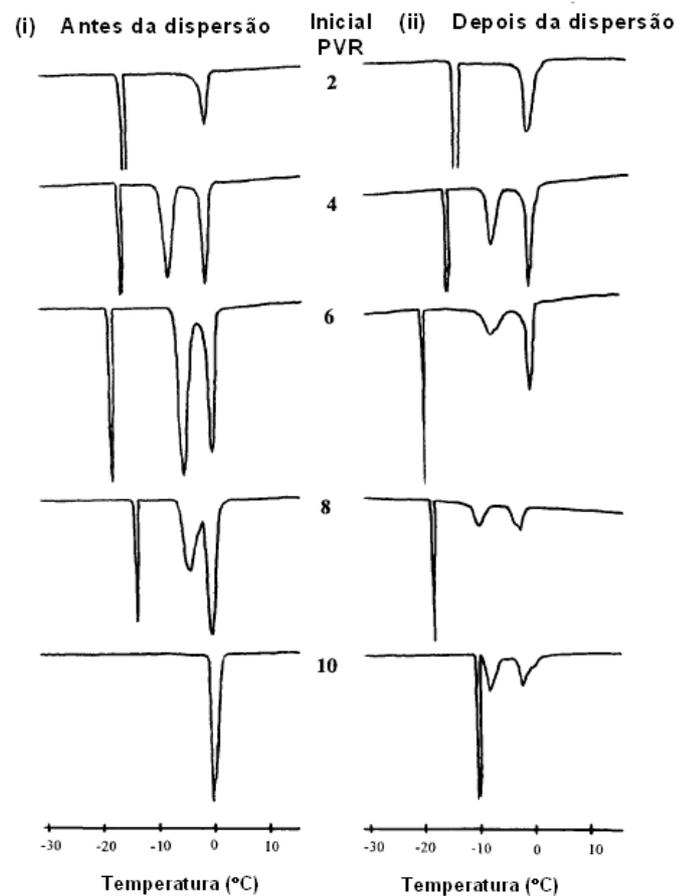


Figura 9: Exotermas de congelamento da fase *polyaphrons* em várias razões volume de fase orgânica e volume de fase aquosa (PVR) antes e depois da dispersão em água deionizada [4]

3.2. ESTABILIDADE DOS APHRONS

As dispersões de microbolhas, assim como as espumas regulares, são sistemas termodinamicamente instáveis e, portanto, tendem a coalescer após um determinado intervalo de tempo. O princípio da estabilidade dos *aphrons* é baseado principalmente na sua estrutura, composta por múltiplas camadas de tensoativo em volta do núcleo [6,7]

A estabilidade dos *aphrons* depende de uma série de fatores dos quais podem se destacar: o tipo e a concentração do tensoativo; a salinidade; a velocidade e o

tempo de agitação; e o pH. A estabilidade dos *aphrons* pode ser medida em termos do tempo de meia-vida em segundos, que é definido como sendo o tempo necessário para que o volume inicial da fase líquida, presente nas microbolhas, seja reduzido à metade. Tal estabilidade também pode ser observada através da variação do tamanho das microbolhas, com o tempo [4, 2, 14].

3.2.1 Efeito do tipo e da concentração de tensoativo

Como mencionado anteriormente, a estabilidade dos *aphrons* pode ser determinada pelo tipo e pelo número de moléculas do tensoativo que compõe a camada protetora, ou seja, quanto maior for o número de moléculas de tensoativo presentes nas camadas que envolvem o núcleo dos *aphrons*, maior será sua estabilidade [18].

Em estudo específico realizado por Noble *et al.* [18] foi utilizada a técnica de difração de raios-X, onde foi observado o número de moléculas de tensoativos presentes na espessura da camada protetora de CGA obtido com três tipos de tensoativos: aniônico (AOT), catiônico, brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) e não-iônico (Tween 80). Os CGAs produzidos por tensoativo aniônico foram mais estáveis do que aqueles obtidos por tensoativos catiônicos e não-iônicos, pois apresentaram um maior número de moléculas na espessura da camada protetora dos *aphrons* (aproximadamente igual a 7, para os aniônicos e 3, para os catiônicos). Com a utilização dos tensoativos não-iônicos ocorreu uma dificuldade na obtenção dos *aphrons*, sendo que sua estabilidade somente era alcançada em elevadas concentrações de tensoativo como consequência do Tween 80 possuir uma cadeia hidrófoba muito grande, o que o torna incapaz de estabilizar a camada protetora exterior dos *aphrons* [18].

Dependendo do tipo de tensoativo, observa-se um aumento da estabilidade, aumentando a concentração do tensoativo. Este comportamento é provavelmente associado a um aumento das forças repulsivas entre as moléculas de tensoativo presentes na camada protetora ou na fase líquida da microbolha [3, 13, 14].

Em estudo realizado por Jarudilokkul *et al* [12] foi avaliada a estabilidade dos *aphrons* produzidos por tensoativo não-iônico (Tween 20) em diferentes

concentrações e observou-se um aumento da estabilidade à medida que se aumenta a concentração do tensoativo, alcançando valores de tempo de meia vida de 135s para 5mM e de 205s para 20mM de Tween 20. Segundo o autor, a alta estabilidade proporcionada pelas elevadas concentrações de tensoativos pode ser atribuída ao aumento da elasticidade da camada protetora em altas concentrações, o que, conseqüentemente, retarda a coalescência [12].

Nas microbolhas de CEAs a agregação e a destruição dos *aphrons* podem ocorrer durante o armazenamento ou transporte de um lugar para outro. Por esta razão, a estabilidade dessa dispersão é determinada através da razão de vazamento (ε) segundo a Equação 2, na qual C_e é a concentração de traços de íons na fase aquosa externa, V_e é o volume da fase aquosa externa, C_i é a concentração inicial de traços de íons na fase interna e V_i é o volume inicial da fase interna de CEA [5].

$$\varepsilon = \frac{c_e V_e}{c_i V_i} \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

Deng *et al.* [5] produziram CEAs em duas etapas: (i) preparação da emulsão água-óleo (a/o) com tensoativo hidrófobo monoleato de sorbitan (Span 80) e (ii) preparação de CEA na presença de uma solução aquosa contendo tensoativo hidrófilo nonilfenol etoxilado com 10 unidades de óxido de etileno (NP 10). Neste caso, a estabilidade foi influenciada pela concentração de ambos os tipos de tensoativos. O efeito da concentração de tensoativo hidrófobo na estabilidade de CEA pode ser visto na Figura 10a, que relaciona a razão de vazamento e o tempo de duração dos *aphrons* para diferentes concentrações de tensoativo; baixas concentrações de tensoativo hidrófobo permitem a formação de CEAs instáveis. A concentração do tensoativo hidrófilo (Figura 10b) também é de extrema importância para a estabilidade de CEA. Deve existir uma quantidade suficiente de tensoativos disponíveis para a formação da camada protetora, entretanto muito tensoativo hidrófilo na fase externa torna o tamanho do núcleo formado por emulsão muito pequeno, o que promoverá uma membrana muito fina e levará a sérios problemas de vazamento [5].

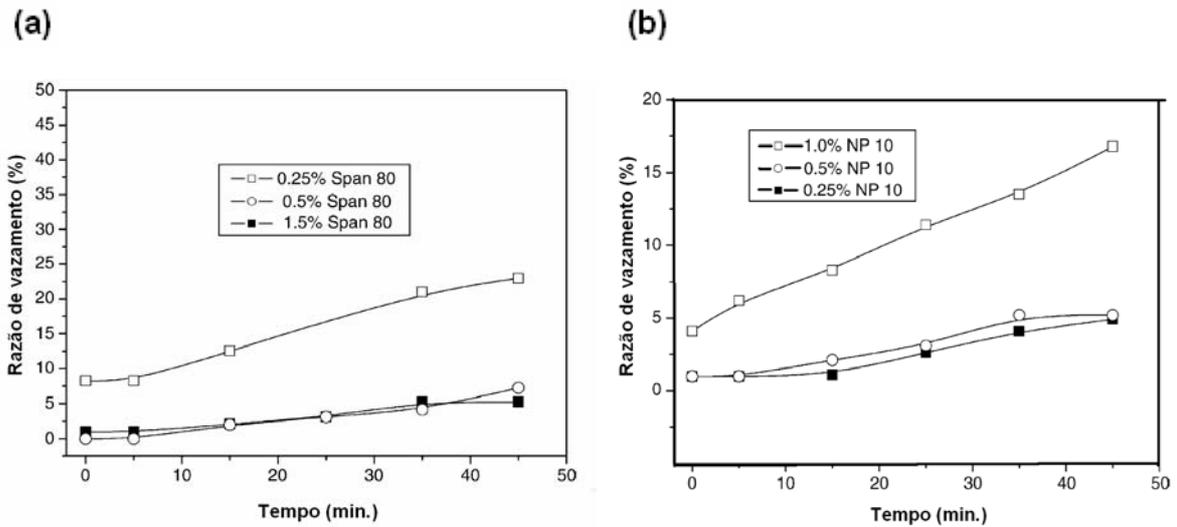


Figura 10: Relação entre a razão de vazamento e o tempo de duração de *aphrons* CEA para diferentes concentrações de tensoativo: (a) Span 80 (0,5 % NP 10 na fase aquosa externa) e (b) NP 10 (1.0 % de span 80 em n-heptano) [5]

3.2.2 Efeito da salinidade

A estabilidade dos *aphrons* diminui com o aumento da concentração de sal devido a repulsões eletrostáticas entre os *aphrons* negativamente carregados quando produzidos por tensoativos aniônicos [13].

Estudos realizados por Oliveira [2] comprovam a redução da estabilidade dos *aphrons* com o aumento da concentração de sal. A Figura 11 apresenta um gráfico de tempo de meia-vida *versus* o conteúdo da fase gasosa para uma concentração fixa de 25 mM de SDS, sem e com a adição de 60mM de NaCl. Pode-se observar a nítida redução da estabilidade com o aumento da força iônica, principalmente para *aphrons* com maior conteúdo de fase gasosa. O aumento da salinidade reduz a repulsão eletrostática entre as partes polares das moléculas de tensoativo reduzindo, assim, a estabilidade dos *aphrons* [2].

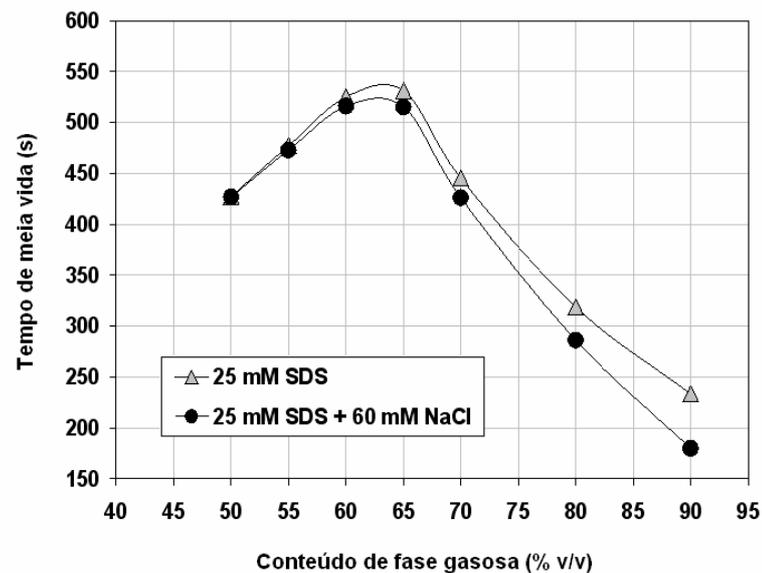


Figura 11: Influência da salinidade sobre o tempo de meia-vida dos *aphrons* gerados a partir de tensoativo aniônico (SDS), em função do conteúdo de fase gasosa [2].

Resultado semelhante foi obtido por Jarudilokkul *et al.* [12], que observaram a diminuição na estabilidade de 180s para 170s com o aumento da concentração de NaCl de 0,05 para 0,20 M, respectivamente. Segundo o autor, interações eletrostáticas repulsivas entre as cargas dos tensoativos estabilizarão o CGA, porém a adição de sal pode suprimir a interação entre estas cargas pela presença dos contra-íons, reduzindo muito a estabilidade desses compostos [12].

O efeito da concentração de sal também foi verificado em CLAs, nos quais foi observado que o tempo de meia vida diminui com o aumento da força iônica, também baseada na desestabilização da dupla camada elétrica. Sabe-se que a dupla camada elétrica é gradativamente desestabilizada pelo aumento da camada protetora ao redor do núcleo oleoso, o que poderia reduzir a energia de barreira para coalescência das gotas. Para microbolhas estabilizadas por tensoativos aniônico ou catiônico, este mecanismo pode ser explicado pela dependência da força iônica da fase contínua [4],

3.2.3 Efeito da velocidade e do tempo de agitação

O efeito da velocidade de agitação na estabilidade de *aphrons* foi observado por Jarudilokkul *et al.* [12] a estabilidade aumentou ligeiramente de 188 para 189s com o aumento da velocidade de agitação 5000 para 5500rpm. Entretanto, foi observado decréscimo na estabilidade para 184s ao aumentar a velocidade de agitação para 6000 rpm. Teoricamente, aumentando a velocidade de agitação deve-se aumentar a estabilidade, entretanto os resultados experimentais apontam para um valor ótimo de velocidade [12].

Analisando o efeito do tempo de agitação sobre a estabilidade de *aphrons*, foi observado um aumento proporcional com o aumento do tempo. Para estudos realizados com CGA preparado com tensoativo não-iônico, observou-se que o aumento do tempo de agitação de 2 para 5 minutos proporcionou um aumento drástico na estabilidade, a qual permaneceu praticamente constante até o tempo de 10 minutos. Deste modo, é possível estabelecer o tempo ideal de agitação para obtenção de *aphrons* [12].

3.2.4 Efeito do pH

O pH não afeta significativamente a estabilidade de CGA, exceto em altas concentrações de tensoativos [13, 14]. Em estudos realizados com CGA produzidos por tensoativo aniônico (AOT), uma estabilidade máxima foi alcançada somente no pH = 4 e 61 mM de AOT. O fato do pH não afetar a estabilidade pode ser devido, em alguns casos ao fato dos tensoativos em solução estarem presentes na forma iônica. As interações eletrostáticas resultantes da presença de forma iônica do tensoativo contribuem para a estabilização do *aphrons* [13].

A estabilidade das microbolhas de CLA, pelo contrário, sofre influência do pH. A Figura 12, que o efeito do pH da fase contínua na estabilidade de CLA formado pela presença de Softanol[®] como fase orgânica e solução de SDS em água deionizada como tensoativo. Observa-se que, acima de pH de 6-7, os valores de tempo de meia-vida são essencialmente constantes, mas começam a diminuir com a redução

do pH porque a fase contínua torna-se mais ácida. Para baixos valores de pH o excesso da concentração de íons hidrogênio leva à protonação da extremidade nos grupos das moléculas de SDS localizados na interface externa na camada protetora, diminuindo a estabilidade [4].

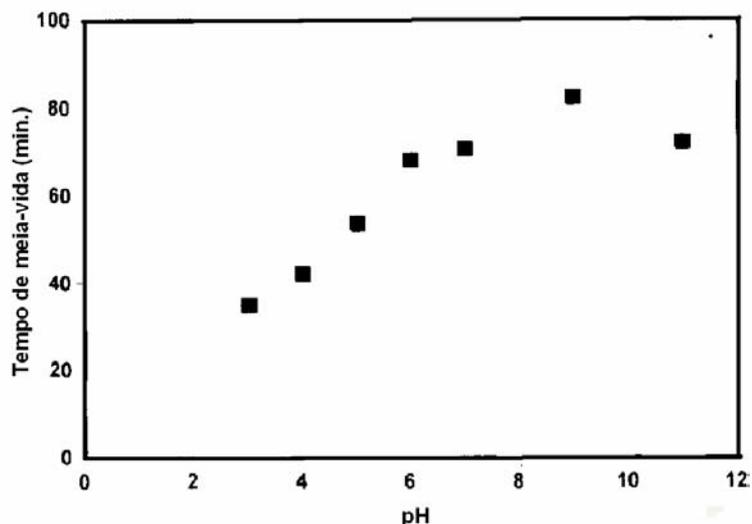


Figura 12: Efeito do pH da fase contínua na estabilidade de CLA [4]

3.3. APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DOS *APHRONS*

Em consequência de suas excelentes propriedades os *aphrons* têm potencial aplicação em diversas áreas. As aplicações incluem basicamente processos de separação, tais como remoção de proteínas e limpeza de água contaminada com metais ou tintas orgânicas [1, 7, 10-12, 14, 21]. Além disso, os *aphrons* também são usados na indústria de petróleo, principalmente em fluidos de perfuração [22-27].

A flotação de partículas finas usando *aphrons* é um processo extremamente importante. A flotação é um processo em que as partículas são removidas da água, seletivamente, por suspensão, por meio da ligação com as bolhas de ar que se elevam. Assim, as bolhas se elevam através do líquido e entram em contato com uma ou outra partícula por meio de colisões. Vários estudos vêm sendo realizados utilizando a técnica de flotação para a remoção de partículas usando CGAs [8].

O sistema ideal da flotação pode ser considerado como tendo pequenas bolhas na fase de bombeio para aumentar a agregação, seguida de coalescência da fase espuma que consiste em grandes bolhas que promovem a drenagem. Conseqüentemente, o sistema ideal de flotação promove uma recuperação mais adequada de quantidades elevadas de partículas [29].

A técnica de flotação por CGA é uma alternativa para separação de proteínas e imobilização de enzimas. A recuperação das proteínas ocorre segundo suas interações eletrostáticas com as moléculas do tensoativo. Essa separação pode ser influenciada pelo tipo de tensoativo, pH e força iônica [21].

Um estudo realizado por Jarudilokkul *et al.* [12] investigou a separação das proteínas lisozima e β -caseína usando CGAs produzidos a partir de tensoativos não-iônicos Tween 20, 40, 60 e 80. Foi observado que a recuperação de proteínas é máxima com CGAs que apresenta máxima estabilidade, e é influenciada por fatores como a concentração inicial da proteína, tempo de agitação, razão volumétrica das proteínas em relação aos CGAs e o pH. Segundo os autores, as interações hidrófobas são fatores importantes para a separação da proteína lisozima a uma concentração inicial de 0,1 mg/mL, a uma razão volumétrica de solução de proteína para CGA de 1:3, pH 4 e tempo de agitação de 120 s. A recuperação mais elevada da proteína lisozima foi de 48,4% com a concentração de 10 mM de Tween 20. Para a separação da proteína β -caseína, obteve-se a recuperação máxima de 50,7%, a uma concentração inicial de 0,5 mg/mL, uma razão de solução de proteína para CGA de 1:3, pH 4 e tempo de agitação de 90 s. Acredita-se que os mútuos efeitos de interações hidrófobas e interações eletrostáticas vizinhas à camada protetora de CGA aumentam a recuperação da proteína [12].

Um estudo mais amplo foi realizado por Noble *et al.* [14] que observaram o efeito dos diferentes tipos de tensoativo na recuperação de proteínas e na sua razão de enriquecimento (E_r), definida como a razão da concentração de proteína na fase *aphrons* e a concentração inicial da proteína na solução. Para a proteína β -caseína, usando o tensoativo não-iônico nonilfenol etoxilado com 10 unidades de EO (Triton X-100), obteve-se a recuperação máxima de 34% com uma concentração inicial de 0,1mg/mL e apenas uma recuperação de 10% com concentração de 0,2mg/mL. A

recuperação máxima encontrada utilizando o Triton X-100 foi observada para a proteína taumatina, chegando a 74% e um enriquecimento também máximo de 3,9 [14].

Estudos de recuperação e enriquecimento de diferentes tipos de proteínas por CGAs gerados por dois tipos de tensoativos iônicos (AOT e CTAB) mostraram que os sistemas com tensoativos aniônicos são mais efetivos devido às intensas interações entre esses tensoativos e as proteínas, as quais possibilitam precipitações nas camadas protetoras dos *aphrons*. CGAs gerados com tensoativos catiônicos mostram enriquecimento e recuperação das proteínas mais baixo, possivelmente devido à redução dessas interações [14].

Lamb *et al.* [30] investigaram a utilização de CLA na imobilização de enzimas, por meio da preparação de *polyaphrons*, no qual a fase orgânica contém tensoativo não-iônico, Softanol 30 e, o tensoativo iônico, SDS. Neste estudo, foi determinado a porcentagem de enzimas imobilizadas a uma concentração inicial fixa da enzima na solução aquosa de tensoativo de 5 mg/mL, em diferentes valores de pH. Foi observado que a quantidade de enzima imobilizada não é dependente do pH da fase aquosa, indicando que as interações eletrostáticas não são responsáveis pelo mecanismo de imobilização das enzimas sobre as forças hidrófobas. Enzimas mais hidrófobas se absorvem mais na superfície do núcleo de óleo dos CLAs. O núcleo hidrófobo da enzima é atraído para a superfície hidrófoba dos CLAs alcançando o estado de energia mais baixo, levando a uma mudança na conformação da enzima [30].

As características dos CGAs e os vários parâmetros relacionados a estes têm efeitos sobre um processo de flotação eficiente. Em trabalho realizado por Mansur *et al.* [8], o potencial dos *aphrons* (CGA) foi avaliado na remoção das suspensões de partículas finas da água. Foram usados hidróxido de magnésio e poliestireno, com tamanhos de 9 e 24 μm , respectivamente, observando-se o efeito do tipo e da concentração dos tensoativos de SDBS e HTAB (Figura 13), bem como do tamanho das partículas a serem removidas (Figura 14) [8].

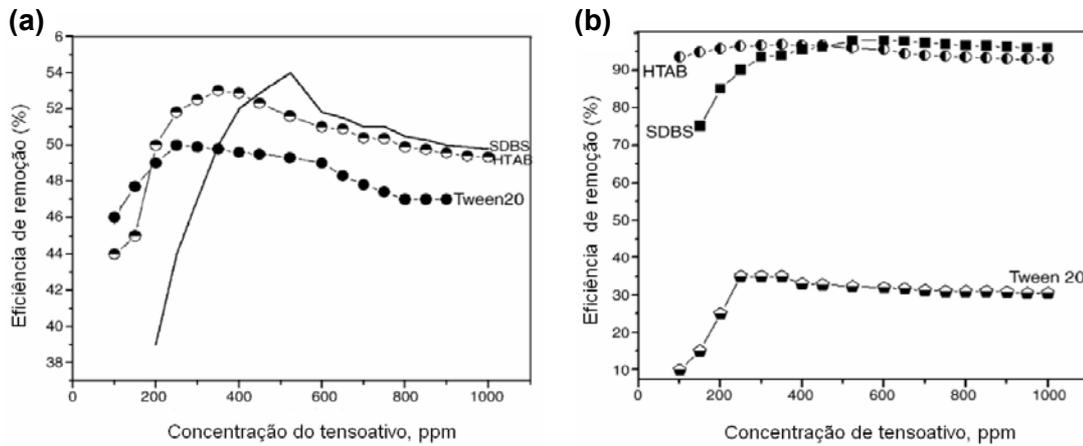


Figura 13: Efeito da concentração de tensoativo na eficiência de remoção de (a) hidróxido de magnésio e (b) poliestireno [8]

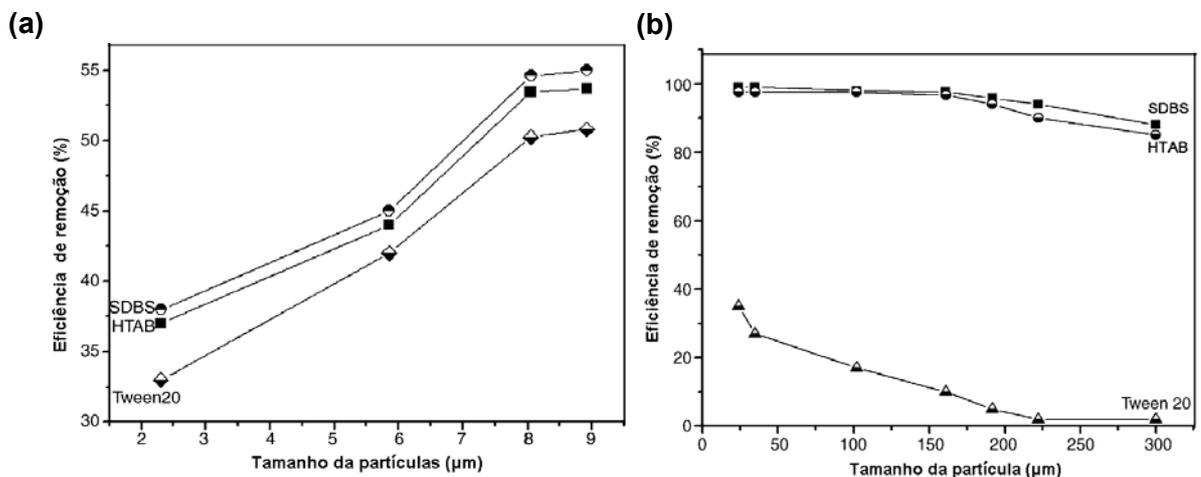


Figura 14: Efeito do tamanho das partículas na eficiência de remoção de (a) hidróxido de magnésio e (b) poliestireno [8]

A remoção mais eficiente tanto para o poliestireno quanto para o hidróxido de magnésio foi obtida quando a concentração do tensoativo se aproximou da concentração micelar crítica (CMC), sendo reduzida em seguida. Quanto ao tipo de tensoativo, os CGAs gerados de tensoativos iônicos (SDBS e HTAB) foram mais

eficientes para a remoção do que aqueles gerados por tensoativos não-iônicos (Tween 20), provavelmente devido ao fato de se obterem dispersões mais estáveis com tensoativos iônicos do que com não-iônicos.

Em relação ao efeito do tamanho das partículas mostrado na Figura 14, foi observado que a remoção do poliestireno atingiu quase 100% com tensoativos iônicos. Para as partículas de hidróxido de magnésio cujos diâmetros alcançam 2,3 a 9 μm , a eficiência de remoção aumenta com o aumento do tamanho das partículas. Para as partículas de poliestireno a eficiência de remoção atinge o máximo quando alcança tamanhos que vão de 24 a 140 μm e diminuem com o aumento das partículas até 300 μm para tensoativos iônicos. Para tensoativos não-iônicos (como Tween 20) a remoção das partículas diminui significativamente com o aumento do tamanho das partículas, até que nenhuma partícula possa ser removida em tamanhos de 300 μm [8].

Estudos de separação de tintas orgânicas de meios aquosos por CGA mostram que a flotação pode ser um método eficaz para sua separação da água [29]. O corante norbixina, proveniente das sementes de urucum, tem aplicações nas indústrias de cosméticos, fármacos, entre outras. A extração desta substância foi obtida por processo de separação utilizando CGA formado por tensoativo catiônico (CTAB) e aniônico (AOT). A Figura 15 apresenta os resultados em termos de recuperação de norbixina em função do volume de CGA, variando a concentração do tensoativo presente nos *aphrons* [10]. Segundo o autor, a extração das soluções de urucum usando CGA formado por tensoativo catiônico (CTAB) conduz à formação de um complexo estabilizado pelas interações iônicas entre as moléculas de norbixina e deste tensoativo, ou seja, promovendo elevadas recuperações de norbixina dependendo da concentração de tensoativo utilizada na produção do CGA. Um pequeno volume de CGA ($\cong 5\text{mL}$) com concentração elevada de CTAB (4mM) levou a uma alta recuperação (94%). Por outro lado, baixa recuperação da norbixina (40%) ocorreu com CGA produzido com tensoativo aniônico (AOT) devido às interações de forças repulsivas entre este e a molécula de norbixina [10].

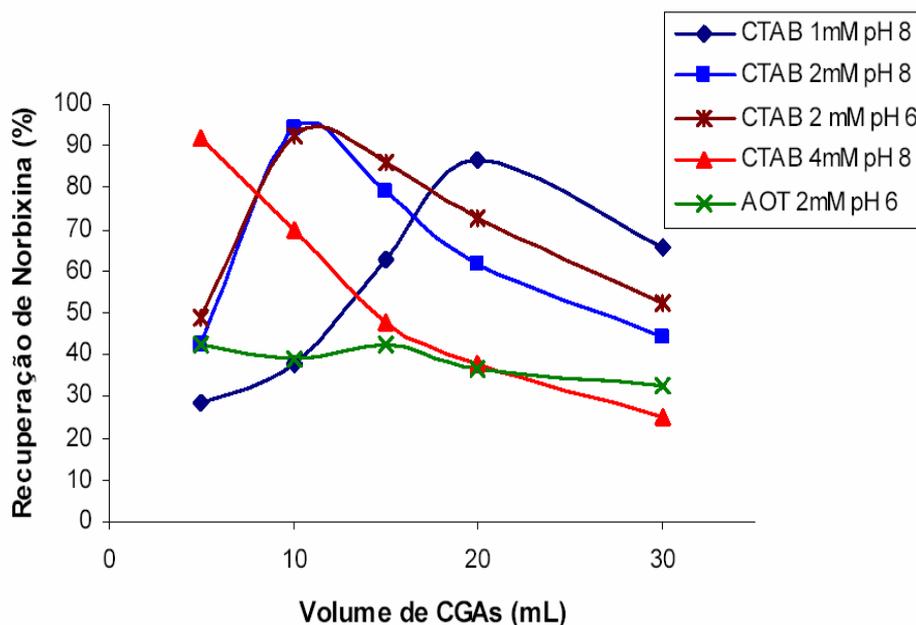


Figura 15: Recuperação da norbixina na fase CGA produzida com quatro soluções diferentes de CTAB e uma solução de AOT [10]

Cilliers *et al.* [29] avaliaram a flotação por CGA de um minério artificial, composto de uma mistura da pirita pura e quartzo, utilizando dois tipos diferentes de impulsores: uma célula de flotação padrão e microbolhas (CGAs). A taxa de recuperação da pirita foi mais lenta com CGA do que com o sistema padrão, como mostrado na Figura 16. A taxa mais baixa pode ser atribuída a dois fatores: o primeiro fator está relacionado ao tamanho das microbolhas ser estimado em torno de 50 μm e ao diâmetro crítico da bolha calculado para a pirita ser de 478 μm . Isto indica que coalescência ou microbolhas múltiplas nos sistemas contendo CGAs são requeridas para a separação da pirita. Na célula padrão, as bolhas são estimadas em 500 μm , favorecendo a remoção do mineral do seio da mistura. O segundo fator é que o tempo de contato entre as partículas minerais e as microbolhas é muito mais curto do que para as bolhas convencionais, assim a eficiência da colisão e a taxa de flotação são reduzidas [29].

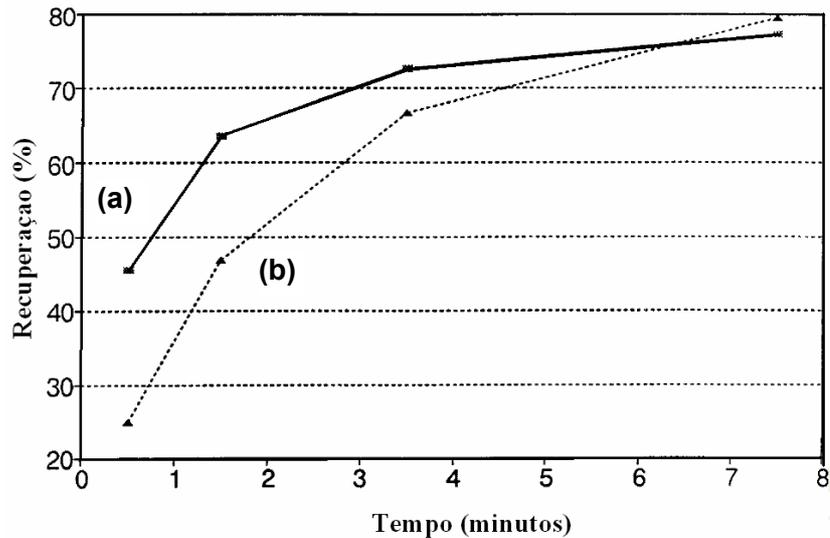


Figura 16: Porcentagem de recuperação da pirita por sistema de (a) CGA e de (b) impulsor padrão [29]

Uma possível aplicação para CEA é no tratamento de overdose de drogas (*in vitro*) que foi realizado usando óleo parafínico (P135) como fase membrana, dipolihidroxiestearato (PEG-30) como tensoativo hidrófobo, NP10 como tensoativo hidrófilo e solução de NaOH como a fase interna. Neste estudo, a substância extraída foi o ácido salicílico (HSa) que está presente na maioria das drogas. O princípio da extração com CEA é mostrado na Figura 17 [5].

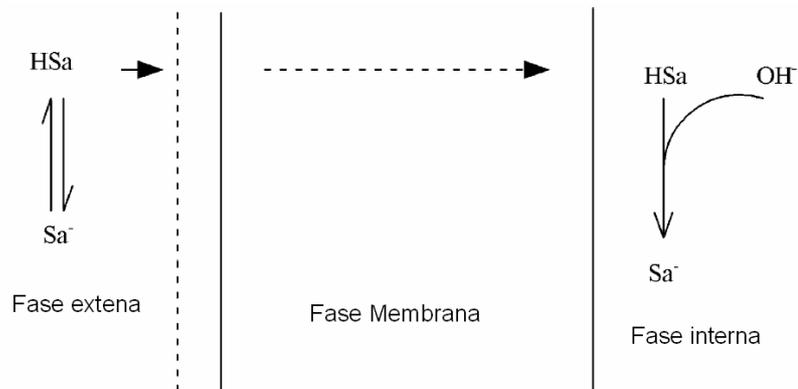


Figura 17: Mecanismo de extração por CEA [5]

Usando CEA como nova técnica para tratamento de drogas, Dai *et al.* [4] avaliaram a velocidade de extração dos CEA, determinada pela redução da concentração do ácido, na alimentação, com o tempo. Nesse estudo, a ação dos CEAs foi comparada a das ELMs e foi observado que a extração com CEA foi muito mais rápida do que com ELM. A rápida extração de CEA é principalmente devido à grande transferência de massa e grande área interfacial, resultado do pequeno diâmetro do núcleo emulsão [5,14]. Como CEAs apresentam características como rápida extração sem a necessidade de alta velocidade de agitação, ela pode ser utilizada em tratamento de drogas ou intoxicação alimentar [5, 16, 17].

Outra aplicação muito importante e que vem sendo estudada recentemente é o uso de *aphrons* na indústria de petróleo como fluidos de perfuração espumados. Esta aplicação decorre do fato de que *aphrons* apresentam um tamanho muito pequeno de bolhas com alto conteúdo de fase líquida que são bastante estáveis em condições de escoamento e apresentam propriedades coloidais que facilitam seu transporte em dutos [2].

Como os fluidos de perfuração são sistemas complexos com funções específicas, que utilizam em sua composição diferentes componentes (dentre eles, polímeros e tensoativos) e são objetos de estudo desta dissertação, estes serão apresentados e discutidos com mais detalhes e em tópicos específicos.

3.4 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

O processo de perfuração de poços é de extrema importância na indústria de petróleo [1, 31]. Durante a perfuração de um poço podem ser utilizados diferentes tipos de fluidos e à medida que a broca penetra no reservatório, diversas interações entre o fluido de perfuração e a rocha podem ocorrer [32].

Os fluidos de perfuração foram ganhando importância à medida que os poços se tornavam mais profundos. Considera-se que, tanto do ponto de vista técnico como do ponto de vista econômico, o sucesso da perfuração de um poço depende

fortemente da composição do fluido e dos cuidados para a manutenção de suas propriedades durante a perfuração [33].

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos e, por vezes, até gases. Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes [34].

Dentre as principais funções para que um determinado fluido seja usado como fluido de perfuração estão: que sejam quimicamente estáveis, estabilizem as paredes do poço, facilitem a separação dos cascalhos na superfície, mantenham os sólidos em suspensão quando em repouso, sejam inertes em relação a danos às rochas produtoras, aceitem qualquer tratamento físico e químico, sejam bombeáveis e apresentem custo compatível com a operação [31, 34].

Tradicionalmente os fluidos de perfuração são classificados de acordo com o seu constituinte principal ou fase contínua em: fluidos à base de gás, fluidos à base de óleo e fluidos à base de água [31, 32, 35].

Os fluidos de perfuração base água são formados, geralmente, pela mistura de argilas e vários tipos de polímeros naturais ou sintéticos, introduzidos de acordo com as condições da formação geológica onde o poço está sendo perfurado. A principal função da água nos fluidos base água é prover um meio de dispersão dos materiais coloidais (argilas e polímeros), influenciam algumas propriedades físicas do fluido (densidade, forças géis, limites de escoamento, parâmetros de filtração e capacidade de estabilização das paredes do poço). Para tanto, devem apresentar características reológicas e de filtração adequadas [36].

3.4.1. Vantagens e desvantagens de fluidos base água

Grande parte dos problemas de instabilidade em poços de petróleo podem ser atribuídos ao tipo de fluido de perfuração. Então, a escolha do fluido certo é de grande importância para a redução de custo e tempo [37]. Os fluidos de perfuração devem ser especificados de forma a garantir uma perfuração rápida, segura e sem dano à formação [1].

A minimização da invasão do fluido de perfuração na rocha reservatório é um ponto chave na operação de perfuração de poços de petróleo. Invasão excessiva em poços exploratórios pode gerar diversos problemas na amostragem do fluido do reservatório e comprometer o processo de avaliação. Adicionalmente, a invasão pelo filtrado pode provocar um dano irreversível ao reservatório reduzindo sua permeabilidade original e conseqüentemente afetando o perfil de produção do poço [38].

Durante a perfuração de um poço o diferencial de pressão entre o fluido e a formação ou camada (P_f), desde que a pressão do fluido seja maior que a pressão da formação, é o responsável por pressionar o fluido contra a superfície rochosa das paredes das camadas perfuradas. Este diferencial origina um processo de filtração, denominado de *invasão*, constando de duas etapas distintas: (1) a invasão do filtrado (parte líquida do fluido de perfuração) juntamente com alguns sólidos, na porção inicial do envoltório, sendo a fase contínua do fluido a que mais avança e, (2) a retenção das partículas sólidas que se depositam na parede do furo formando um reboco externo. [39]. A forma dessa camada é de grande importância para minimizar a perda de fluido na seqüência de operação [37].

3.4.2. Aditivos em fluidos de perfuração

Aditivos químicos devem ser adicionados aos fluidos de perfuração, freqüentemente, para manter as propriedades físicas e químicas requeridas. Os fluidos base água podem conter grande quantidade de sais dissolvidos e várias concentrações de muitos outros aditivos. Os fluidos base óleo consistem em um óleo-base específico, também com diferentes aditivos químicos. Os fluidos de perfuração são continuamente preparados, tratados e descartados, sendo esta última ação capaz de gerar alguns impactos ambientais. Além disso, nas últimas décadas, químicos formularam fluidos base sintética buscando atender às regulamentações ambientais.

A Tabela 1 relaciona diversas classes de aditivos químicos e suas respectivas funções na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Tabela 1: Aditivos químicos usados na perfuração de poços de petróleo [31, 40-42]

Classes de aditivos	Finalidade de uso
Fosfatos desidratados e polifosfatos; lignitos; lignossulfonatos	Redutores de viscosidade
Amidos de milho e mandioca; carboximetilcelulose (CMC); derivados do ácido acrilonitrílico	Redutores de filtrado
Barita	Adensantes
Tensoativos	Emulsificantes, anti-espumantes
Óleos, líquidos sintéticos, grafite, tensoativos, glicóis e glicerina	Lubrificantes
Produtos químicos a base de amina e fosfato	Inibidores de corrosão química
Paraformaldeído, compostos organoclorados	Bactericidas
Soda cáustica, potassa cáustica	Alcalinizantes e controladores de pH
Fibras	Controladores de perda de circulação

3.4.2.1. Polímeros em fluidos de perfuração

O uso de fluidos de perfuração constituídos por soluções poliméricas (fluidos *drill-in*) tem sido investigado com foco na minimização de dano à zona produtora durante a etapa de perfuração de poços. As formulações destes fluidos se constituem, entre outros, em um espessante, um controlador de filtrado polimérico, um alcalinizante, sais inibidores de argilas, adensantes e um agente de tamponamento.

Como já mencionado anteriormente, durante a perfuração, parte do fluido é perdida para a formação enquanto escoar para dentro da camada permeável. Para minimizar esta perda, pequenas partículas são adicionadas ao fluido de perfuração que irão penetrar na formação. Estes sólidos formam um reboco interno de baixa permeabilidade que limitará a perda de fluido [43].

Os polímeros são usados em fluidos de perfuração desde 1930, quando foi introduzido para controle de filtrados. Desde então, a sua aceitabilidade vem aumentando à medida que se tornam cada vez mais específicos, compondo grande parte dos sistemas à base de água nos dias de hoje. Os polímeros são usados como viscosificantes, aditivos dispersantes e agentes controladores de danos a formação. [31,36]. Nas aplicações em campos de petróleo, a propriedade mais importante de um polímero hidrossolúvel é a sua viscosidade em solução, que visa promover o melhoramento e controle de certas propriedades dos fluidos utilizados [44].

O fluido de perfuração pode ter em sua formulação polímeros naturais e sintéticos [28]. O impacto ambiental ocasionado devido ao descarte desses fluidos em alto mar, como, por exemplo, em perfurações *offshore*, é minimizado quando polímeros naturais são utilizados devido a sua elevada compatibilidade ambiental [39].

Cada tipo de polímero possui características diferentes visando adequar todas as propriedades do fluido às condições de operação da perfuração do poço, visto que, cada tipo de aditivo polimérico atende a propriedades específicas, mas não a todas as propriedades necessárias [36]. Polímeros naturais e sintéticos, como goma guar, derivados de celulose, goma xantana, polissacarídeos, poliacrilamida, poli(óxido de etileno) e outros, estão atualmente sendo utilizados como agentes espessantes. A adição de pequenas quantidades pode aumentar substancialmente a viscosidade das soluções. Esta propriedade proeminente também contribui para a sua extensa utilização em controle da mobilidade de fluidos em meios porosos, especialmente nos processos de recuperação do petróleo, quer para recuperar o petróleo remanescente no reservatório ou para empurrar soluções de tensoativos na recuperação terciária do petróleo [36, 45, 46].

A goma xantana é um heteropolissacarídeo aniônico produzido, via fermentação, pela bactéria *Xanthomonas campestris* [47-49]. A estrutura da goma xantana é formada por uma cadeia principal de unidades de β -D-glicose na cadeia principal ligadas nas posições 1,4. As cadeias laterais são compostas por uma unidade de ácido D-glucurônico entre duas unidades de D-manose. É comercializada como uma mistura de sais de sódio, potássio e cálcio (Figura 18). O alinhamento das cadeias laterais com a cadeia principal faz da goma xantana uma molécula sem uma haste

rígida com estabilidade extraordinária [50]. As cadeias trissacarídicas laterais conferem solubilidade em meio aquoso. A goma xantana possui caráter aniônico marcante, devido à presença dos ácidos D-glicurônico, pirúvico e grupamentos acetila em sua estrutura molecular.

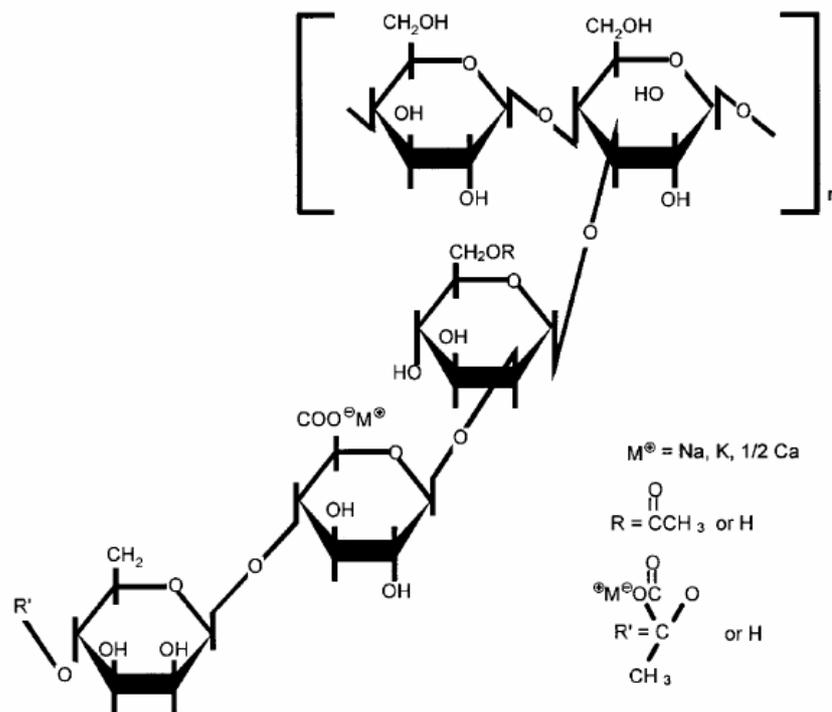


Figura 18: Estrutura da unidade repetitiva da goma xantana [47-49]

As propriedades reológicas das soluções de goma xantana são altamente dependentes da concentração de polímero e de qualquer eletrólito adicionado. A solução aquosa deste polímero apresenta comportamento pseudoplástico. Quando a taxa de cisalhamento aplicada é elevada, além de ocorrer o alinhamento das moléculas, as interações entre estas podem se desfazer, pois as forças aplicadas são mais fortes que as ligações entre as moléculas. O cisalhamento, portanto, leva, muitas vezes, a um rompimento das ligações, reduzindo viscosidade da solução [51].

A principal característica da goma xantana é sua capacidade de modificar a reologia ou o comportamento de fluxo das soluções. As soluções de goma xantana são fluidos não-Newtonianos altamente pseudoplásticos que apresentam altos índices

de viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, e esta é uma característica muito desejada em diversas situações na indústria de petróleo [48, 52].

A dissolução de goma xantana em água quente ou fria ocorre através de um processo contínuo de hidratação, envolvendo substituição de interações intermoleculares polímero-polímero, por interações soluto – solvente. Suas soluções são suscetíveis a degradação [49, 52].

As propriedades dos polieletrólitos em soluções aquosas têm sido amplamente investigadas na última década, destacando-se o grupo das poliacrilamidas e seus copolímeros. A poliacrilamida por si só é insolúvel em água, então quando copolimerizada com acrilato de sódio obtém-se a solubilidade necessária, formando a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA) [53], cuja estrutura está ilustrada na Figura 19. A PHPA pode ser obtida a partir da hidrólise da poliacrilamida, ou ainda pela copolimerização em emulsão de acrilamida com ácido acrílico [44]. O resultado é um polímero aniônico sintético, de cadeia muito longa, extremamente solúvel, cujas propriedades são influenciadas por sua massa molar e pela proporção entre grupos carboxilas e amidas.

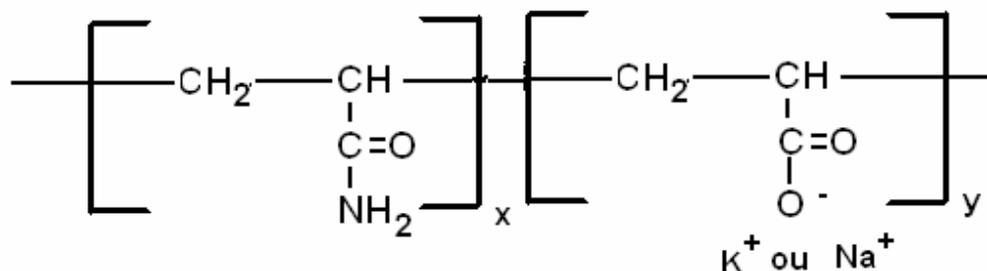


Figura 19: Estrutura molecular da poliacrilamida parcialmente hidrolisada [53]

PHPA com variados graus de hidrólise são comumente usadas como agentes espessantes em diversos processos da indústria alimentícia, papel e celulose, além da indústria de petróleo. A adição de pequenas quantidades de PHPA pode aumentar substancialmente a viscosidade das suas soluções aquosas. Devido a

este proeminente desempenho, a PHPA é amplamente utilizada no controle de mobilidade de fluidos em meios porosos, especialmente na recuperação do petróleo. [45, 54, 55].

Os polímeros à base de poliacrilamida estão classificados entre os modificadores de reologia mais fortes porque, entre outras razões, podem apresentar massas molares ultra altas ($MM \approx 10^6-10^7$). No entanto, esses materiais são susceptíveis à degradação por cisalhamento sob altas taxas, levando à perda de viscosidade quando do retorno da solução às condições de cisalhamento tendendo a zero. Uma alternativa para evitar a degradação irreversível por cisalhamento é a utilização de polímeros de mais baixa massa molar contendo pequenas quantidades de segmentos hidrófobos (1-5% mol), os quais promovem espessamento equivalente [56].

A PHPA é um dos polímeros mais utilizados no setor de perfuração de poços por contribuir fortemente na adequação da viscosidade do fluido. Além de atuar como viscosificante, pode ser usada como inibidor e encapsulador de sólidos em águas doces, salgadas e sistemas NaCl e KCl. Por ser aniônico, este polímero é afetado pela dureza da água e superfícies catiônicas, como as encontradas nas partículas de argilas [45, 54-57].

PHPA também ajuda a estabilizar argilas pelo fato de viscosificar a fase água. Ela incrementa a viscosidade do filtrado do fluido, provocando uma limitação na invasão deste nas argilas e formações permeáveis. Embora a água sozinha tenha alta capacidade de invasão, um filtrado espesso cria uma maior resistência devido a rápida elevação da pressão capilar na pequena película do envoltório que foi invadida.

3.4.2.2. Tensoativos

Tensoativos vêm sendo utilizados em diferentes etapas da indústria de petróleo, desde a perfuração de poços, separação de emulsões formadas entre a água e o óleo até a recuperação terciária de petróleo. Em fluidos de perfuração, os tensoativos podem agir como emulsificantes, espumantes, desespumantes, agentes modificadores de molhabilidade, detergentes, lubrificantes e inibidores de corrosão.

Os tensoativos usados nos processos de recuperação avançada de petróleo pode agir de várias maneiras. Eles podem ser injetados em forma de solução, que é a injeção de solução de tensoativo; em misturas de polímeros e tensoativos; em misturas de substâncias alcalinas, tensoativos e polímeros ou sob a forma de espumas para controlar a mobilidade [58].

Tensoativos são agentes ativos cuja molécula consiste de duas partes de afinidades opostas, sendo uma de caráter hidrófilo, que é a parte polar da molécula, e outra de caráter hidrófobo, sendo a parte apolar do tensoativo.

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a natureza do seu grupamento hidrófilo. Tensoativos aniônicos exibem carga negativa quando dissolvidos em água, enquanto que os catiônicos exibem carga positiva; a porção hidrófila dos tensoativos não-iônicos não se ioniza de forma apreciável em soluções aquosas [8,9] A Tabela 2 mostra exemplos de cada tipo de tensoativo, identificando o caráter anfifílico dos mesmos.

Devido à tendência de se concentrar nas interfaces, os agentes tensoativos são capazes de reduzir a tensão interfacial entre os contaminantes orgânicos e a água e alterar a molhabilidade das rochas do subsolo. O tensoativo, durante a produção de óleo, tem a função de reduzir a tensão interfacial entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento [31].

Tabela 2: Exemplos dos diferentes tipos de tensoativos [40, 59, 60]

Tipos de tensoativos	Nomes	Estrutura
Aniônicos	- Dodecil sulfato de sódio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
	- Bis(2-etilhexil) sulfossuccinato sódico (Aerosol OT)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{C HSO}_3^- \text{Na}^+$
	- Dihexadecil fosfato (DHF)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15} \text{O}]_2\text{PO}_2$
Catiônicos	- Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	- Brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	- Cloreto de cetilpiridino (CICP)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}^-$
Não-iônicos	- Polioxietileno (9-10) p-tercotil fenol (Triton X-100)	$(\text{CH}_3)_3\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
	- copolímero de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno)	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CHO})_n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$
	- Dodecanol (brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$

Os tensoativos quando em solução aquosa, devido à presença do grupo lipofílico, ocupam preferencialmente a superfície do líquido, diminuindo a força de coesão entre as moléculas do solvente e, conseqüentemente, diminuindo a tensão superficial. Entretanto, após saturar a superfície, a adição de novas moléculas de tensoativo tem pouco efeito sobre o valor da tensão superficial, principalmente após

atingirem uma certa concentração crítica (CMC), onde se formam espontaneamente agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas [61].

A CMC depende da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia lipofílica) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura etc), sendo que as discussões sobre sua formação, as funções e as aplicações industriais são de extrema importância [61].

Na concentração micelar crítica (CMC), as moléculas orientam-se, agregam-se e formam estruturas em solução. Esta concentração dos tensoativos pode ser determinada através de mudanças bruscas no comportamento de algumas de suas propriedades físicas em solução, tais como, espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de substâncias orgânicas [40, 62].

A propriedade mais comumente usada na determinação da concentração micelar crítica é a tensão superficial. Esta propriedade surge nos líquidos como resultado do desequilíbrio entre as forças agindo sobre as moléculas da superfície em relação àquelas que se encontram no interior da solução. Existem vários métodos experimentais de determinação dos valores de tensão superficial, sendo quatro os métodos mais importantes: do anel, da placa, do ângulo de contato e da gota. Cada método é baseado em medidas distintas. O método do anel, baseado em medidas de força, é um dos mais utilizados devido a sua universalidade, precisão e simplicidade [63].

Muitos tensoativos se adsorvem na superfície sólida devido às interações eletrostáticas entre os sítios carregados na rocha e a carga da cabeça polar. A adsorção de tensoativo sobre superfícies é muito importante em muitas aplicações. As propriedades de um tensoativo originam-se da tendência de seu grupo hidrófobo ser forçado a se adsorver na água uma vez que se encontra ligado a um grupo hidrófilo. De acordo com a isoterma de adsorção de Gibbs (Equação 3), quando a tensão superficial de uma solução diminui com o aumento da concentração do soluto, significa que este soluto está adsorvido na interface água-ar. A partir dessa

isoterma, o cálculo da variação da tensão superficial em função da concentração conduz à determinação da massa de tensoativo adsorvida na superfície [63 -66].

$$\Gamma_a = - (1/RT) \times (\partial\gamma / \partial \ln C_2)_T \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde Γ_a é a concentração de tensoativo na superfície (adsorção), γ é a tensão superficial, C é a concentração da solução preparada, T é a temperatura na qual se realizou a medida e R a constante universal dos gases.

Com os valores de concentração de tensoativo na superfície, pode-se calcular a área ocupada por uma molécula nessa interface água-ar utilizando a equação 4.

$$A = 1/\Gamma_a N_A \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde N_A é o número de Avogadro.

Correlacionando-se as Equações 3 e 4, observa-se que quanto menor for a área ocupada por uma molécula de tensoativo na superfície da solução aquosa, menor será sua tensão superficial [64].

A tensão superficial exerce um papel muito importante na físico-química das superfícies. De acordo com a teoria de tensão interfacial, que mostra uma tendência de contração das moléculas de uma das fases na interface entre os dois líquidos, pode-se entender que quanto menor for a tensão interfacial, maior será a adsorção de materiais tensoativos na interface [66].

3.4.2.3 *Aphrons* como fluidos de perfuração

A minimização da invasão do fluido de perfuração é um ponto chave na perfuração de rochas reservatório. Invasão excessiva em poços exploratórios pode gerar diversos problemas na amostragem do fluido do reservatório e comprometer o processo de avaliação. Adicionalmente, a invasão do filtrado pode provocar dano à formação produtora, podendo influir em sua produtividade. A invasão pelo filtrado pode provocar um dano irreversível ao reservatório reduzindo sua permeabilidade original e conseqüentemente afetando o perfil de produção do poço [38].

Os fluidos são bombeados pelo interior da coluna de perfuração, atravessam por jatos existentes na broca e retornam pelo espaço anular formado entre as paredes do poço e essa coluna.

Problemas associados com a variação da pressão e depleção encontrados em um campo maduro, associados com as limitações dos fluidos convencionais, têm dirigido à necessidade de desenvolver novos fluidos de perfuração [67].

Fluidos de perfuração baseados em soluções poliméricas são constituídos não só de polímeros, que aumentam a viscosidade do fluido a uma taxa de cisalhamento reduzida (goma xantana, goma wellana e outras), mas também de materiais que funcionam como controladores de filtrado (por exemplo, amido). Além disso, outros materiais são usados, tais como inibidores de corrosão, biocidas, lubrificantes e controladores de pH (como hidróxido de sódio e hidróxido de magnésio) [67].

A tecnologia de fluidos de perfuração baseada no uso de *aphrons*, ou seja, microbolhas de ar estruturadas foi desenvolvida recentemente. O potencial dos *aphrons* como fluidos de perfuração reside em suas propriedades de reduzir a invasão do fluido na rocha e minimizar os danos à formação, devido ao alto poder de selamento de zonas depletadas/fraturadas e excelente capacidade de limpeza do poço [24, 67-69].

Em campos de petróleo, os *aphrons* são geralmente incorporados ao fluido de perfuração na superfície, usando equipamento de mistura de fluido convencional.

Entretanto, acredita-se que, em profundidades rasas estes possam ser incorporados diretamente na broca de perfuração [22-26, 67-69].

Devido ao tamanho diminuto das suas bolhas e ao maior conteúdo de fase líquida, os *aphrons* são bastante estáveis em condição de escoamento e apresentam propriedades coloidais que facilita o seu transporte em dutos [2].

Quando os *aphrons* penetram na zona depletada, o diferencial de pressão existente entre sua estrutura interna e o meio externo causa sua expansão, favorecendo a agregação das bolhas, o que resulta em um microambiente de bolhas que sela a formação depletada (Figura 20). Este tamponamento do micro-ambiente de bolhas gera uma quantidade de energia suficiente para prevenir a invasão de fluidos, ou filtrado, para dentro da zona depletada. Além disso, pode-se notar que não há formação de reboco, o que reduz a frequência de prisão de ferramenta (ou coluna) de poço, além de prevenir problemas de corrosão.

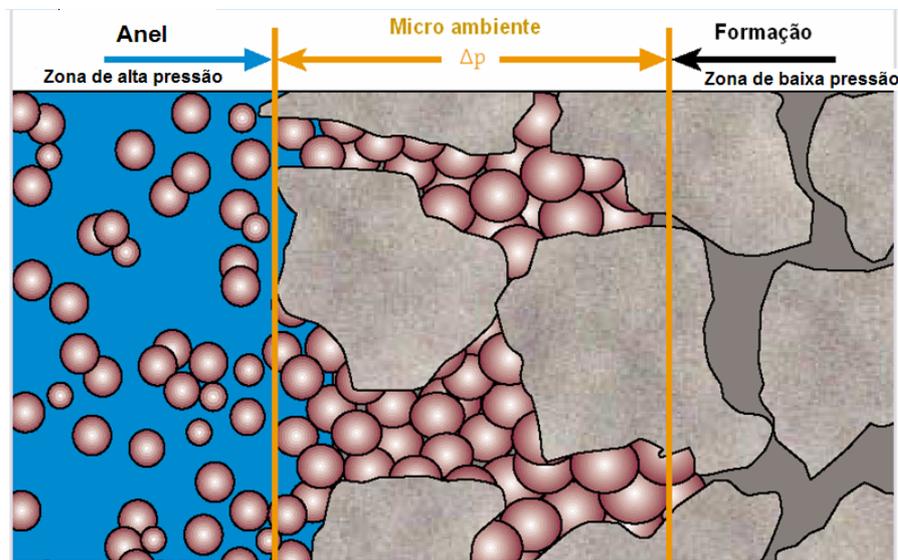


Figura 20: Mecanismo de redução de perda de filtrado na formação rochosa por *aphrons* [24]

Para que os *aphrons* sejam utilizados como fluidos de perfuração é necessário que tenham certa estabilidade e, por isso, o filme encapsulador deve possuir determinadas propriedades: (1) o fluido deve possuir uma espessura mínima, pois se for muito fino, quando sob pressão, ele tenderá a quebrar; (2) a camada protetora deve ter uma viscosidade mínima. As moléculas da água tendem a se difundir para fora do filme e para dentro da solução líquida, o que contribui para desestabilizar o filme. Contudo, a taxa de transferência da água do filme é inversamente proporcional à viscosidade. Conseqüentemente, em estruturas de *aphrons*, geralmente, adiciona-se um viscosificante como, por exemplo, um biopolímero [22, 68].

Como mencionado anteriormente, os agentes geradores de *aphrons* podem ser tensoativos do tipo aniônico, não-iônico ou catiônico. Exemplos de tensoativos usado para gerar *aphrons* em fluidos de perfuração são mostrados na Tabela 2. A concentração de tensoativo gerador de *aphrons* é geralmente 1 a 20 ppb. Uma indicação do volume de *aphrons* gerado pode ser obtida pela determinação de redução da densidade que ocorre após a formação dos *aphrons*. Caso a concentração de tensoativo seja excessiva, pode ocorrer a formação de macroespumas no fluido, o que é indesejável [70].

Sendo assim, a tecnologia de *aphrons* pode ser usada tanto em fluidos de perfuração, como também em fluidos de completção e de intervenção, sendo uma solução econômica para os campos de petróleo [71,72].

Segundo GROWCOCK *et. al* [68], a eficácia do selamento formado por *aphrons* depende do tamanho do poro, da fratura e do grau de hidrofobicidade da estrutura (múltiplas camadas) do mesmo. Pequenas fraturas e bolhas fortemente hidrófobas promovem o selo. Inversamente, se os poros e a fratura são grandes ou a estrutura do *aphrons* não são hidrófobas o suficiente, há a necessidade de uma alta pressão para as bolhas, formando um selo efetivo [68].

White *et al.* [73] analisaram a variação do tamanho das partículas do *aphrons* em função da pressão, usando duas suposições: o tamanho médio a partir de 100µm na superfície e a população com aumento constante da pressão até atingir o colapso, como é mostrado na Figura 21 [73].

Foi observado que, apesar do aumento da pressão reduzir o volume total dos *aphrons* rapidamente (o volume ocupado pela estrutura dos *aphrons* em todo o sistema), o tamanho diminui muito devagar (de 100 μ m para 22 μ m). Essa é uma resposta direta entre os *aphrons* e a razão da estrutura esférica. Isso demonstra que *aphrons* são capazes de manter seu tamanho de preenchimento ótimo embora a redução da pressão total seja pequena [73,74].

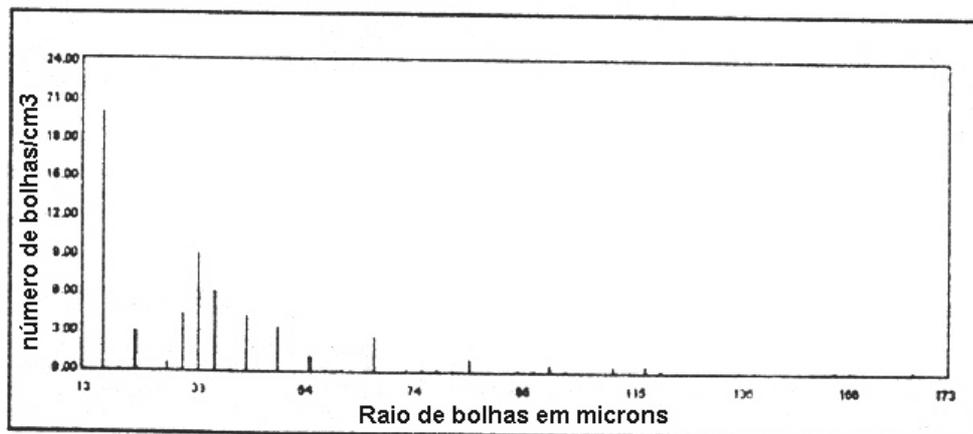


Figura 21: Distribuição de tamanho de bolhas obtida por espectrometria de bolha acústica [73].

Nesta Dissertação, a formação dos *aphrons* e suas características serão avaliadas em função da presença de quatro diferentes tipos de tensoativos (um comercial e os outros, SDS, CTAB e copolímero de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) e de dois polímeros, goma xantana e poli(acrilamida parcialmente hidrolisada). Além disso, serão avaliados os desempenhos de alguns dos *aphrons* produzidos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Produtos químicos e solventes

Os principais solventes e produtos químicos utilizados nesta dissertação estão listados a seguir:

- Água purificada pelo destilador e deionizador da marca Quimis;
- Água deuterada - procedência Cambridge Isotope Laboratories, Inc.; grau de pureza 98-99%; usado como recebido;
- Álcool etílico comercial – procedência: Montenegro; usado como recebido;
- Ar medicinal comprimido (mistura de 21% O₂ e 79% N₂) – procedência: White Martins S.A; grau de pureza: 99,5 %; usado como recebido;
- *Blue Streak*[®] tensoativo comercial – procedência: ActiSystems, doado pelo CENPES/PETROBRAS; usado como recebido;
- Brometo de cetil trimetil amônia (CTAB) – procedência: Vetec Química Fina; grau de pureza: 98 %; usado como recebido;
- Brometo de potássio (KBr) - procedência: Vetec Química Fina; grau de pureza: 99,5%; usado como recebido;
- Clorofórmio deuterado - procedência Cambridge Isotope Laboratories, Inc.; grau de pureza 99,8%; usado como recebido;
- Dodecil sulfato de sódio (SDS) - procedência: Vetec Química Fina; grau de pureza: 99%; usado como recebido;

- Copolímero em bloco de PEO-PPO monofuncional ramificado - procedência: Dow Química; grau de pureza: comercial; usado como recebido;
- Glutaraldeído – procedência: Poland Química, usado como recebido;
- Goma Xantana – procedência: Kelco Oil Field Group (USA); grau de pureza: comercial; massa molar de 2×10^6 (valor fornecido pelo fabricante); usado como recebido;
- Óxido de magnésio – procedência: Vetec Química Fina; grau de pureza: P. A; usado como recebido;
- Poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA) – procedência: SNF Floerger (França); grau de pureza: comercial; massa molar de $1,0 \times 10^7$ a $1,2 \times 10^7$ e grau de hidrólise de 25 % (valores fornecidos pelo fabricante); usado como recebido.

4.1.2 Equipamentos

Além dos materiais comuns em laboratórios foram usados, nesta dissertação, os seguintes materiais e equipamentos:

- Agitador Hamilton Beach - Fann 936;
- Analisador termogravimétrico, modelo Q1000 - TA Instruments;
- Balança Analítica, precisão 0,0001 g - OHAUS;
- Balança digital, precisão 0,1g - BD – 150;
- Banho ultrassom, modelo UR1 - Reatsch
- Câmera fotográfica digital, coolpix 5400 - NIKON (acoplada ao microscópio óptico);

- Câmera fotográfica digital, Cyber-shot, DSC –P52 – Sony;
- Cilindro de ar comprimido, capacidade de 6,3 cm³, com válvulas reguladoras de pressão - White Martins;
- Cromatógrafo de permeação em gel, com detetor de índice de refração, 600E - Waters;
- Cronômetro digital, SW2018 - Cronobio;
- Destilador e deionizador, 180 M12 - Quimis;
- Disco de cerâmica poroso de 10 µm diâmetro, - Fann;
- Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo Excalibur 3100 - Varian;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear 300 MHz, Mercury 300 - Varian;
- Filtro prensa de 175 mL de capacidade de, modelo 303 ss - Fann ; ^(a)
- Filtro prensa de 500 mL de capacidade, modelo 303 ss - Fann; ^(a)
- Lâminas de microscópio;
- Manômetro, pressão máxima de 300psi - Norgren IMI;
- Microscópio Óptico, SZH10 Research Stereo - Olympus;
- Reômetro com acessórios de placas paralelas, AR 2000 - TA Instruments;
- Seringas descartáveis;

- Tensiômetro digital, modelo K10 - Krüss.
- (a) Equipamentos cedidos pelo CENPES/PETROBRAS.

4.2 METODOLOGIAS

Neste item encontram-se descritas as diversas metodologias usadas nesta dissertação. São elas:

- Caracterização dos polímeros;
- Caracterização e avaliação da atividade superficial dos tensoativos;
- Produção dos fluidos aquosos;
- Produção dos fluidos aquosos base-*aphrons*;
- Caracterização dos *aphrons* por diferentes técnicas (observação visual, microscopia óptica, tamanho e distribuição de tamanho das bolhas, densidade, teor de ar incorporado e reologia);
- Avaliação de desempenho dos fluidos aquosos base-*aphrons* em ensaios de redução de filtrado.

4.2.1 Caracterização química dos polímeros

4.2.1.1 Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises qualitativas dos polímeros foram realizadas em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Varian, modelo Excalibur 3100. Os polímeros, goma xantana e PHPA, que se encontravam na forma sólida, foram

macerados em pastilha de KBr. Todas as análises foram realizadas com resolução de 4 cm^{-1} , 20 varreduras e faixa de número de onda de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

4.2.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas, sob atmosfera inerte (N_2) e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, foram efetuadas com as amostras de goma xantana e PHPA para verificação da resistência térmica desses polímeros no estado sólido. Este procedimento permite avaliar o teor de água e a porcentagem de resíduos inorgânicos presentes no material.

4.2.2 Caracterização química dos tensoativos

Quatro tensoativos distintos foram avaliados nesta dissertação. Os tensoativos SDS e CTAB são produtos comerciais com estruturas conhecidas. O *Blue Streak*[®] é uma formulação com característica tensoativa já utilizado como gerador de *aphrons* pela empresa ActiveSystem [21]. O copolímero em bloco de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno), determinado de L_{10} , foi sintetizado pela Dow Química e foi caracterizado quanto à razão entre as unidades de óxido de etileno e de óxido de propileno na cadeia (por ressonância magnética nuclear de hidrogênio) e quanto às quantidades médias dos segmentos de óxido de etileno e óxido de propileno presentes em uma molécula (por ressonância magnética nuclear de carbono-13).

4.2.2.1 Ressonância magnética nuclear (NMR)

O copolímero L_{10} foi analisado por espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($^1\text{H-NMR}$) e de carbono ($^{13}\text{C-NMR}$) em espectrômetro Varian modelo Mercury 300. O espectro de $^1\text{H-NMR}$ foi obtido a uma frequência de 300 MHz à temperatura de $30^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$, utilizando uma solução de tensoativo em clorofórmio deuterado (CDCl_3), em tubo de 5 mm. O espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ foi obtido a uma frequência de 75 MHz, utilizando uma solução de tensoativo em água destilada, em tubo de 10 mm com imersão de um tubo de 5 mm contendo solvente deuterado.

Uma representação esquemática da estrutura do copolímero em bloco de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) é mostrado na Figura 22.

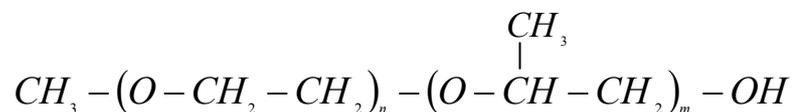


Figura 22: Representação esquemática do copolímero em bloco de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno)

A composição do copolímero em bloco de PEO-PPO foi determinada pela associação de resultados obtidos nos dois tipos de espectros. Com o espectro de $^1\text{H-NMR}$, foi possível obter a razão EO/PO média do copolímero e com o espectro de $^{13}\text{C-NMR}$, além da razão EO/PO, a massa molar média das cadeias. A análise desses resultados em conjunto leva a identificação do número de unidades de EO e PO de suas cadeias.

A razão EO/PO média, por $^1\text{H-NMR}$, foi obtida pelo método de cálculo convencional baseado no princípio básico de que a área do pico é diretamente proporcional ao número de átomos de hidrogênio daquela região. As áreas dos picos foram calculadas por integrador acoplado ao equipamento. A seguir é apresentado o método de cálculo da razão EO/PO, considerando que, de acordo com a estrutura esquematizada na Figura 22,

x = número relativo dos prótons de óxido de etileno;

y = número relativo dos prótons de óxido de propileno;

A= Área do pico relativa aos hidrogênios metilênicos do PEO e do PPO e metínicos do PPO;

B= Área do pico relativa aos hidrogênios metílicos ligados ao PPO e do grupo CH₃ presente no final da cadeia;

$$A \propto 4x + 3y$$

$$B \propto 3y + 3$$

Logo a razão EO/PO pode ser calculada pela Equação 5 que se segue.

$$\frac{x}{y} = \frac{3(A - B) + 9}{4B - 12} \quad \text{Equação 5}$$

Utilizando o mesmo princípio básico, em espectro ^{13}C -NMR, a área do pico é diretamente proporcional ao número de átomos de carbono daquela região. Sendo assim, a razão EO/PO média e a massa molar média foi obtida através de um conjunto de relações de áreas, mostradas a seguir, considerando:

C= Área do pico relativa aos carbonos (-CH₃-) do PPO;

D= Área do pico relativa ao carbono (-CH₃-) do grupo terminal;

E= Área do pico relativa aos carbonos (-CH₂-) do PEO e do PPO e terciários do PPO;

n= número de unidades de óxido de etileno que se repete na cadeia;

m = número de unidades de óxido de propileno que se repete na cadeia;

x' = número de carbonos secundários de PEO e do PPO;

y' = número de carbonos primários do PPO;

$$C \propto Dy'$$

$$E \propto 3x' + Dy'$$

Visto que x' está relacionado aos dois carbonos secundários do PEO e ao carbono secundário do PPO e que, este último, é de mesma magnitude que o carbono terciário do PPO (y'), a razão EO/PO dos mesmos pode ser calculada pela Equação 6.

$$\frac{EO}{PO} = \frac{D(E - C) - 3C}{6C} \quad \text{Equação 6}$$

Assim, considerando que o valor de y' correspondente ao número de CH_3 presente no PPO, admite-se que este valor é igual ao número de unidades de PO (m) na cadeia do copolímero. A partir desse valor e da razão EO/PO calculada, encontra-se o número de unidades de EO na cadeia, sendo possível a obtenção do valor de massa molar média desse copolímero.

4.2.3 Avaliação da atividade superficial dos tensoativos

A avaliação da atividade superficial dos tensoativos foi realizada por medidas de tensão superficial das soluções de tensoativos, a concentrações variadas, usando o método do anel de du Noüy. Para tanto serão descritos o método de preparo das soluções e a determinação da tensão superficial propriamente dita.

4.2.3.1 Preparo das soluções de tensoativos

Foram preparadas soluções-mãe em água destilada e deionizada de cada um dos tensoativos (*Blue Streak*[®], SDS, CTAB e L_{10}), nas concentrações 1 e 3 %p/v em balões volumétricos de 50 mL. Os balões volumétricos não-avolumados foram deixados em repouso, por uma noite, em geladeira, para total solubilização e, posteriormente, foram avolumados. Esse procedimento não foi realizado somente para o CTAB, pois, diferente dos demais tensoativos, sua solubilização é facilitada por um pequeno aumento de temperatura. Foram feitas diluições sucessivas para obtenção das soluções nas concentrações desejadas (0,1; 0,3; 0,01; 0,03; 0,001; 0,003; 0,0001 e 0,0003% p/v).

4.2.3.2 Determinação da tensão superficial dos tensoativos

As medidas de tensão superficial foram obtidas na interface água/ar utilizando o tensiômetro digital Krüss (modelo K10), à temperatura de 25°C. Este equipamento utiliza o método do anel de du Noüy. A cada medida realizada é necessária a leitura da tensão superficial da água, que deve estar em torno de 71,8 mN/m, a fim de verificar a limpeza da cubeta e do anel.

Tanto a cubeta quanto o anel devem ser limpos cuidadosamente, lavando-se com sabão de coco, seguida pela passagem por água corrente e imersão em solução sulfonítrica. Ao final, deve-se lavar com bastante água destilada.

Todas as medidas de tensão superficial foram feitas em, pelo menos, triplicata, sendo considerados os valores obtidos com variação menor que 1 mN/m.

Para cada tensoativo, foi construído um gráfico de tensão superficial (mN/m) versus logaritmo da concentração (% p/v), onde a interseção dos prolongamentos dos segmentos de reta determina a concentração micelar crítica (CMC).

4.2.4 *Produção dos fluidos aquosos (fluidos-base)*

Os fluidos preparados durante esta Dissertação correspondem os fluidos de perfuração básicos e que consistem na mistura de diferentes componentes: tensoativos, agentes espessantes, controlador de pH e biocida.

Para a produção dos fluidos-base, foi realizada a solubilização de determinada quantidade do agente espessante (polímero) em 300 mL de água destilada e deionizada por 30 minutos, através da mistura no agitador *Hamilton Beach* (Figura 23) na velocidade de 18000 rpm. Após a completa solubilização foram adicionados o MgO e o glutaraldeído (usado como biocida) de modo a alcançar a concentração de 2 g/L. Nesta etapa, não foi adicionado o tensoativo, pois este deve ser adicionado imediatamente antes da produção dos *aphrons*.

A concentração de cada um dos espessantes utilizados (goma xantana e poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA)) variou de 5,7 a 22,8 g/L.



Figura 23. Agitador Hamilton Beach – da marca Fann

4.2.5 Produção dos fluidos aquosos base-*aphrons*

A aparelhagem experimental montada para a produção dos *aphrons* consiste do filtro prensa, posicionado dentro de capela de exaustão, do conjunto de válvulas, posicionadas fora da capela de exaustão, e do cilindro (juntamente com as válvulas controladoras de pressão), posicionado fora do laboratório. A localização específica de cada um desses componentes da aparelhagem foi definida em função da segurança de operação e da minimização do desgaste dos equipamentos. A Figura 24 mostra as fotos do sistema montado para produção controlada de fluidos aquosos base-*aphrons*, os quais serão chamados simplesmente de *aphrons*, daqui por diante.

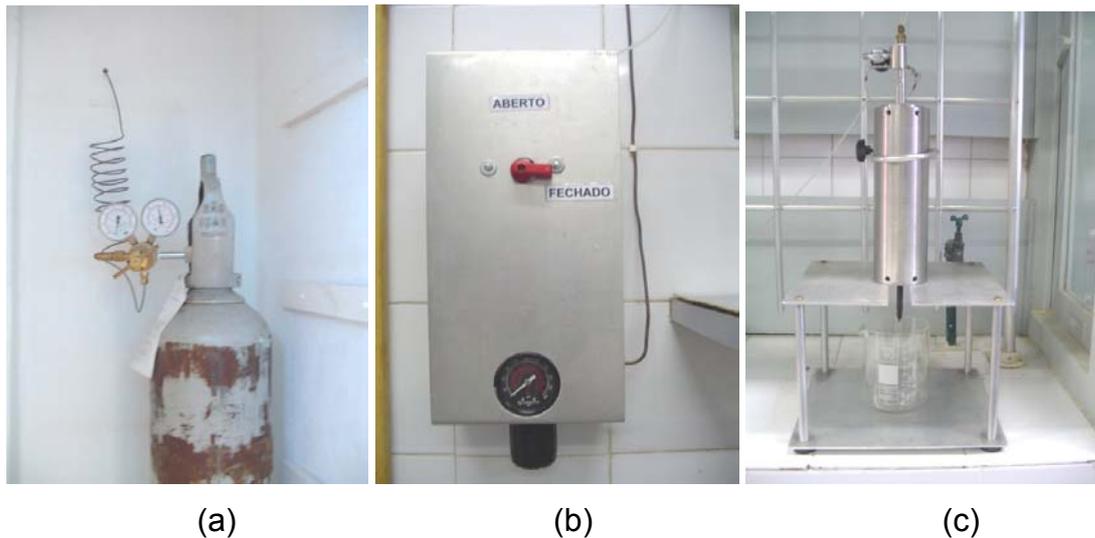


Figura 24: Fotos da aparelhagem de produção de *aphrons*. (a) Cilindro de ar comprimido (White Martins) com válvulas reguladoras de pressão. (b) Conjunto de válvula abre/fecha e manômetro para o ajuste fino da pressão (Norgren, 300 psi). (c) Sistema de filtro prensa com válvula de alívio, sobre suporte metálico, e copo béquer para recolhimento dos *aphrons* produzidos

Os sistemas (a), (b) e (c) são usados sempre em conjunto na produção de *aphrons* e estão interligados por tubo de cobre (de (a) para (b)) e por tubo do tipo nylon-flux (de (b) para (c)).

Os *aphrons* foram preparados por adição do tensoativo ao fluido-base, sob agitação rápida no agitador Hamilton Beach. Em seguida, a dispersão recém-preparada foi colocada dentro do filtro prensa (Figura 24c), aplicando-se uma pressão de 200 psi. A transformação do fluido-base em *aphrons* foi alcançada abrindo-se lentamente a válvula de saída do filtro até um ângulo de 90°.

4.2.6 Caracterização dos *aphrons*

4.2.6.1 Microscopia óptica

Os *aphrons* produzidos foram observados no microscópio óptico Olympus SZH10 Research Stereo acoplado a uma câmera digital NIKON coolpix 5400. Uma amostra de *aphrons* foi vazada como filme de espessura controlada. Os sistemas foram observados com ampliação de 60x e iluminação pela parte inferior (retro-iluminação difusa). A espessura do filme foi definida pelo espalhamento dos *aphrons* sobre uma placa de vidro com dois espaçadores (formados por 05 (cinco) camadas sobrepostas de fita adesiva) dispostos em suas extremidades. Foram realizadas microscopias de cada fluido logo depois de formado (tempo zero) e, após intervalos de tempo de 1 e 2 horas.

4.2.6.2 Determinação do tamanho e distribuição de tamanho das bolhas

Para a determinação do tamanho médio de partículas, a partir das fotomicrografias obtidas no microscópio óptico, foi utilizado o programa *SIZE METER 1.1*, desenvolvido pelo Laboratório de Controle de Processos da Universidade Federal de Santa Catarina. Este programa utiliza a linguagem de programação Object Pascal e o ambiente de programação Borland Delphi 5.0. O programa permite obter o diâmetro médio de partículas com geometria esférica a partir de imagens de microscopia. Este programa, que pode ser obtido na internet no endereço www.lcp.ufsc.br, tem sua janela principal apresentada na Figura 25.

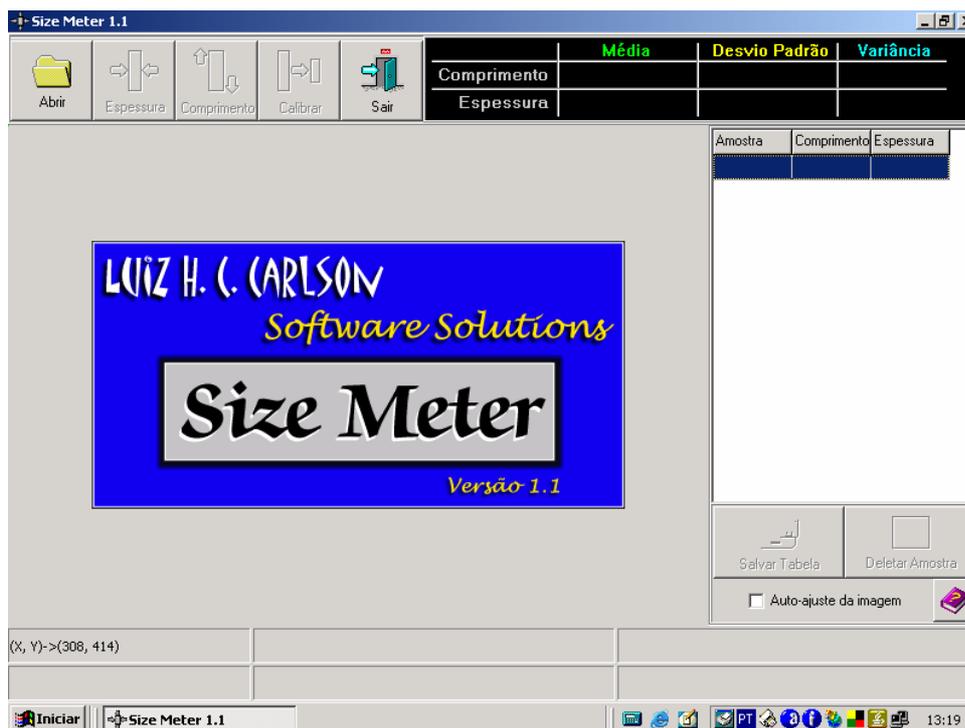


Figura 25: Janela principal do *SIZE METER 1.1*

Os passos para utilização do programa *Size Meter 1.1* consiste em:

1. Abrir um arquivo de imagem e pressionar o botão auto-ajuste de imagem;
2. Clicar sobre o botão "calibrar" e, utilizando o mouse, fazer uma linha exatamente em cima da linha de escala existente no arquivo da microscopia (este procedimento pode ser repetido até que as duas linhas sejam idênticas);
3. Clicar sobre o botão "espessura" para iniciar as medidas de diâmetro da microbolha. Para tal, foi necessário delimitar o diâmetro da microbolha, criando uma linha por cima da mesma.

As linhas são criadas utilizando o mouse. Para iniciar uma linha deve-se clicar no botão do mouse e mantê-lo pressionado até delimitar o diâmetro da partícula. Ao soltar o mouse, os resultados das medidas do tamanho médio das microbolhas, desvio padrão e variância aparecem instantaneamente como uma tabela ao lado da imagem da microbolha, durante a utilização do software.

As imagens analisadas pelo programa SIZE METER 1.1 foram obtidas em microscópio segundo o procedimento descrito no item 4.2.6.1, porém foi realizado um tratamento prévio, para que pudesse ser analisada pelo programa, como descrito a seguir.

A delimitação da área de cada microscopia foi definida através de cortes utilizando o programa *Microsoft Photo Editor*. Em seguida, esta imagem foi transferida para o programa *Paint Brush* e a imagem da régua delimitada foi copiada na parte inferior da imagem de microscopia. Essa nova imagem formada (microbolhas + régua) foi utilizada no programa Size Meter 1.1 e, com ela, foi possível realizar a calibração como foi mencionado anteriormente.

A partir da tabela gerada pelo programa, a distribuição de tamanhos de bolhas foi obtida através da produção de um gráfico em programas gráficos *Sigma Plot*.

Foram analisadas três microscopias de cada fluido, sendo obtidos seus valores de tamanho médio e distribuição de tamanho. O valor de tamanho médio e o valor de distribuição de tamanho das bolhas de cada sistema foram obtidos a partir da média das três medidas. O método descrito também foi utilizado para a avaliação da estabilidade dos *aphrons* produzidos, por meio da verificação do comportamento das bolhas em função do tempo.

4.2.6.3 Determinação da densidade

A metodologia experimental usada para a determinação da densidade foi constituída da pesagem de uma seringa vazia de capacidade de 10 mL e pesagem da mesma seringa após ser preenchida com 10 mL do fluido. A razão entre a diferença das massas ($m = \text{massa da seringa cheia} - \text{massa da seringa vazia}$) e o volume de total ocupado pelo fluido (v), neste caso, 10 mL, fornece o valor de densidade. Foram determinadas por essa técnica as densidades tanto dos fluidos-base quanto dos *aphrons*, a temperatura ambiente.

Na preparação do fluido contendo goma xantana como agente espessante, houve incorporação de ar, sendo necessária uma deaeração, induzida em banho ultrassônico, antes da realização dos ensaios de densidade.

4.2.6.4 Determinação do volume de ar incorporado

O volume de ar incorporado aos *aphrons* foi determinado por meio de um teste de compressibilidade, que consiste em avaliar a capacidade de compressão dos *aphrons*, quando aplicada uma determinada força.

Sabe-se que substâncias líquidas são incompressíveis enquanto que gases podem ser comprimidos, dependendo da magnitude da força aplicada. Sendo assim, este teste consiste em verificar a quantidade de ar comprimido em uma seringa contendo ou não *aphrons*. Isso significa dizer que se deve contabilizar o volume de ar que não é possível comprimir, dada a aplicação da mesma força tanto na seringa vazia (ou seja, contendo ar) quanto na seringa contendo *aphrons* (fluido contendo microbolhas de ar).

A metodologia utilizada consistiu em manter um peso de 2950,00 g \pm 0,05 g, durante o período de 1 minuto, sobre o êmbolo da seringa descartável vazia ou contendo fluido, vedada em sua parte inferior. Ao final desse período, observou-se o volume de compressão, que pode ser definido como o volume de ar ou de *aphrons* que sofreu compressão após a aplicação de determinada força. O procedimento para a compressão do ar foi realizado antes de cada teste de compressibilidade para os diferentes tipos de *aphrons* produzidos. Além disso, todos os testes foram realizados em triplicata e os valores de percentual de ar incorporado considerados foram as medianas das três medidas.

O percentual de ar incorporado aos *aphrons* foi calculado do seguinte modo:

$$\text{Ar incorporado nos } \textit{aphrons} (\%) = \frac{V_{\text{CAPc}}}{V_s} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde, V_{CAPc} é o volume corrigido de compressão dos *aphrons* (mL) e V_s é o volume da seringa (10 mL).

Para o cálculo da porcentagem de ar incorporado nos *aphrons*, o volume de valor de ar comprimido medido no experimento com *aphrons* (V_{CAP}) deve ser corrigido (V_{CAPc}) em função da porcentagem de ar capaz de sofrer compressão na seringa (% V_{CAR}), como mostra a Equação 8.

$$V_{CAPc} = \frac{V_{cap} \times 100}{\% V_{CAR}} \quad \text{Equação 8}$$

Substituindo a Equação (8) na Equação (7), tem-se que:

$$\text{Ar incorporado nos } \textit{aphrons} (\%) = \frac{V_{CAP} \times 100}{\% V_{CAR}} \times \frac{100}{V_s} \quad \text{Equação 9}$$

Como,

$$\% V_{CAR} = \frac{V_{CAR}}{V_s} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

E, substituindo a Equação (10) na Equação (9), tem-se que:

$$\text{Ar incorporado nos } \textit{aphrons} (\%) = \frac{V_{CAP} \times 100}{\frac{V_{CAR}}{V_s} \times 100} \times \frac{100}{V_s}$$

Simplificando essa equação, tem-se que:

$$\text{Ar incorporado nos } \textit{aphrons} (\%) = \frac{V_{CAP}}{V_{CAR}} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

Onde, V_{CAP} é o volume de comprimido medido no experimento com *aphrons* e V_{CAR} é o volume de ar que sofre compressão na seringa (mL).

4.2.6.5 Caracterização reológica

A caracterização reológica dos fluidos-base e dos *aphrons* foi realizada de duas maneiras diferentes: (1) por meio da utilização do reômetro AR-2000 e (2) pela avaliação do tempo de escoamento do fluido em um tubo.

Somente por meio de medidas realizadas no reômetro foi possível obter valores de viscosidade. Utilizando a técnica de tempo de escoamento foram obtidos parâmetros reológicos que revelam, comparativamente, o comportamento viscoso para os *aphrons* produzidos.

➤ **Reômetro AR 2000**

Todos os fluidos-base e *aphrons* foram avaliados no Reômetro AR 2000 -TA Instruments (Figura 26) usando geometria de placas paralelas de 25 mm, com distância entre placas de 1 cm, em temperatura ambiente. Esta geometria foi escolhida a fim de não causar nenhum tipo de perturbação no sistema, como a quebra das micro-bolhas, além de requerer mínimas quantidades de amostra, podendo ser usada para uma ampla variedade de materiais, com baixa, média ou alta viscosidade.

A avaliação das medidas de viscosidade dos *aphrons* foi realizada logo após seu preparo.



Figura 26: Reômetro AR 2000 -TA Instruments

➤ **Determinação do tempo de escoamento**

Na maioria dos viscosímetros capilares mede-se o tempo necessário para que uma quantidade definida de um líquido flua através de um tubo capilar com dimensões conhecidas (raio e altura do capilar), como no viscosímetro de Ostwald.

Nesta dissertação, o tempo de escoamento dos fluidos foi obtido a partir desse princípio, usando um tubo graduado com diâmetro interno de 5,2 mm e 120 mm de comprimento (Figura 27). O tubo foi preenchido com o fluido e vedado na parte inferior. O sistema foi mantido em repouso por 10 minutos, na temperatura ambiente, na posição vertical. Após esse tempo, foi retirada a vedação. O tempo que o fluido levou para percorrer 60,0 mm, que corresponde a 3 mL, foi medido como auxílio de um cronômetro.

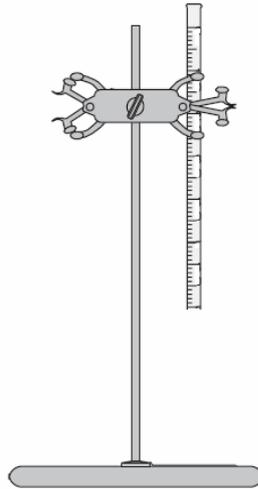


Figura 27. Esquema do sistema de determinação de tempo de escoamento

A dificuldade na determinação da viscosidade dos *aphrons* se deve à presença das microbolhas. Nesse sistema, tubos capilares poderiam promover alto cisalhamento, o que possibilitaria quebra das microbolhas. Além disso, alguns sistemas obtidos não eram capazes de fluir em tubo de menor diâmetro.

Seguindo a metodologia proposta, o procedimento foi repetido em triplicata, trocando o fluido a cada análise. O tempo de escoamento final para cada fluido foi obtido através do cálculo da média e do desvio padrão dos tempos obtidos nas triplicatas.

A utilização de duas maneiras diferentes de obter valores indicativos de comportamento reológico evita que as limitações de cada técnica sejam empecilhos para a comparação dos diferentes tipos de *aphrons* produzidos durante essa dissertação.

4.2.6.6 Avaliação da estabilidade dos *aphrons*

A avaliação da estabilidade dos *aphrons* foi realizada por observação visual dos fluidos em béquer. Os sistemas foram fotografados em função do tempo usando a câmara fotográfica digital NIKON coolpix 5400. Nos casos onde ocorreu instabilidade, era possível observar a separação de fases do sistema.

4.2.7 Avaliação do desempenho dos fluidos base-aphrons como redutores de filtrado

Para a avaliação da redução de filtrado foram realizados testes em branco e com os fluidos preparados: fluidos-base e fluidos *aphrons*.

Inicialmente, um disco de cerâmica com diâmetro médio de poros de 10 µm foi saturado através da passagem de água sob pressão de 100 psi, em filtro prensa. Em seguida, o disco foi imerso em um béquer com água destilada e este sistema foi colocado dentro de um dessecador, mantendo-se sob vácuo até que o disco estivesse completamente saturado. Essa saturação foi observada pela interrupção da formação de bolhas de ar saindo do disco imerso no béquer com água destilada. A etapa de saturação é indispensável uma vez que a presença de ar em alguns poros do disco pode levar a formação de caminhos preferenciais durante a passagem do fluido.

Após a saturação do disco, este foi colocado no filtro prensa de 175 mL de capacidade, já preenchido com água destilada. O filtro foi devidamente fechado e, em seguida, sua posição foi invertida para a realização do teste, com a seguinte seqüência de procedimentos: aplicação de uma pressão constante de 100 psi; abertura da válvula da parte inferior do filtro a 90°; e recolhimento do fluido em sistema formado por um béquer sobre a balança digital BD – 150, com a qual foi registrada a massa em função do tempo. Este procedimento com água pura foi realizado com a finalidade de normalizar os valores de massa obtidos no ensaio de redução de filtrado e, assim, garantir uma uniformidade de valores de vazão, visto que os discos podem não ter uma uniformidade na sua porosidade. O mesmo procedimento foi realizado na obtenção de valores de massa em função do tempo (vazão mássica) para os fluidos-base e os *aphrons* (Equação 12). Semelhante ao sistema mostrado na Figura 24c.

$$\text{Vazão mássica} = \frac{\text{massa (g)}}{\text{tempo (s)}} \quad \text{Equação 12}$$

O desempenho do fluido de perfuração foi avaliado através da construção de gráficos de vazão mássica normalizada em função do tempo. A vazão mássica normalizada é obtida a partir da razão entre a vazão do fluido (fluido-base ou fluido-*aphrons*) e a vazão máxima obtida quando da passagem da água pelo disco de filtração.

A determinação da eficiência dos fluidos-*aphrons* como redutores de filtrado foi calculada a partir da razão entre a diferença das vazões do fluido-base e do fluido-*aphrons* e a vazão normalizada do fluido-base. A Equação 13 denota uma forma de cálculo do percentual dessa eficiência, onde V_f é a vazão normalizada do fluido-base (g/s) e V_a é a vazão normalizada do fluido-*aphrons* correspondente (g/s).

$$E (\%) = \frac{V_f - V_a}{V_f} \times 100 \qquad \text{Equação 13}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS POLÍMEROS

5.1.1 Espectrometria na região do infravermelho (FTIR)

Os polímeros comerciais avaliados nesta Dissertação tiveram suas estruturas confirmadas por meio da análise dos espectros de FTIR. As Figuras 28 e 29 apresentam os espectros de FTIR, respectivamente da goma xantana e da PHPA, acompanhados da identificação das bandas de absorção.

O espectro apresentado na Figura 28 mostra uma região de absorção comumente encontrada em polissacarídeos; uma banda larga entre 3100 e 3500 cm^{-1} , que sobrepõe à deformação axial de grupos hidroxila em ligações de hidrogênio intermoleculares de álcool e a deformação axial de hidroxila livre. O sinal em torno de 1740 cm^{-1} é típico da goma xantana e é relativo ao estiramento C=O dos resíduos de esterificação com os grupos piruvil (CH -CO-COO), acetil (CH -COO) e carbonila (COOH) do ácido glicurônico. Os sinais intensos entre 1000 e 1150 cm^{-1} correspondem aos estiramentos do grupo C-O presente em todos os açúcares [74].

A poli(acrilamida parcialmente hidrolisada), obtida industrialmente por meio da reação de copolimerização entre os monômeros acrilamida e acrilato de sódio, apresenta propriedades que são influenciadas pelos grupos carboxilas e amidas. Na Figura 29, observa-se um espectro característico desse tipo de polímero, apresentando bandas de absorção a 3000 – 3600 cm^{-1} relativas às deformações angular e axial de N-H e deformação axial de C-H. As bandas de absorção em 1500 – 1800 cm^{-1} correspondem aos estiramentos dos grupos C=O de amidas e de carboxilato [74].

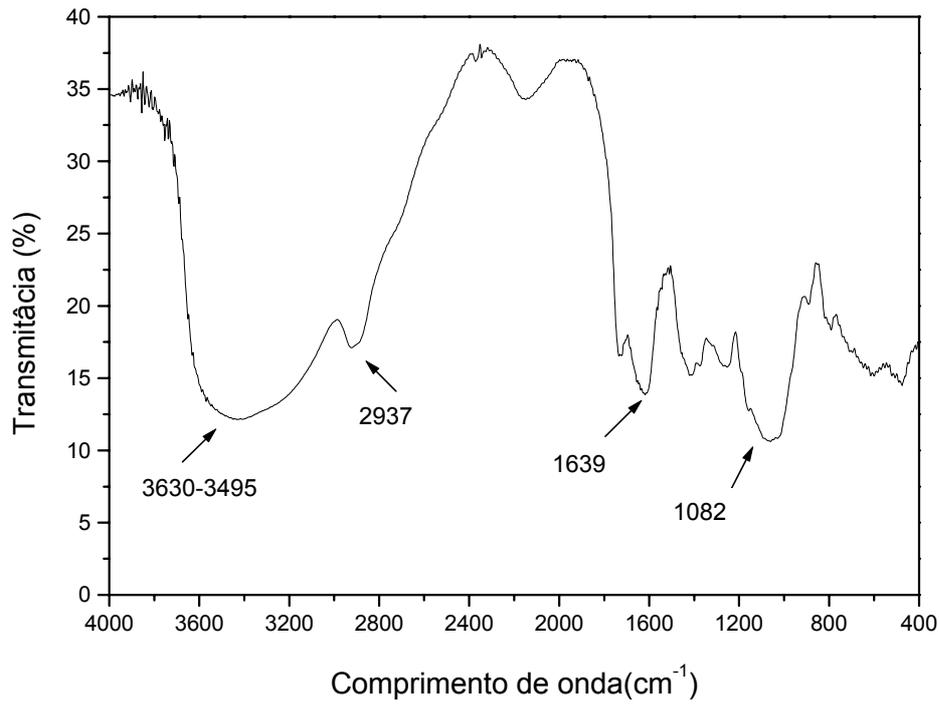


Figura 28: Espectro de infravermelho da goma xantana com identificação das bandas de absorção características

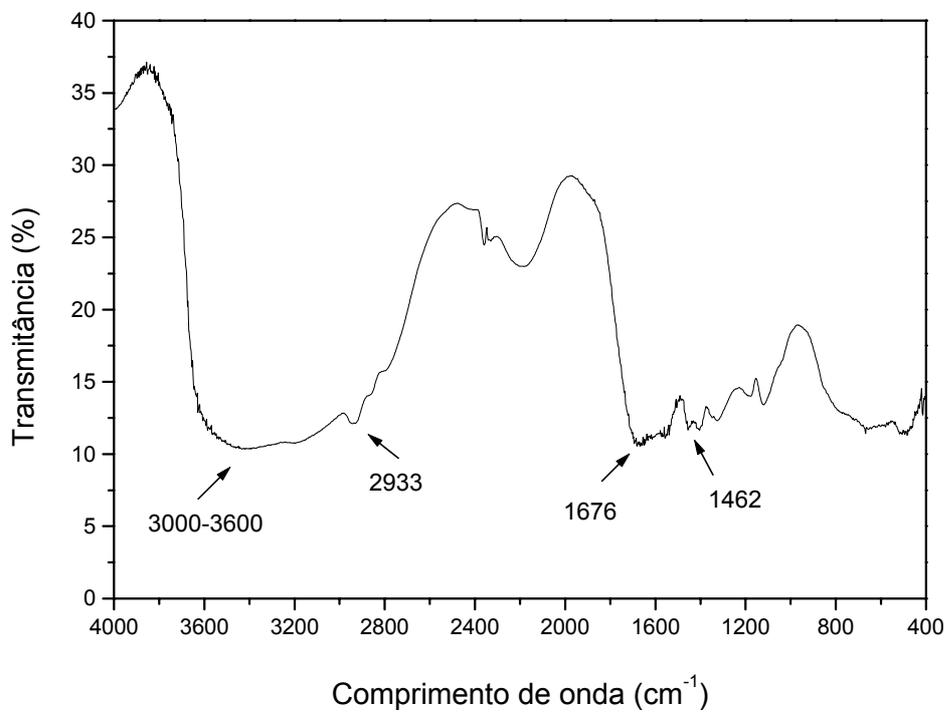


Figura 29: Espectro de infravermelho da PHPA com identificação das bandas de absorção características

5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas foram realizadas para as amostras de goma xantana e PHPA, no estado sólido, para verificação de sua estabilidade térmica. Este procedimento também permite avaliar o teor de água e a porcentagem de resíduos inorgânicos presentes no material.

Os polímeros, quando submetidos a temperaturas suficientemente elevadas, apresentam mudanças na sua estrutura, isto é, quando a energia fornecida ao sistema é suficiente para quebrar suas ligações químicas, o polímero se degrada. A análise termogravimétrica permite avaliar as mudanças na estrutura da cadeia dos polímeros, devido à evaporação dos componentes voláteis gerados durante do processo de degradação. Essa mudança pode ser observada através da diminuição da massa molar com o aumento da temperatura [75]. A Figura 30 apresenta as curvas de porcentagem de massa em função da temperatura para a goma xantana e a PHPA.

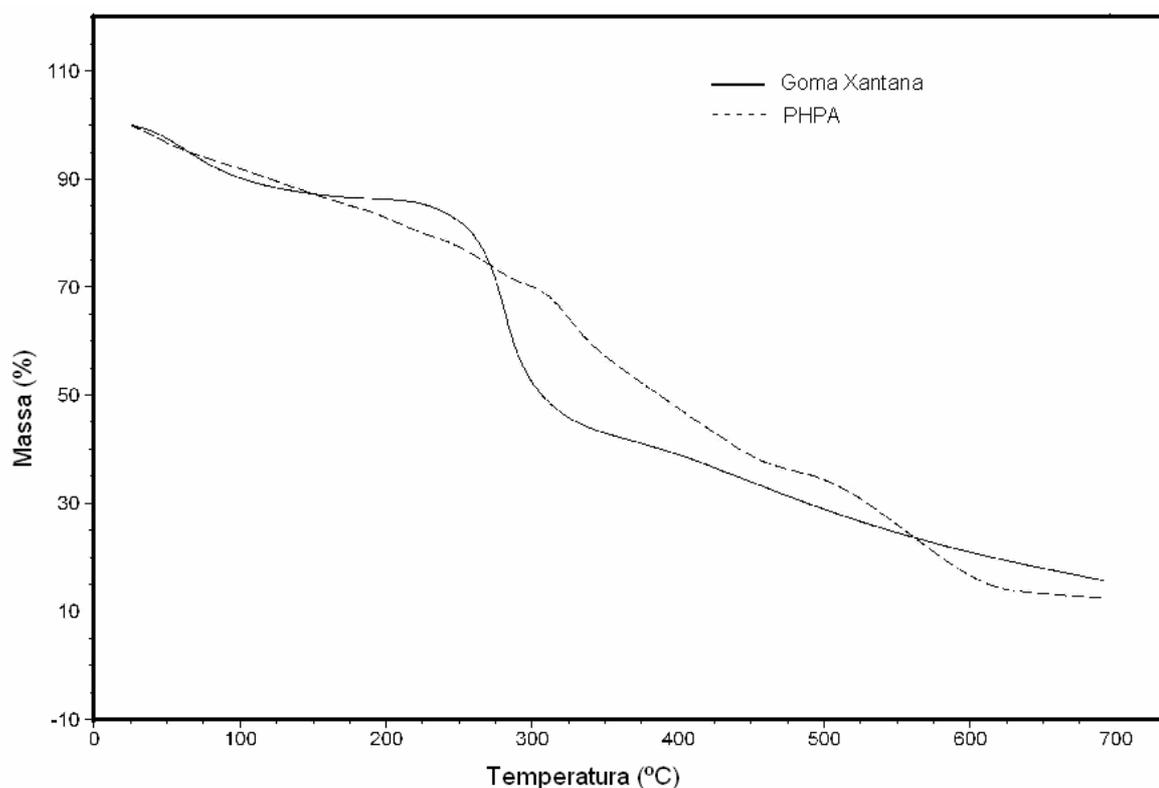


Figura 30: Curvas termogravimétricas da goma xantana e da PHPA

Observa-se que a goma xantana apresenta um teor de umidade de 13%, o que está dentro da faixa de teor de umidade encontrada nas gomas naturais vendidas comercialmente. Esse teor de água é necessário, pois facilita o processo de resolubilização do material [44]. O processo degradativo deste material inicia-se próximo a 280 °C. Para a PHPA, foi observada uma constante perda de massa na faixa de temperatura estudada (30 – 700 °C), indicando sua alta sensibilidade a variações de temperatura no estado sólido.

Comparativamente, a goma xantana é ligeiramente mais resistente que a PHPA e os teores de resíduos inorgânicos foram ~ 15 % e ~ 12,5 % para a goma xantana e a PHPA, respectivamente.

5.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO TENSOATIVO NÃO-IÔNICO POR NMR

A caracterização do tensoativo não iônico L₁₀ foi realizada por meio das técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-NMR) e de carbono (¹³C-NMR) e os espectros obtidos estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 31 e 32. A observação do núcleo de hidrogênio permitiu calcular a razão EO/PO média das moléculas, enquanto que a observação do núcleo de carbono permitiu calcular a massa molar média das cadeias. A combinação dessas duas informações levou à identificação do número médio tanto de unidades EO quanto PO na cadeia do tensoativo L₁₀.

Na caracterização do copolímero por ¹H-NMR (Figura 31) foram analisados os deslocamentos químicos dos hidrogênios referentes aos grupos óxido de etileno e óxido de propileno. O espectro mostra picos em duas regiões principais: em 3,5ppm, relativos aos hidrogênios metilênicos (CH₂) do PEO e do PPO e os hidrogênios metínicos (CH) do PPO; e em 1,1ppm, relativos aos hidrogênios metílicos (CH₃) ligados ao PPO e ao grupo CH₃ presente no final da cadeia.

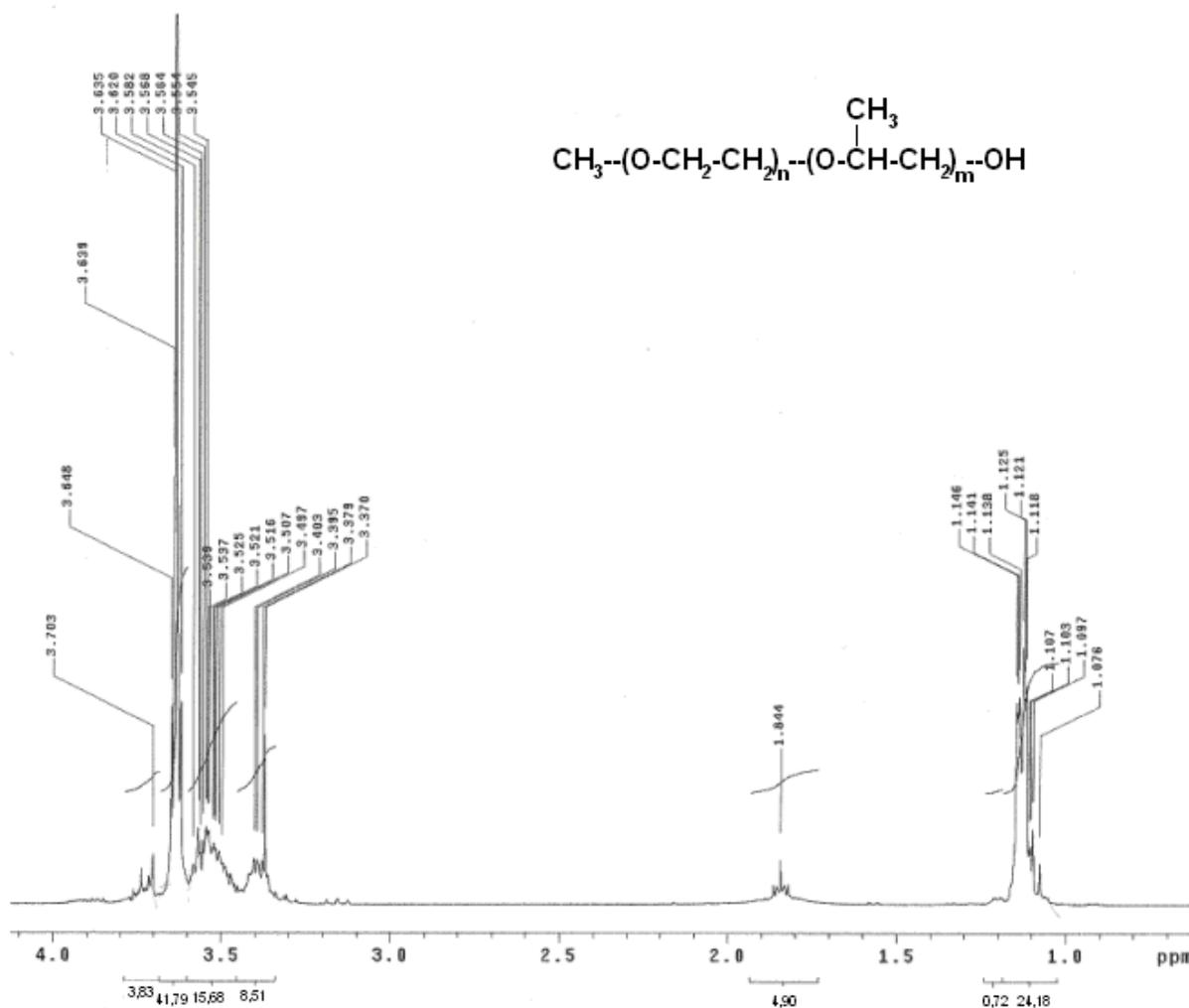


Figura 31: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do copolímero

L₁₀

A partir da identificação de cada região dos espectros foi calculada a razão EO/PO no copolímero utilizado a partir da relação entre as áreas dos picos centradas em 3,5 (A) e 1,1 (B) ppm.

Utilizando a Equação 5 do item 4.2.2.1, na qual são inseridos os valores de área A e B, respectivamente, 24,9 e 70,81, obtidos do espectro de ¹H-NMR, obteve-se um valor de razão EO/PO (x/y) de 1,7. Não foi possível obter o número de unidades de EO e PO por essa técnica, portanto a técnica de ¹³C-NMR foi utilizada com esta finalidade.

A caracterização do copolímero através do espectro de ^{13}C -NMR (Figura 32) mostra três regiões principais: os carbonos primários (CH_3) referentes ao segmento PPO e ao carbono terminal da cadeia estão localizados nas regiões de 17 e 18 ppm, respectivamente, enquanto que os carbonos secundários (CH_2) do PEO e do PPO, bem como os carbonos terciários (CH) referentes ao PPO estão localizados na mesma região, em torno de 70 ppm.

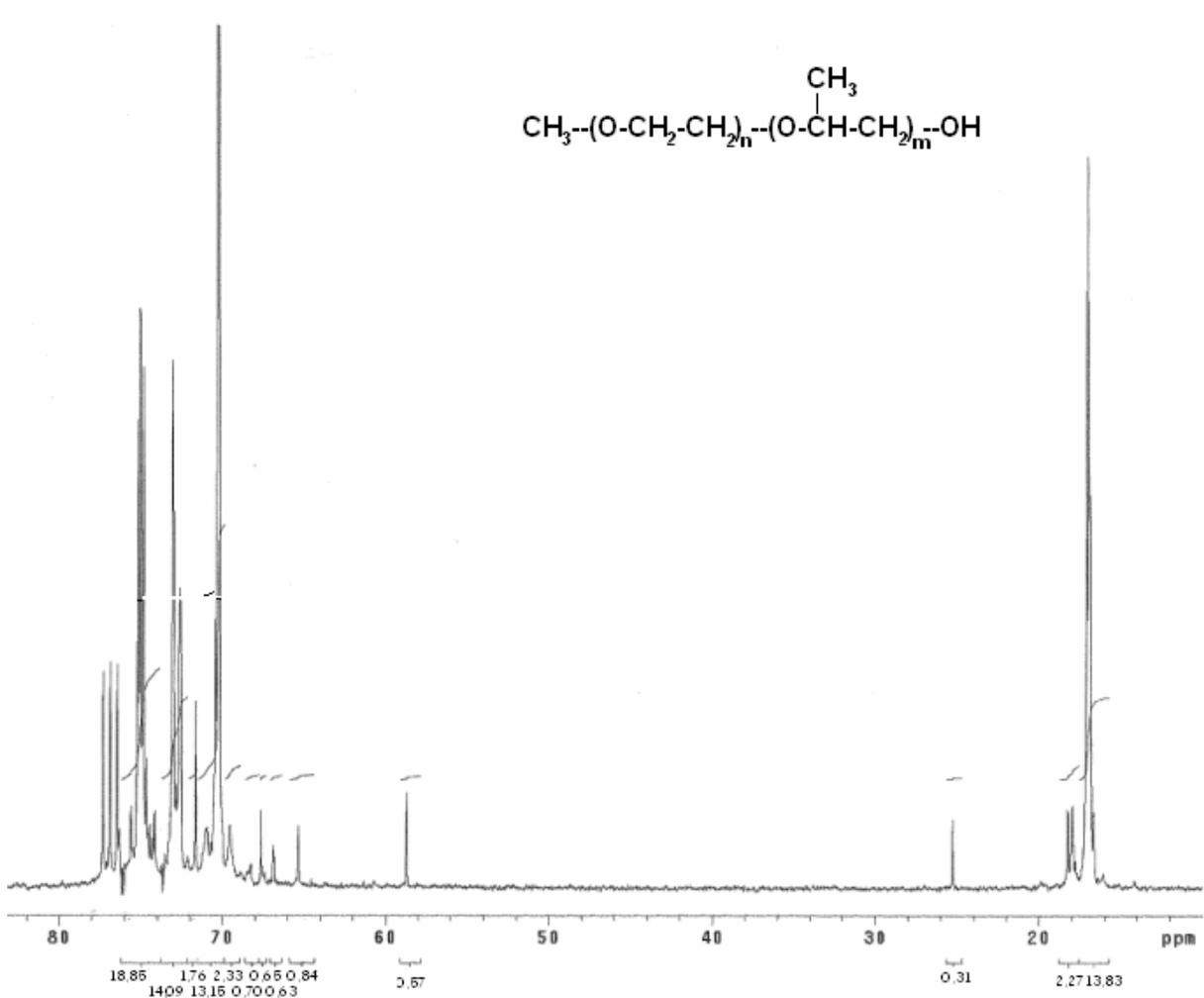


Figura 32: Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono - 13 do copolímero L₁₀

A partir do espectro de ^{13}C -NMR, tomando-se como base de cálculo, principalmente, as áreas dos picos centrados em 17 e 18 ppm, foi possível calcular o número de

unidades de óxido de etileno e óxido de propileno e, a partir desses valores, obter a massa molar média.

O valor da razão EO/PO mostrou ser bem similar à obtida pela ressonância de hidrogênio, tendo o valor de 1,5. A estrutura do copolímero em termos de número médio de unidades EO e de unidades PO presentes na cadeia foi determinada, quais sejam: $n = 9$ unidades EO e $m = 6$ unidades PO. Portanto, a massa molar média deste copolímero, de acordo com o somatório das massas molares de todos os átomos presentes na cadeia foi de 552 g/mol.

5.3. AVALIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL DOS TENSOATIVOS

Medidas de tensão superficial em função da concentração de tensoativo em solução aquosa foram realizadas, a fim de estudar a atividade superficial dos tensoativos na interface água/ar e determinar os valores da CMC e área ocupada por molécula na superfície.

A variação da tensão superficial em função da concentração conduz à determinação da massa de tensoativo adsorvida na superfície através da isoterma de adsorção de Gibbs [63-66]. Em geral, as curvas apresentam uma mudança de inclinação, onde o comportamento do primeiro segmento mostra a diminuição da tensão superficial da solução com o aumento da concentração de tensoativo adsorvido na superfície e o segundo, uma reta paralela ao eixo x, mostra uma mínima variação da tensão superficial em relação ao aumento da concentração. O prolongamento destes dois segmentos encontra-se em um ponto que está relacionado ao início da agregação do tensoativo em solução. A concentração onde é observado este ponto corresponde à concentração micelar crítica (CMC).

As Figuras 33 a 36 mostram os gráficos de tensão superficial em função do logaritmo da concentração ($\log C$), respectivamente, dos tensoativos *Blue Streak*[®], SDS, CTAB e L₁₀ em solução aquosa.

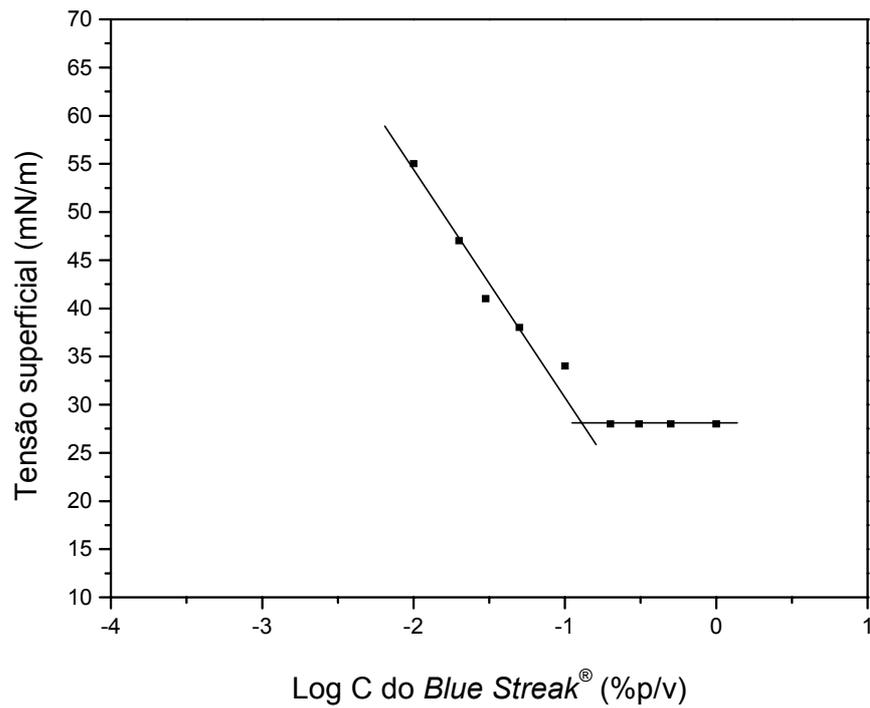


Figura 33: Gráfico de tensão superficial em função do logaritmo da concentração de soluções aquosas de *Blue Streak*®

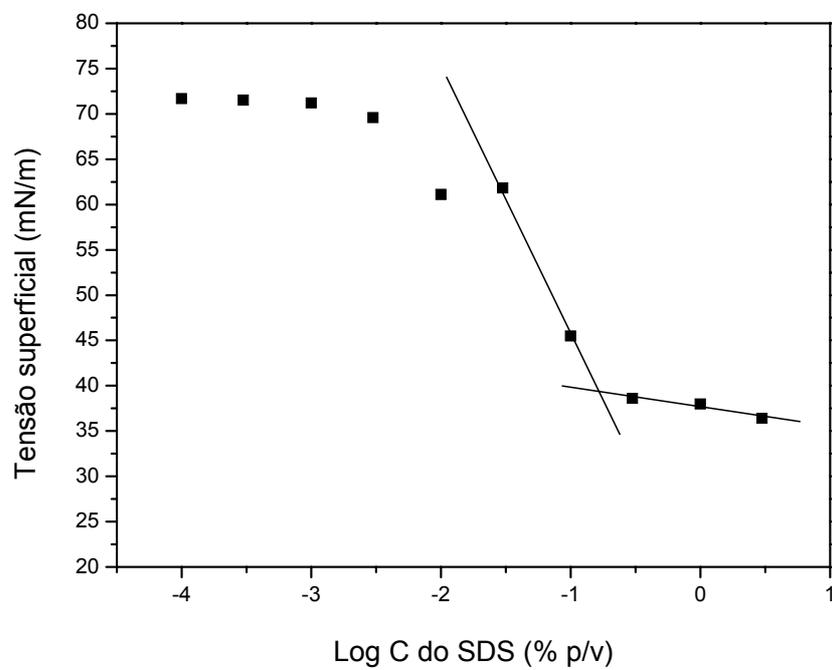


Figura 34: Gráfico de tensão superficial em função do logaritmo da concentração de soluções aquosas de SDS

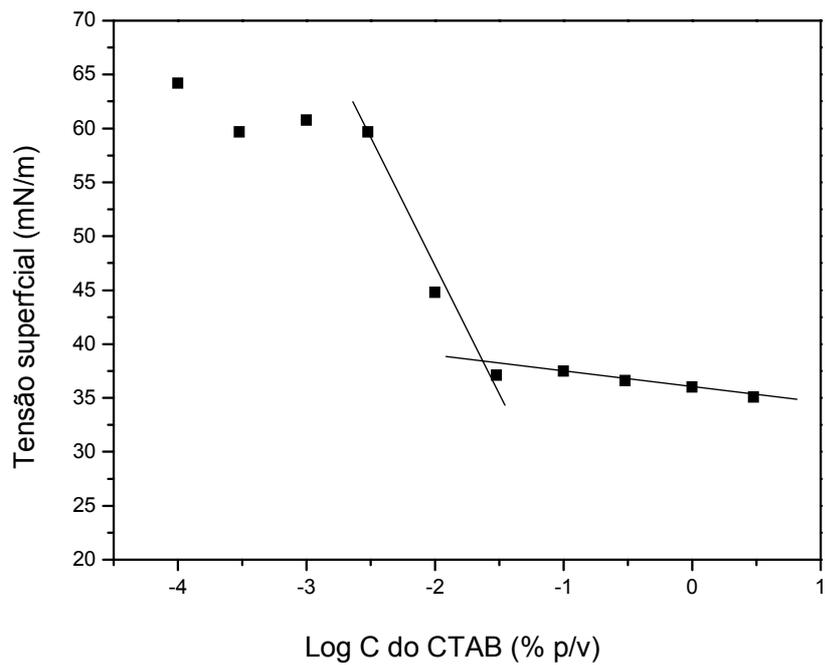


Figura 35: Gráfico de tensão superficial em função do logaritmo da concentração de soluções aquosas de CTAB

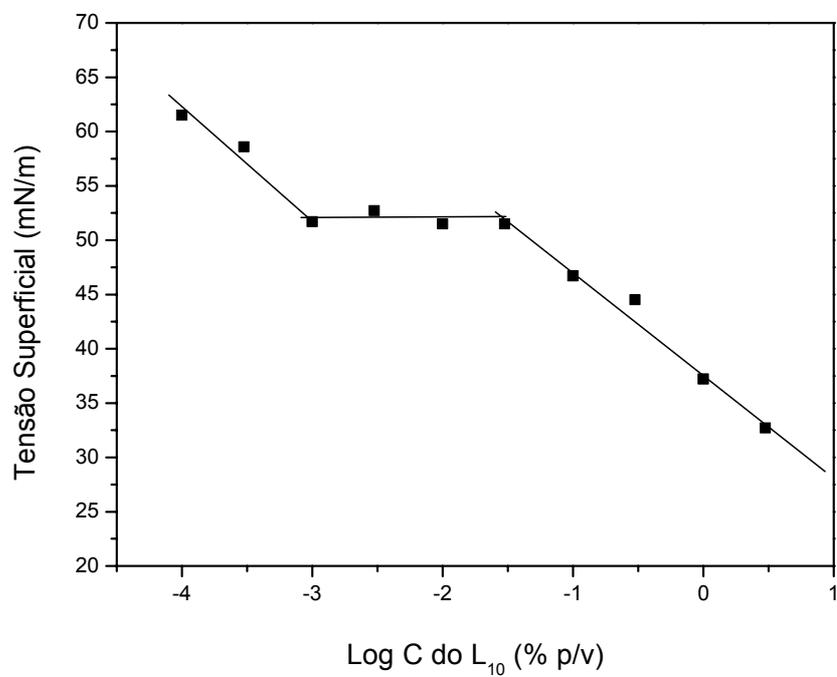


Figura 36: Gráfico de tensão superficial em função do logaritmo da concentração de soluções aquosas de L₁₀

Com exceção do tensoativo L₁₀, todos os outros tensoativos apresentaram curvas de tensão superficial em função do logaritmo da concentração apresentando a tendência de redução da tensão superficial com o aumento da concentração, atingindo tensões superficiais constantes, podendo, assim, haver a determinação da CMC.

No gráfico de tensão superficial do L₁₀ (tensoativo à base de PEO-PPO), mostrado na Figura 36, observa-se um comportamento superficial distinto, no qual há duas mudanças de inclinação: uma pequena redução da tensão a valores em torno de 50mN/m, que permanece constante até uma concentração de 0,03% p/v, seguida de uma nova redução de tensão.

Esse perfil complexo nas curvas de tensão superficial mostrou-se similar a estudos do comportamento interfacial de soluções aquosas de copolímeros em bloco de PEO-PPO quando estudados em um intervalo largo de concentração (10⁻⁵ a 10%p/v) [76-78]. Existe uma controvérsia na literatura a respeito das propriedades de agregação desses copolímeros em água. Usualmente, são observadas duas descontinuidades nas curvas de tensão, no qual a primeira descontinuidade pode estar relacionada a uma mudança de conformação das cadeias de copolímero na superfície da solução aquosa ou a formação de micelas monomoleculares e a segunda descontinuidade, onde a tensão permanece constante, está relacionada à formação de micelas polimoleculares, observadas em altas concentrações de tensoativo, próximas a 10%p/v.

No caso em questão, para o L₁₀, na segunda descontinuidade ainda há uma redução da tensão superficial, podendo estar relacionada à primeira descontinuidade das curvas de tensão superficial para solução aquosa de copolímeros citadas na literatura. Ou seja, como não foi possível realizar as medidas de tensão interfacial em valores de concentrações maiores, não foi observado um platô na tensão superficial, indicando a formação de micelas, assim, não foi possível a determinação da CMC para este copolímero.

Para entender melhor esse processo, as áreas ocupadas por molécula de cada tensoativo na superfície foram calculadas. Estes valores foram obtidos através do

gradiente da parte linear das curvas $\gamma - \log C$, imediatamente antes da CMC, segundo a Equação 4.

$$A = 1/\Gamma_a N_A$$

Equação 4

A Tabela 3 apresenta alguns parâmetros que permitem comparar as propriedades superficiais das soluções aquosas de tensoativos, tais como CMC, tensão superficial inicial, tensão superficial na concentração utilizada no preparo dos *aphrons*, tensão superficial final e a área ocupada por cada tipo de molécula de tensoativo na interface água/ar.

As concentrações utilizadas no preparo dos *aphrons* foram concentrações bem acima da CMC e torna-se útil conhecer a tensão superficial que a solução aquosa de tensoativo atinge nas primeiras concentrações utilizadas na produção dos *aphrons*. A partir desses valores será possível comparar a capacidade de formar bolhas com a tensão superficial da solução induzida pela presença do tensoativo.

Os resultados de CMC para os tensoativos aniônicos, *Blue Streak*[®] e SDS, foram bem similares - na faixa de 0,1 – 0,2% p/v. Por outro lado, o valor de CMC de CTAB é bem inferior a estes, o que está coerente com o fato de que quanto maior for o comprimento da cadeia hidrocarbônica menor será o valor da CMC [79], visto que o SDS e o CTAB apresentam, em suas cadeias, em torno de 12 e 16 átomos de carbonos na molécula, respectivamente.

Tabela 3: Resultados obtidos através das medidas de tensão superficial em função da concentração dos tensoativos em solução aquosa

Tensoativos	Tensão superficial inicial (mN/m)	CMC (% p/v)	Tensão superficial na conc. Usada * (mN/m)	Tensão superficial final (mN/m)**	Área ocupada por molécula (Å^2)
Blue Streak[®]	55,0	0,120	28,0	28,0	33,6
SDS	71,7	0,180	38,5	38,0	29,0
CTAB	64,2	0,028	38,1	36,0	41,1
L₁₀	61,5	-	44,8	37,2	100,0/105,0***

* Tensão superficial na concentração de tensoativo usada na produção de *aiphrons*, que para *Blue Streak[®]*, CTAB e L₁₀ foi de 0,2 % p/v

**Valor da tensão superficial na concentração de 1% p/v

*** Os valores de área mencionados correspondem aos obtidos no primeiro e no segundo segmento de reta com inclinação maior do que 0°

A área ocupada por molécula de cada tipo de tensoativo indica a rapidez com que a superfície será saturada pelo tensoativo, ou seja, quanto maior a área ocupada, mais rápida a superfície é saturada e menor é a CMC. Nota-se, então, comparando-se os tensoativos iônicos, que uma molécula de *Blue Streak[®]* ocupa uma área relativamente próxima à de SDS. Entretanto, visto que o tensoativo L₁₀ é um copolímero em bloco de PEO-PPO, do tipo (CH₃ – (PEO-b-PPO) – OH), e que cada três unidades de óxido de propileno equivale, em termos de hidrofobicidade, a um CH₂ de cadeia hidrocarbônica, em relação aos outros tensoativos, este é o que apresenta menor caráter hidrófobo, possivelmente apresentando elevada CMC [66].

Os valores de área ocupada por uma molécula de L₁₀ obtidos nos dois segmentos de reta inclinados apresentados em sua curva de tensão superficial foram maiores, o que provavelmente indicaria uma menor CMC, em relação aos demais tensoativos. Essa afirmação somente seria válida se a área ocupada pelo tensoativo na segunda inclinação fosse menor, ou seja, houvesse um maior empacotamento das moléculas na superfície. Porém, de acordo com a literatura [76-78], que mostra que, para esses

copolímeros, a CMC ocorre em concentrações muito altas, o fato da determinação da área ocupada não ter sido feita imediatamente antes da CMC, traz indícios de que os tensoativos não estão no momento da saturação e, portanto, não atingiram o empacotamento máximo da superfície e assim, não apresentam os valores de área ocupada real, que deve ser bem inferior a este determinado.

5.4 PREPARAÇÃO DE FLUIDOS AQUOSOS BASE *APHRONS*

Inicialmente, foram preparados diferentes tipos de fluidos aquosos, variando-se o tipo e a concentração do polímero viscosificante e do tensoativo adicionados. A Tabela 4 apresenta a composição dos fluidos utilizados nesta dissertação. Todos os valores de concentração foram expressos utilizando a unidade g/L.

Uma das concentrações de polímero utilizadas foi escolhida com base na concentração normalmente usada em formulações de fluidos de perfuração na indústria de petróleo e gás, em torno de 11,4 g/L [80]. As outras duas concentrações foram valores proporcionais a esta concentração, sendo uma delas a metade desse valor (5,7 g/L) e a outra, duas vezes mais (22,8 g/L). Tais concentrações foram escolhidas com a finalidade de avaliar a influência da concentração de polímero sobre a produção de *aphrons*. Além disso, também foram adicionadas 2,0 g/L de MgO e 2,0 g/L de glutaraldeído, que age como biocida para proteger o fluido do ataque de bactérias.

Tabela 4: Composição dos fluidos-base aquosos

Polímeros (g/L)		Biocida (glutaraldeído) (g/L)	Controlador de pH (MgO) (g/L)
Goma xantana	5,7	2,0	2,0
	11,4		
	22,8		
PHPA	5,7	2,0	2,0
	11,4		
	22,8		

Como já foi dito, a produção dos *aphrons* ocorreu após a passagem do fluido, contendo o tensoativo, pelo pequeno orifício do filtro prensa sobre pressão de 200 psi, durante a qual as microbolhas de ar foram formadas após a descompressão deste fluido. Os *aphrons* podem ser gerados utilizando tensoativos aniônicos, catiônicos e não-iônicos, dependendo de sua compatibilidade com o polímero viscosificante.

A Tabela 5 mostra os tipos e as concentrações de tensoativos utilizados na produção dos fluidos *aphrons*, para cada composição de fluido-base mostrada na Tabela 4, perfazendo um total de 72 formulações para produção de fluidos *aphrons*. Como as concentrações de todos os aditivos usados na preparação dos fluidos foram expressas em g/L, optou-se por usar essa mesma unidade para concentração dos tensoativos usados e, assim, os valores de concentração micelar crítica, presentes na Tabela 3, também foram convertidos para essa unidade.

Tabela 5: Concentrações dos tensoativos utilizadas para a produção dos fluidos *aphrons*

Tensoativo	CMC (g/L)	Concentração dos tensoativos (g/L)		
		2,0	4,0	20,0*
<i>Blue Streak</i> ®	1,2	2,0	4,0	20,0*
SDS	1,8	4,0	8,0	20,0*
CTAB	0,3	2,0	4,0	20,0*
L ₁₀	-	2,0	4,0	20,0*

A produção de *aphrons* utilizados em processos de separação mostra melhores resultados quando produzidos utilizando concentrações de tensoativos acima da CMC [81], pois, acima dessa concentração, um aumento na concentração de tensoativo em solução resulta em um grande número de micelas formadas. Em estudos recentes realizados no Laboratório de Macromoléculas e Colóides Aplicados a Indústria de Petróleo (LMCP), para fluidos aquosos base *aphrons*, foi comprovado que o uso do tensoativo em concentrações acima da CMC gera melhores resultados com relação ao número e tamanho de microbolhas produzidos [81].

Sendo assim, para cada tipo de tensoativo, a concentração mais baixa foi padronizada em 2 g/L que, para a maioria dos tensoativos, está acima de sua CMC. O SDS apresentou CMC de 1,8g/L, muito próximo de 2,0g/L que foi a concentração padronizada, sendo assim utilizou-se como concentração mais baixa o valor de 4g/L. e do L₁₀ que não foi possível determinar a CMC. A concentração mais baixa utilizada para o SDS foi de 4 g/L. As outras duas concentrações foram estabelecidas em: o dobro da mais baixa e 20 g/L, como mostrado na Tabela 5. Esse valor mais alto de concentração foi estabelecido a fim de observar o comportamento dos *aphrons* utilizando concentração extrapolada de tensoativo.

Os *aphrons* produzidos com goma xantana foram nomeados com a sigla APX e a sigla APP corresponde aos fluidos produzidos com PHPA. Os números seguintes a esta sigla correspondem à concentração de polímero utilizada. Os tensoativos utilizados foram identificados pelas letras B, S, C e L que correspondem, respectivamente, ao *Blue Streak*[®], SDS, CTAB e o L₁₀, seguidos dos números (2), (4), (8) e (20) que indicam as concentrações definidas na Tabela 5. Por exemplo, a sigla APX5,4 B(4) significa que foi produzido um fluido à base de goma xantana com concentração 5,4g/L utilizando o tensoativo *Blue Streak*[®] na concentração de 4g/L.

Dos 72 fluidos *aphrons* previstos para preparo, somente 54 foram adequados à caracterização, uma vez que aqueles preparados com CTAB produziram um precipitado que não favoreceu a produção de *aphrons* para nenhum dos dois fluidos-base, com xantana ou PHPA. Todos os fluidos *aphrons* produzidos foram caracterizados quanto à microscopia, ao tamanho e distribuição de tamanho de microbolhas, à densidade, ao volume de ar incorporado e aos aspectos reológicos. Os 18 fluidos produzidos utilizando o CTAB como tensoativo não foram caracterizados.

A Figura 37 mostra o precipitado formado para os fluidos APX11,4 e APP11,4 após a mistura com o tensoativo CTAB no agitador Hamilton Beach.



Figura 37: Precipitado formado após adição de CTAB ao fluido (a) APX 11,4 e (b) APP11,4

A goma xantana é produzida através de culturas de *Xanthomonas campestris*. [47, 48, 82, 83] As etapas de recuperação da goma xantana envolvem, principalmente, a remoção de células microbianas, precipitação do biopolímero, secagem e moagem. Segundo a literatura, [49, 84-86] a precipitação da goma xantana pode ser feita com álcool ou sais quaternários de amônio, na presença de excesso de eletrólitos, devido à presença de cadeias laterais e ao caráter iônico das moléculas de goma xantana. A precipitação seletiva com uso de tensoativos catiônicos é um dos métodos utilizados para a recuperação primária do biopolímero assim como a produção de uma forma insolúvel de polímero por adição de certos sais ou por ajuste de pH.

O mecanismo de reação da formação do complexo entre a goma xantana e o CTAB, em solução aquosa, ainda não é completamente entendido, porém sabe-se que a precipitação ocorre com a reação do grupo acetil presente na molécula de goma xantana que, na presença do CTAB, forma um polímero [84-87].

A poliacrilamida parcialmente hidrolisada por ser um polieletrólito apresenta uma incompatibilidade natural com alguns cátions, de modo geral, cátions monovalentes formam sais insolúveis [88].

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS AQUOSOS BASE *APHRONS*

5.5.1 Avaliação visual e determinação da distribuição de tamanho das microbolhas

A análise de microscopia óptica permitiu a visualização das microbolhas que constituem os fluidos *aphrons*. A partir dessas imagens, foi possível, utilizando o programa *Size Meter 1.1*, determinar o tamanho e a distribuição de tamanho das microbolhas. Os resultados apresentados neste item serão correlacionados com as características dos *aphrons* (densidade, volume de ar incorporado e viscosidade).

As micrografias obtidas, bem como seus respectivos gráficos de distribuição de tamanho, estão apresentados no Anexo I. As Tabelas 6 e 7 resumem os valores de número de bolhas por unidade de área, seu diâmetro médio e a largura da faixa de distribuição de tamanho, característicos dos *aphrons* preparados, respectivamente, com goma xantana e PHPA.

De uma forma geral, foi observado que o diâmetro dos *aphrons* produzidos com goma xantana variou de 70 a 164 μm , enquanto que os *aphrons* produzidos com PHPA apresentaram diâmetros médios que variaram de 47 a 117 μm . Como descrito na literatura, os *aphrons* normalmente apresentam tamanhos que variam de 10 - 100 μm . Nesta Dissertação, a maioria dos *aphrons* produzidos com goma xantana apresentou valores acima dessa faixa, enquanto que somente 4 (quatro) dos produzidos com PHPA apresentaram tais valores. Em relação à distribuição de tamanho das microbolhas foi observado que os fluidos à base de PHPA apresentaram distribuição de tamanhos mais estreita que aqueles produzidos com goma xantana.

Observando os resultados da Tabela 6, nota-se que, no geral, o aumento da concentração de goma xantana promoveu uma redução no diâmetro médio das microbolhas. Este comportamento pode estar associado ao aumento de viscosidade da fase contínua com o aumento da concentração. Utilizando PHPA (Tabela 7), o tamanho das partículas não é muito influenciado pela concentração de polímero.

Tabela 6: Resultados de número de bolhas por unidade de área, diâmetro médio e largura de distribuição de tamanhos para todos os *aphrons* produzidos com goma xantana

<i>Aphrons</i>	Número de bolhas/ unidade de área	Diâmetro médio (µm)	Largura da faixa de tamanho* (µm)
APX 5,7 B(2)	140	161	440
APX 5,7 B(4)	427	112	450
APX 5,7 B(20)	573	105	310
APX 11,4 B(2)	419	103	400
APX 11,4B(4)	356	105	360
APX 11,4 B(20)	229	116	310
APX 22,8 B(2)	477	87	280
APX 22,8 B(4)	384	84	260
APX 22,8 B(20)	556	73	330
APX 5,7 S(4)	219	155	450
APX 5,7 S(8)	281	158	460
APX 5,7 S(20)	411	110	340
APX 11,4 S(4)	270	144	380
APX 11,4 S(8)	171	159	420
APX 11,4 S(20)	276	151	390
APX 22,8 S(4)	339	93	430
APX 22,8 S(8)	346	113	390
APX 22,8 S(20)	458	77	410
APX 5,7 L(2)	388	86	200
APX 5,7 L(4)	227	81	150
APX 5,7 L(20)	378	70	180
APX 11,4 L(2)	134	164	430
APX 11,4 L(4)	190	151	450
APX 11,4 L(20)	128	120	240
APX 22,8 L(2)	342	45	450
APX 22,8 L(4)	102	96	410
APX 22,8 L(20)	205	94	200

* Diferença entre o maior e o menor valor de tamanho encontrado

Tabela 7: Resultados de número de bolhas por unidade de área, diâmetro médio e distribuição de tamanhos para todos os *aphrons* produzidos com PHPA

<i>Aphrons</i>	Número de bolhas/ unidade de área	Diâmetro médio (µm)	Largura da faixa de tamanho* (µm)
APP 5,7 B(2)	421	100	190
APP 5,7 B(4)	617	86	250
APP 5,7 B(20)	750	70	270
APP 11,4 B(2)	416	86	210
APP 11,4 B(4)	540	73	200
APP 11,4 B(20)	307	80	300
APP 22,8 B(2)	56	106	130
APP 22,8 B(4)	162	70	200
APP 22,8 B(20)	157	65	140
APP 5,7 S(4)	489	96	260
APP 5,7 S(8)	562	85	250
APP 5,7 S(20)	350	110	320
APP 11,4 S(4)	238	49	110
APP 11,4 S(8)	509	75	240
APP 11,4 S(20)	586	73	270
APP 22,8 S(4)	383	75	150
APP 22,8 S(8)	226	117	220
APP 22,8 S(20)	557	76	190
APP 5,7 L(2)	107	81	120
APP 5,7 L(4)	422	62	160
APP 5,7 L(20)	306	51	130
APP 11,4 L(2)	241	88	190
APP 11,4 L(4)	165	57	110
APP 11,4 L(20)	146	47	120
APP 22,8 L(2)	98	54	170
APP 22,8 L(4)	370	69	150
APP 22,8 L(20)	460	69	140

* Diferença entre o maior e o menor valor de tamanho encontrado

De maneira geral, com relação ao número de microbolhas, há uma tendência à redução do número de bolhas com elevação da concentração de PHPA e, a uma elevação do número de bolhas com aumento da concentração de goma xantana. No caso específico da goma xantana, a influência da sua concentração sobre o número de microbolhas, relacionada com o tamanho das mesmas, vem associada às diferentes concentrações de tensoativo utilizadas. À medida que a concentração de goma xantana aumenta, há um aumento no número de microbolhas, quando produzidas com mais baixa concentração de tensoativo, associado a uma redução nos seus tamanhos. Quando a concentração de tensoativo é mais elevada, ocorre, em concentrações baixas de polímero, a formação de um grande número de microbolhas com um determinado tamanho. Aumentando-se a concentração de polímero, o número de microbolhas diminui e o tamanho aumenta; porém, em concentração máxima de polímero, ou seja, 22,8 g/L ocorre um aumento no número de microbolhas e a formação de microbolhas de tamanhos reduzidos, associado novamente ao impedimento físico, promovido pela alta viscosidade dos fluidos a base de goma xantana.

Nas mais altas concentrações de polímero (11,4 e 22,8 g/L) foi observado que não há uma relação direta entre o número de bolhas e a concentração do tensoativo. A relação de concentração de tensoativo versus diâmetro das microbolhas é mais bem observada em fluidos contendo baixa concentração de polímero. No geral, com o aumento da concentração de tensoativo há uma redução do diâmetro médio das microbolhas. Sendo assim, a influência do tipo e concentração de tensoativo foi verificada em fluidos com concentração de polímero de 5,7 g/L, visto que o sistema encontra-se mais fluido e, assim, é possível considerar com mais detalhes as características dos *aphrons* formados.

Existe uma tendência natural de que o aumento na concentração de tensoativos proporcione um aumento no número de microbolhas [7], o que pode ser comprovado com os resultados apresentados nos *aphrons* produzidos utilizando o *Blue Streak*[®], para qualquer um dos dois tipos de polímero. Esse mesmo comportamento é observado quando se utilizou o tensoativo SDS para fluidos contendo goma xantana. No entanto, para fluidos à base de PHPA, ocorre uma redução no número de bolhas quando a concentração de SDS é de 20 g/L.

Os *aphrons* produzidos com L₁₀, independente do tipo de polímero usado em sua preparação, apresentaram, de uma maneira geral, menores valores de diâmetro médio e, usando 5,7g/L de polímero, uma distribuição de tamanho mais estreita. Os outros dois tensoativos, *Blue Streak*[®] e SDS, geraram *aphrons* apresentando valores de diâmetro médio e largura da faixa de distribuição de tamanho maiores e semelhantes entre si.

5.5.2 Avaliação da densidade

A densidade do sistema *aphrons* depende da composição e do teor de sólidos do sistema. O sistema *aphrons* é caracterizado por uma baixa densidade que, segundo a literatura, pode variar em valores iguais ou superiores a 0,78 g/cm³ [89].

As Tabelas 8 e 9 apresentam, respectivamente, os resultados de densidade para os fluidos-base e para os *aphrons* produzidos. Pode-se perceber que em alguns dos *aphrons* os valores de densidade foram ainda menores do que os relatados na literatura. A determinação da densidade dos fluidos-base contendo goma xantana foi realizada após a drenagem do ar naturalmente formado em sua preparação por meio da utilização de banho ultra-sônico. Isto significa que os valores de densidade dos fluidos à base de goma xantana recém-preparados apresentam-se menores que aqueles descritos na Tabela 8.

Tabela 8: Densidade dos fluidos-base

Concentração de polímero (g/L)	Densidade (g/cm ³)	
	Goma xantana	PHPA
5,7	0,970 ± 0,004	0,960 ± 0,010
11,4	0,950 ± 0,010	0,970 ± 0,001
22,8	0,940 ± 0,010	0,980 ± 0,005

A densidade dos fluidos praticamente não variou em função da concentração de polímero utilizado. De um modo bem discreto, a densidade aumenta com o aumento da concentração para os fluidos preparados com PHPA, o que era esperado uma vez que com o aumento da concentração, aumenta-se a massa por unidade de volume. Por outro lado, foi observada uma ligeira redução na densidade com o aumento da concentração para os fluidos preparados com a goma xantana, o que não era esperado, mas pode ser explicado pela tendência desses fluidos a incorporar ar, a qual é mais acentuada quanto maior a concentração do polímero. Esse resultado não esperado indica que o processo de eliminação de ar por meio do uso de banho ultra-sônico não foi 100% eficiente.

Quando comparados entre si os fluidos preparados com tipos diferentes de polímero, pode-se dizer que as densidades foram muito semelhantes, com valores ligeiramente inferiores para os fluidos preparados com goma xantana, apesar destes terem sido submetidos à drenagem previamente aos ensaios de determinação dos valores de densidade.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 9, os *aphrons* produzidos com goma xantana apresentam valores de densidade inferiores àqueles preparados com PHPA. Isto se deve, provavelmente, ao fato de que, ainda na produção dos fluidos-base, aquele preparado com a goma xantana apresenta uma grande incorporação de ar em comparação ao fluido preparado com PHPA, deixando os *aphrons* mais leves, isto é, menos densos. No caso dos fluidos *aphrons*, a diferença nos valores de densidade, quando comparados os sistemas preparados com tipos distintos de polímero, é muito significativa, principalmente quando o tensoativo utilizado é do tipo iônico: *Blue Streak*[®] ou SDS.

De um modo geral, a densidade aumenta com o aumento da concentração de polímero. Esse comportamento pode ser mais bem observado em fluidos à base de PHPA.

Não foi observada uma relação clara entre a densidade e o número e o tamanho médio de bolhas. Como descrito anteriormente, a presença de microbolhas nos fluidos gera uma redução da densidade.

Tabela 9: Densidade dos *aphrons* produzidos em diferentes tipos e concentrações de tensoativo e de polímero

Concentração de polímero (g/L)	Concentração de tensoativo (g/L)	Densidade (g/cm ³)					
		<i>Blue Streak</i> [®]		SDS		L ₁₀	
		Goma xantana	PHPA	Goma xantana	PHPA	Goma xantana	PHPA
5,7	2	0,550 ± 0,010	0,840 ± 0,060	-	-	0,860 ± 0,010	0,900 ± 0,010
	4	0,590 ± 0,010	0,830 ± 0,030	0,480 ± 0,009	0,840 ± 0,007	0,620 ± 0,008	0,850 ± 0,010
	8	-	-	0,390 ± 0,005	0,780 ± 0,007	-	-
	20	0,400 ± 0,020	0,820 ± 0,030	0,400 ± 0,007	0,880 ± 0,010	0,810 ± 0,006	0,940 ± 0,006
11,4	2	0,600 ± 0,030	0,890 ± 0,020	-	-	0,700 ± 0,008	0,930 ± 0,002
	4	0,480 ± 0,010	0,900 ± 0,010	0,550 ± 0,008	0,910 ± 0,010	0,670 ± 0,020	0,950 ± 0,005
	8	-	-	0,530 ± 0,010	0,950 ± 0,007	-	-
	20	0,450 ± 0,010	0,890 ± 0,004	0,430 ± 0,020	0,940 ± 0,020	0,820 ± 0,009	0,970 ± 0,002
22,8	2	0,620 ± 0,020	0,950 ± 0,010	-	-	0,710 ± 0,003	0,960 ± 0,020
	4	0,520 ± 0,010	0,960 ± 0,008	0,590 ± 0,010	0,930 ± 0,003	0,800 ± 0,010	0,970 ± 0,004
	8	-	-	0,450 ± 0,006	0,920 ± 0,06	-	-
	20	0,660 ± 0,010	0,960 ± 0,005	0,510 ± 0,007	0,930 ± 0,007	0,900 ± 0,005	0,980 ± 0,009

Porém, novamente, tal como observado durante a avaliação dos resultados de tamanho e número de bolhas em função da composição dos fluidos, correlações entre densidade e composição são melhores observadas em baixas concentrações de polímero: na concentração de 5,7g/L e, em alguns casos, na concentração de 11,4g/L para fluidos contendo goma xantana. Assim, em fluidos produzidos com 5,7g/L de polímero, quanto maior a concentração de tensoativo tanto maior é a quantidade de ar na forma de bolhas e, conseqüentemente, menor é a densidade. A quantidade de ar na forma de bolhas leva em conta não só o tamanho médio da bolha, mas também seu diâmetro médio.

Para fluidos *aphrons* com concentração de PHPA de 11,4g/L e 22,8g/L não houve variação significativa de densidade com o aumento da concentração dos três tipos de tensoativos utilizados. Para fluidos *aphrons* à base de goma xantana parece haver concentrações de tensoativo ideais que levam à obtenção dos menores valores de densidade.

Avaliando-se a influência do tipo de tensoativo, observa-se que os *aphrons* gerados utilizando *Blue Streak*[®] e SDS apresentam valores de densidade menores que os *aphrons* formados com L₁₀. Esse comportamento semelhante entre *Blue Streak*[®] e SDS pode ser devido provavelmente ao fato de ambos apresentarem o mesmo caráter aniônico, quando comparado ao caráter não-iônico do L₁₀.

Os valores mais elevados de densidade obtidos pela presença do L₁₀ deve-se provavelmente a mais alta solubilidade desse tensoativo no meio, promovida pela estrutura desse copolímero formada por segmentos hidrófilos/lipófilos alternados, ou pela estabilização mais baixa promovida pelo mecanismo de impedimento espacial, quando comparada à estabilização promovida pela repulsão eletrostática gerada pelos tensoativos iônicos [90]. Em geral, o aumento da concentração desse tensoativo leva ao aumento da densidade.

Não foi possível estabelecer uma relação entre a densidade e a quantidade de ar presente nos *aphrons*, levando-se em conta para o cálculo da quantidade de ar os valores de número de bolhas e seu respectivo diâmetro médio.

5.5.3 Avaliação do volume de ar incorporado nos fluidos

Segundo a metodologia descrita no item 4.2.6.4, a determinação do percentual de volume de ar incorporado nos fluidos segue o princípio básico da compressibilidade, no qual líquidos são incompressíveis e gases podem ser comprimidos.

A Tabela 10 mostra valores de volume de ar incorporado para cada tipo de fluido *aphrons* preparado, variando-se o tipo e concentração de tensoativo, bem como o tipo e concentração de polímero.

Tabela 10: Valores do percentual de volume de ar comprimido nos fluidos aquosos base *aphrons*

Conc. de polímero (g/L)	Conc. de tensoativo (g/L)	Volume de ar incorporado (%)					
		<i>Blue Streak</i> [®]		SDS		L ₁₀	
		Goma xantana	PHPA	Goma xantana	PHPA	Goma xantana	PHPA
5,7	2	51,8	16,7	-	-	16,1	10,0
	4	54,8	16,7	50,0	16,7	40,0	13,8
	8	-	-	64,4	23,3	-	-
	20	64,5	23,3	63,3	13,3	16,1	7,1
11,4	2	41,9	9,7	-	-	32,3	6,5
	4	53,3	9,7	48,3	6,7	35,5	3,2
	8	-	-	50,0	6,7	-	-
	20	58,1	9,7	60,0	6,7	16,1	6,7
22,8	2	40,0	6,67	-	-	32,3	*
	4	75,0	16,7	27,6	6,7	22,3	*
	8	-	-	68,9	10,0	-	-
	20	36,7	17,2	50,0	6,7	10,0	*

* Não houve compressão

Os *aphrons* à base de goma xantana apresentaram volumes de ar incorporado maiores que os produzidos com PHPA como esperado, visto que, como já foi mencionado para os resultados de densidade, os fluidos à base de goma xantana apresentam facilidade de incorporação de ar. Isso indica uma formação de *aphrons* à base de PHPA com tamanhos de bolhas muito pequenos, o que pode ser comprovado pelas análises de tamanho e distribuição de tamanho das microbolhas nesses sistemas.

Aphrons produzidos com os tensoativos *Blue Streak*[®] e SDS apresentaram valores de volume de ar incorporado semelhantes entre si e maiores que os dos *aphrons* produzidos com L₁₀. Este resultado também está coerente com os resultados obtidos para densidade, isto é, os sistemas preparados com L₁₀ possuem menor volume de ar incorporado e maior densidade.

A fim de correlacionar todos os resultados de densidade com os de porcentagem de volume de ar incorporado, ambos os resultados foram colocados em tabela (Anexo II), sendo que os valores de densidade foram listados em ordem crescente. Com raras exceções, os valores apresentam uma estreita relação, isto é, valores de densidade mais baixos correspondem a fluidos com maior porcentagem de ar incorporado. Este comportamento, apesar de lógico e esperado, evidencia a confiabilidade do ensaio utilizado para determinação da porcentagem de volume de ar incorporação ao fluido.

A existência de correlação semelhante foi investigada para estes dois parâmetros (densidade e porcentagem de ar incorporado) e o volume de ar que constitui os *aphrons*, calculado a partir dos resultados de número e de diâmetro médio de bolhas, obtidos por microscopia óptica. Poder-se-ia esperar que o produto do diâmetro médio das bolhas e do número de bolhas presentes no fluido fornecesse informações sobre o volume de ar incorporado. Entretanto, nenhuma relação confiável foi obtida quando comparados os resultados dos 54 fluidos avaliados. Isto pode ser explicado com base no fato da microscopia óptica isolar um único ponto do fluido que, apesar de representativo em termos comparativos para tamanho e distribuição de tamanho das bolhas, não é representativo em termos quantitativos

para cálculo do volume de ar incorporado, levando-se em conta os valores de número de bolhas presentes na micrografia analisada.

A Figura 38 mostra as micrografias de dois fluidos *aphrons* de bases poliméricas distintas APX5,7 B(2) e APP5,7 B(2), as quais são representativas do aspecto das bolhas formadas por fluidos contendo polímeros distintos. Por meio dessas micrografias, pode-se observar uma mudança não muito nítida de índice de refração dentro da imagem da microbolha, ou seja, a presença de uma linha transparente envolvendo parte da microbolha. Possivelmente, essa linha pode estar indicando um limite da camada protetora, o que pode evidenciar diferenças de espessura em fluidos com bases poliméricas distintas. A camada viscosificada da microbolha é mais estreita em fluidos contendo goma xantana do que naqueles que contêm PHPA, evidenciando uma incorporação de ar maior. Além disso, verifica-se que a camada viscosificada em microbolhas de fluidos contendo PHPA é mais larga, principalmente, quando são usados os tensoativos iônicos: *Blue Streak*[®] e SDS. Sugere-se que esse comportamento pode ser devido à repulsão eletrostática que as moléculas desses tensoativos tendem a sofrer quando dispersas, principalmente, em fluidos produzidos com PHPA. Este polímero apresenta cargas superficiais negativas mais livres do que as cargas superficiais presentes nas cadeias laterais da goma xantana (Figuras 18 e 19); essas cargas presentes na PHPA podem provocar maior repulsão eletrostática com as moléculas de tensoativos também carregadas negativamente, o que levaria a uma maior espessura na camada viscosificada.

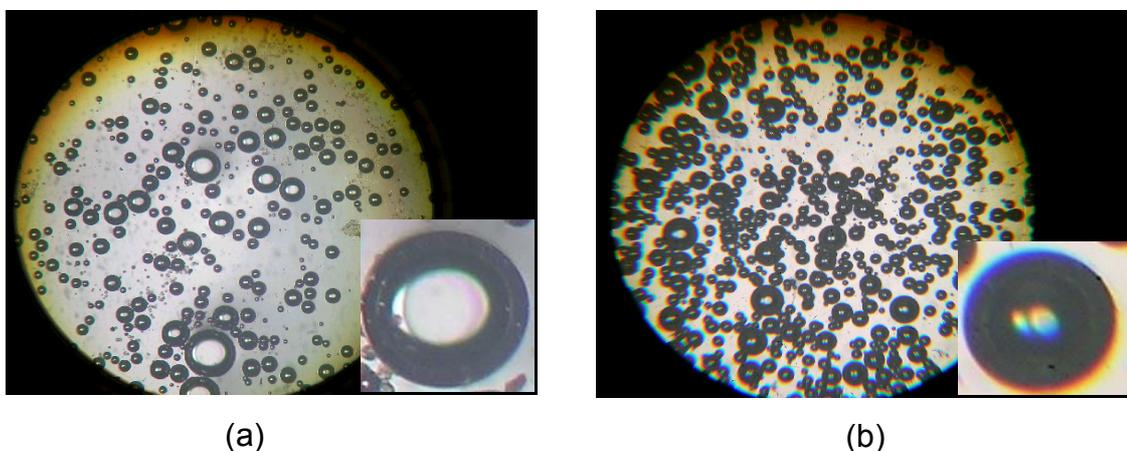


Figura 38: Microscopia de (a) APX5,7 e (b) APP5,7 na concentração fixa de tensoativo *Blue Streak*[®] 2g/L

Essas diferenças observadas na espessura das camadas das bolhas também podem ser as responsáveis pela dificuldade de relacionar, quantitativamente, os dados de microscopia com àqueles obtidos para porcentagem de ar incorporado e densidade. Porém, essa análise da espessura da camada viscosificada só pode ser confirmada por meio de outros ensaios como, por exemplo, a avaliação dos *aphrons* por SAXS [19].

Os baixos valores no percentual de volume de ar incorporado observados nos *aphrons* à base de PHPA são resultados da presença de microbolhas com diâmetro médio reduzido, como, por exemplo, nos *aphrons* do tipo APP11,4 com tensoativo L₁₀. Esses resultados corroboram com os de densidade, os quais apresentam-se com valores altos. Da mesma forma que pode ocorrer repulsão eletrostática entre tensoativos iônicos e PHPA, levando a um aumento na espessura da camada viscosificada, pode também estar ocorrendo um impedimento estérico provocado entre as cadeias deste polímero e de L₁₀. Um exemplo nítido pode ser observado nos *aphrons* produzidos com 22,8 g/L de PHPA, nos quais não foram obtidos valores de percentual de ar incorporado, utilizando esta metodologia.

5.5.4 Comportamento reológico dos fluidos aquosos base *aphrons*

Os parâmetros reológicos possuem fundamental importância durante a operação de perfuração, visto que utiliza fluidos que precisam exercer funções variadas as quais dependem do comportamento reológico. Os polímeros adicionados aos fluidos são os principais responsáveis pelas suas características reológicas. No caso de fluidos de perfuração aquosos base *aphrons*, além do polímero, a presença de microbolhas de ar pode influenciar sobremaneira a viscosidade dos fluidos. Desse modo, esta Dissertação buscou avaliar, de forma comparativa, o comportamento de escoamento dos fluidos preparados.

Devido à dificuldade de determinação da viscosidade de fluidos espumantes, característico dos *aphrons*, foram realizados dois tipos de ensaios distintos para fins de comparação dos resultados: (1) avaliação em reômetro de torque medindo a viscosidade em função da taxa de cisalhamento; (2) avaliação do tempo de

escoamento que um determinado volume de fluido gasta para escoar através de um tubo com dimensões definidas. Estas duas diferentes formas de avaliação estão apresentadas a seguir juntamente com os resultados obtidos para cada tipo de fluido produzido, variando-se o tipo e a concentração de polímero e de tensoativo, como é o objetivo desta Dissertação.

5.5.4.1 Determinação de viscosidade dos fluidos utilizando reômetro

Os fluidos viscosos podem ser caracterizados através da relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento na chamada curva de viscosidade. Tais curvas foram construídas tanto para os fluidos-base como para os fluidos *aphrons* com o objetivo de avaliar seu comportamento reológico e observar a influência da presença de microbolhas de ar no seu interior. As análises foram realizadas no reômetro AR-2000 Instrumental, com geometria de placas paralelas e taxas de cisalhamento de até $0,1$ a 10 s^{-1} com o tempo de corrida de 3 minutos. Essas condições foram utilizadas a fim de minimizar a quebra das microbolhas pelo cisalhamento promovido durante a análise. As Figuras 39 e 40 apresentam, respectivamente, as curvas de viscosidade de fluidos-base contendo goma xantana e PHPA, nas concentrações de 5,7; 11,4 e 22,8 g/L.

Para que os fluidos possam ser utilizados como fluidos de perfuração, estes devem apresentar baixa viscosidade em altas taxas de cisalhamento, podendo, assim, ser bombeados para circulação na coluna de perfuração, e mais alta viscosidade em mais baixas taxas de cisalhamento de modo a serem capazes de transportar, para fora do poço, os cascalhos gerados durante a perfuração, além de, sustentá-los em casos de necessidade de parada de circulação do fluido. Esta última função é fundamental para evitar que os cascalhos precipitem no fundo do poço provocando seu entupimento ou prendendo a broca [39].

É relatado na literatura [47, 51, 52, 91] que as soluções de goma xantana apresentam comportamento pseudoplástico. Tal comportamento é atribuído à estrutura de uma rede organizada formada por ligações de hidrogênio, resultando em interações intermoleculares e entrelaçamentos, devido ao acréscimo efetivo nas dimensões da macromolécula e na massa molar. Essa estrutura contribui para alta

viscosidade em baixas taxas de cisalhamento. O aumento da taxa de cisalhamento faz com que ocorra a desagregação dessa rede e o alinhamento das moléculas individuais do biopolímero na direção da força cisalhante, o que resulta em redução da viscosidade da solução [47, 51, 52, 91].

Soluções à base de PHPA também apresentam viscosidades relativamente altas a baixas taxas de cisalhamento, ou seja, comportamento pseudoplástico [84-85]. PHPA é um dos polímeros mais utilizados na indústria do petróleo, devido ao seu alto poder viscosificante e sua capacidade de modificar a permeabilidade à água das rochas reservatório por meio de sua adsorção na superfície da formação rochosa [54, 92-95].

O comportamento pseudoplástico dos fluidos-base, contendo goma xantana e PHPA, foi confirmado com os resultados de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento apresentados, respectivamente, nas Figuras 39 e 40.

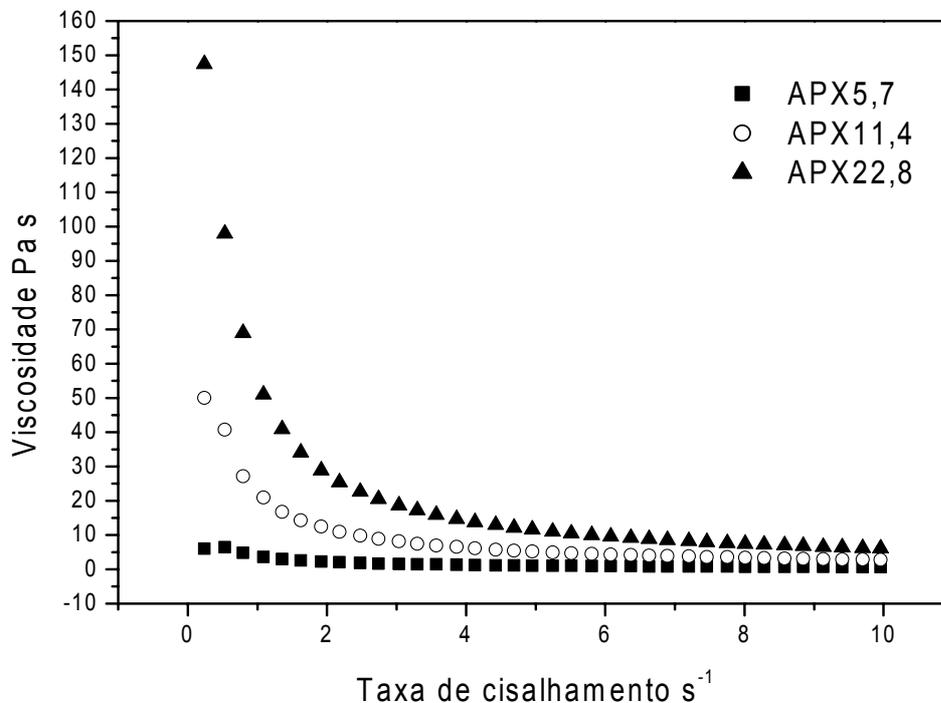


Figura 39: Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento do fluido-base contendo goma xantana nas concentrações 5,7; 11,4 e 22,8 g/L

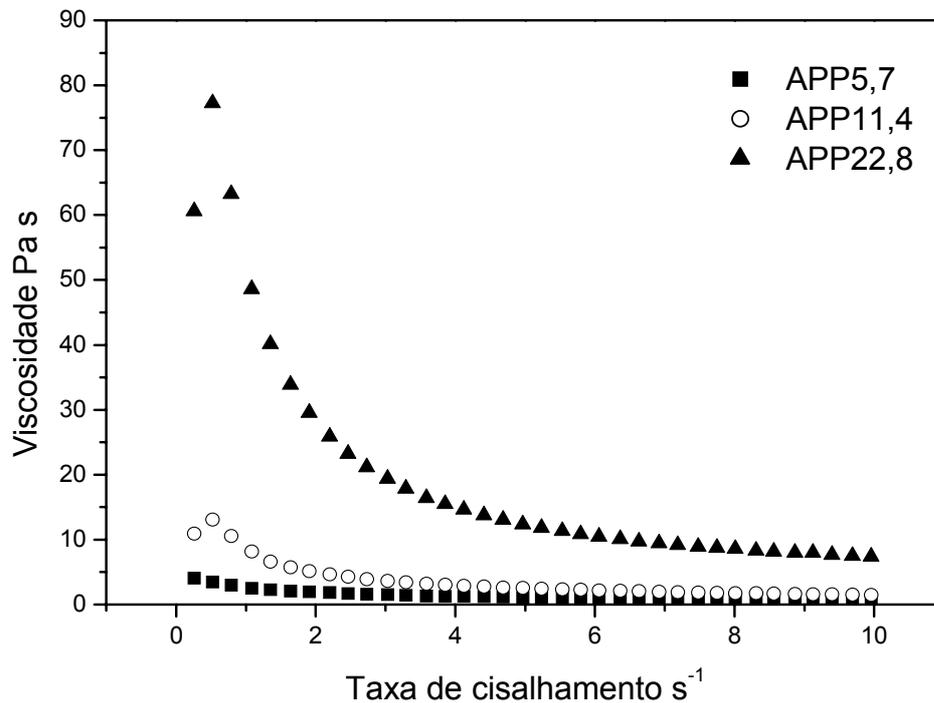


Figura 40: Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento do fluido-base contendo PHPA nas concentrações 5,7; 11,4 e 22,8 g/L

No caso da goma xantana, o comportamento pseudoplástico foi observado quando utilizadas as maiores concentrações de polímero na preparação dos fluidos (11,4 e 22,8 g/L). Como esperado, a viscosidade aumentou com o aumento da concentração, sendo essa variação mais acentuada a taxas de cisalhamento mais baixas, justamente devido ao comportamento pseudoplástico da solução. Com relação à PHPA, a viscosidade dos fluidos também aumenta com o aumento da concentração, porém somente são obtidos valores de viscosidade mais elevados para a concentração de 22,8g/L de PHPA, quando o comportamento pseudoplástico é observado. Para ambos os fluidos, em concentrações mais baixas, 5,7g/L para goma xantana e 5,7 e 11,4 g/L para PHPA, o comportamento pseudoplástico é menos expressivo, porém ocorre com variação de 5 Pa.s para goma xantana e, 5 e 10 Pa s, para PHPA, em baixas taxas de cisalhamento ($0,1$ a $3,0 s^{-1}$). Comparando-se os dois sistemas nas mesmas concentrações, observa-se que os valores de viscosidade obtidos utilizando-se a goma xantana como polímero viscosificante são

expressivamente maiores que aqueles obtidos para a PHPA. Este comportamento reflete a contribuição da conformação e associação intermolecular que ocorre para a goma xantana em solução, visto que, mesmo com massa molar mais baixa (2×10^6) que a PHPA ($1,0-1,2 \times 10^7$), provocou um aumento mais acentuado na viscosidade do sistema.

Com relação ao comportamento reológico dos fluidos *aphrons*, pode-se observar, nas curvas mostradas no Anexo III, que todos os fluidos apresentaram o mesmo padrão de comportamento pseudoplástico.

No que diz respeito aos valores de viscosidade apresentados pelos fluidos *aphrons*, alguns autores acreditam que estes podem conferir maior viscosidade ao fluido quando comparados aos fluidos-base, contudo, algumas pesquisas revelaram que as microbolhas não afetam significativamente a viscosidade do meio, ficando esta dependente da própria viscosidade da solução polimérica [96].

Os resultados obtidos nesta Dissertação permitem concluir que as duas afirmativas estão corretas, pois tal comportamento mostrou-se dependente da composição do fluido, isto é, do tipo e da concentração de polímero e de tensoativo utilizado para a produção dos *aphrons*.

As Figuras 41 a 43 mostram gráficos de variação de viscosidade em função de taxa de cisalhamento para *aphrons* produzidos com os dois tipos de polímero nas concentrações de 5,7; 11,4 e 22,8g/L, respectivamente, variando a concentração do tensoativo *Blue Streak*[®]. Em todos os gráficos são mostradas as curvas dos respectivos fluidos-base para fins de comparação. Uma vez que estão sendo comparados entre si os valores de viscosidade de *aphrons* produzidos a partir de um mesmo fluido-base, as curvas relativas a um sistema com goma xantana foram lançadas no mesmo gráfico que aquelas dos fluidos contendo PHPA, para a mesma concentração de polímero.

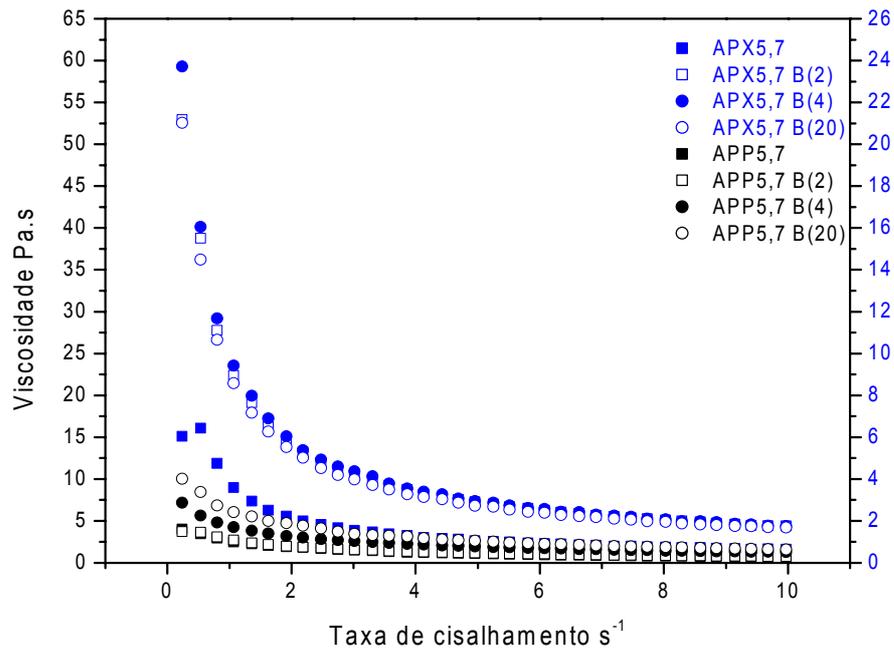


Figura 41: Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos fluidos-base e do fluidos *aphrons* produzidos com 5,7 g/L de goma xantana ou PHPA em diferentes concentrações de *Blue Streak*[®]

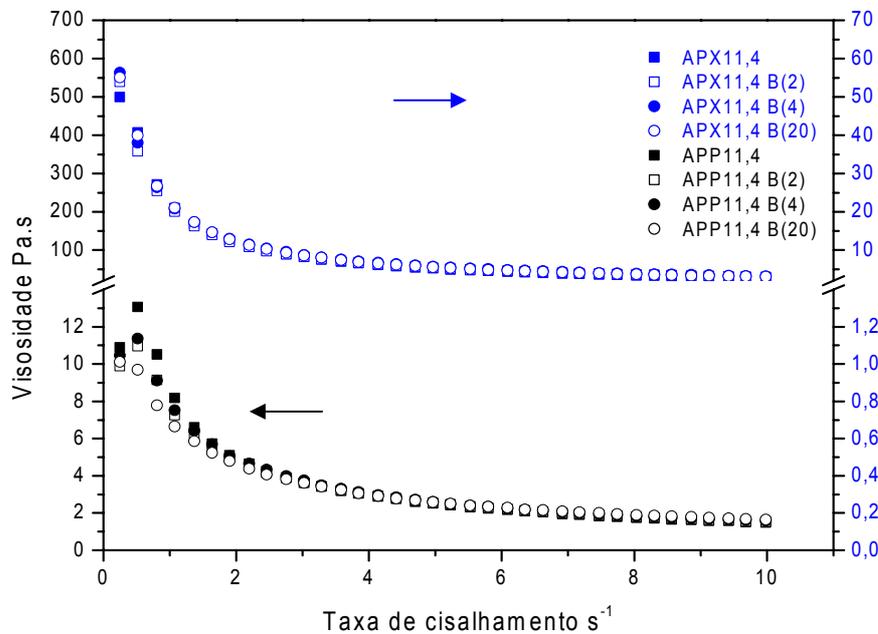


Figura 42: Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos fluidos-base e dos fluidos *aphrons* produzidos com 11,4 g/L de goma xantana e PHPA em diferentes concentrações de *Blue Streak*[®]

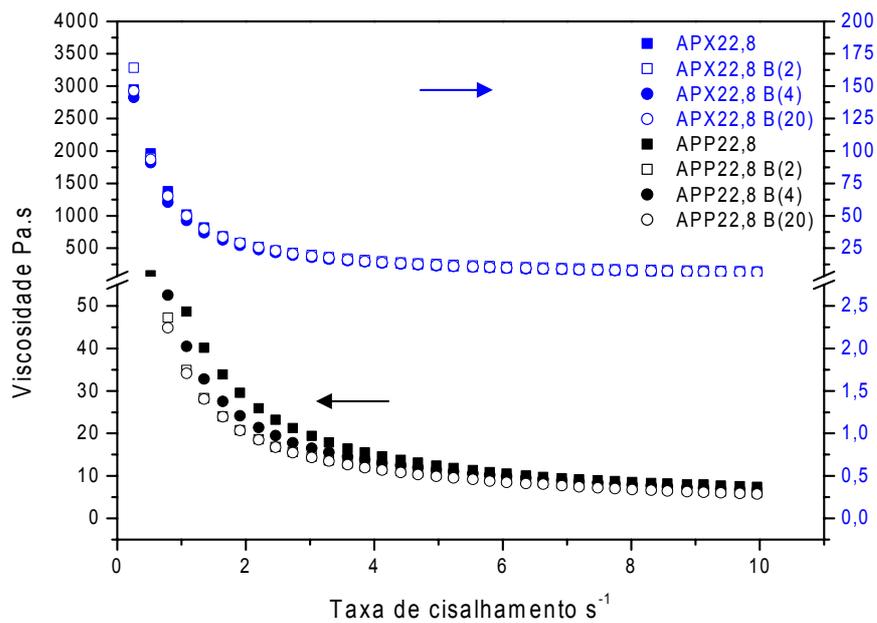


Figura 43: Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos fluidos-base e dos fluidos *aphrons* produzidos com 22,8 g/L de goma xantana ou PHPA em diferentes concentrações de *Blue Streak*[®]

As curvas da Figura 41 mostram que, utilizando goma xantana, os *aphrons* apresentam valores de viscosidade mais elevados que do respectivo fluido-base, para todas as concentrações de tensoativo utilizadas. Em taxas de cisalhamentos mais baixas é possível observar uma ligeira dependência da viscosidade com a concentração de tensoativo utilizada, tendo sido obtida viscosidade mais elevada para a concentração intermediária de tensoativo, indicando que pode haver uma concentração ótima de utilização de tensoativos para a produção de *aphrons* com viscosidades controladas. Entretanto, para a maioria dos sistemas (Anexo III), a viscosidade foi maior com a maior concentração de tensoativo utilizada. Para *aphrons* produzidos utilizando PHPA, incrementos na viscosidade em relação ao fluido-base somente foram observados para concentrações mais elevadas de tensoativo (4 e 20 g/L).

Essa influência na viscosidade parece estar associada à presença das microbolhas. Entretanto, não foi observada uma variação significativa da viscosidade para sistemas contendo maior concentração dos polímeros (11,4 e 22,8 g/L), apesar de,

em alguns casos, o percentual de volume de ar incorporado nestes sistemas ser semelhante àqueles encontrados para os sistemas de concentração de polímero de 5,7 g/L. De um modo geral, este mesmo comportamento foi observado para os demais sistemas preparados com demais tipos de tensoativos, isto é, a influência da formação de *aphrons* sobre a viscosidade somente é significativa quando da utilização de concentrações mais baixas de polímero (5,7 g/L).

Nenhuma correlação consistente foi encontrada para variação de viscosidade com o diâmetro médio das microbolhas, considerando o conjunto de resultados apresentados nas Figuras 41, 42 e 43; sistemas apresentados o mesmo diâmetro médio de bolha não apresentaram a mesma influência sobre a viscosidade.

Em todos os casos em que a viscosidade varia com a formação dos *aphrons*, tais variações somente são notadas de modo mais significativo a baixas taxas de cisalhamento, uma vez que o alto cisalhamento deve provocar a quebra das microbolhas, levando a viscosidade do fluido *aphrons* para valores próximos aos do fluido-base correspondente.

Especificamente para fluidos à base de PHPA e L₁₀ (Anexo III), observa-se uma redução da viscosidade com a produção de *aphrons*; essa redução é maior quando a concentração de tensoativo é máxima. Esse comportamento difere daqueles apresentados pelos fluidos produzidos com SDS pelo fato de haver, quando da utilização de tensoativos não-iônicos, um aumento na elasticidade da camada protetora [12] e, possivelmente, ocorre uma orientação das microbolhas na direção do fluxo, em baixas concentrações de PHPA (viscosidades mais baixas).

A fim de investigar as possíveis influências do tipo de tensoativo utilizado, foi construído um gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, reunindo todas as curvas obtidas para os sistemas preparados com a menor concentração de polímero (5,7 g/L) e a maior concentração de cada um dos tensoativos, uma vez que foi nessa concentração que a maioria dos sistemas sofreu maior influência nos valores de viscosidade (Figura 44).

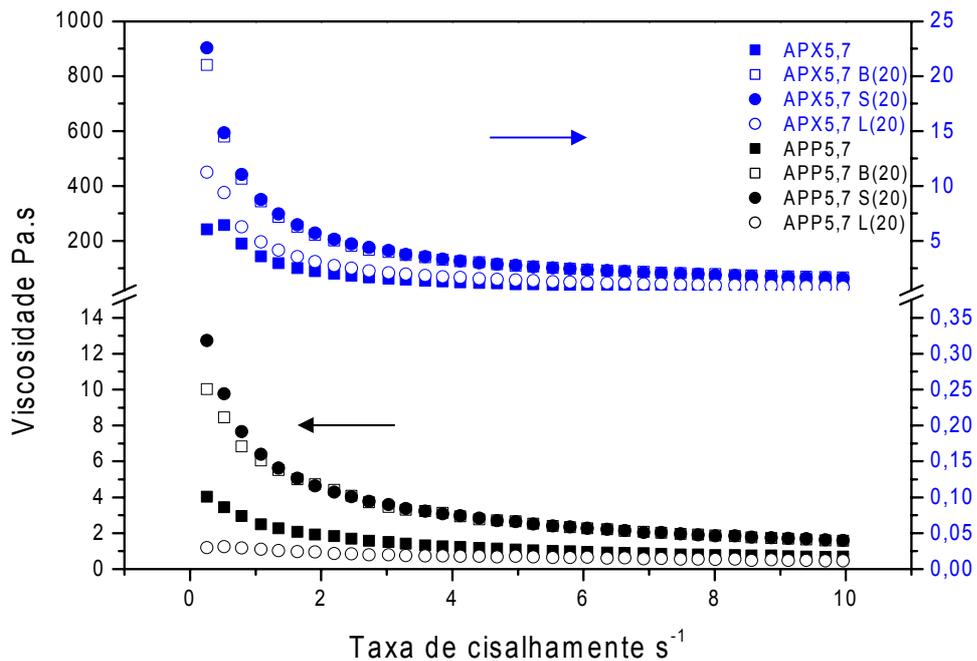


Figura 44: Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos fluidos-base e dos *aphrons* produzidos com 5,7 g/L de goma xantana e PHPA utilizando a mais alta concentração dos tensoativos *Blue Streak*[®], SDS e L₁₀

Os *aphrons* produzidos com tensoativos aniônicos (*Blue Streak*[®] e SDS) apresentam viscosidades maiores que aqueles produzidos com tensoativo não-iônico. Este comportamento pode ser observado tanto para fluidos à base de goma xantana quanto PHPA.

Os sistemas produzidos com L₁₀ apresentaram valores de viscosidade menor e igual aos dos fluidos-base correspondentes, sendo que os valores de percentagem de volume de ar incorporado foram, em geral, menores que aqueles observados para os sistemas preparados com *Blue Streak*[®] e SDS, os quais levaram a sistemas com viscosidades mais elevadas. Deste modo, parece haver uma relação entre os valores de viscosidade dos sistemas e o percentual de volume de ar incorporado, o qual, por sua vez, apresenta uma relação estreita com a densidade dos sistemas.

5.5.4.2 Determinação do tempo de escoamento em tubo

A Tabela 11 mostra os resultados de tempo de escoamento, em segundos, em tubo de diâmetro conhecido, para todos os tipos de fluidos produzidos. Comparando as medidas de tempo de escoamento em tubo com medidas de viscosidade em viscosímetro capilar, pode-se dizer que este tempo é diretamente proporcional à viscosidade do sistema.

Tabela 11: Valores do tempo de escoamento dos fluidos aquosos base *aphrons*

Fluidos	Fluido base	Tempo de escoamento (segundos)								
		<i>Blue Streak</i> [®]			SDS			L ₁₀		
		[2]	[4]	[20]	[4]	[8]	[20]	[2]	[4]	[20]
APX 5,7	*	3	4	3	6	19	17	*	*	*
APX 11,4	66,2	130	346	546	283	626	1069	127	226	61
APX 22,8	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800
APP 5,7	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
APP 11,4	4	6	3	1	4	2	1	4	3	3
APP 22,8	423	255	320	132	406	184	193	608	643	643

* escoamento muito rápido

De um modo geral, os resultados apresentados mostram que os fluidos a base de goma xantana apresentam tempo de escoamento mais elevado que aqueles à base de PHPA, sendo concordantes com os resultados obtidos no reômetro. Nos fluidos à base de PHPA, com concentração de 5,7g/L, o tempo de escoamento é muito baixo, não sendo possível sua determinação. Por outro lado, para fluidos à base de goma xantana, em que a concentração é muito alta (22,8g/L), obtiveram-se tempos

maiores que 1.800 segundos para o início do escoamento. Para os demais fluidos observa-se que, no geral, o tempo de escoamento aumenta com o aumento da concentração do polímero viscosificante, como também pode ser observado nos resultados obtidos em reômetro.

A comparação das viscosidades do sistema por meio da metodologia de tempo de escoamento em tubo apresentou, como esperado, limitações com relação à faixa de viscosidade que pode ser medida, em função das grandes diferenças nesses valores para os diversos sistemas. Viscosidades muito baixas apresentaram tempos de escoamento incapazes de serem medidos, enquanto que viscosidades muito elevadas tornaram a técnica não adequada para uso.

Entretanto, para os sistemas nos quais foi possível determinar o tempo de escoamento, foi encontrada uma relação direta entre esses valores e as viscosidades determinadas no reômetro RS-600, o que remete a um elevado grau de confiabilidade dos resultados obtidos em reômetro, apesar do caráter espumante dos sistemas.

A Figura 45 exemplifica a comparação dos resultados de reologia e tempo de escoamento para o sistema à base de PHPA, a 22,8 g/L, com e sem a adição de tensoativo *Blue Streak*[®]. A correlação pode ser mais bem visualizada a baixas taxas de cisalhamento, como destacado na figura.

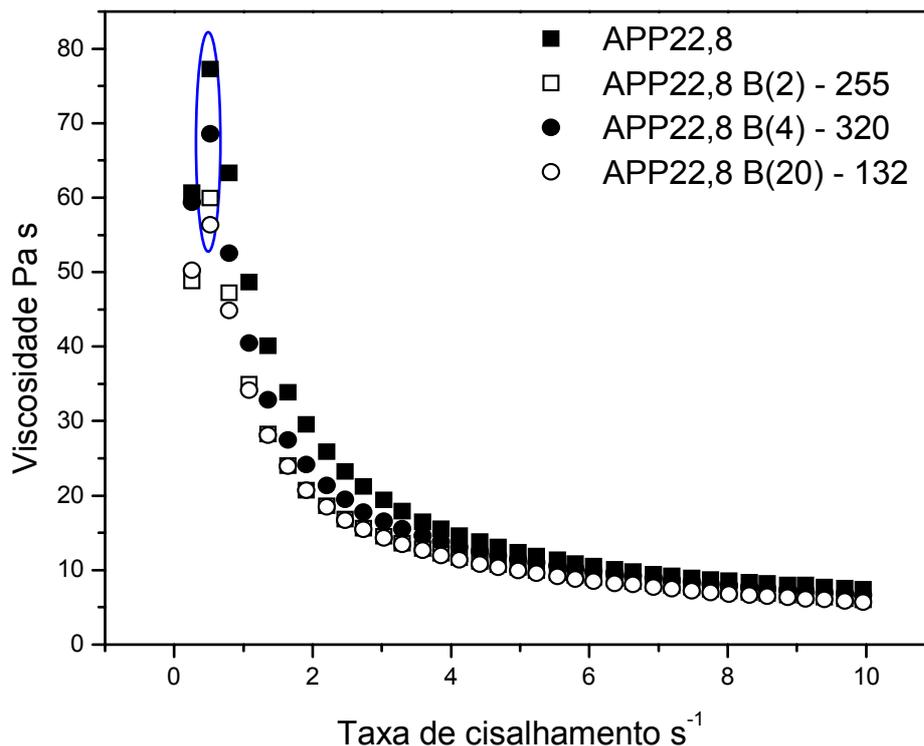


Figura 45: Curvas de viscosidade dos fluidos APP 22,8 com *Blue Streak*[®] nas concentrações 2,0; 4,0 e 20,0 g/L. Os valores de tempo de escoamento encontram-se ao lado da sigla referente ao fluido

5.5.5 Avaliação da estabilidade dos *aphrons*

Os *aphrons* são estabilizados pelo controle: (a) da colisão entre as microbolhas, reduzindo a probabilidade de coalescência e, (b) das propriedades de suas estruturas. A frequência de colisão pode ser minimizada aumentando a viscosidade do fluido [89].

Os *aphrons* tendem a apresentar uma elevada estabilidade quando comparados com espumas convencionais, devido a sua estrutura formada por múltiplas camadas de tensoativo. Além de sua estrutura, vários fatores podem ser responsáveis pela alta estabilidade dos *aphrons* como, por exemplo, as interações eletrostáticas (quando usados tensoativos iônicos), que contribuirão para que grupos adjacentes sofram repulsão. Para *aphrons* formados com tensoativos não-iônicos, tal estabilidade pode ser proveniente de forças estéricas [7].

A estabilidade dos fluidos *aphrons* foi avaliada nesta Dissertação de forma qualitativa por meio da observação visual de imagens das microbolhas logo depois da formação dos *aphrons* e após uma e duas horas de repouso.

Em geral, quanto menor for a concentração de polímero menor será a estabilidade dos *aphrons*, ou seja, concentrações muito altas de polímero reduzem a colisão entre as microbolhas presentes no fluido. Para *aphrons* produzidos com baixas concentrações de polímero foi observada a drenagem do fluido, ou seja, a separação de fases, devido, provavelmente, à quebra das microbolhas causada pela baixa viscosidade dos fluidos. Sendo assim, alguns fluidos apresentaram separação de fases em tempos menores que 1 h não sendo possível observar as microbolhas por análises microscópicas. Um exemplo desse comportamento é observado no fluido APX5,7 L(1), para o qual nota-se que, apesar de uma elevada quantidade de microbolhas formadas, após 1h foi observada uma redução brusca do número de microbolhas. A Figura 46 mostra os fluidos à base de goma xantana utilizando o copolímero L₁₀ como tensoativo após sua formação e após 1 h de repouso.

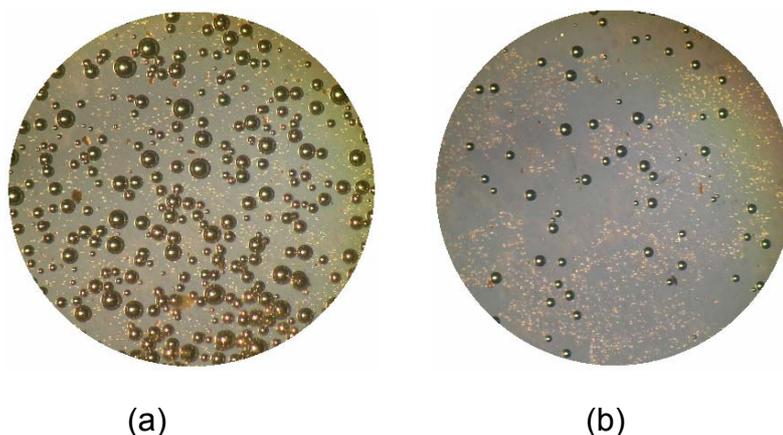


Figura 46: Micrografias dos *aphrons* obtidos à base de goma xantana na concentração de 5,7 g/L, utilizando tensoativo L₁₀ na concentração de 2,0 g/L (a) após formado e (b) após 1 h

No geral, o mesmo comportamento foi observado para os demais fluidos quando utilizada a mesma concentração de goma xantana, porém em menores proporções.

Para os fluidos utilizando tanto *Blue Streak*[®] quanto SDS, foi observado que houve não apenas uma redução no número de microbolhas como também um visível aumento no tamanho das mesmas. As Figuras 47 e 48 mostram os *aphrons* à base de goma xantana na concentração de 5,7 g/L utilizando, respectivamente, *Blue Streak*[®] e SDS, na concentração intermediária. Esta mesma tendência foi observada nos demais *aphrons* produzidos.

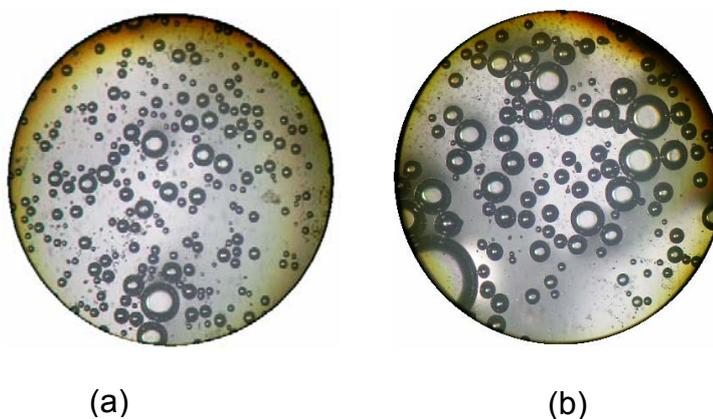


Figura 47: Micrografias dos *aphrons* obtidos à base de goma xantana na concentração de 5,7g/L utilizando tensoativo *Blue Streak*[®] na concentração de 2,0 g/L (a) após formado e (b) após 2 h

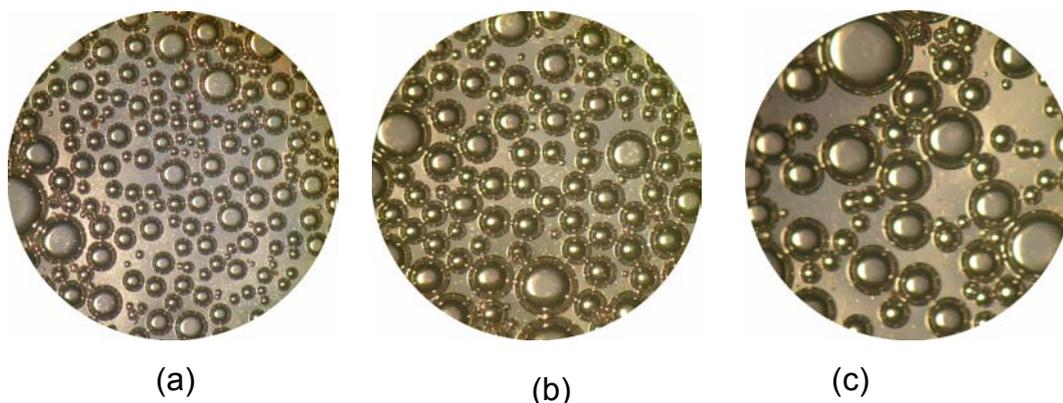


Figura 48: Micrografias dos *aphrons* obtidos à base de goma xantana na concentração de 5,7g/L utilizando tensoativo SDS na concentração de 2,0 g/L (a) após formado, (b) após 1 h (c) após 2 h

Os *aphrons* produzidos com tensoativos iônicos, utilizando goma xantana, apresentam estabilidades mais elevadas que os produzidos com tensoativo não-iônico. Esse comportamento pode ser devido não só à baixa viscosidade do fluido contendo 5,7 g/L de goma xantana, mas também à alta solubilidade desse tensoativo no fluido.

Os fluidos com SDS (Figura 48) apresentam estabilidade relativamente mais alta que os de *Blue Streak*[®], pois se nota, qualitativamente, um menor número de microbolhas no fluido em duas horas após sua formação. Esse comportamento pode ser devido à elevada coalescência entre as microbolhas. Este comportamento pode ser associado à maior viscosidade dos fluidos *aphrons* proporcionada pela adição do tensoativo SDS (Figura 44).

Como mencionado anteriormente, o aumento da concentração de polímero leva a maior estabilidade provocada pela baixa colisão sofrida pelas microbolhas, porém, além de aumentar a estabilidade, tendem também, dependendo do tipo de tensoativo utilizado, a dificultar a formação das microbolhas além de formar *aphrons* com tamanho menores. As Figuras 49 e 50 mostram as micrografias dos fluidos APX11,4 B(4) e APX22,8 B(4), respectivamente, logo após sua formação e após duas horas de repouso.

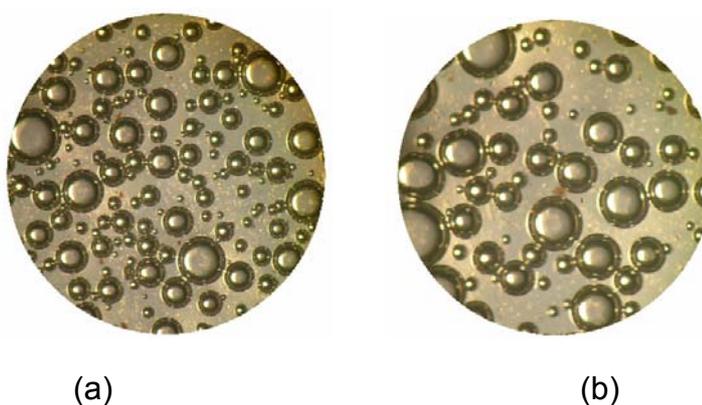


Figura 49: Micrografias do fluido-*aphrons* APX11,4 B(4) (a) após formado e (b) após 2 h

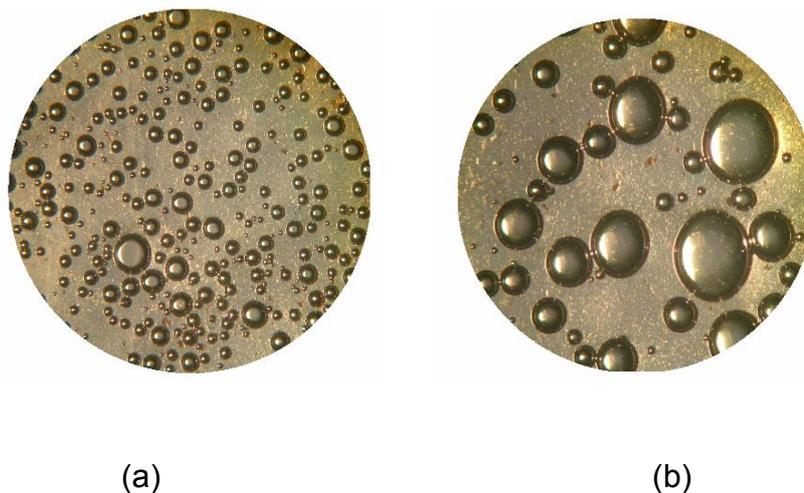


Figura 50: Micrografia do fluido-*aphrons* APX22,8 B(2) (a) após formado e (b) após 2 h

Avaliando a influência da concentração de tensoativo na estabilidade dos *aphrons*, acredita-se que o aumento da concentração de tensoativo aumenta a estabilidade dos *aphrons* dependendo do tipo de tensoativo, isto é, provavelmente, devido a um aumento das forças repulsivas entre as moléculas de tensoativo presentes na camada protetora ou na fase líquida da microbolha [3, 13,14], ou ainda esse aumento pode ser atribuído ao aumento da elasticidade da camada protetora, quando utilizados tensoativos não-iônicos, em altas concentrações de tensoativo, o que, conseqüentemente, retardará a coalescência [12].

Investigando a influência da concentração de tensoativo nos *aphrons* produzidos nesta Dissertação, nota-se que não há influência da concentração de tensoativos aniônicos sobre a estabilidade dos *aphrons* produzidos como mostram as Figuras 51 a 53.

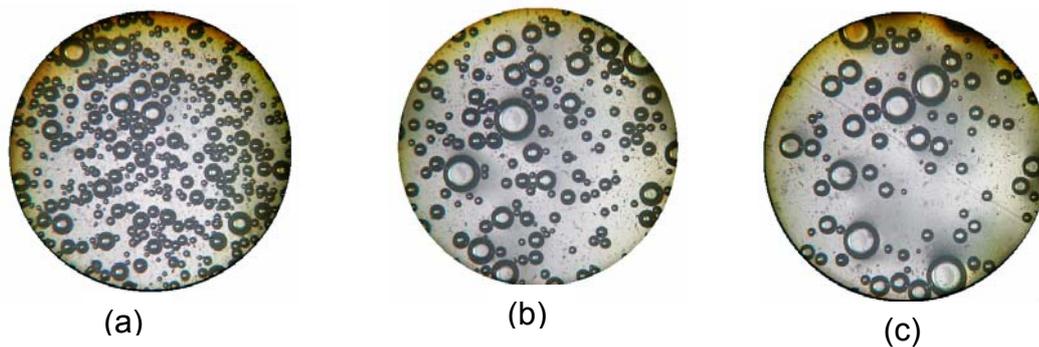


Figura 51: Micrografias do fluido-*aphrons* obtido à base de goma xantana na concentração de 11,4 g/L utilizando tensoativo *Blue Streak*[®] na concentração de 2,0 g/L (a) após formado, (b) após 1h e (c) após 2h

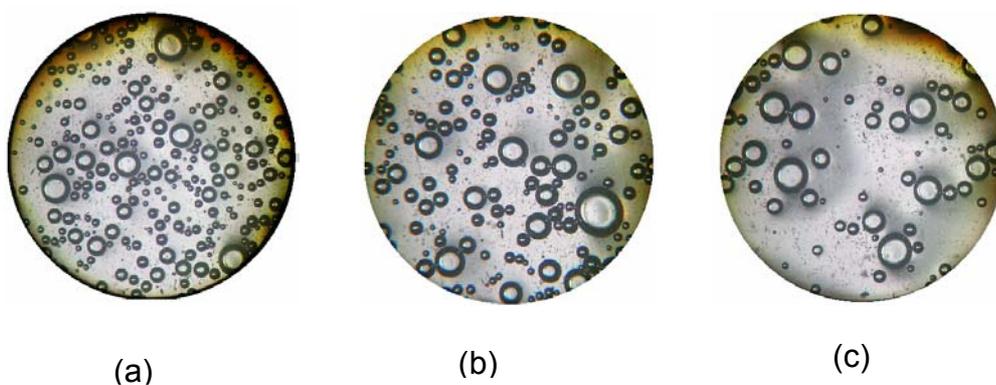


Figura 52: Micrografias do fluido-*aphrons* obtido à base de goma xantana nas concentrações 11,4 g/L utilizando tensoativo *Blue Streak*[®] na concentração de 4,0 g/L (a) após formado, (b) após 1h e (c) após 2h

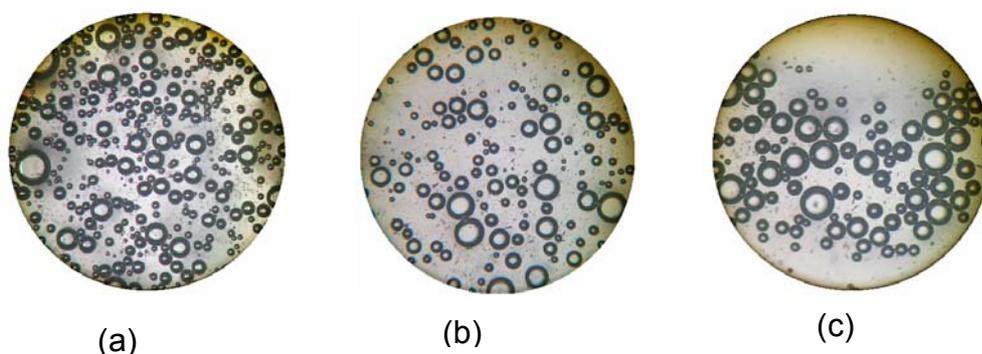


Figura 53: Micrografias do fluido-*aphrons* obtido à base de goma xantana na concentração de 11,4g/L utilizando tensoativo *Blue Streak*[®] na concentração de 20,0g/L (a) após formado, (b) após 1h e (c) após 2h

Os tensoativos não-iônicos, como já foi visto, formam *aphrons* com menor número de microbolhas, dificultando a coalescência das microbolhas no meio, entretanto, observa-se mais baixa estabilidade quando a concentração de tensoativo é máxima. Como mostram as Figuras 54 e 55.

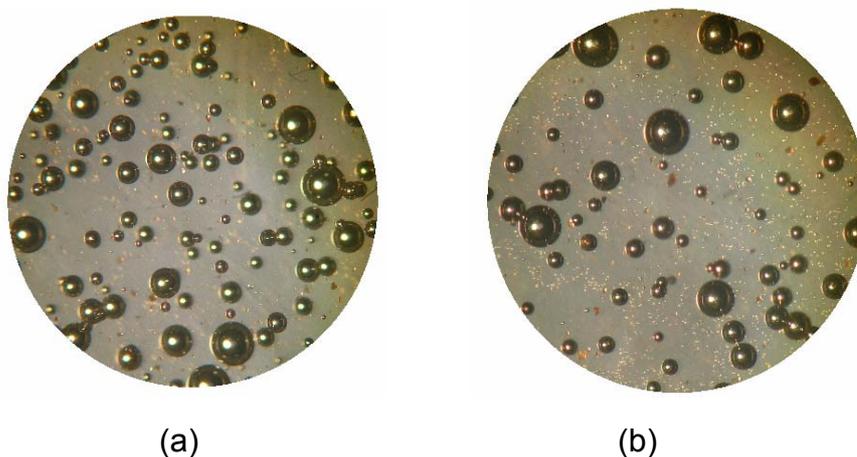


Figura 54: Micrografias do fluido-*aphrons* obtido à base de goma xantana na concentração de 11,4g/L utilizando tensoativo L₁₀ na concentração de 4,0g/L (a) após formado e (b) após 2h

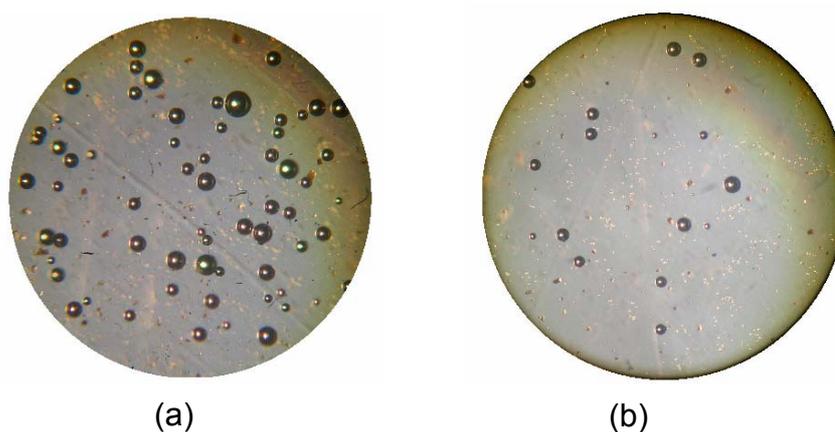


Figura 55: Micrografias do fluido-*aphrons* obtido à base de goma xantana na concentração de 11,4g/L utilizando tensoativo L₁₀ na concentração de 20,0g/L (a) após formado e (b) após 2h

Analisando os sistemas preparados com PHPA, os *aphrons* produzidos com *Blue Streak*[®], SDS e L₁₀ apresentam estabilidades similares àqueles produzidos com goma xantana, na concentração de 5,7g/L. Em contrapartida, quando utilizadas concentrações de 11,4g/L, as estabilidades diferem sensivelmente, apresentando-se bem mais baixas para os sistemas preparados com PHPA. As Figuras 56 e 57 exemplificam o comportamento observado, mostrando as micrografias dos fluidos APP11,4 L(4) e APP11,4 L(20) logo após sua formação e após duas horas de repouso.

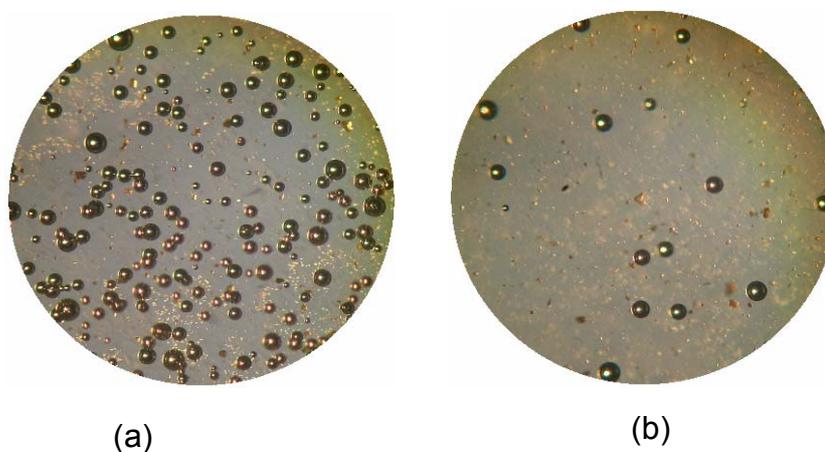


Figura 56: microscopias dos *aphrons* obtidos a base de PHPA nas concentrações 11,4g/L utilizando tensoativo L₁₀ na concentração de 4,0g/L em (a) após formado e (b) 2h

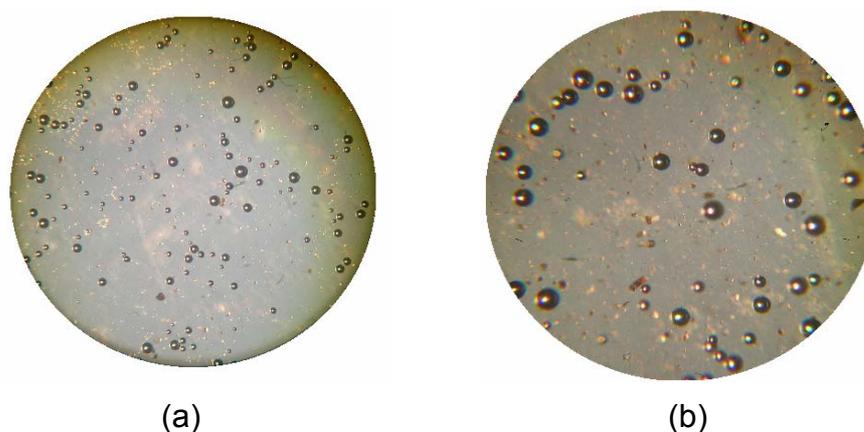


Figura 57: microscopias dos *aphrons* obtidos a base de PHPA nas concentrações 11,4g/L utilizando tensoativo L₁₀ na concentração de 20,0g/L em (a) após formado e (b) 2h

5.5.6 Avaliação do desempenho dos *aphrons* na redução de filtrado

Devido ao elevado número de sistemas preparados, inicialmente, foram escolhidos, de modo aleatório, alguns desses sistemas para serem avaliados em ensaios de desempenho. A Tabela 12 resume as características dos *aphrons* usados no teste de redução de filtrado, os quais são sempre comparados aos desempenhos dos fluidos-base correspondentes.

Tabela 12: Características dos *aphrons* selecionados para os testes de desempenho na redução de filtrado

<i>Aphrons</i>	CARACTERÍSTICAS			
	Diâmetro médio de microbolha (μm)	Largura da faixa de distribuição do tamanho das bolhas (μm)	Densidade (g/cm^3)	Volume de ar incorporado (%)
APX 5,7 L(4)	81	150	0,62	40,0
APX11,4 B(4)	105	306	0,48	53,3
APX 22,8 S(8)	113	390	0,45	68,9
APX 22,8 L(4)	96	410	0,80	22,3
APP 5,7 L(4)	62	160	0,85	13,8
APP 5,7 S(8)	85	250	0,78	23,3
APP 11,4 B(4)	70	200	0,90	9,7
APP 11,4 S(8)	75	240	0,95	6,7
APP 11,4 L(4)	57	110	0,95	3,2
APP 22,8 S(8)	117	220	0,92	10,0

As Figuras 58 a 60 mostram os resultados em termos de vazão normalizada em função do tempo, para os fluidos APX11,4 B(4); APX5,7 L(4); APX 22,8 S(8); APX 22,8 L(4) e para os fluidos-base correspondentes, quando da passagem por um disco de cerâmica de $10\mu\text{m}$, sob pressão de 100psi.

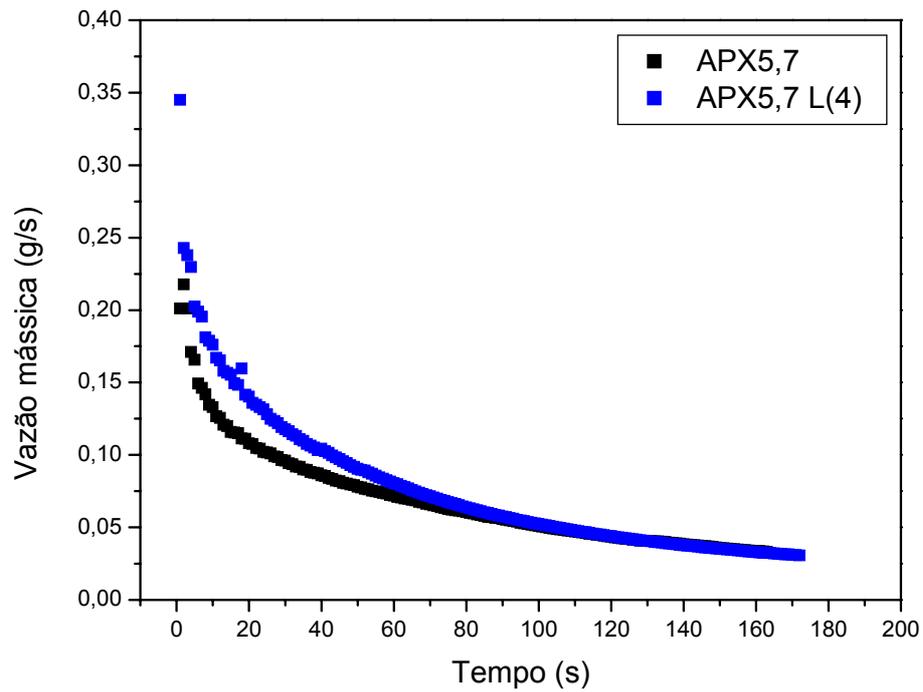


Figura 58: Redução de filtrado dos fluidos APX 5,7 e APX 5,7 L(4)

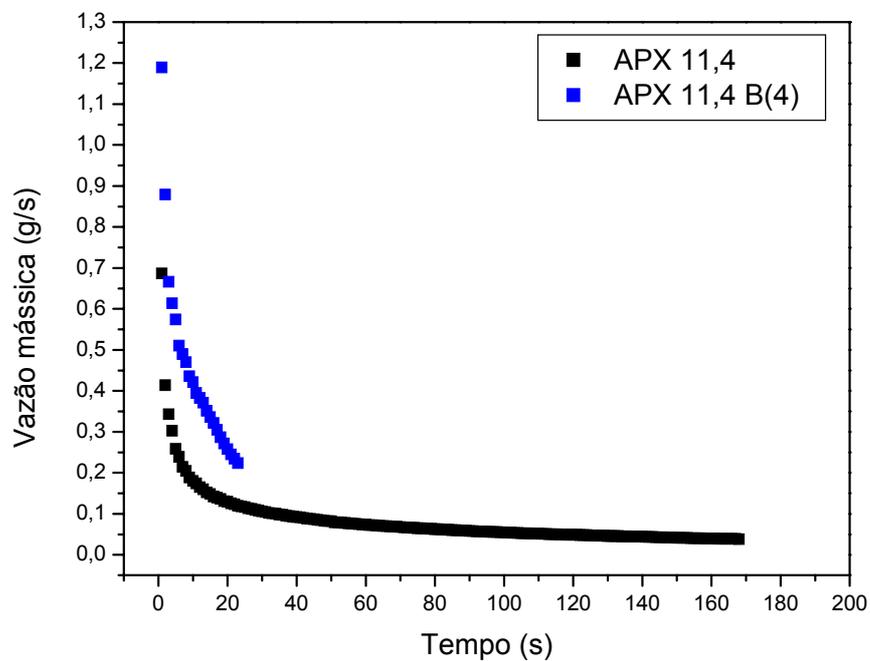


Figura 59: Redução de filtrado dos fluidos APX 11,4 e APX 11,4 B(4)

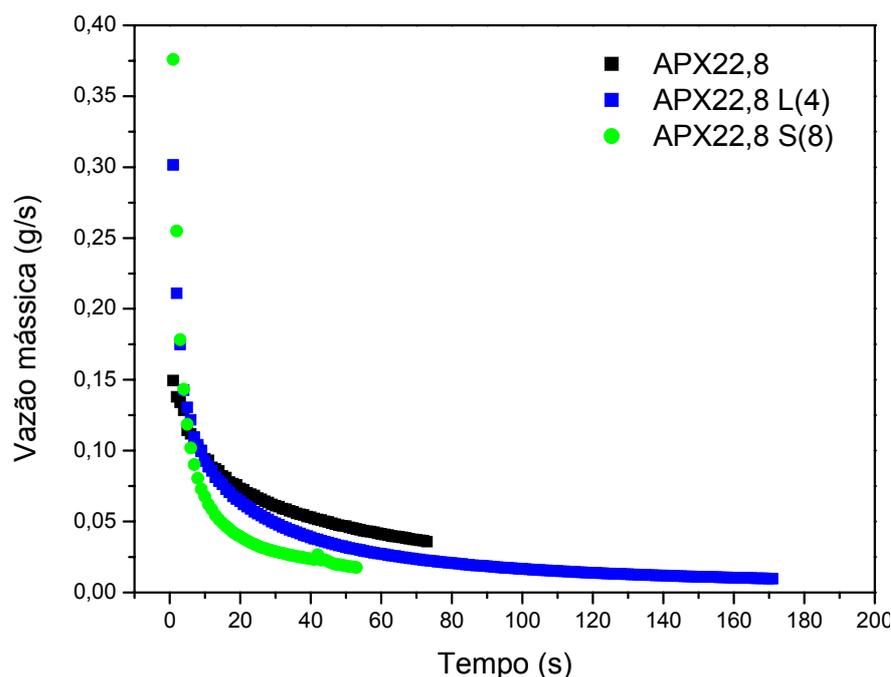


Figura 60: Redução de filtrado dos fluidos APX 22,8, APX22,8 L(4) e APX22,8 S(8)

Os sistemas APX5,7L(4) e APX11,4B(4) não apresentaram bom desempenho na redução de filtrado, pelo contrário, a presença de microbolhas nesses sistemas promove vazões de passagem pelo disco poroso maiores, em relação ao fluido-base correspondente. Além disso, todo o volume de fluido APX11,4B(4) passou pelo disco de cerâmica em apenas 23 segundos.

Por outro lado, os fluidos-*aphrons* com concentração mais elevada de goma xantana (APX22,8 L(4) e APX22,8 S(8)) apresentaram melhor desempenho nos testes de redução de filtrado que o fluido-base correspondente, principalmente no início do processo de filtração. Isso se deve, provavelmente, ao aumento de viscosidade provocado pela alta concentração de polímero, que está contribuindo para maior estabilidade das microbolhas nos fluidos.

O fluido-*aphrons* APX 22,8 contendo 8 g/L de tensoativo SDS apresentou melhor desempenho na redução de filtrado que aquele contendo 4 g/L de tensoativo L₁₀, visto que ocorreu entupimento em 53 segundos. Em contrapartida, o fluido-*aphrons*

APX22,8L(4), apesar de ter apresentado uma menor vazão que o fluido-base correspondente, não promoveu o entupimento dos poros do disco de filtração, porém apenas tornou o processo de filtração mais lento. Este fato parece estar relacionado à grande diferença dos valores de densidade e porcentagem de volume de ar incorporado entre estes dois sistemas contendo alta concentração de goma xantana, como pode ser observado na Tabela 12. Não foi possível identificar, neste caso, nenhuma correlação entre as demais características (diâmetro e largura da faixa de distribuição) e a eficiência na redução de filtrado.

Com o objetivo de avaliar a influência do tipo de polímero, foi testada a redução de filtrado dos fluidos-*aphrons* à base de PHPA. As Figuras 61 a 63 mostram os resultados em termos de vazão normalizada em função do tempo, para os fluidos APP5,7 L(4), APP5,7 S(8), APP11,4 S(8), APP11,4 L(4), APP22,8 S(8) e para os fluidos-base correspondentes, quando da passagem pelo disco de cerâmica de 10 μ m, sob pressão de 100psi.

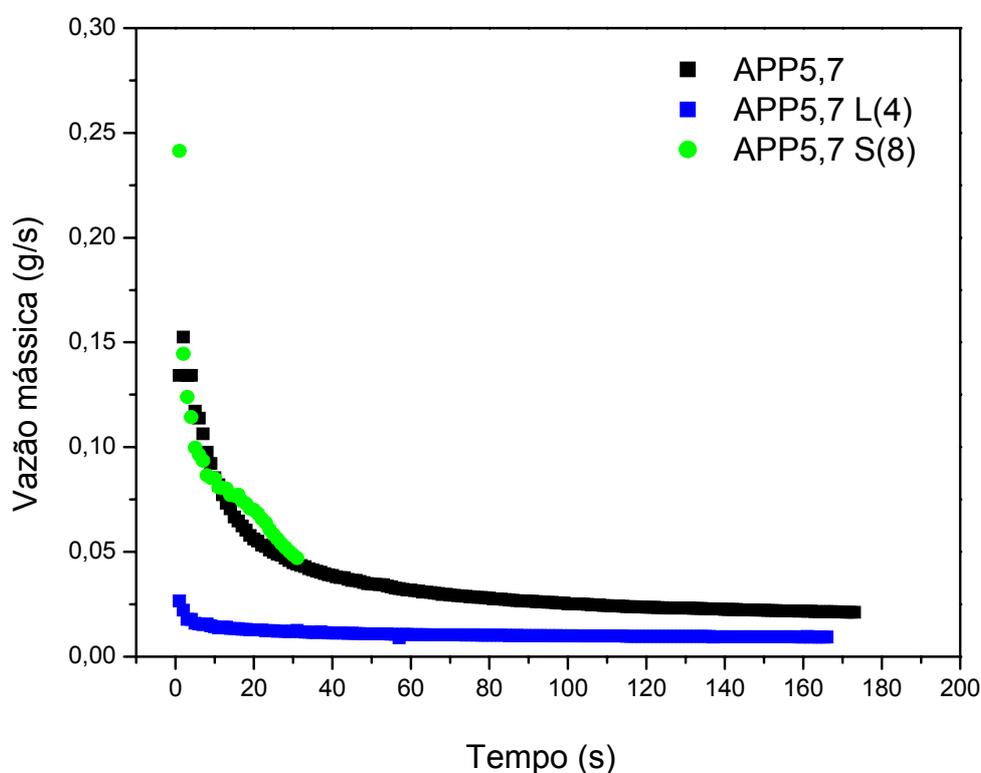


Figura 61: Redução de filtrado dos fluidos APP 5,7, APP5,7 L(4) e APP5,7 S(8)

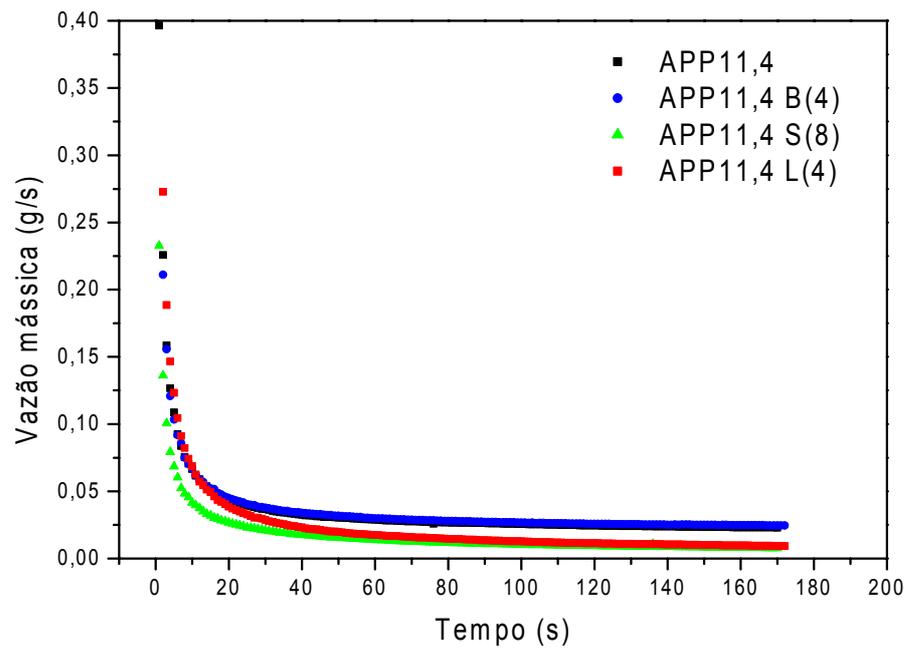


Figura 62: Redução de filtrado dos fluidos APP 11,4, APP11,4 B(4), APP11,4 S(8) e APP1,4 L(4)

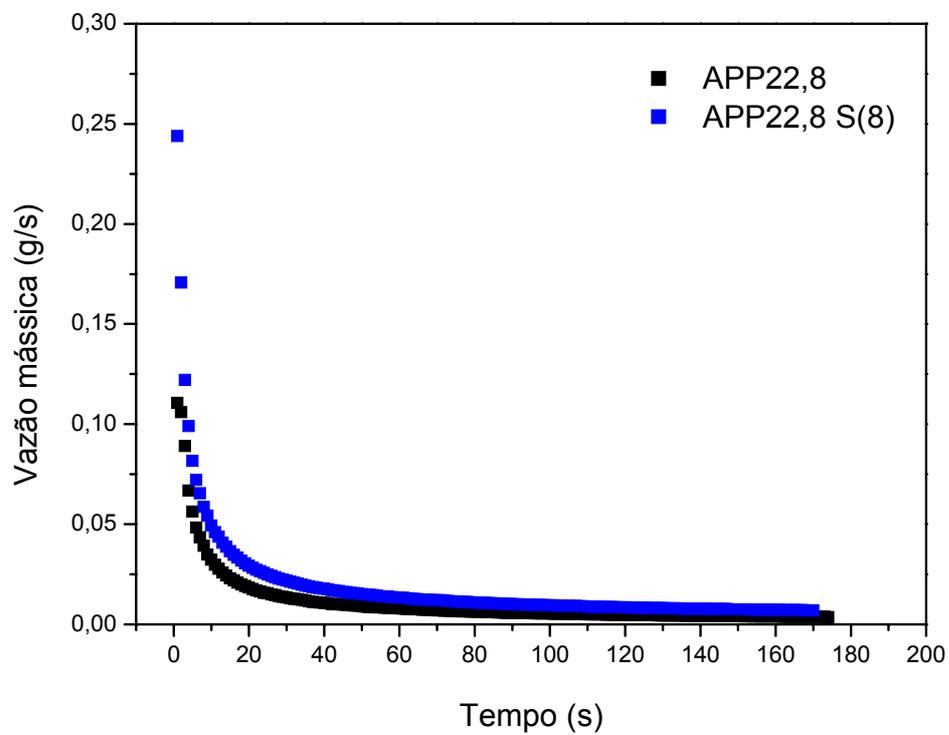


Figura 63: Redução de filtrado dos fluidos APP 22,8 e APP22,8 S(8)

Comparando-se os sistemas APP5,7 L(4) e APP5,7 S(8) (Figura 61) observa-se que o primeiro apresentou bom desempenho na redução de filtrado, no início do processo de filtração, entretanto o segundo apresentou melhor desempenho no decorrer do processo, pois promoveu o entupimento dos poros do disco de cerâmica em apenas 31 segundos, portanto, a partir desse tempo apresentou 100% de eficiência na redução de filtrado. Com base em suas características, parece que existe uma certa influência do diâmetro médio de bolhas sobre o seu desempenho, ou seja, microbolhas com diâmetro maior e faixa de distribuição de tamanho mais larga apresentam maior facilidade de penetração nos poros e, conseqüente, melhor desempenho na redução de filtrado. Além disso, APP5,7 S(8) apresenta densidade de $0,78\text{g/cm}^3$, enquanto que APP5,7 L(4) apresenta densidade de $0,85\text{g/cm}^3$, fora da faixa de densidade relatada para *aphrons* na literatura.

O sistema APP11,4 B(4) mostrou um comportamento semelhante ao seu fluido-base (Figura 62). Pode-se observar, neste caso, que os *aphrons* produzidos com tensoativos L_{10} e SDS foram ligeiramente mais eficientes, sendo que os fluido-*aphrons* com SDS foram os que apresentaram maior eficiência como redutores de filtrado, em tempos menores de análise, porém alcançando a mesma vazão em tempos superiores a ~80s. Dentre estes sistemas, assim como ocorreu nos sistemas com menor concentração de PHPA, o que apresentou maior diâmetro e faixa de distribuição de tamanho mais larga foi o APP11,4 S(8), apresentando melhor desempenho. Além disso, esse sistema apresentou uma elevada estabilidade.

Observando-se os sistemas contendo maior concentração de PHPA (Figura 63), o fluido APP22,8 S(8) não apresentou bom desempenho, obtendo-se valores de vazão normalizada ainda maiores que os do fluido-base correspondente. Nesse caso, apesar do diâmetro médio de suas microbolhas ser o maior ($117\ \mu\text{m}$) de todos os sistemas produzidos com este polímero, seu valor de densidade foi muito alto ($0,92\text{g/cm}^3$), o que pode ter contribuído para sua baixa eficiência alcançada, como ocorreu com APP5,7 L(4).

Ao contrário dos fluidos-*aphrons* contendo goma xantana, nos quais havia uma grande influência da viscosidade sobre sua eficiência na redução de filtrado, aqueles produzidos com PHPA, mesmo utilizando a menor concentração de polímero

(5,7g/L), geraram sistemas com uma determinada percentagem de redução de filtrado. Nota-se que os *aphrons* que apresentaram melhores desempenhos foram aqueles produzidos utilizando o SDS como tensoativo, independente do tipo de polímero utilizado. Porém, em *aphrons* produzidos com PHPA, quando utilizado o L₁₀, foi observado elevada eficiência na redução de filtrado no início do processo de filtração.

Por esse motivo, foram selecionados os sistemas que apresentaram melhor desempenho utilizando como polímero a goma xantana e o tensoativo SDS e utilizando como polímero a PHPA tanto com o uso do tensoativo SDS quanto com o tensoativo L₁₀. Nos sistemas APX22,8 S e APP5,7 L foram realizados testes de redução de filtrado em função das 3 (três) concentrações de tensoativo utilizadas previamente. A Tabela 13 mostra os resultados de porcentagem de eficiência na redução de filtrado dos sistemas acima mencionados juntamente com suas características na tentativa de estabelecer alguma correlação entre esses resultados. Os resultados de eficiência estão apresentados em dois tempos distintos, 15 e 60 segundos. Estes tempos estão relacionados ao início do teste de redução de filtrado e ao momento no qual as vazões normalizadas tendem a ser constantes.

No estudo de variação de concentração realizado para os sistemas APX22,8 S observa-se que existe uma concentração ótima de tensoativo para formação de *aphrons* com bom desempenho na redução de filtrado. Pode-se afirmar que o desempenho na redução de filtrado está associado a *aphrons* com diâmetro maiores e larga distribuição de tamanho, além de valores de densidade mais baixos e volumes de ar incorporados mais elevados.

Tabela 13: Porcentagem de redução de filtrado e características dos fluidos APX 22,8, APX22,8 S, APP5,7 e APP5,7 L. Os fluidos-*aphrons* foram preparados nas 3 concentrações de tensoativo,

<i>Aphrons</i>	CARACTERÍSTICAS				EFICIÊNCIA (%)	
	Diâmetro médio (μm)	Distribuição de tamanho (μm)	Densidade (g/cm^3)	Volume de ar incorporado (%)	Tempo (s)	
					15	60
APX 22,8	-	-	-	-	-	-
APX 22,8 S (4)	93	430	0,59	27,6	30,6	62,0
APX 22,8 S (8)	113	390	0,45	68,9	40,4	100
APX 22,8 S (20)	77	410	0,51	50,0	42,9	58,9
APP 5,7	-	-	-	-	-	-
APP5,7 S(8)	85	250	0,78	23,3	(a)	100
APP 5,7 L (2)	81	120	0,90	10,0	0,45	(a)
APP 5,7 L (4)	62	160	0,85	13,8	80,1	66,9
APP 5,7 L (20)	51	130	0,94	7,1	(a)	(b)

(a) A vazão normalizada do fluido-*aphrons* ficou acima da vazão de seu fluido-base gerando uma eficiência negativa

(b) Em 22 segundos todo o fluido-*aphrons* já havia passado pelo disco

Para os fluidos a base de PHPA, o mesmo comportamento foi observado, ou seja, o sistema APP5,7 S(8) apresentou melhor desempenho, devido ao fato de suas microbolhas apresentarem maior diâmetro médio, mais larga distribuição de tamanho, baixa densidade e elevado volume de ar incorporado. No entanto, para os sistemas APP5,7 L, observou-se que o aumento da concentração de tensoativo dos *aphrons* de APP5,7 L(2) para o APP5,7 L(4) melhora significativamente o desempenho como redutor de filtrado, porém com concentração muito alta, fluido APP5,7 L(20), os *aphrons* apresentaram valores de vazão mássica normalizados muito elevados, isto é, não funcionando como fluido redutor de filtrado. Apesar do

APP5,7 L(4) apresentar mais baixa densidade que o fluido-*aphrons* APP5,7 S(8), não apresenta valores de diâmetro maiores nem tampouco faixa de distribuição de tamanho mais larga, por isso não apresenta melhor eficiência na redução de filtrado.

Com relação ao desempenho na redução de filtrado, entre todos os *aphrons* produzidos nesta Dissertação, pode-se estabelecer que o sistema APP5,7 S(8) e APX22,8 S(8) foram os que apresentaram melhor desempenho, sendo que o último apresentou eficiência no decorrer de todo o processo de filtração (15s – 40,4% e 60s – 100%) e pode ser indicado para testes em maior escala ou com o uso de testemunhos de reservatórios reais. Este sistema apresenta como vantagem sua densidade muito baixa ($0,45\text{g/cm}^3$), apesar da alta concentração de polímero (22,8g/L) e de tensoativo (8,0g/L).

Com relação à existência de uma possível correlação entre o desempenho do sistema na redução de filtrado e as características dos *aphrons* determinadas nesta Dissertação, pode-se estabelecer que as metodologias, relativamente simples, de avaliação de propriedades utilizadas nesta Dissertação para caracterização dos fluidos-*aphrons* podem ser utilizadas para prever seu desempenho. Entretanto, o processo dinâmico de interação do fluido com os poros da formação rochosa deve ser levado em consideração, realizando-se a avaliação de uma propriedade dinâmica do fluido, em relação à variação de pressão do meio na qual as bolhas deslocam-se.

6.CONCLUSÕES

1. Os valores de concentração micelar crítica (CMC) para os tensoativos *Blue Streak*[®] e dodecil sulfato de sódio (SDS) foram determinados em 0,120 e 0,180 %p/v (1,2 e 1,8 g/L), respectivamente, usando a técnica de tensão superficial com o método do anel. A CMC do tensoativo não-iônico L₁₀ não foi possível determinar, sugerindo que, nas concentrações analisadas ainda não houve completa saturação da superfície.
2. Em relação à densidade, os fluidos à base de goma xantana e PHPA mostraram-se muito semelhantes. Por outro lado, os valores de viscosidade dos fluidos preparados com goma xantana apresentaram-se maiores que aqueles à base de PHPA.
3. Fluidos *aphrons* à base de goma xantana ou PHPA foram produzidos quando da utilização de tensoativos *Blue Streak*[®] ou SDS ou L₁₀. Entretanto, a utilização do tensoativo catiônico CTAB (Brometo de cetil trimetil amônio) gerou a formação de um precipitado durante sua mistura com o fluido-base, não sendo possível a produção de *aphrons* em nenhum dos dois sistemas utilizados (goma xantana ou PHPA).
4. Correlações entre as propriedades dos *aphrons* (diâmetro médio das bolhas, distribuição dos tamanhos de bolhas, número de bolhas por unidade de área, densidade e porcentagem de volume de ar incorporado) foram mais bem observadas quando em concentrações mais baixas de polímero (5,7g/L).
5. Foi estabelecida uma estreita correlação entre a densidade e a porcentagem de volume de ar incorporado nos fluidos, sustentando a confiabilidade da metodologia de determinação de volume de ar incorporado utilizada nesta Dissertação.
6. A técnica de microscopia óptica, apesar de não ter permitido a caracterização da estrutura dos *aphrons* (quanto à espessura dos filmes das bolhas, por exemplo), forneceu dados de caracterização como número, tamanho e distribuição de tamanho das microbolhas.

7. O programa *Size Meter 1.1* mostrou-se uma ferramenta útil na caracterização dos *aphrons* produzidos quanto ao número, tamanho e distribuição de tamanho das microbolhas, a partir das imagens fornecidas pela microscopia óptica.
8. Os *aphrons* produzidos com goma xantana apresentaram, em geral, diâmetros médios acima de 100 μm , enquanto que aqueles gerados com PHPA apresentaram diâmetros médios de 75 μm . *Aphrons* formados com PHPA apresentaram distribuição de tamanho mais estreita que aqueles produzidos com goma xantana.
9. A influência da concentração de polímero nos valores de tamanho de bolha bem como a distribuição de tamanho de bolha está associada ao tipo e concentração de tensoativo. Em geral, há uma redução do tamanho de bolha com o aumento da concentração de polímero devido ao impedimento físico promovido pela alta viscosidade dos fluidos.
10. *Aphrons* produzidos com tensoativo não-iônico (L_{10}) geram microbolhas com diâmetro menor e distribuição mais estreita que aqueles produzidos com tensoativos aniônicos. Entre *aphrons* produzidos com os dois tipos de tensoativos aniônicos, os valores de diâmetro e de faixa de distribuição de tamanho mostraram-se semelhantes.
11. As medidas realizadas através da técnica de escoamento em tubo mostraram uma relação direta entre esses valores e as viscosidades determinadas no reômetro RS-600, o que remete a um elevado grau de confiabilidade dos resultados obtidos em reômetro, apesar do caráter espumante dos sistemas.
12. Os *aphrons* produzidos com elevadas concentrações de polímero e os que apresentaram menor diâmetro apresentaram maior estabilidade visto que a razão de colisão entre as microbolhas no fluido é menor. Em contrapartida, em concentrações mais baixas, os *aphrons* à base de goma xantana foram os que apresentaram maior estabilidade.

13. *Aphrons* que apresentaram melhores desempenhos foram aqueles produzidos utilizando o SDS como tensoativo em uma concentração ótima, independente do tipo de polímero utilizado. Porém, em *aphrons* produzidos com PHPA, quando utilizado o L₁₀, foi observada elevada eficiência na redução de filtrado no início do processo de filtração.

14. As relações entre as características avaliadas foram mais bem observadas em *aphrons* produzidos com concentração mais baixa de polímero (5,7 g/L). Com relação à redução de filtrado, em disco de cerâmica com diâmetro de poros de 10µm, nas condições realizadas nesta dissertação foi possível concluir que fluidos contendo SDS, em uma concentração ótima, mas independente do tipo de polímero utilizado em sua preparação, apresentaram os melhores desempenhos e que este fato está relacionado à presença de microbolhas com diâmetro médios mais elevados e distribuição de tamanhos mais larga, além de baixa densidade e elevado teor de ar incorporado.

15. As metodologias, relativamente simples, de avaliação de propriedades utilizadas nesta Dissertação para caracterização dos fluidos-*aphrons* podem ser utilizadas para prever seu desempenho na redução de filtrado.

7. SUGESTÕES

1. Avaliar a formação de agregados do tensoativo L_{10} , em analisador de tamanho de partícula, a fim de determinar com mais precisão a CMC desse sistema.
2. Avaliar a atividade superficial dos tensoativos solubilizados em soluções poliméricas de goma xantana e PHPA com concentrações pré-determinadas.
3. Realizar testes de viscosidade em reômetro com os *aphrons* em taxas de cisalhamento mais baixas, a fim de verificar a influência das condições onde existe uma minimização da quebra das microbolhas.
4. Avaliar um outro tensoativo catiônico para observar a influência deste na produção de *aphrons* e, em seguida, nos testes de redução de filtrado.
5. Avaliar a presença de amido como agente redutor de filtrado, auxiliando na atuação das microbolhas de ar dos fluidos-*aphrons*.
6. Avaliar a influência da temperatura sobre a redução de filtrado, principalmente em condições semelhantes às do poço em perfuração.
7. Realizar testes de descompressão, nos quais observa-se o processo dinâmico dos *aphrons* em fluxo laminar e/ou turbulento, com objetivo de verificar a existência de uma correlação entre o comportamento neste ensaio e o desempenho na redução de filtrado.
8. Fazer testes de redução de filtrado dos *aphrons* após 2 horas de preparo a fim de comparar com a influência do tamanho das microbolhas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MORENO, R. B. Z. L. *et al*, Avaliação Experimental da Invasão de Fluidos “Drillin” em Rochas-Reservatório. In: ENCONTRO NACIONAL DE HIDRÁULICA DE PERFURAÇÃO E COMPLETAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO E GÁS, 2006, Pedra Azul, ES. **ENAHPE, 2006**. Meio digital. Disponível no site: <http://enahpe.ucl.br/artigos.htm>. Acesso em 15 Ago. 2008.
- [2] OLIVEIRA, R. C. G. “Remediação de Subsolos Contaminados por Compostos Orgânicos a partir da Injeção de Soluções de Surfatantes e de Espumas”. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- [3] SEBBA, F. Foams and biliquid foams-*Aphrons*. *Aput* 17 JAUREGI, P.; Gilmour, S.; VARLEY J. (1997); “Characterization of *Colloidal Gas Aphrons* for subsequent use for protein recovery”; **The Chemical Engineering Journal** **65**, 1-11; NOBLE M.; BROWN, A.; JAUREGI, P., KAUL, A.; VARLEY, J. (1998); “Protein recovery using gas–liquid dispersions”; **Journal of Chromatography B** **711**, 31–43; Jauregi, P.; VARLEY J. (1999); “*Colloidal gas aphrons*: potential applications in biotechnology”; **Elsevier Science Ltd** **17**, 389- 395; MANSUR, E. H. A.; WANG, Y.; DAI, Y (2006); Removal of suspension of fine particles from water by *Colloidal Gas Aphrons* (CGA); **Separation and Purification Technology** **48**, 71-77, 28 DENG, T.; DAI, Y.; WANG, J. (2005); “A new kind of dispersion—*Colloidal Emulsion Aphrons*”; **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** **266**, 97–105, LYE, G.J. I.; STUCKEY, D.C. (1998); “Structure and stability of *Colloidal Liquid Aphrons*”; **Aspects Physicochemical and Engineering Aspects** **131**, 119 136, DAI, Y.; DENG, T (2003); “Stabilization and characterization of *Colloidal Gas Aphrons* dispersion”; **Journal of Colloid and Interface** **261**, 360-365
- [4] LYE, G.J. I.; STUCKEY, D.C. (1998); “Structure and stability of *Colloidal Liquid Aphrons*”; **Aspects Physicochemical and Engineering Aspects** **131**, 119 136.

- [5] DENG, T.; DAI, Y.; WANG, J. (2005); "A new kind of dispersion—*Colloidal Emulsion Aphrons*"; **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** **266**, 97–105.
- [6] JAUREGI, P.; VARLEY J. (1999); "*Colloidal Gas Aphrons*: potential applications in biotechnology"; **Elsevier Science Ltd** **17**, 389- 395
- [7] DENG, T (2003); "Stabilization and characterization of *Colloidal Gas Aphrons* dispersion"; **Journal of Colloid and Interface** **261**, 360-365
- [8] MANSUR, E. H. A.; WANG, Y.; Dai, Y (2006); Removal of suspension of fine particles from water by *Colloidal Gas Aphrons* (CGA); **Separation and Purification Technology** **48**, 71-77
- [9] FUDA, E.; JAUREGI, P.; PYLE, D. L. (2004); "Recovery of Lactoferrin and Lactoperoxidase from Sweet Whey Using *Colloidal Gas Aphrons* (CGAs) Generated from an Anionic Surfactant, AOT"; **Biotechnol. Prog.** **20**, 514-525.
- [10] ALVES, R. W. Extração de corantes de urucum por processos adsorptivos utilizando argilas convencionais e *Colloidal Gas Aphrons*, "Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005".
- [11] TSENG, H.; PILON, L.; WARRIER, G. R. (2006); "Rheology and convective heat transfer of *Colloidal Gas Aphrons* in horizontal mini-channels"; **International Journal of Heat and Fluid Flow** **27**, 298–310.
- [12] JARUDILOKKUL, S.; RUNGPHECHARAT, K.; BOONAMNUAYVITAYa, V. (2004); "Protein separation by *Colloidal Gas Aphrons* using nonionic surfactant"; **Separation and Purification Technology** **35**, 23–29.
- [13] JAUREGI, P.; GILMOUR, S.; VARLEY J. (1997); "Characterization of *Colloidal Gas Aphrons* for subsequent use for protein recovery"; **The Chemical Engineering Journal** **65**, 1-11.

- [14] NOBLE, M., BROWN, A.; JAUREGI, P., KAUL, A.; VARLEY, J. (1998); "Protein recovery using gas-liquid dispersions"; **Journal of Chromatography B** **711**, 31-43
- [15] SCHANEMAN, B.; TEXACO, C.; JONES, T.; REA, A. B., M-I L.L.C (2003); "Aphrons Technology – A Solution"; **American association of drilling engineers (AADE-03-NTCE-41)**
- [16] DAI, Y.; DENG, T., LU, F. (2006); "In vitro studies on the application of *Colloidal Emulsion Aphrons* to drug overdose treatment"; **International Journal of Pharmaceutics** **311**, 165-171.
- [17] DAI, Y.; DENG, T.; JIA, S.; JIN L.; LU, F. (2006); "Preparation and characterization of fine silver powder with *Colloidal Emulsion Aphrons*"; **Journal of Membrane Science** **281**, 685-691.
- [18] NOBLE, M.; VARLEY, J. MITCHELL, G. (1999); "Elucidation of the Structure of *Colloidal Gas Aphrons* for Protein Recovery"; **Scientific Reports SRS**, 33- 35.
- [19] JAUREGI, P.MITCHELL, R.G.; VARLEY, J. (2000); "*Colloidal Gas Aphrons* CGA: Dispersion and Structural Features"; **AIChE Journal** **46**, 24- 36.
- [20] YAN, Y-I.; ZHANG, N.-S.; QU, C.-T.; LIU, L. (2005); "Microstructure of *Colloidal Liquid Aphrons* (CLAs) by freeze fracture transmission electron microscopy (FF-TEM)"; **Colloids and Surfaces A: Physicochemical: Engenering. Aspects** **264**, 139-146.
- [21] FUDA, E., JAUREGI, P. (2006); "An insight into the mechanism of protein separation by *Colloidal Gas Aphrons* (CGA) generated from ionic surfactants";
- [22] Actisystem, Inc. "Processo para perfurar um poço e para perfurar e tratar um poço e fluido para perfurar e tratar um poço"; **PI 9912415-7 A**.
- [23] AN C. D. *et. al.* (2002) "Chemical and Physical Characterization of Aphron-Based Drilling Fluids"; **Society of Petroleum Engineers International** **77445**

- [24] IVAN, C. D. *et. al.* Chemical and Physical Characterization of Aphron-Based Drilling Fluids. **SPE International**, 77445, 2002.
- [25] BROOKEY, T. F., ROY F. H.. **Aphron-containing well drilling and servicing fluids of enhanced stability**, US 6422326 B1, 23 julho 2002.
- [26] BROOKEY, T. F. **Aphron-containing well drilling and servicing fluids** US 5881826, 16 março 1999.
- [27] BROOKEY, T.; REA ,A. B.; ROE T. UBD and Beyond: Aphron Drilling Fluids for Depleted Zones; **International association of drilling contractors**. 2003.
- [28] FUDA, E., JAUREGI, P. (2006); “An insight into the mechanism of protein separation by *Colloidal Gas Aphrons* (CGA) generated from ionic surfactants”; **Journal of Chromatography B** **843**, 317–326.
- [29] CILLIERS, J.J.; BRADSHAWT, D. J. (1996); “The flotation of fine pyrite using *Colloidal Gas Aphrons*”; **Minerals Engineering** **9**, 235-241,
- [30] LAMB, S. B., STUCKEY, D. C. (1999); “Enzyme immobilisation on *Colloidal Liquid Aphrons* (CLAs): the influence of protein properties”; **Enzyme and Microbial Technology** **24**, 541-548
- [31] THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.250 p.
- [32] AMORIM, L. V. *et al.* Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: efeitos de aditivações poliméricas nas propriedades reológicas. *Cerâmica*, Jun 2005, vol.51, no.318, p.128-138. ISSN 0366-6913
- [33] LUZ, A. B. BALTAR, C. A. M.; **Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo: A função dos minerais industriais componentes da lama de perfuração de poços**; 2003; Cap. 1, p. 12-19.

- [34] COSTA, F. C. Potencial de aplicação dos polímeros em fluidos de perfuração. In: Marques, M.F.V., (coord.). MMP 751 - Seminário de mestrado. Rio de Janeiro: IMA /UFRJ, 2004. Seminário de mestrado IMA/ UFRJ.
- [35] GUIMARÃES, I.B. ROSSI, L. F. S. **Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta.** 4o PDPETRO, Campinas, SP 21-24 de Outubro de 2007 disponível no site: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/lista_area_2.htm. Acesso em 15 Ago. 2008.
- [36] AMORIM, L.V. BARBOSA, M.I.R. I; Ferreira, H.C. **Desenvolvimento de compostos bentonita/polímeros para aplicação em fluidos de perfuração – Parte 2.** Revista Matéria, v. 13, n. 1, pp. 209 – 219, 2008 disponível no site: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10983>. Acesso em 15 Ago. 2008.
- [37] DUARTE, R. G. **Avaliação da interação folhelho-fluido de perfuração para estudos de estabilidade de poços.** 2004 (Mestrado em Engenharia Civil)- Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004. Orientador: Sergio A. B. da Fontoura.
- [38] WALDMANN, A., *et al.* **Sobre os mecanismos responsáveis por minimizar a invasão do fluido de perfuração na rocha reservatório.** . ENAHPE 2006 – Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás Pedra Azul, Domingos Martins, 29 a 31 de agosto de 2006. disponível no site: <http://enahpe.ucl.br/artigos.htm>. Acesso em 15 Ago. 2008.
- [39] NERY, G. G., MACARI, R. Os fluidos de perfuração usados na indústria da água subterrânea e sua influência sobre os perfis geofísicos de princípio elétrico. **Águas Subterrâneas**, v. 19, n.1, p. 49-60, 2005.
- [40] SCHRAMM, L. L., KUTAY, S. M. Emulsions and Foams in the Petroleum Industry. In. SCHRAMM, L. L. **Surfactants**. Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. New York: Cambridge University Press, 2000. p. 79-117.

- [41] NEIVA, J. Conheça o petróleo. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1986, ed. 5, 183 p.
- [42] Classifications of fluid systems. Disponível em <www.worldoil.com/TechTables/Fluids_Desc.asp> Acesso em 05 Set. 2008
- [43] ARAÚJO, F. C. **Processamento de lamas de perfuração**. Orientador: Júlio Navarro Santos. Universidade Federal de Itajubá, IEPG disponível no site: <http://www.epr.unifei.edu.br/TD/producao2005/trabalhos3.htm>. Acesso em 18 jul. 2008.
- [44] FERREIRA, M. V. D. **Avaliação de polímeros com potencial para redução de arraste em fluidos e perfuração**. 2005. 163 p. Dissertação de mestrado em Ciências e Tecnologia de polímeros – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005. Orientadores: Elisabete Fernandes Lucas e Lea Maria A. Lopes
- [45] AIT-KADI, A., CARREAU, P. J. Rheological Properties of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions, **Journal of Rheology**, v. 31(7), p. 537-561, 1987). A. AIT-KADI* and P. J. CARREAU patent
- [46] SALAMORE, J. C. *et al.* Xanthan Gum – A Lyotropic, Liquid Crystalline Polymer and its properties as a suspending agent. **Society of Petroleum Engineers Journal**, vol. 22, p. 555 – 556, 1982.
- [47] MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z. Caracterização reológica de blendas de gomas cajueiro e xantana em suco. **Analytica** N° 02 p. 59-64, 2002
- [48] SWORN, G. Xanthan Gum. **Handbook of hydrocolloids**. Cap. 6, p. 103 - 115
- [49] KATZBAUER, Barbara. Properties and applications of xanthan gum. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p.81 – 84, 1998. Katzbauer,2007

- [50] ACHAYUTHAKAN, P.; Suphantharika, M. Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 9–17, 2008.
- [51] DIAZ, P. S. *et al.* Reologia de Xantana: uma Revisão sobre a Influência de Eletrólitos na Viscosidade de Soluções Aquosas de Gomas Xantana. **Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 25, n. 1, p. 15-28, 2004
- [52] LOPES, L. M. A, **Caracterização viscosimétrica de misturas das gomas xantana e guar**. 1989. 289 p. Dissertação de mestrado em Ciências e Tecnologia de polímeros – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1989. Orientadores: Cristina Tristão de Andrade e Marguerite Rinaudo.
- [53] System Mud – Fluidos de perfuração. **Química dos Polímeros e Aplicações: Final**. Disponível em: <http://www.systemmud.com.br>. Acesso em: 17 Jul. 2008.
- [54] JONES, D., Lowe, C. N. PHPA drilling fluid produces problem-free, in gauge holes. **World Oil**, 64-68 p. 1989
- [55] ZEYNALI, M. E., RABII, A. Alkaline hydrolysis of polyacrilamide and study on poly(acrilamide-co-sodium acrylate) properties. **Iranian Polymer Journal**. v. 11 (4), p. 269-275, 2002.
- [56] BARBOSA, M. I. R., AMORIM, L. V., FERREIRA, H. C. **Compostos poliméricos como aditivos de argilas bentoníticas**. *Cerâmica*, Dez 2007, vol.53, no.328, p.354-360. ISSN 0366-6913
- [57] HUANG, J. Z. *et al* Spontaneous vesicle formation in aqueous mixtures of cationic surfactant and partially hidrolized polyacrilamide. **Journal of Colloid and Interface Science** 236, 201-207, 2001.

- [58] CURBELO, F. D. S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos**. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Áreas de concentração: Processos de separação e Tecnologia de tensoativos. Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto. Co-orientador: Prof. Dr. Tarcilio Viana Dutra Junior. Março de 2006. p.169. Tese de doutorado. UFRN/DEQ/PPGEQ, Natal, RN, 2006
- [59] SEBBA, F. **Preparation of biliquid foam compositions**. US 4486333, 4 dezembro 1984
- [60] MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química nova**, vol. 24, Nº. 1, p. 87-93, 2001.
- [61] BEHRING, J. L. Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: um método simplificado para a quantificação da CMC de surfactantes no ensino da química. **Química nova**, vol. 274, Nº. 3, p. 492-495, 2004.
- [62] MANSUR, C. R. E., LUCAS, E. F. Interação tensoativo/hidrótopo em sistemas aquosos, utilizando ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . **Química Nova**, v.24, No. 1, p. 47-54, 2001.
- [63] SHAW, D. J., **Introdução à química dos colóides e de superfícies**, traduzido por J.H. Maar, Edgar Blucher Ltda., São Paulo, 1975.
- [64] ÓSCIK, J., "Adsorption", John Willey & Sons, New York, 1982
- [65] MOORE, W. J. "Physical Chemistry", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1972.
- [66] MANSUR, C. R. E. **Avaliação de propriedades físico-químicas de tensoativos à base de polióxidos e sua aplicação na desestabilização de emulsões de petróleo**. 2002. 300 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros com ênfase ao setor de petróleo e gás) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002. Orientadores: Elizabete Fernandes Lucas e Gaspar González.

- [67] SADIQ, R. Evaluation of Generic Types of Drilling Fluid using a Risk-Based Analytic Hierarchy Process. **Environmental Management**, **32**, 6, p. 778-787, 2003.
- [68] GROWCOCK, F. B. *et al.* Application of Water-Based and Oil-Based *Aphrons* in Drilling Fluids. **SPE International**, 80208, 2003.
- [69] GROWCOCK, F. B. *et al.* Recent Advances in Aphron Drilling Fluids in Miami, Florida, U.S.A., **association of drilling contractors/Society Petroleum Engineer Drilling Conference held 97982**, 2006.
- [70] An C. D. *et al.* (2002) "Chemical and Physical Characterization of Aphron-Based Drilling Fluids"; **Society of Petroleum Engineers International 77445**
- [71] ALVES, R. W., **Extração de corantes de urucum por processos adsortivos utilizando argilas convencionais e Colloidal Gas Aphrons**. 2005. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005".
- [72] SERRA, A. C. S. **A influência de aditivos de lama de perfuração sobre as propriedades geoquímicas de óleos**. Tese de Mestrado - Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003
- [73] WHITE, C. C., CHESTERS, A. P., IVAN, C. D. *Aphrons*-based Drilling Fluid: Novel Technology for Drilling Depleted Formations in the North Sea. **Society of Petroleum Engineers International 79840**, 2003.
- [74] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 5ª edição, traduzido por Alencastro, R. B, Wircker L. F., SanGil, R. A., Editora Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, 1994.

- [75] LUCAS, E., SOARES, B. G; MOTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: Determinação de Peso molecular e análise térmica**, Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.
- [76] HOLLAND, R. J., PARKER, E. J., GUINEY, K., ZELD F. R., Fluorescence Probe Studies of Ethylene Oxide/Propylene Oxide Block Copolymers in Aqueous Solution. **J. Phys. Chem.** **99**, 11981-11988 p., 1995.
- [77] GENTE, G., IOVINO, A., LA MESA, C. Supramolecular association of a triblock copolymer in water. **Journal of Colloid and Interface Science** **274**, 458–464 p, 2004.
- [78] ALEXANDRIDIS, P., ATHANASSIOU, V., FUKUDA, S., & T.A. HATTON (1994); “Surface Activity of Poly(ethylene oxide)-Block-Poly(propylene oxide)-Block-Poly(ethylene oxide) Copolymers”, **Langmuir** **10**, 2604-2612.
- [79] MONTE, M. B. M., PERES, A. E. C.; **Química de Superfície na Flotação**; Centro de Tecnologia Mineral, 2004; Cap. 9, p. 339 – 407.
- [80] GROWCOCK, F. **Enhanced Wellbore Stabilization and Reservoir Productivity with Aphron Drilling Fluid Technology.**” FINAL REPORT, October 1, 2003 – September 30, 2005. MASI Technologies LLC. Houston, Texas, 1-171 p., 2005.
- [81] SPINELLI, L. S. *et al.* Composition, size distribution and characteristics at aphrons dispersions. **Macromolecular Symposia**, vol. 245-246, p. 243-249, 2006
- [82] BECKER, A., KATZE, F. *et al.* Xanthan gum biosynthesis and application: a biochemical /genetic perspective. **Appl Microbiol Biotechnol** **50**, 145 – 152 p, 1998.
- [83] GARCÕAA-OCHOA, F., SANTOS, V.E. *et al.*, Xanthan gum: production, recovery, and properties. **Biotechnology Advances** **18**, 549 – 579 p, 2000.

- [84] MAUGERI, F. Produção de polissacarídeos. In: Lima, U. A. Aquarone, E.; Borzani, W.: Schmiell. W. *Biotecnologia Industrial : Processos Fermentativos e enzimáticos*. São Paulo: Editora Edgard Biocher Ltda., v. 3, P. 125-150. 2001
- [85] MESOMO, M. C. M, **Produção de goma xantana em biorreator utilizando meio à base de soro de queijo**. Tese de mestrado em Engenharia de Alimentos. 137 p. Janeiro. Erechim, Rio Grande do Sul, 2007. Orientadores: Helen Treichel e Marco Di Luccio.
- [86] OIJINNAKA, C., BROWNSEY, G. J. *et al* Effect of deacetylation on the synergistic interaction of acetan with locust bean gum ou konjac mannan **Carbohydrate Research** **305**, 101 – 108 p., 1998.
- [87] KIRBY, A. R., GUNNING, A. P, MORRIS, V. J., RIDOUT, M. J.; Observation of the Helical Structure of the Bacterial Polysaccharide Acetan by Atomic Force Microscopy. **Biophysical Journal** **68**, 360-363 p., 1995.
- [88] CLARISSE, M. D., LUCAS, E. F., AMORIM, M. C. V. Avaliação da interação macromolécula/ion Zn^{+2} em meio aquoso: poli(acrilamida-co-ácido acrílico) e taninos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 10, nº 3, p. 162-169, 2000
- [89] PAIUK, B., GROWCOCK, F.B. **Como Trabajan los Fluidos de Afrones resultados de Investigación**. Mi. The Aphron ICS Invasion-control system MI Disponível em: <http://www.masitech.com/article>. Acesso em: 25 jul. 2008.
- [90] MAURO, A. C, **Comportamento de misturas e polióxidos e sua aplicação na desestabilização de emulsões de petróleo**. 2005. 99 p. Dissertação de mestrado em Ciências e Tecnologia de polímeros – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005. Orientadores: Elisabete Fernandes Lucas e Cláudia Regina Elias Mansur.
- [91] ACHAYUTHAKAN, P.; SUPHANTHARIKA, M. Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 9–17, 2008.

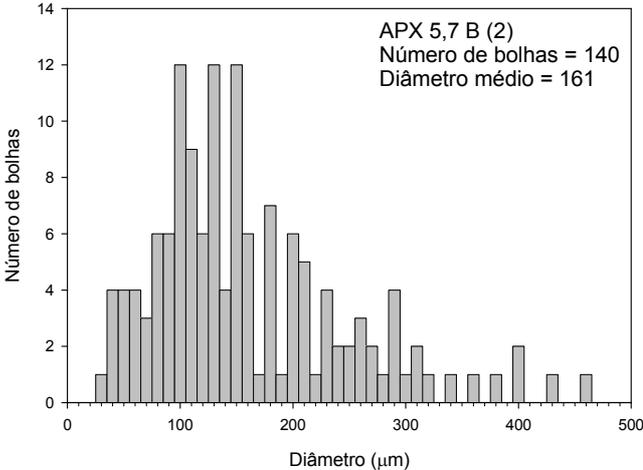
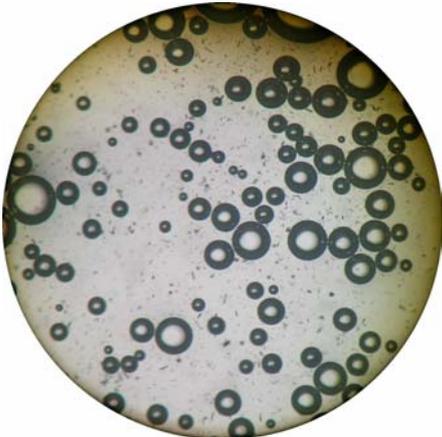
- [92] Bu, H. T., YANG, Z. Z., HUANG, L. Effect of thermal history on rheological properties of partially hydrolyzed polyacrylamide/ anionic surfactant SDS complex. **Chinese Chemical Letters** **5**, vol. 13, 456-456 p, 2002.
- [93] BAHARVAND, H; ZEYNALI, M. E. RABII, A. Synthesis of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide and Investigation of Solution Properties (Viscosity Behaviour). **Iranian Polymer Journal**. v. 13 (6), p. 479-484, 2004.
- [94] KOK, M. V., ALIKAYA, T. Effect of polymers on the rheological properties of KCl/Polymer type drilling fluids. **Energy Sources**, **27**, 405-415 p., 2005.
- [95] MCCULLEY, L. Z., A new method for the quantitative determination of the PHPA polymer content of drilling fluids and other aqueous systems. **Society Petroleum Engineers**, **22580**, 415-424 p., 1991.
- [96] LARMIGNAT, S., Rheology of colloidal gas *aphrons* (microfoams). **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects**. v. 322, p. 199–210, 2008

9 ANEXOS

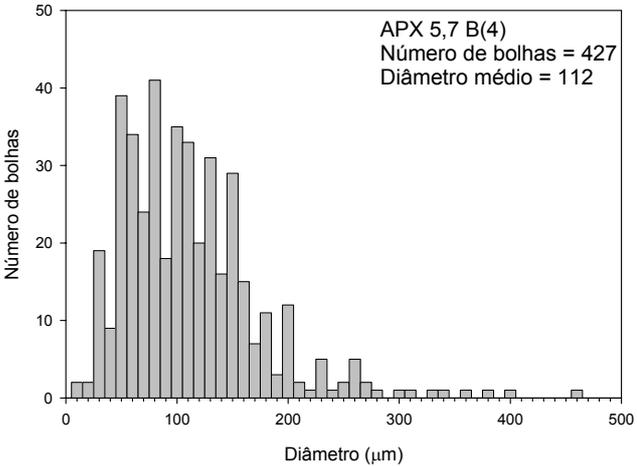
ANEXO I

Neste anexo, estão apresentadas as microscopias e os respectivos gráficos de distribuição de tamanho de microbolhas para cada tipo de fluido produzido. Cada microscopia mostrada é um exemplo das três microscopias utilizadas na confecção do histograma. Em cada gráfico, os fluidos estão nomeados com a simbologia já adotada no corpo textual da Dissertação.

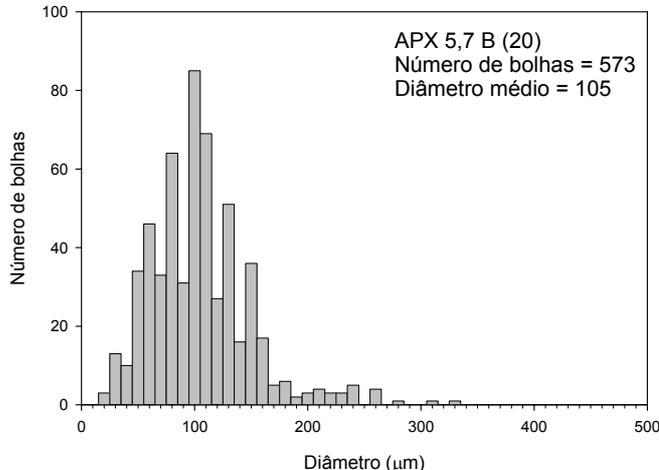
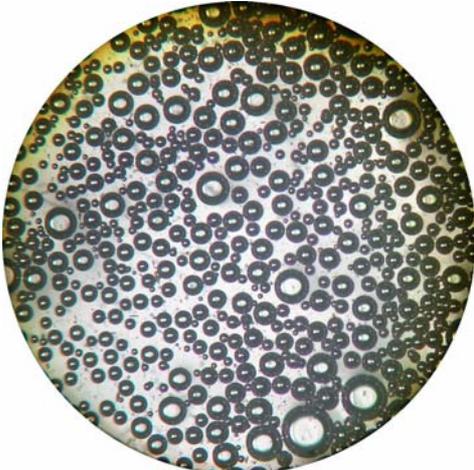
APX 5,7 B(2)



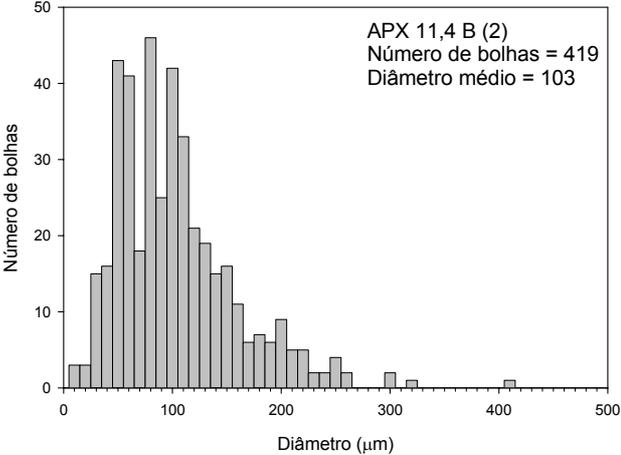
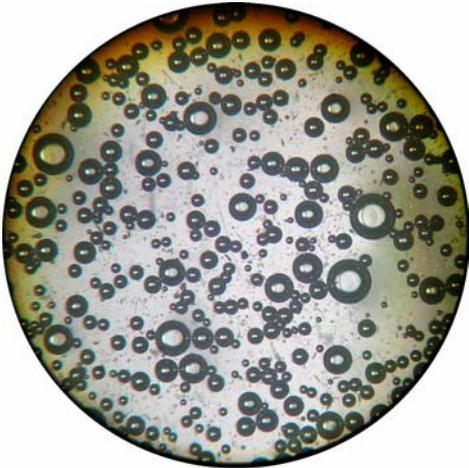
APX 5,7 B(4)



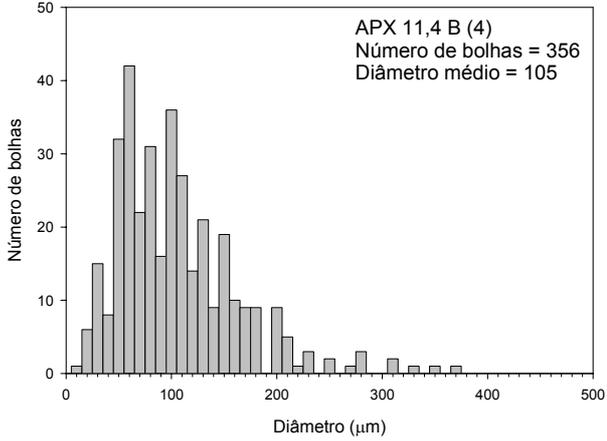
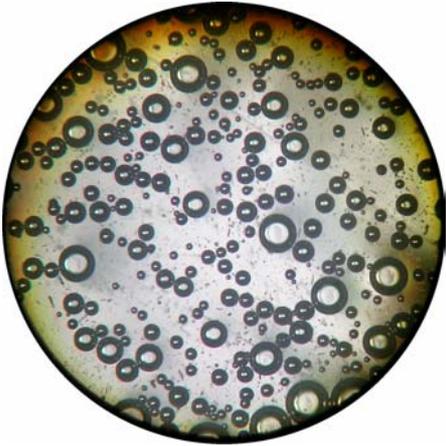
APX 5,7 B(20)



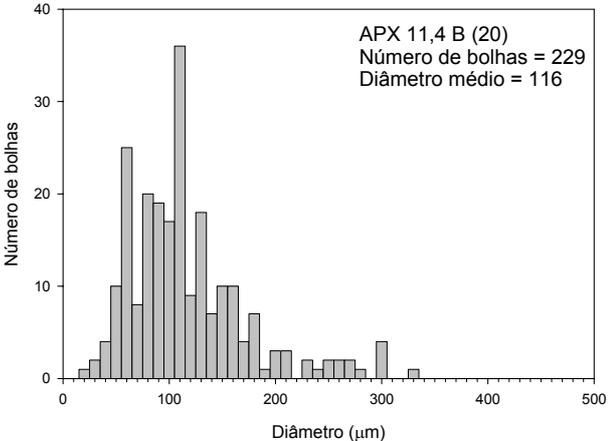
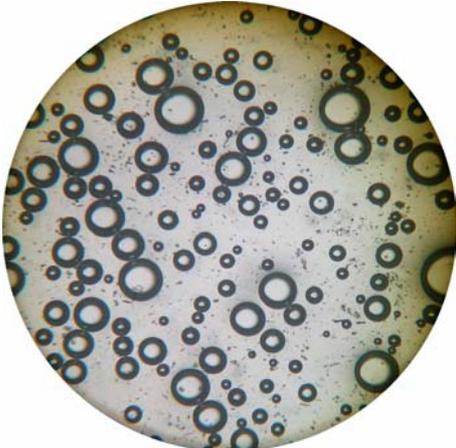
APX 11,4 B (2)



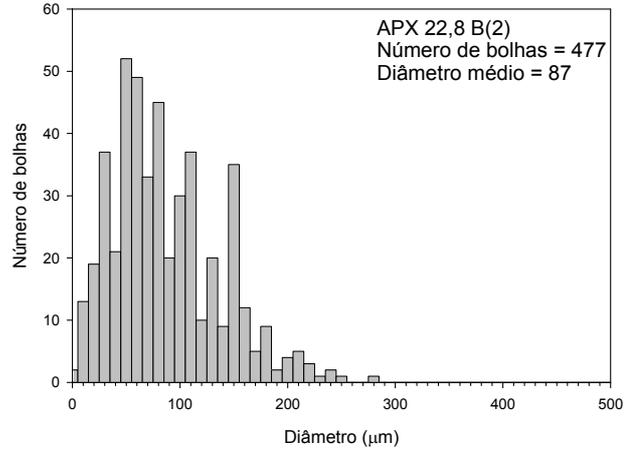
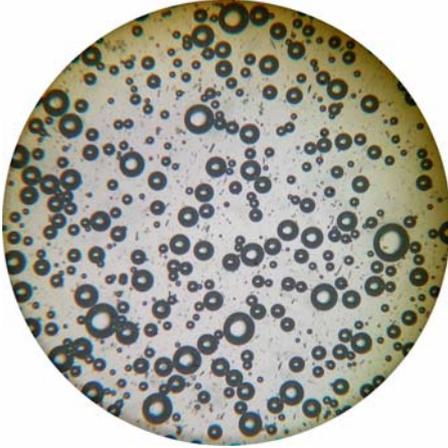
APX 11,4 B (4)



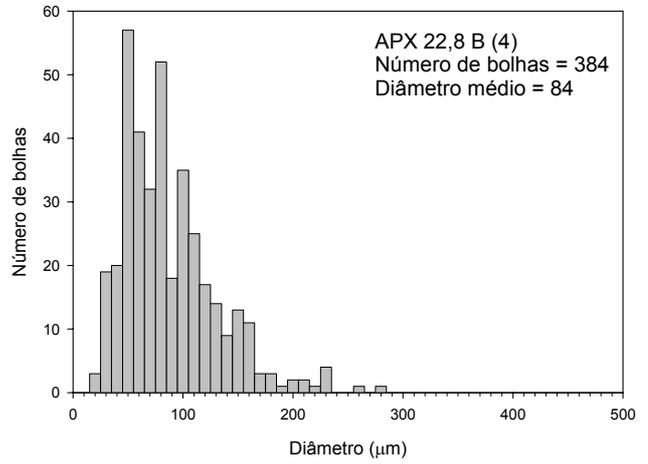
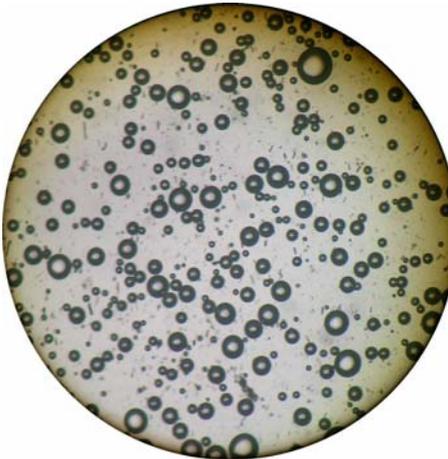
APX 11,4 B (20)



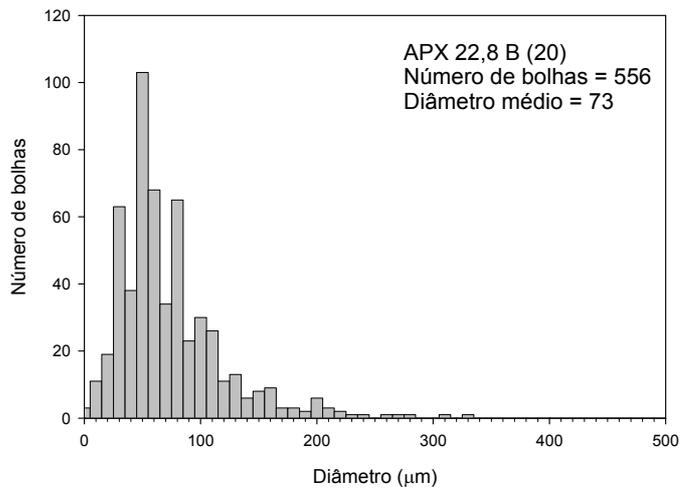
APX 22,8 B(2)



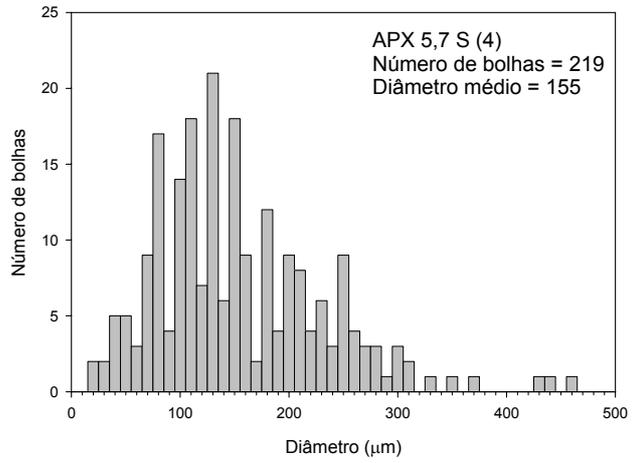
APX 22,8 B(4)



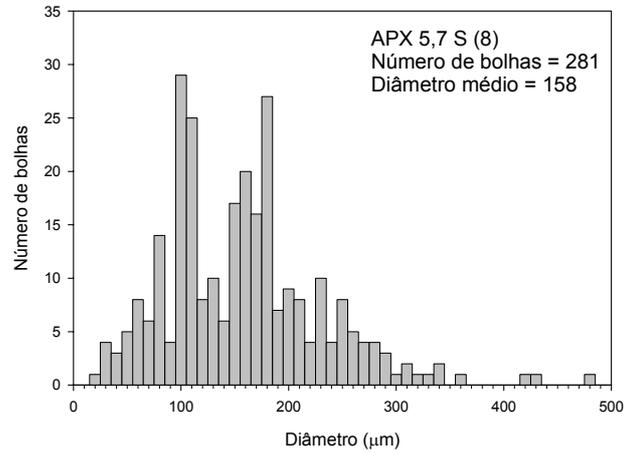
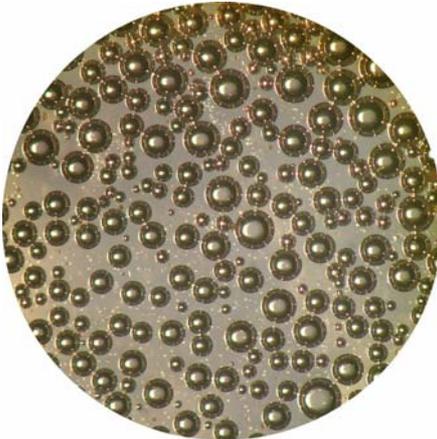
APX 22,8 B(20)



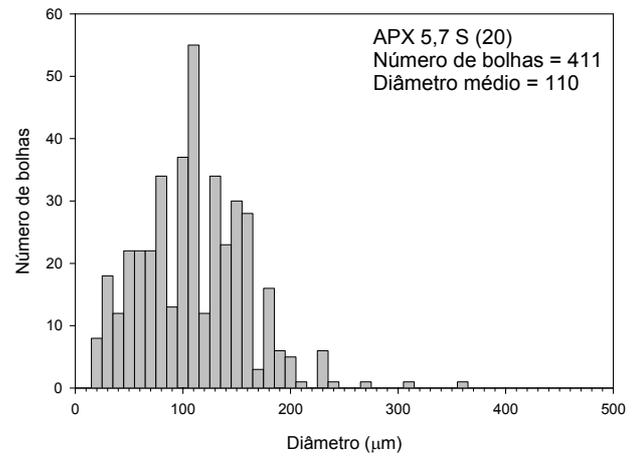
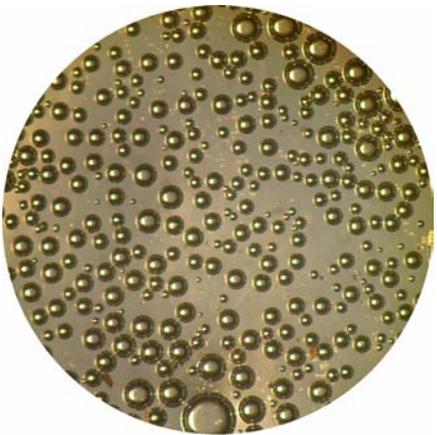
APX 5,7 S(4)



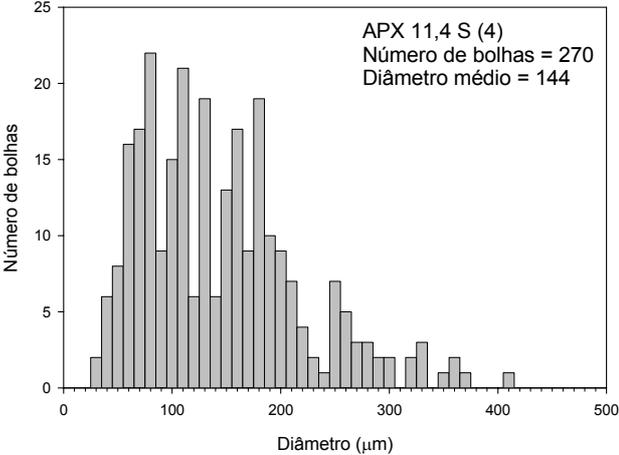
APX 5,7 S(8)



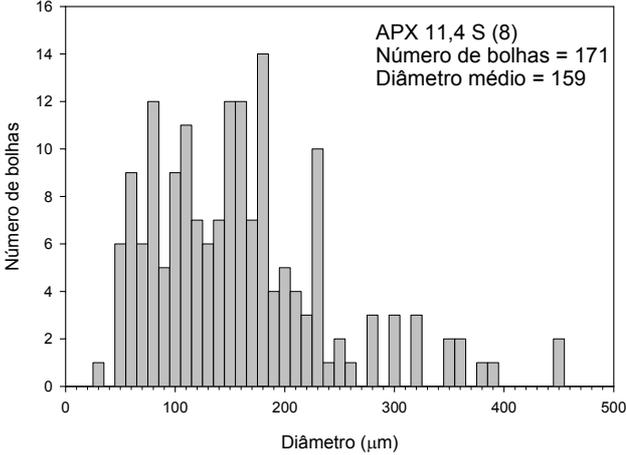
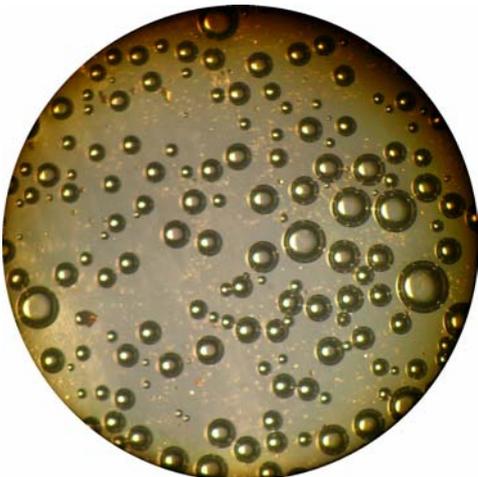
APX 5,7 S(20)



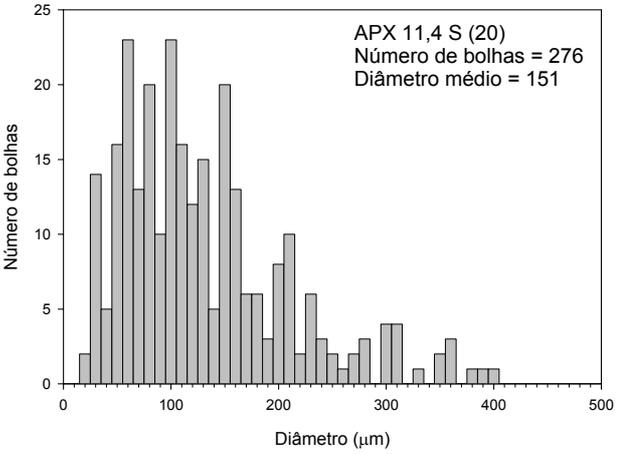
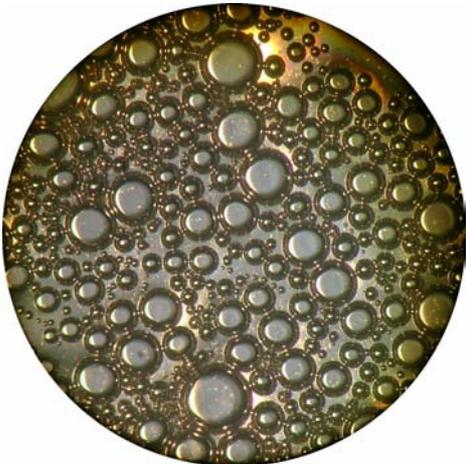
APX 11,4 S(4)



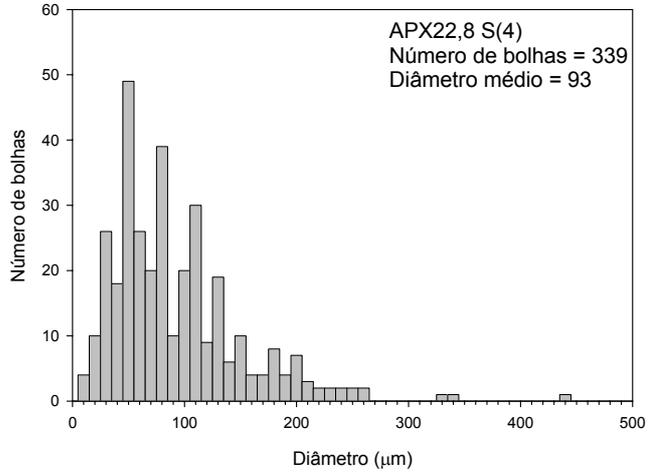
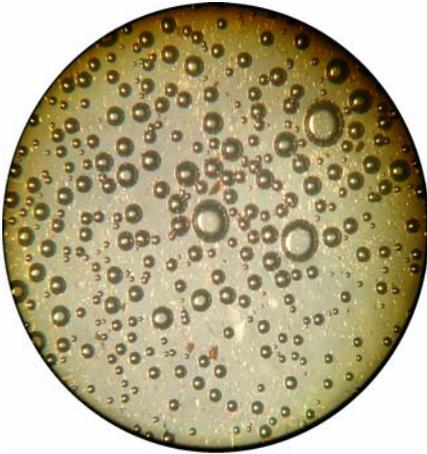
APX 11,4 S(8)



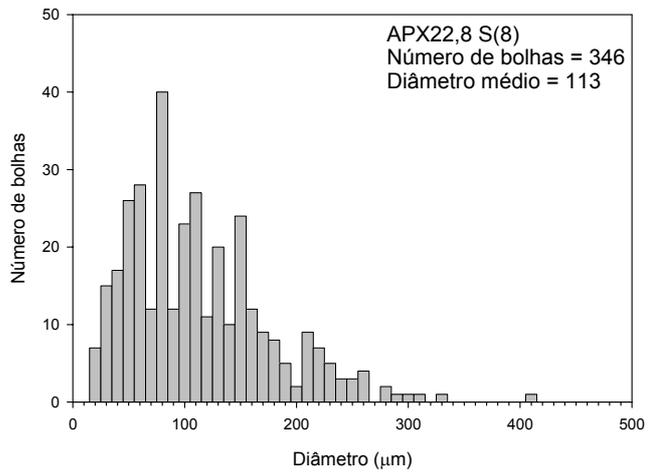
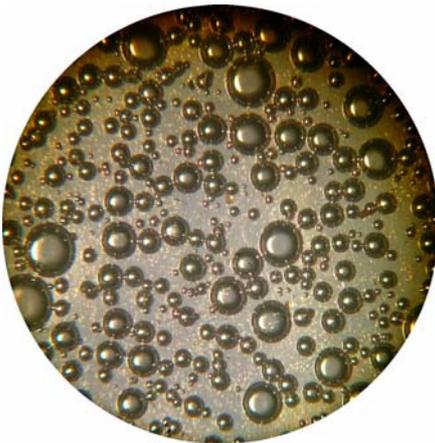
APX 11,4 S(20)



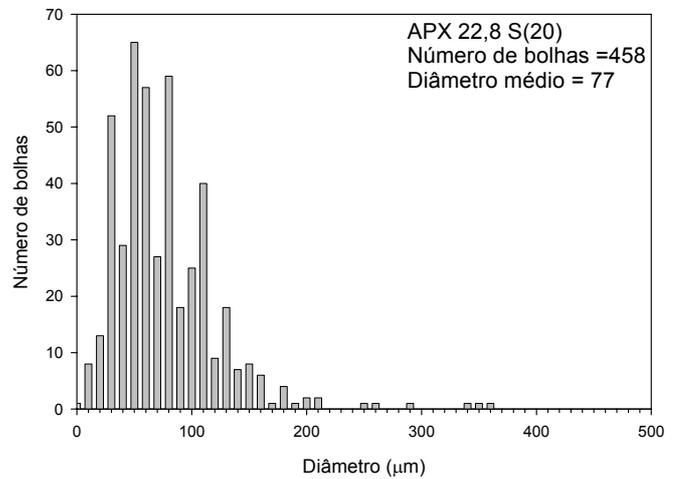
APX 22,8 S(4)



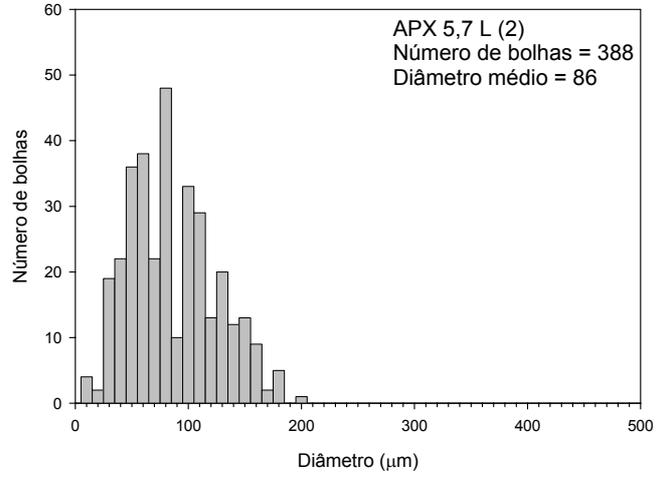
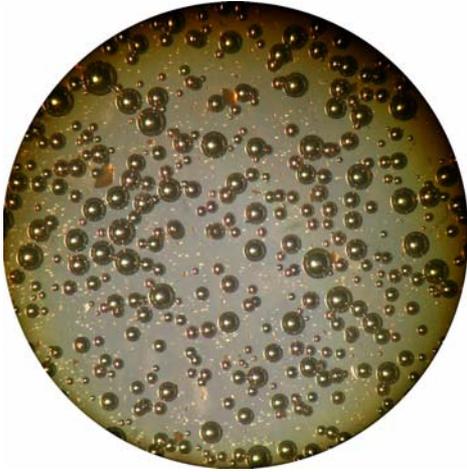
APX 22,8 S(8)



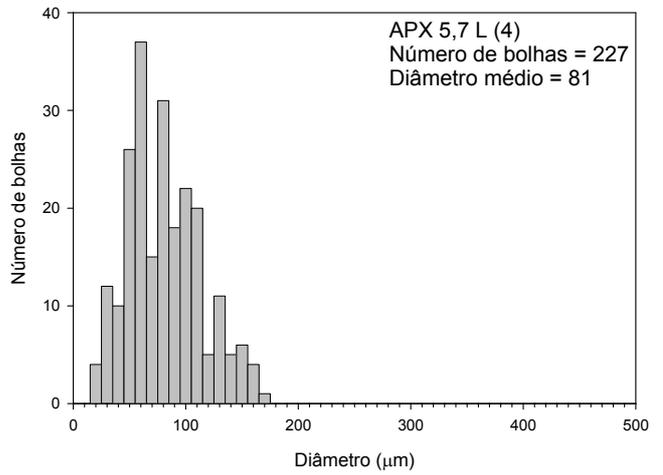
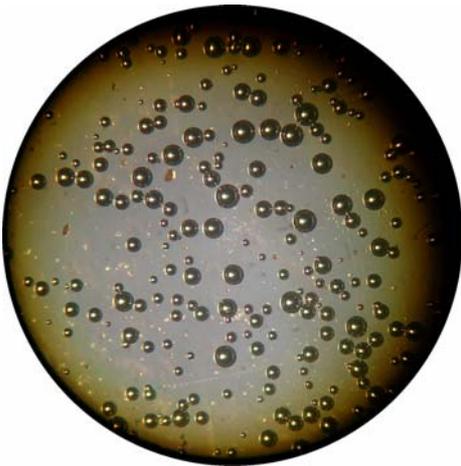
APX22,8 S(20)



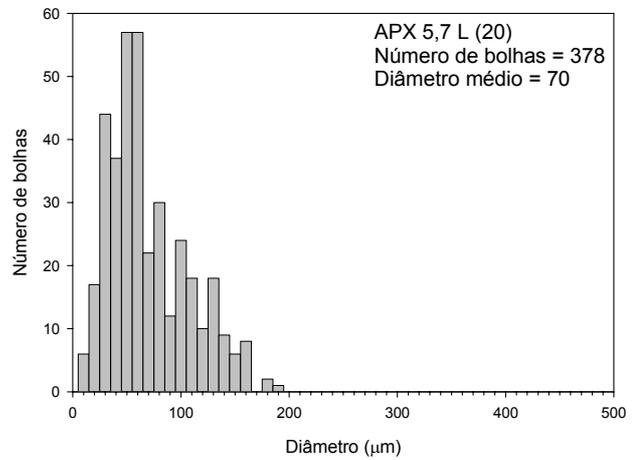
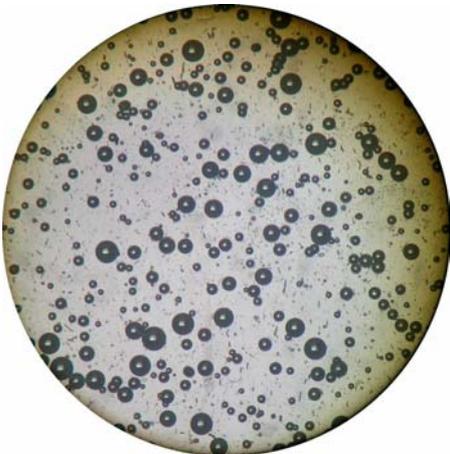
APX 5,7 L (2)



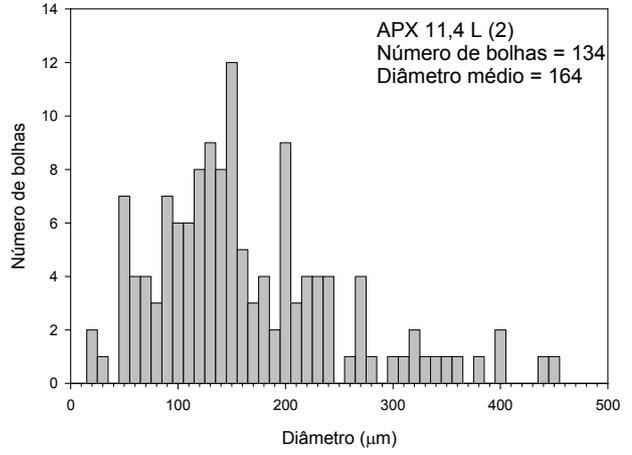
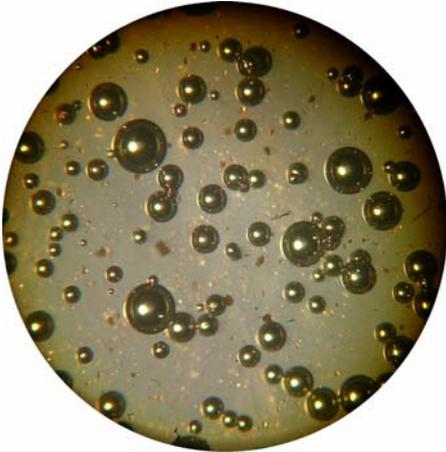
APX 5,7 L (4)



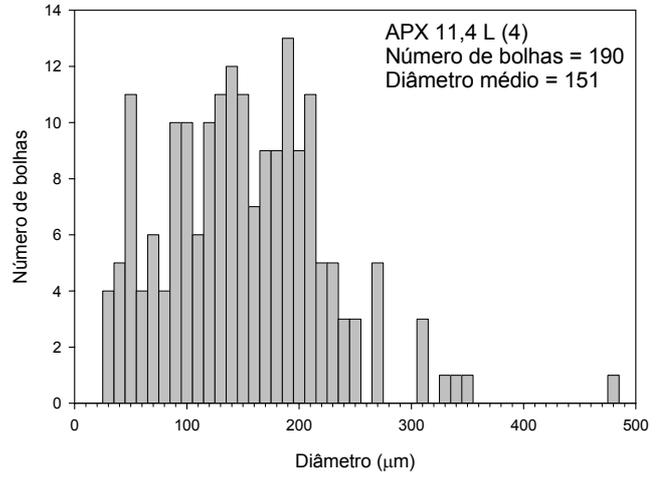
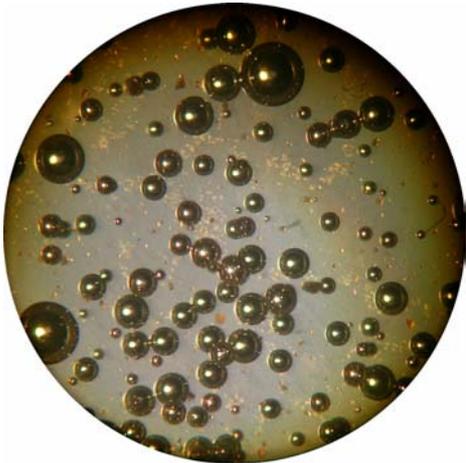
APX 5,7 L (20)



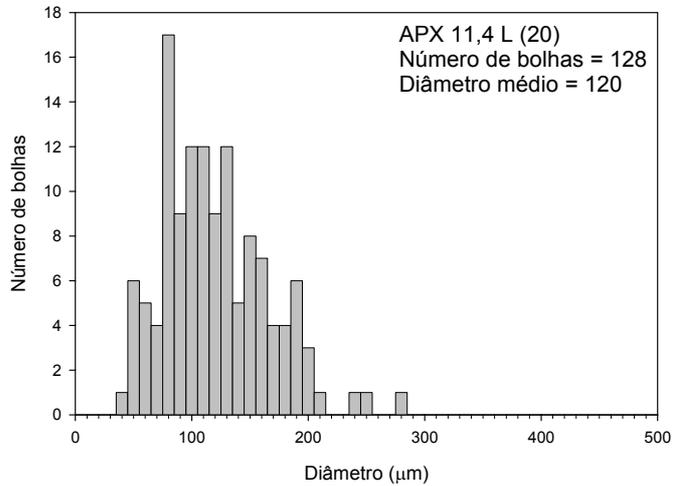
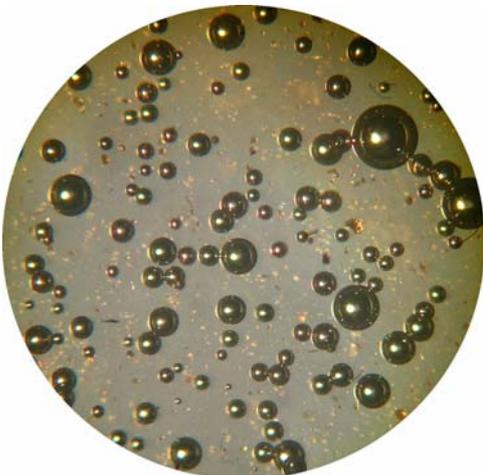
APX 11,4 L(2)



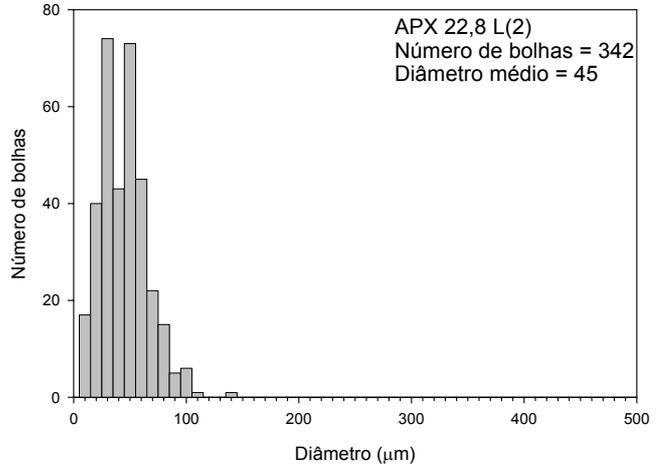
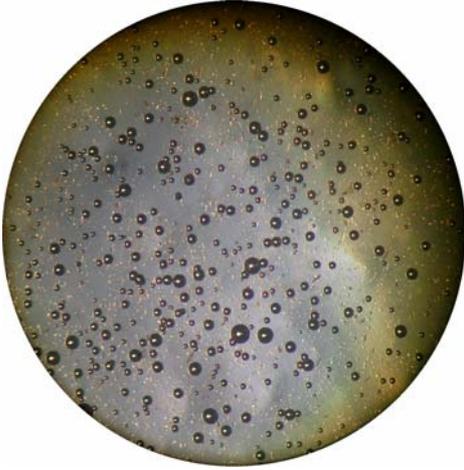
APX 11,4 L(4)



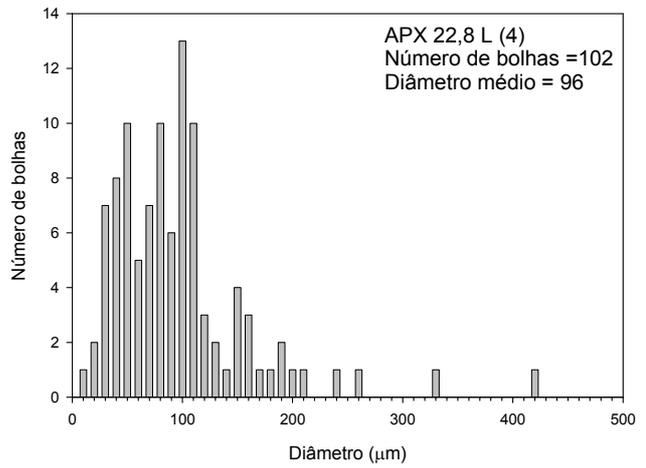
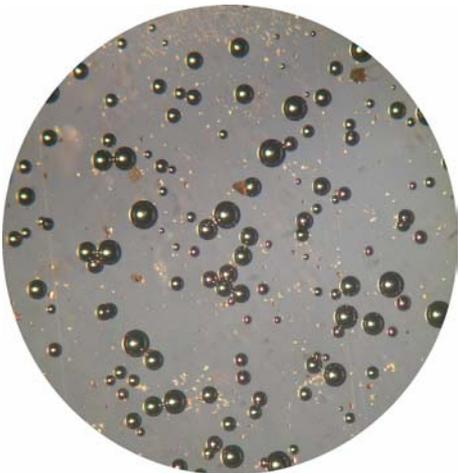
APX 11,4 L (20)



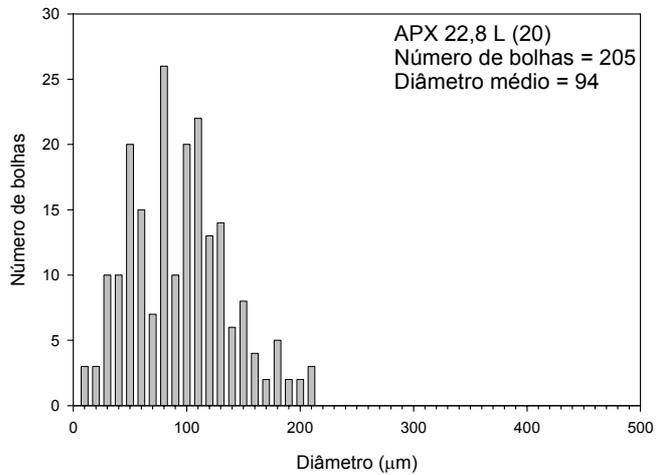
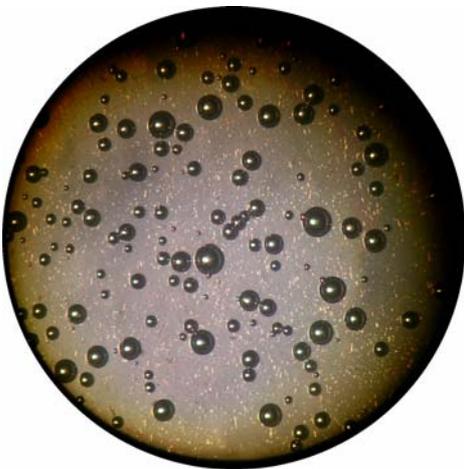
APX 22,8 L (2)



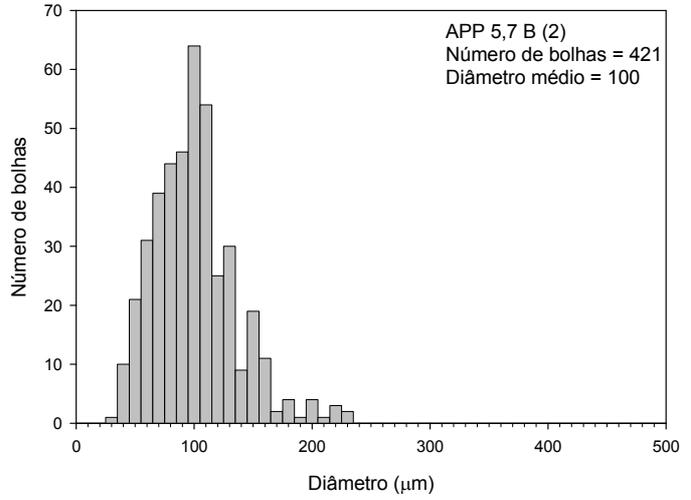
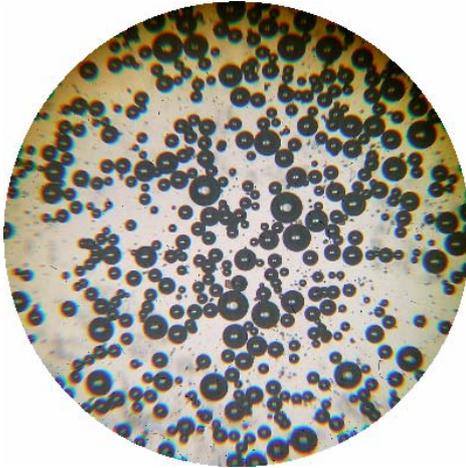
APX 22,8 L(2)



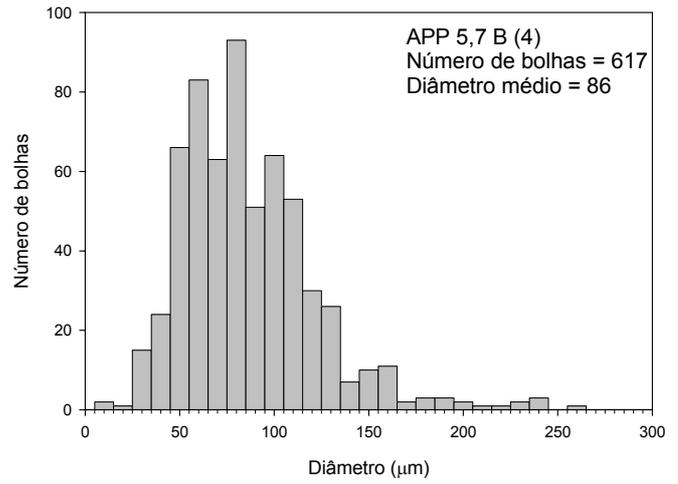
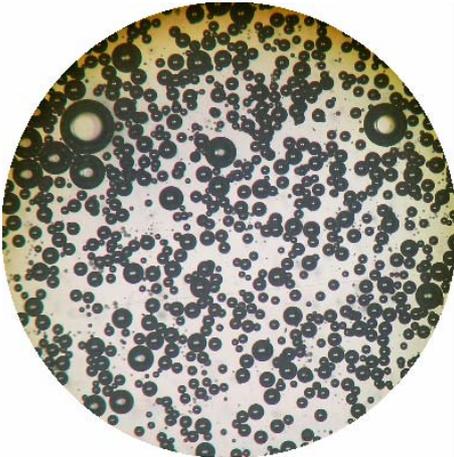
APX 22,8 L(20)



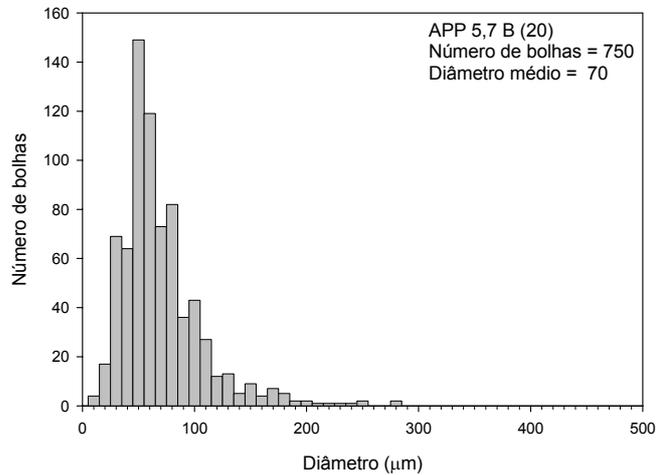
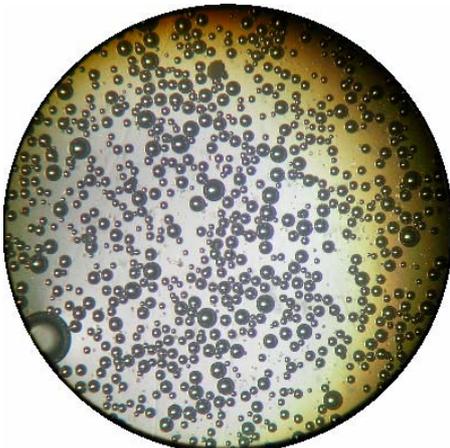
APP 5,7 B (2)



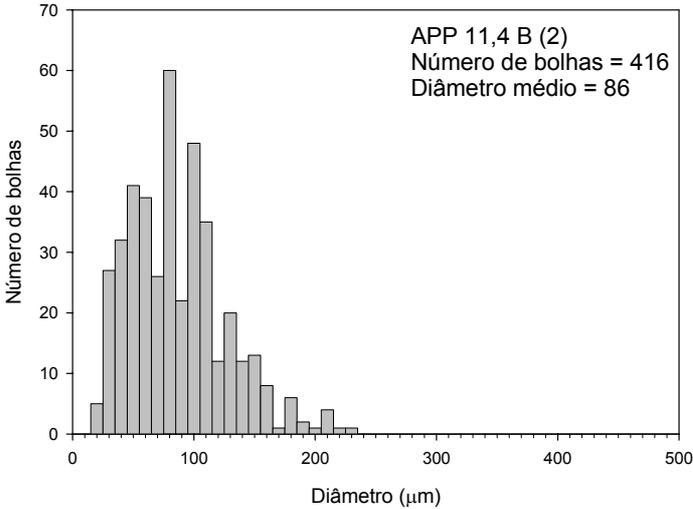
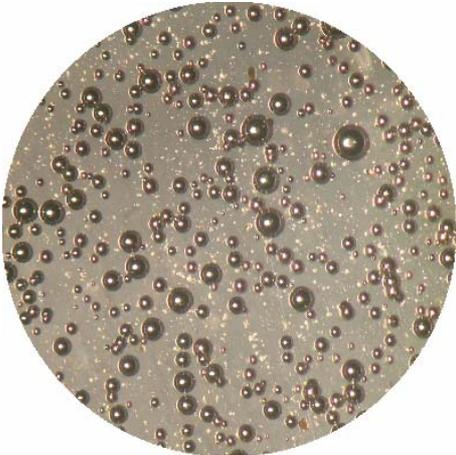
APP 5,7 B (4)



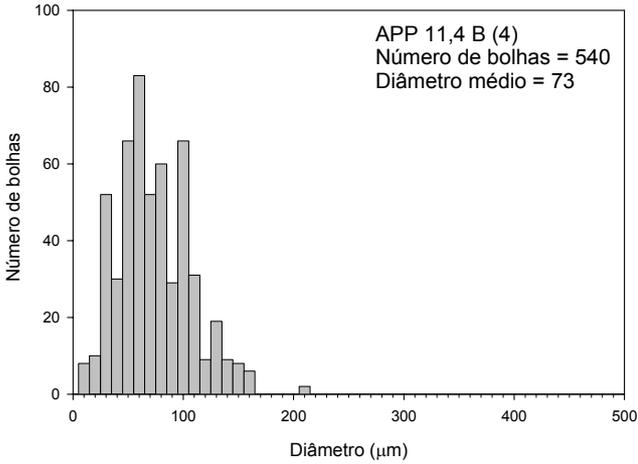
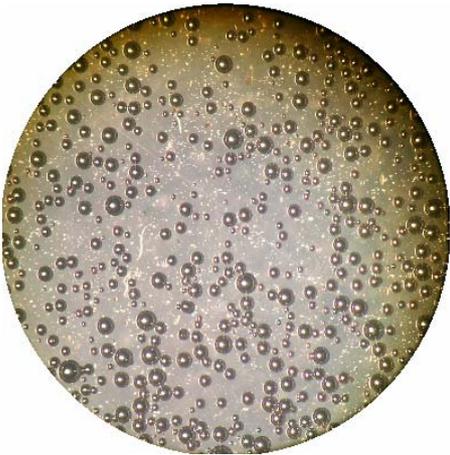
APP 5,7 B (20)



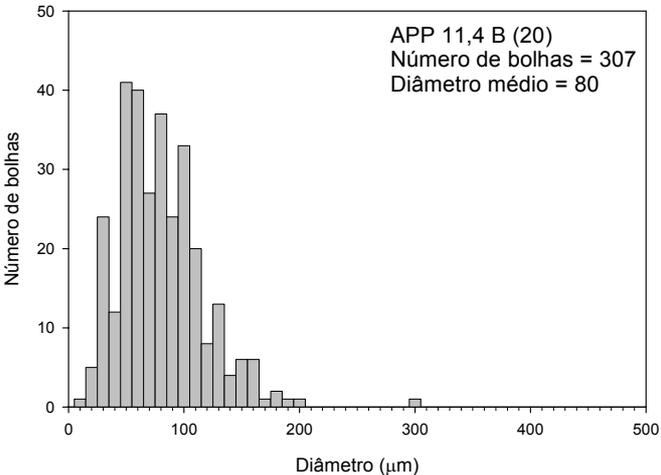
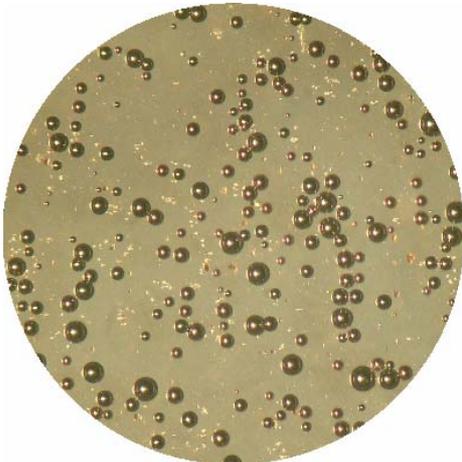
APP 11,4 B(2)



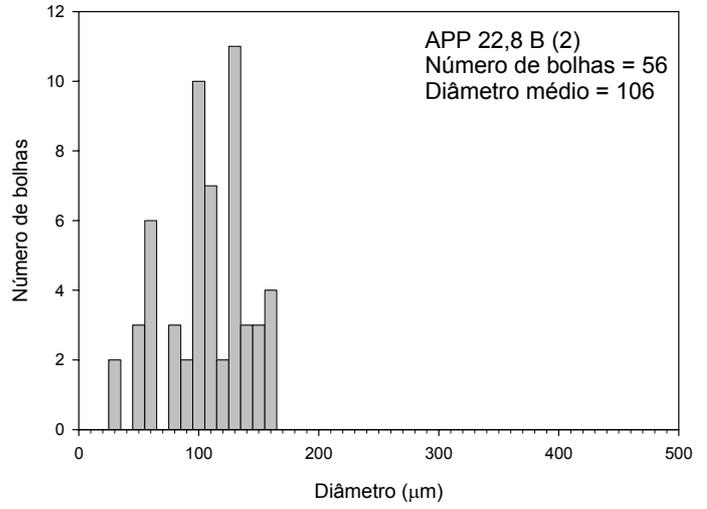
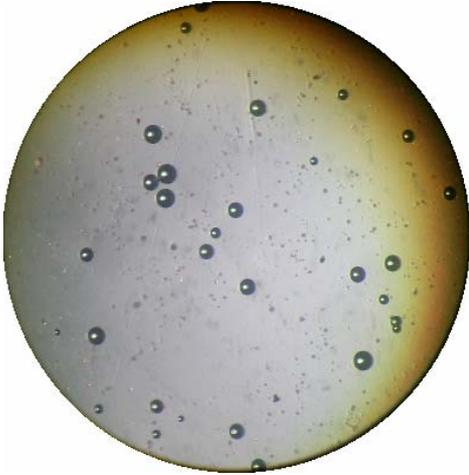
APP 11,4 B (4)



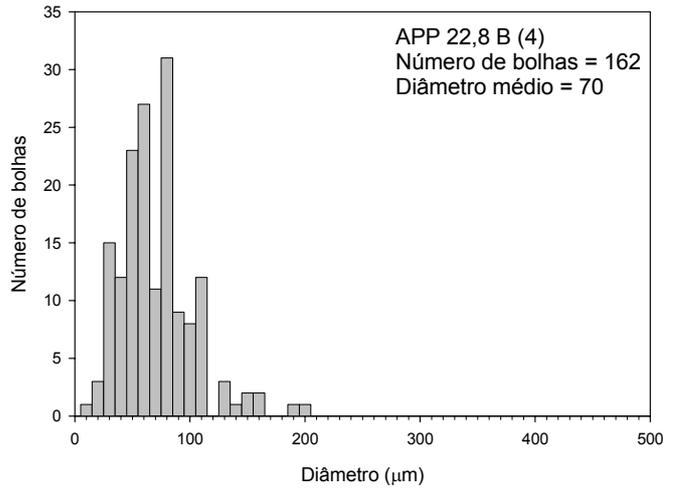
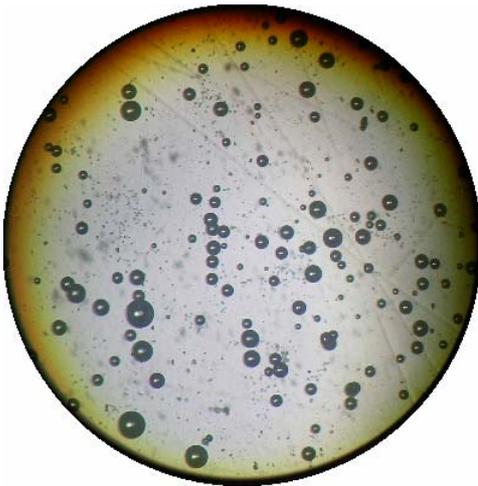
APP 11,4 B (20)



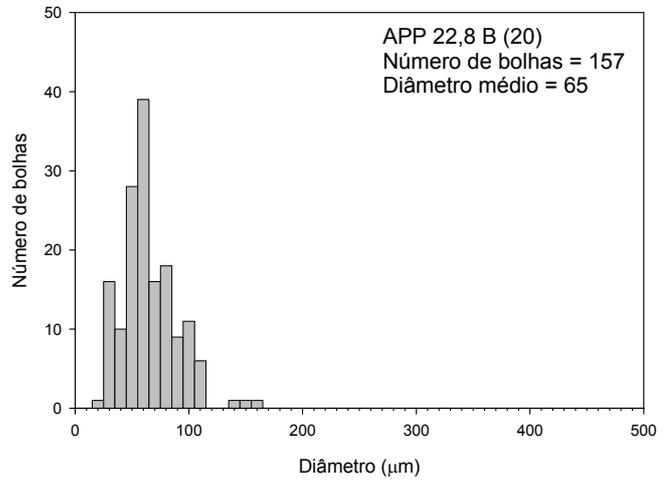
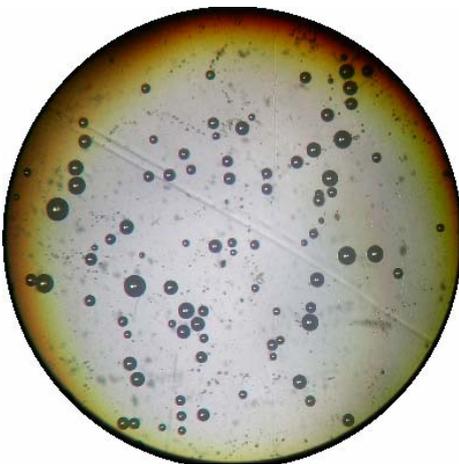
APP 22,8 B(2)



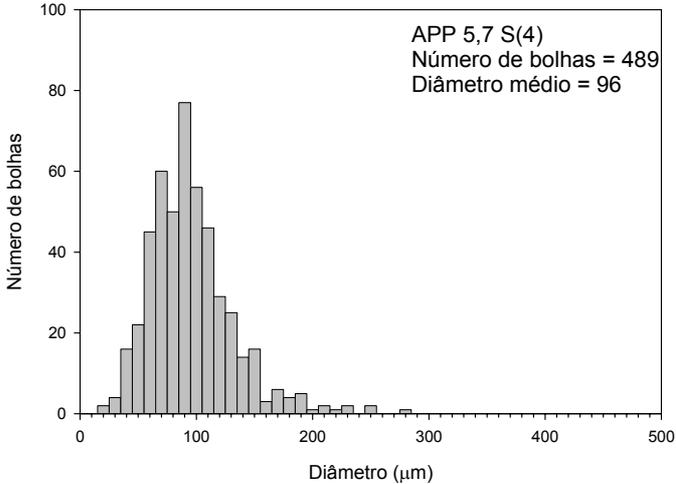
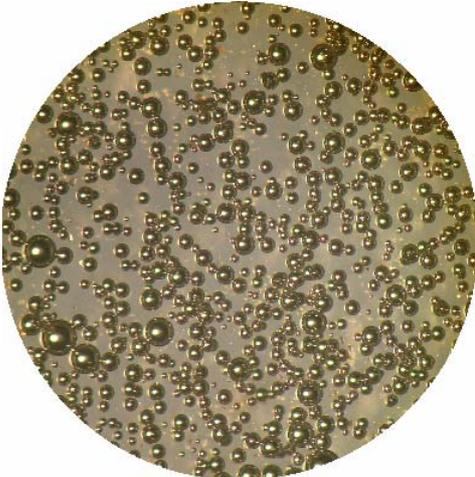
APP 22,8 B(4)



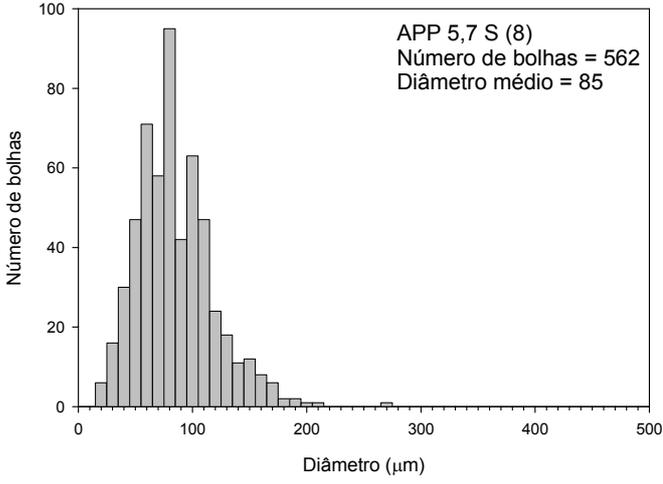
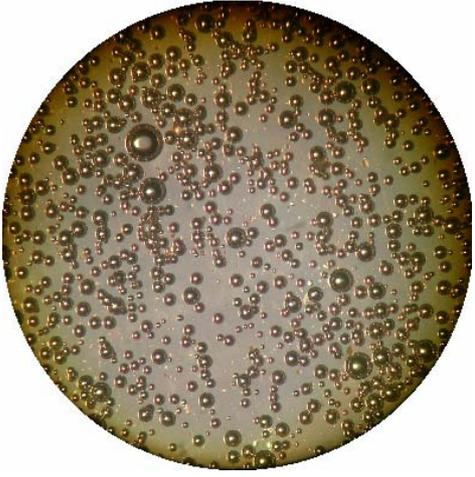
APP 22,8 B(20)



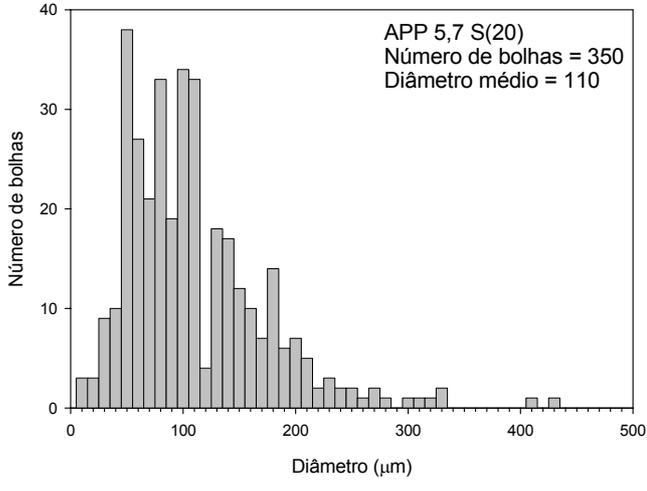
APP 5,7 S(4)



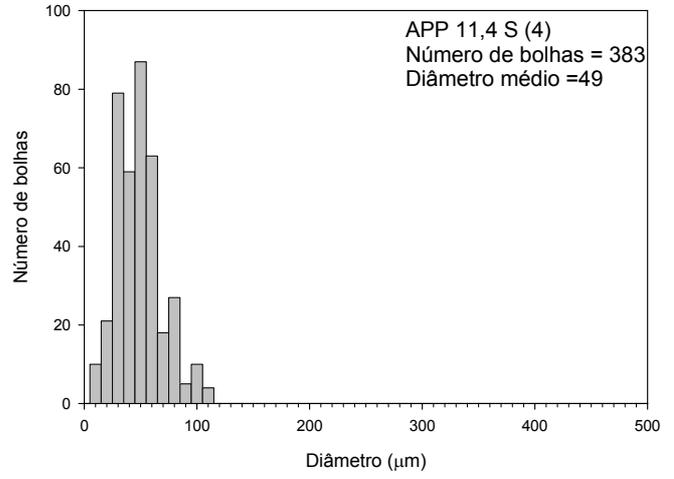
APP 5,7 S(8)



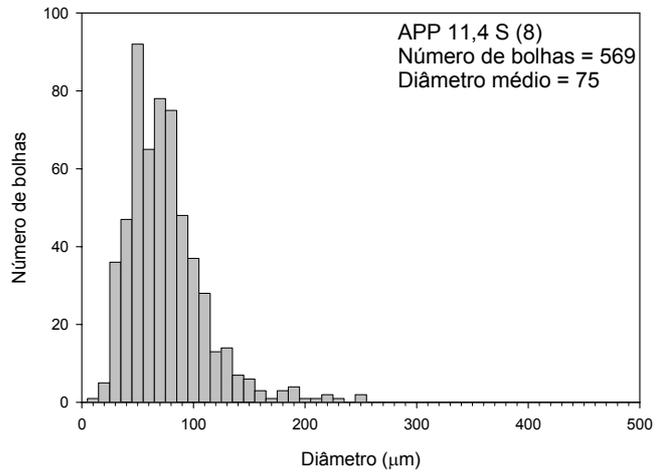
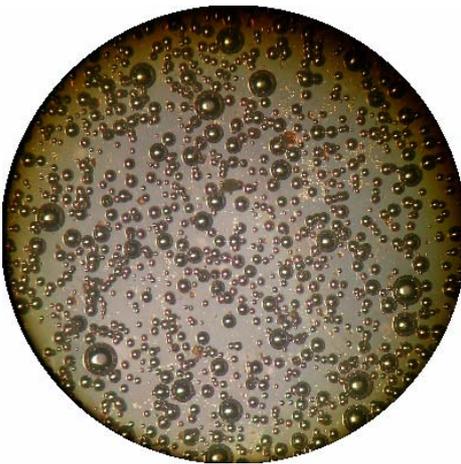
APP 5,7 S(20)



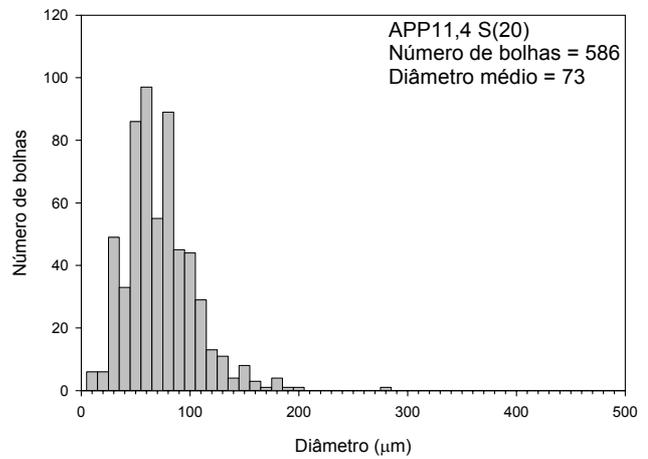
APP 11,4 S(4)



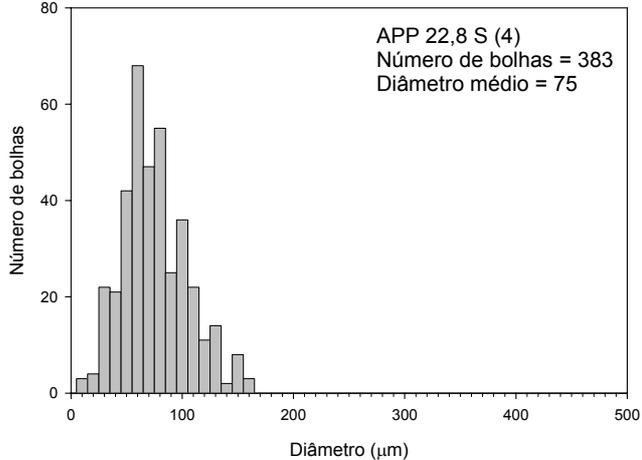
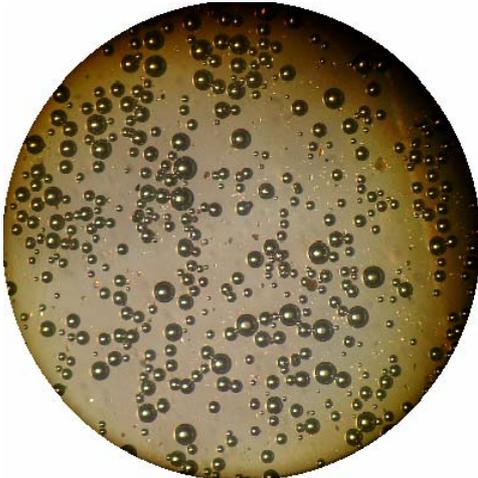
APP 11,4 S(8)



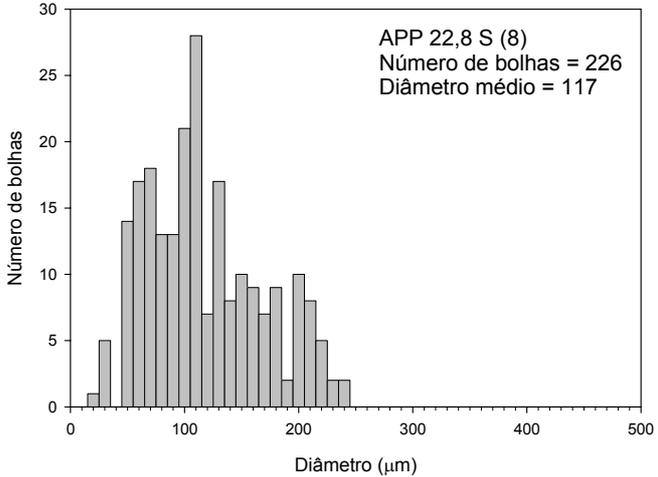
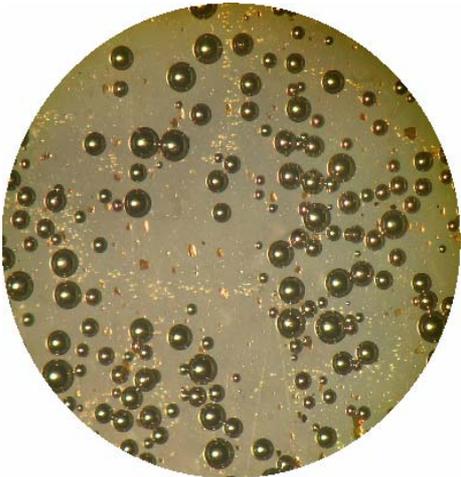
APP 11,4 S(20)



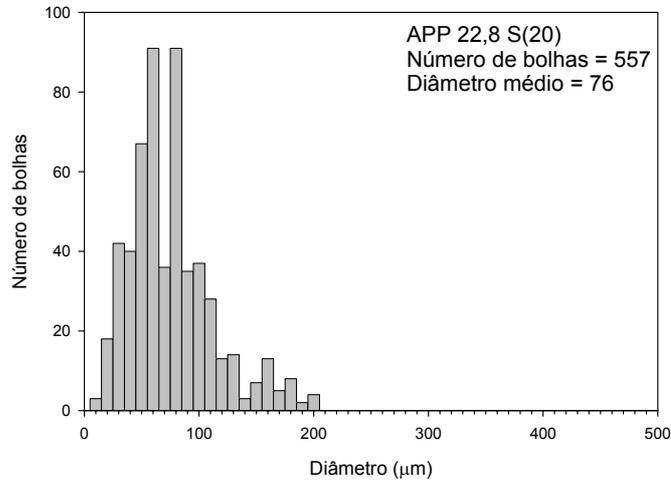
APP 22,8 S(4)



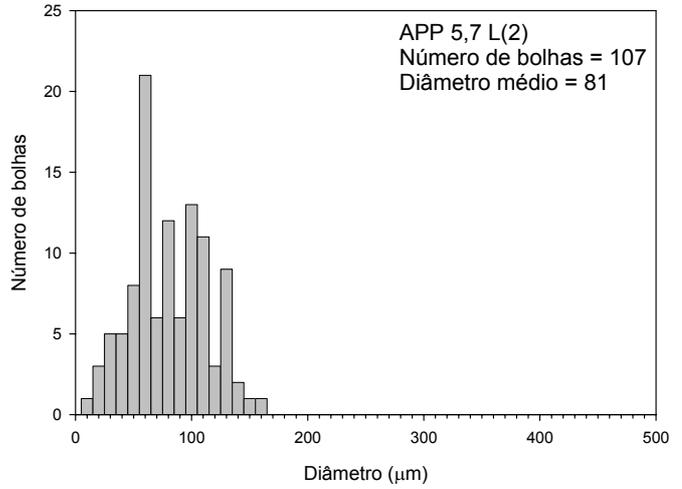
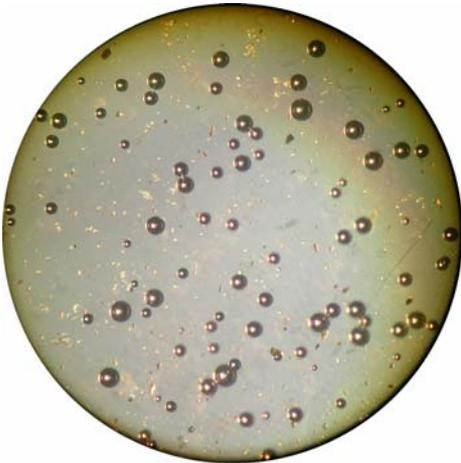
APP 22,8 S(8)



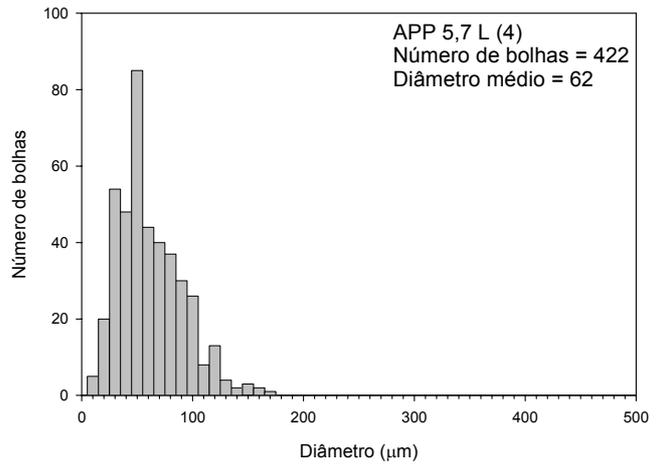
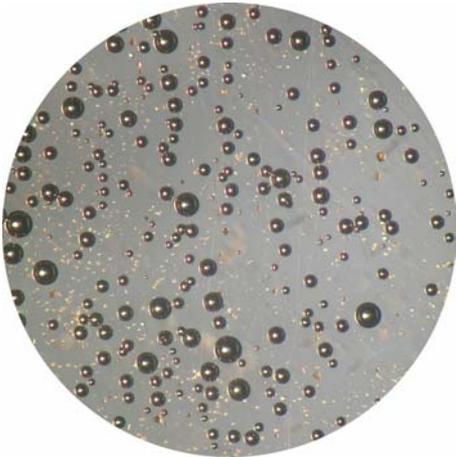
APP 22,8 S(20)



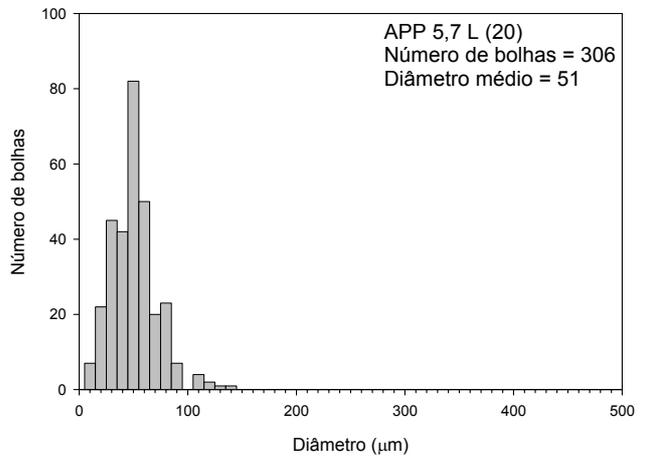
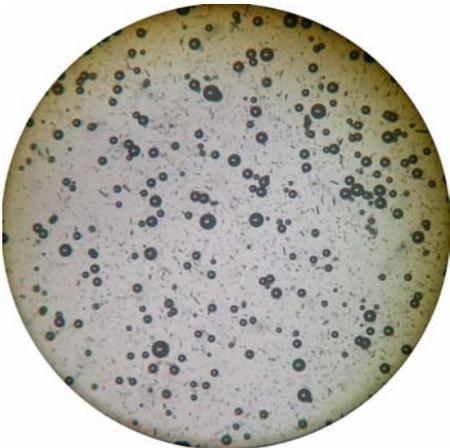
APP 5,7 L(2)



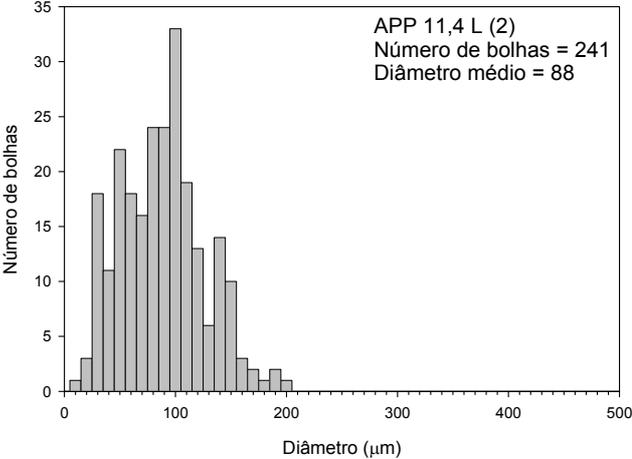
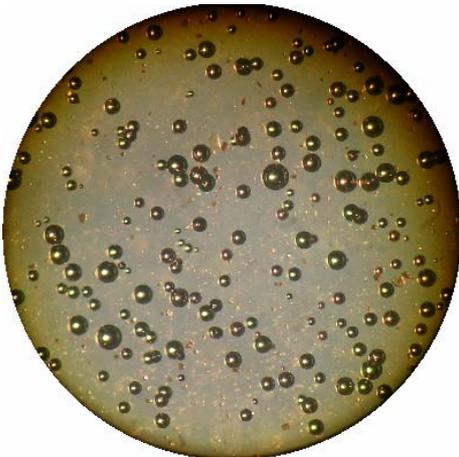
APP 5,7 L(4)



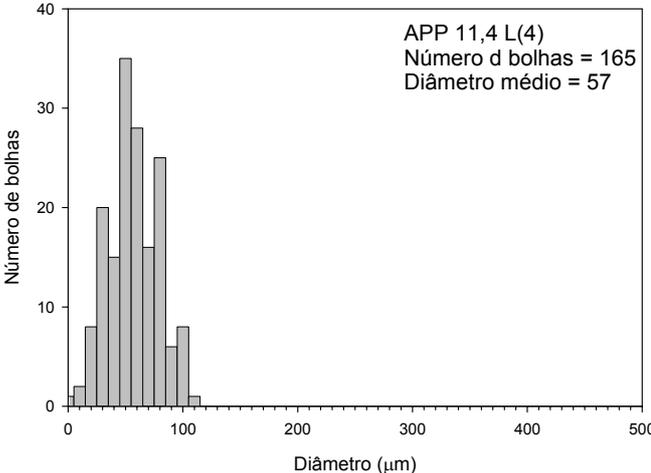
APP 5,7 L(20)



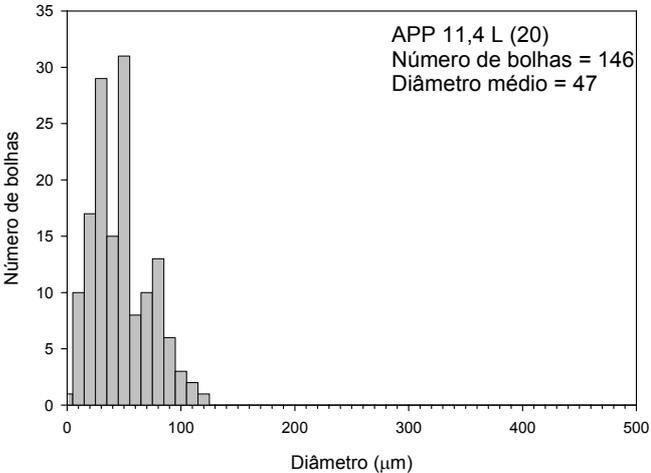
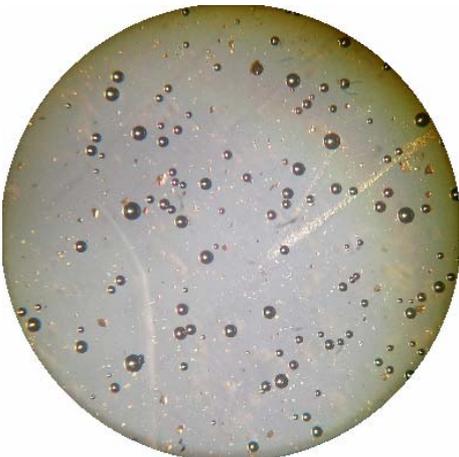
APP 11,4 L (2)



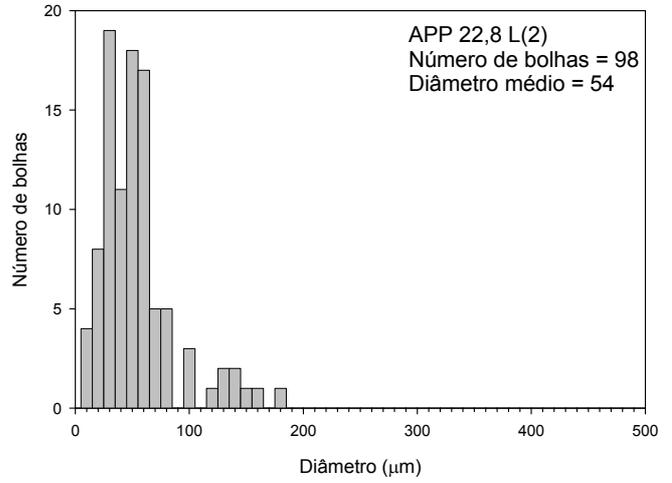
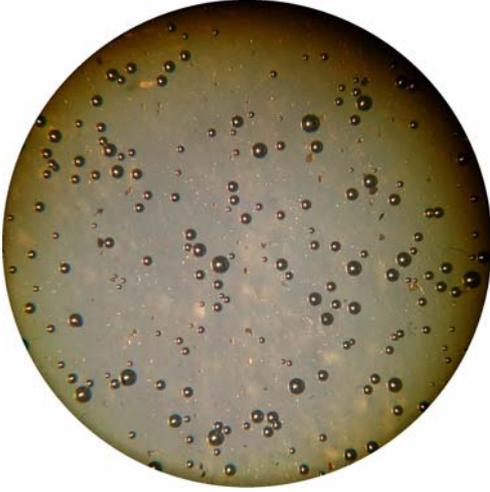
APP 11,4 L (4)



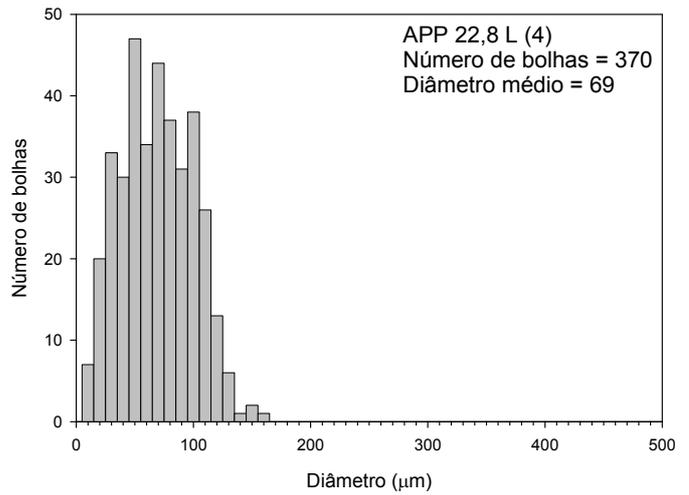
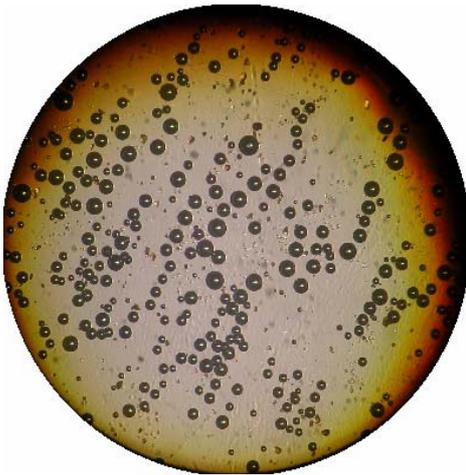
APP 11,4 L (20)



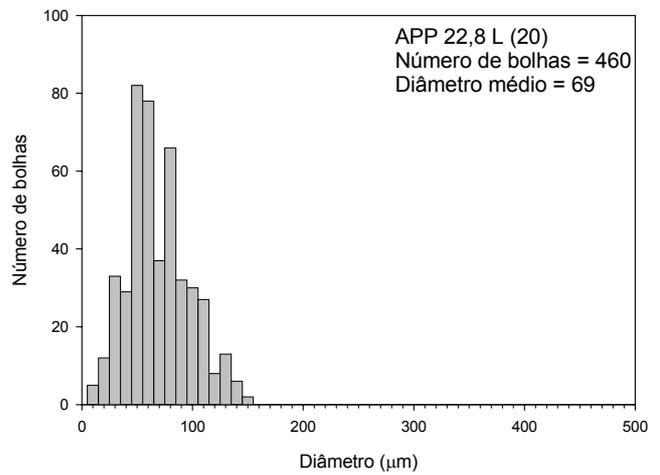
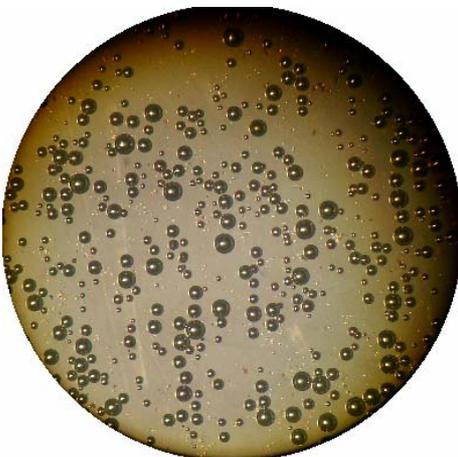
APP22,8 L (2)



APP 22,8 L(4)



APP 22,8 L(20)



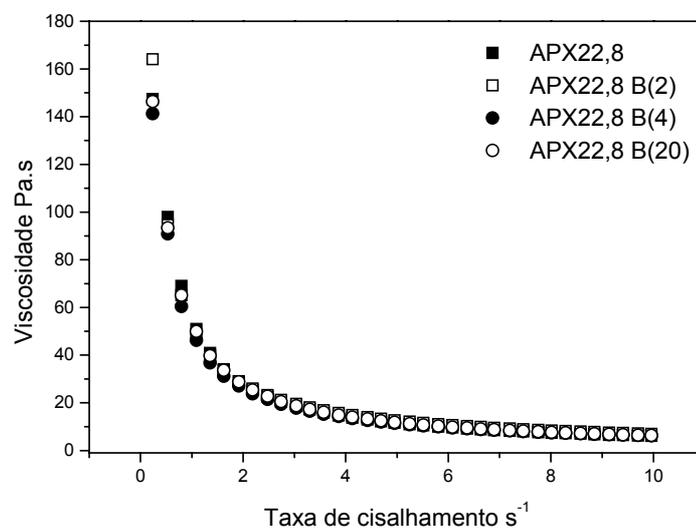
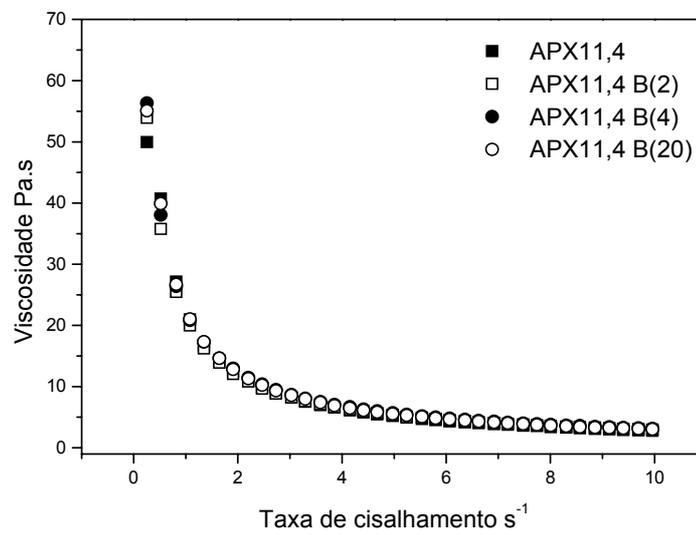
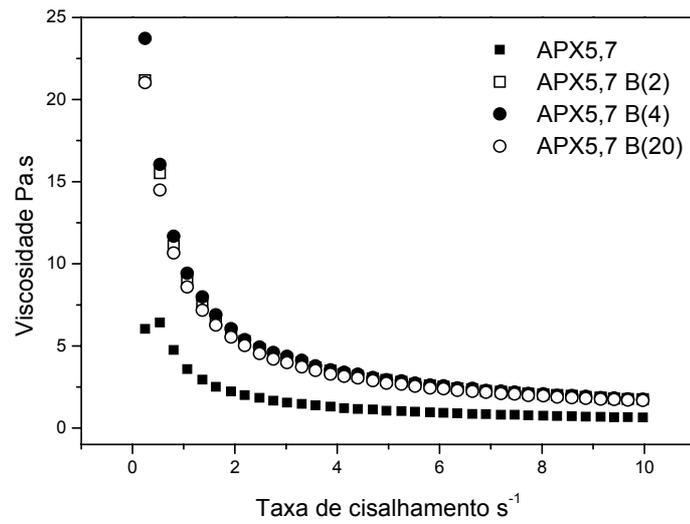
ANEXO II

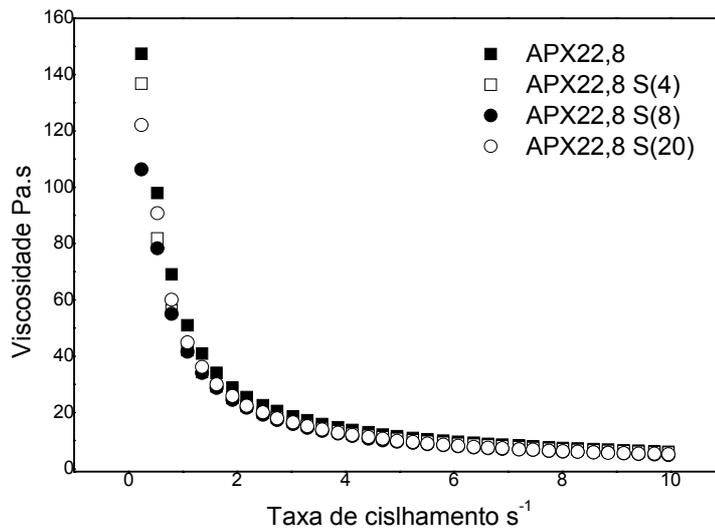
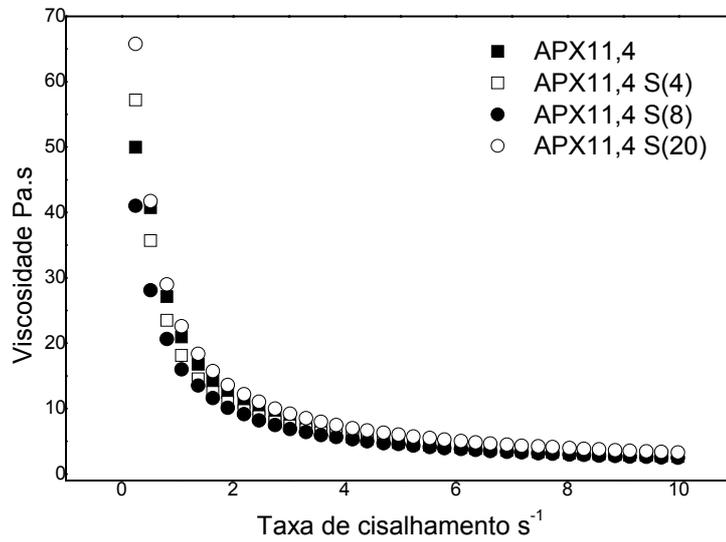
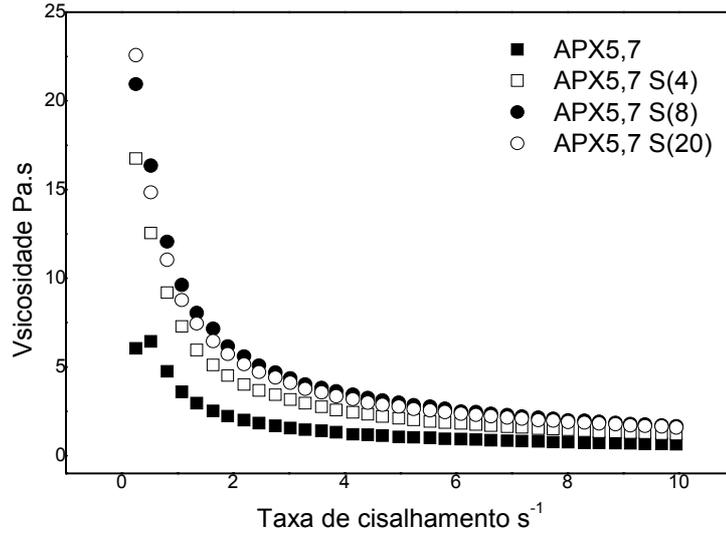
Neste anexo, estão apresentados os resultados de densidade e a porcentagem de volume de ar incorporado dos fluidos aprons produzidos, sendo que os valores de densidade estão listados em ordem crescente.

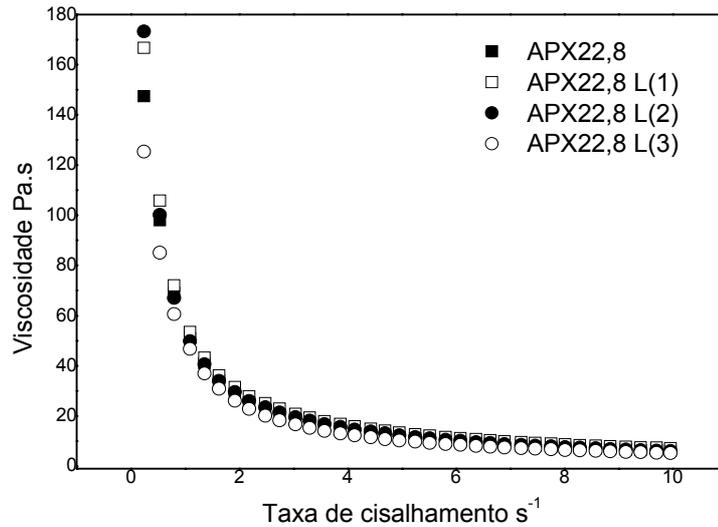
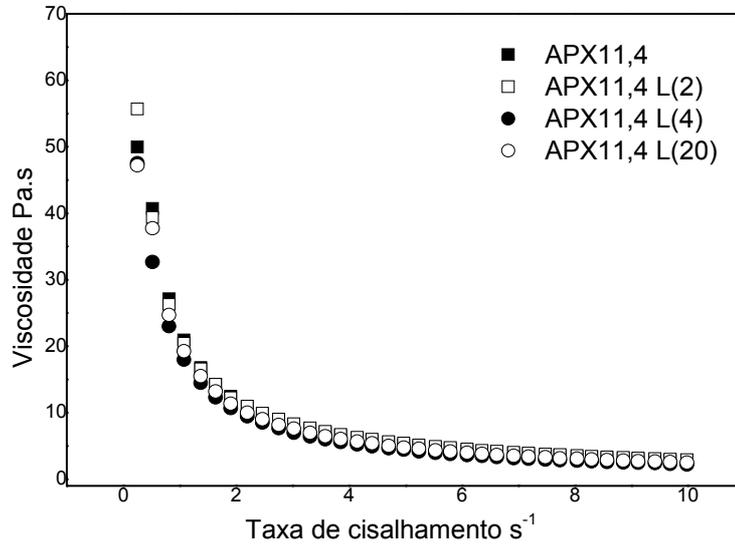
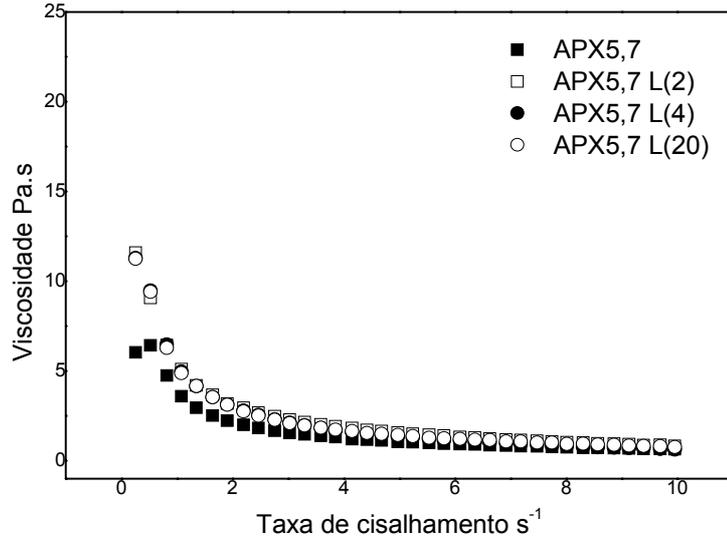
Fluidos <i>aphrons</i>	Densidade (g/cm ³)	Volume de ar (%)
APX5,7 S(8)	0,39	64,4
APX5,7 B(20)	0,40	64,5
APX5,7 S(20)	0,40	63,3
APX11,4 S(20)	0,43	60,0
APX11,4 B(20)	0,45	58,1
APX22,8 S(8)	0,45	68,9
APX11,4 B(4)	0,48	53,3
APX5,7 S(4)	0,48	50,0
APX22,8 S(20)	0,51	50,0
APX22,8 B(4)	0,52	75,0
APX11,4 S(8)	0,53	50,0
APX5,7 B(2)	0,55	51,8
APX11,4 S(4)	0,55	48,3
APX5,7 B(4)	0,59	54,8
APX22,8 S(4)	0,59	27,6
APX11,4 B(2)	0,60	41,9
APX22,8 B(2)	0,62	40,0
APX5,7 L(4)	0,62	40,0
APX22,8 B(20)	0,66	36,7
APX11,4 L(4)	0,67	35,5
APX11,4 L(2)	0,70	32,3
APX22,8 L(2)	0,71	32,3
APP5,7 S(8)	0,78	23,3
APX22,8 L(4)	0,80	22,3
APX5,7 L(20)	0,81	16,1
APP5,7 B(20)	0,82	23,3
APX11,4 L(20)	0,82	16,1
APP5,7 B(4)	0,83	16,7
APP5,7 B(2)	0,84	16,7
APP5,7 S(4)	0,84	16,7
APP5,7 L(4)	0,85	13,8
APX5,7 L(2)	0,86	16,1
APP5,7 S(20)	0,88	13,3
APP11,4 B(2)	0,89	9,7
APP11,4 B(20)	0,89	9,7
APP11,4 B(4)	0,90	9,7
APX22,8 L(20)	0,90	10,0
APP5,7 L(2)	0,90	10,0
APP11,4 S(4)	0,91	6,7
APP22,8 S(8)	0,92	10,0
APP22,8 S(4)	0,93	6,7
APP22,8 S(20)	0,93	6,7
APP11,4 L(2)	0,93	6,5
APP11,4 S(20)	0,94	6,7
APP5,7 L(20)	0,94	7,1
APP22,8 B(2)	0,95	6,8
APP11,4 S(8)	0,95	6,7
APP11,4 L(4)	0,95	3,2
APP22,8 B(4)	0,96	16,7
APP22,8 B(20)	0,96	17,2
APP22,8 L(2)	0,96	*
APP11,4 L(20)	0,97	6,7
APP22,8 L(4)	0,97	*
APP22,8 L(20)	0,98	*

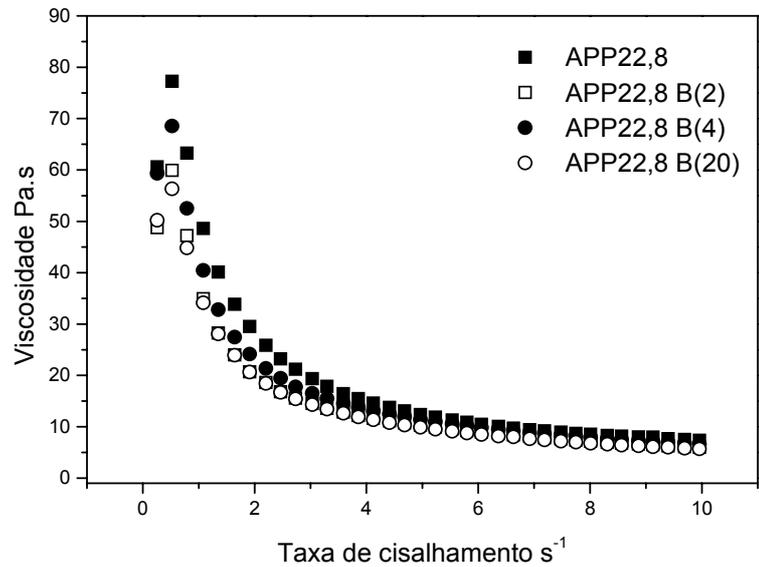
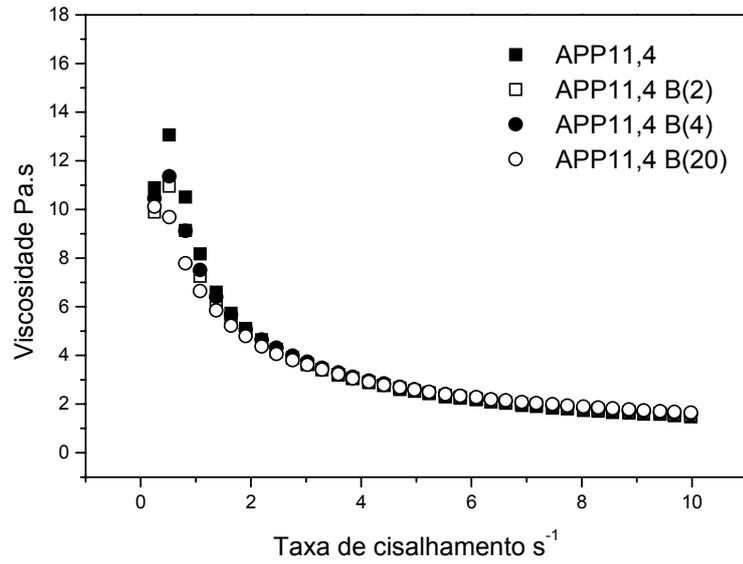
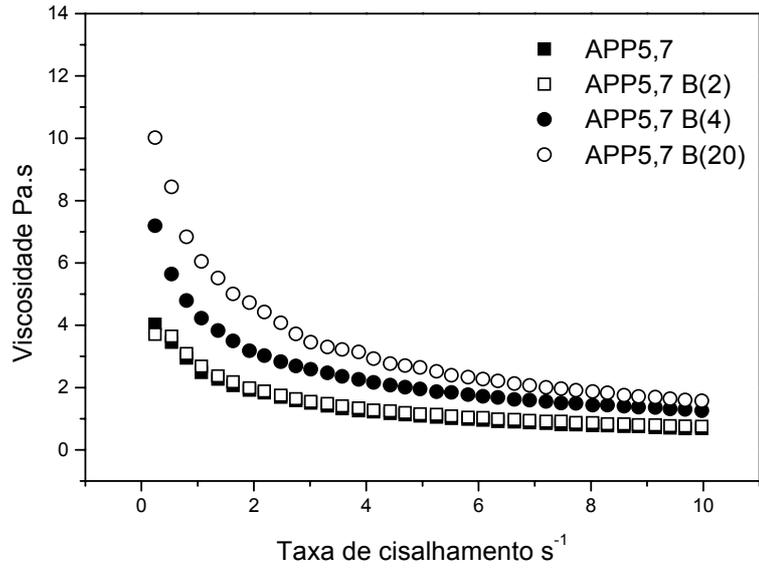
ANEXO III

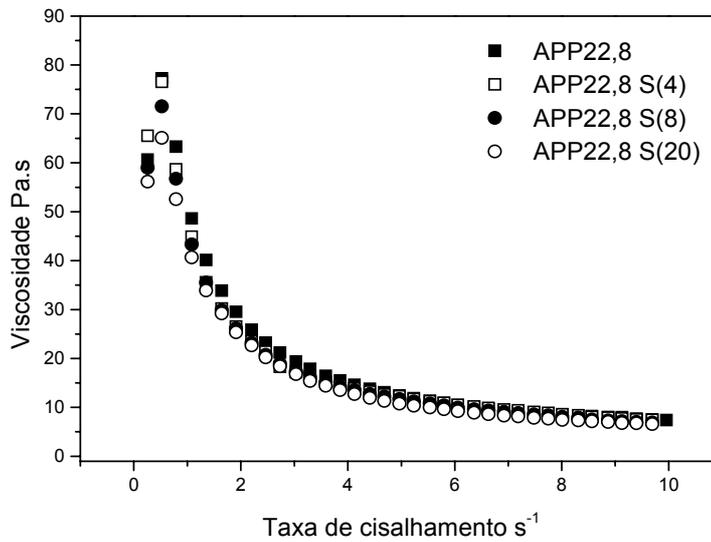
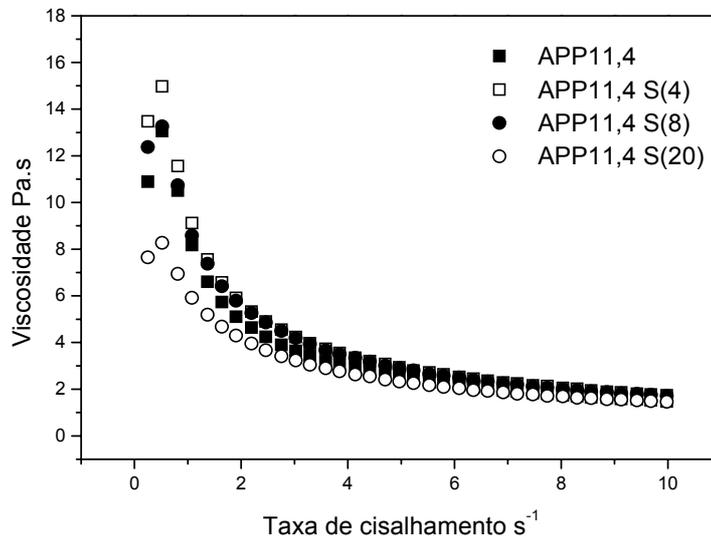
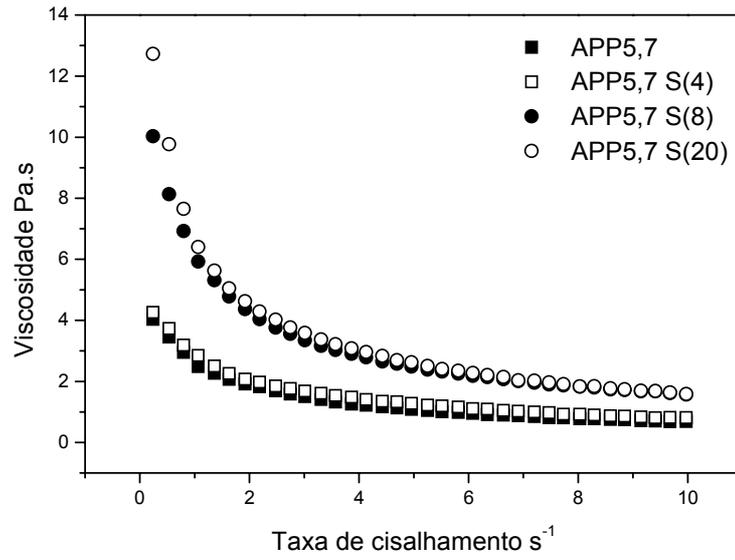
Neste anexo, estão apresentadas as curvas de viscosidade dos fluidos a base de goma xantana e PHPA produzidos com os tensoativos Blue streak[®], SDS e L₁₀. Em cada gráfico, os fluidos estão nomeados com a simbologia já adotada no corpo textual da Dissertação.

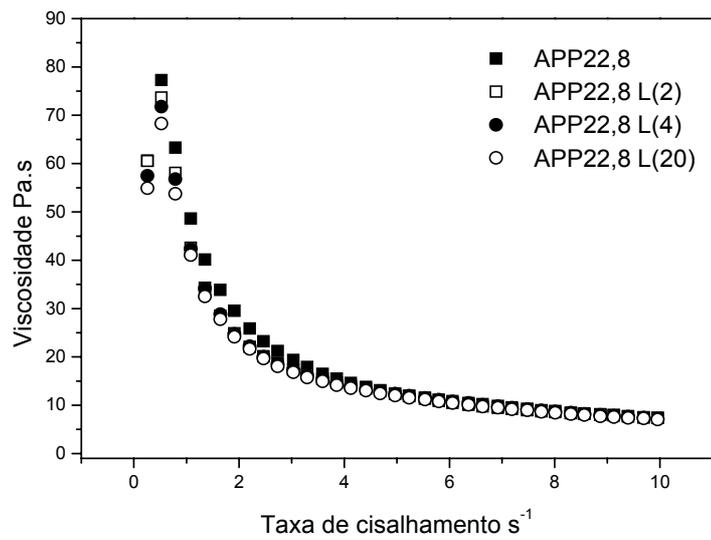
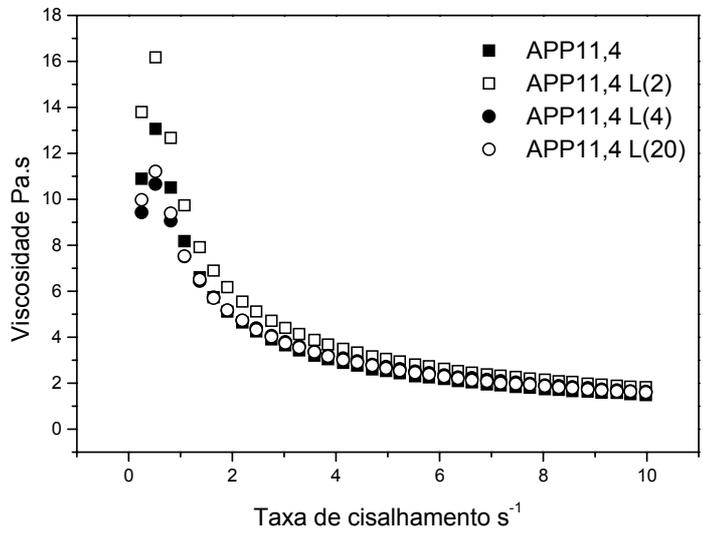
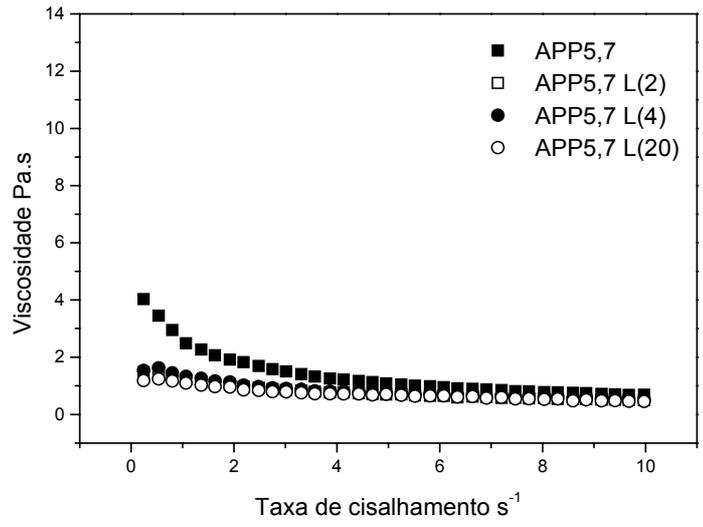












Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)