



ROBERTA KAMEI RODRIGUES

**REOLOGIA DE MICELAS GIGANTES: FUNDAMENTOS E
APLICAÇÃO NA EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO**

CAMPINAS

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

ROBERTA KAMEI RODRIGUES

**REOLOGIA DE MICELAS GIGANTES: FUNDAMENTOS E
APLICAÇÃO NA EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO**

ORIENTADOR: PROF. DR. EDVALDO SABADINI

**COORIENTADORA: PROFA. DRA. ROSÂNGELA BARROS ZANONI
LOPES MORENO**

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO INSTITUTO
DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE DOUTORA EM CIÊNCIAS

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR
ROBERTA KAMEI RODRIGUES E ORIENTADA PELO PROF. DR. EDVALDO
SABADINI.

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

CAMPINAS

2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR DANIELLE DANTAS DE SOUSA -
CRB8/6490 - BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

R618r Rodrigues, Roberta Kamei (1983-).
Reologia de micelas gigantes: fundamentos e aplicação na exploração de petróleo / Roberta Kamei Rodrigues. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Edvaldo Sabadini.
Coorientadora: Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Surfactantes. 2. Micelas gigantes. 3. Redução de atrito hidrodinâmico. 4. Reologia. 5. Gravel-pack. I. Sabadini, Edvaldo. II. Moreno, Rosângela Barros Zanoni. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Rheology of wormlike micelles: fundamentals and application in oil exploration

Palavras-chave em inglês:

Surfactants
Wormlike micelles
Drag reduction
Rheology
Gravel-pack

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Edvaldo Sabadini [Orientador]
Elizabeth Pinheiro Gomes Arêas
André Leibsohn Martins
Paulo de Tarso Vieira e Rosa
Antonio Carlos Bannwart

Data de defesa: 30/10/2013

Programa de pós-graduação: Química

“Em algum lugar, algo incrível está esperando para ser descoberto.”
Carl Sagan

À minha família, com carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edvaldo Sabadini, pela orientação e ajuda no meu crescimento pessoal e profissional.

Aos professores e colaboradores Watson Loh, Rosângela Zanoni, André Martins, Rosana Lomba, Mauricio Folsta, Bruno Loureiro e Antônio Bannwart, pela ajuda no andamento e interpretação dos experimentos e por serem sempre acessíveis.

Às agências financiadoras Capes e Petrobras, por propiciarem a realização do projeto através das bolsas de estudo e de apoios financeiros.

À equipe do Cepetro, pelo uso da infraestrutura do laboratório LabPetro, pelo apoio técnico e nas prestações de contas do projeto.

À equipe do Laboratório de Fluidos e Fenômenos de Transporte da Faculdade do Centro Leste – UCL, pelo uso da infraestrutura do laboratório e pelo apoio técnico.

Aos professores e funcionários do IQ, pelas diversas formas de assistência que facilitaram a execução deste projeto.

Às amigas Ana Percebom e Vanessa, pelas imagens cedidas.

Aos amigos do laboratório: Ana Percebom (novamente), César, Gabriela, Kelly, Larissa, Letícia, Lilian, Maira, Maíra, Marcelo, Marcus, Marina, Natália Gonçalves, Rafael Ungarato, Rafael Vicelino, Renata, Rogério, Thiago, Vanessa (novamente), Ana Paula, Atílio, Bia, Bruno

Alvarenga, Daniel Walker, Darlene, Eduardo, Fábio, Fernanda Poletto, Fernanda Rosa, Fernanda Egidio, Henrique, Jacks, Karl, Melissa, Nathália Carneiro, Nathan, Raphael Marcelli, Sarah, Victor, Wei, Fernanda Lima, Rúbia, Adriana, Déborah, Renato Nunes, Luiz Victor, Caroline, Elisa, Juliana, Luis Eduardo, Bruno Morandi e Daniel Catini; por todo o apoio e disposição em ajudar.

Aos queridos amigos Carlos, Karen, Daniel, Karina, Ronaldo, Bruno, Kaoma, Thaís, Juliana, Guilherme e Léo, pelo apoio, amizade constante e por todos os momentos de descontração.

E novamente aos membros da Confraria B, Carlos e Karen, pelas (nem sempre) produtivas discussões sobre os mais variados assuntos.

Aos meus pais, Nely e Roberto, às minhas irmãs, Liza e Helen, à minha sobrinha, Lídia, e ao meu noivo, Pedro, por estarem sempre ao meu lado, mesmo à distância, por enfrentarem desafios comigo e pela compreensão sem limites.

Roberta Kamei Rodrigues

robertakamei@yahoo.com.br ou rokamei@gmail.com

Rua Cura D'ars, 786 – Prado

CEP: 30411-197

Belo Horizonte, MG

Data de nascimento: 19 de maio de 1983

Nacionalidade: brasileira

Estado civil: solteira

Formação Acadêmica

Doutorado Direto em Química 2009 - 2013

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Título da Tese: Reologia de Micelas Gigantes – Fundamentos e Aplicação na Exploração de Petróleo

Orientador: Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

Coorientadora: Profa. Dra. Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno

Agência Financiadora: Petróleo Brasileiro S.A. – Petrobras

Bacharelado em Química Tecnológica 2004 - 2009

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Idiomas

Inglês fluente

Atividade Docente

Programa de Estágio Docente

2º Sem - 2010

Disciplina de Físico-Química Experimental

Instituto de Química da UNICAMP

Atividades: preparar e acompanhar alunos nas atividades experimentais

Publicações

Rodrigues, R. K.; Ito, T. H.; Sabadini, E., “Thermal-stability of Mixed Giant Micelles of Alkyltrimethylammonium Surfactants and Salicylate”, *J. Coll. Int. Sci.*, **2011**, 364, 407-412

Rodrigues, R. K.; da Silva, M. A.; Sabadini, E.; “Worm-like Micelles of CTAB and Sodium Salicylate under Turbulent Flow”, *Langmuir*, **2008**, 24, 13875-13879

Participação em Eventos (somente os eventos mais relevantes estão mencionados)

14th European Student Colloid Conference

Jun 2013

Local: Potsdam-Golm, Alemanha

Título do trabalho apresentado: “Thermal-Stability of Wormlike Micelles in Salt Water”

Rio Oil and Gas Expo and Conference

Set 2012

Local: Rio de Janeiro, RJ

Título do trabalho apresentado: “Optimization of the Gravel-pack Operation by Addition of Macromolecules”

25th Meeting of the European Colloid and Interface Society

Set 2011

Local: Berlim, Alemanha

Título do trabalho apresentado: “Drag Reduction Induced by Mixed Giant Micelles”

RESUMO

O presente trabalho descreve o potencial das micelas gigantes como aditivos para facilitar operações de *gravel-pack*. O objetivo da operação de completação *gravel-pack* é a obtenção de um filtro de areia ou cerâmica (*gravel*) capaz de conter a areia da formação durante a produção de um poço de petróleo. As micelas gigantes podem ser utilizadas na fase de preenchimento do *gravel-pack*, com a finalidade de produzir um sistema capaz de reduzir as perdas de carga geradas pelo fluxo turbulento do fluido (por redução de atrito hidrodinâmico), melhorar a homogeneidade da distribuição de areia na dispersão e, conseqüentemente, viabilizar a operação em cenários de janela operacional estreita.

O fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico está relacionado com a menor energia requerida para o escoamento de líquidos em regime turbulento, quando certas macromoléculas estão dissolvidas. Estudos indicam que a redução de atrito hidrodinâmico pode estar diretamente relacionada à flexibilidade e ao tamanho de macromoléculas, que podem interagir com os vórtices e evitar a dissipação da energia. Soluções de alguns surfactantes, em determinadas condições, podem formar micelas alongadas (gigantes). O sistema resultante possui algumas características de soluções poliméricas, sendo capaz de produzir o mesmo efeito, sem, no entanto, sofrer degradação mecânica devido ao bombeamento ou cisalhamento prolongado.

Foram desenvolvidos estudos fundamentais a partir de medidas reológicas, calorimétricas e de espalhamento dinâmico de luz para investigar a estabilidade térmica e mecânica de micelas gigantes formadas por surfactantes catiônicos e ânions aromáticos. Em seguida, foram avaliadas as melhores

composições, nas quais se obtiveram significativos níveis de redução de atrito hidrodinâmico em condições de temperaturas de fundo de poço, em soluções de alta salinidade e usando-se micelas gigantes formadas por surfactantes comerciais. Os resultados desses estudos fundamentais foram utilizados para avaliar o desempenho das micelas gigantes em circuitos de escoamento. Também foi verificado o efeito da presença das micelas gigantes no arraste de grão de areia, em condições próximas às das operações de *gravel-pack*.

ABSTRACT

This thesis describes the potential of wormlike micelles as additives to improve gravel-pack operations. The aim of the completion operation of gravel-pack is to create a sand or ceramic filter able to contain the sand formation during the production of an oil well. Wormlike micelles may be used during the gravel-pack operation in order to produce a system capable of reducing friction losses on a fluid in turbulent flow (by drag reduction), to improve the homogeneity of the distribution of sand dispersion and thus facilitate the operation in case of narrow window scenarios.

The phenomenon of drag reduction is related to the lower energy required for liquid transports in turbulent flow when certain macromolecules are dissolved. Studies indicate that drag reduction can be directly related to the flexibility and size of the macromolecules, which can interact with the vortices and prevent dissipation of energy. Solutions of some surfactants, under certain conditions, can form long micelles (wormlike micelles). The resulting system has some characteristics of polymer solutions, being able to produce the same effect, however without suffering degradation due to pumping or high shear.

Fundamental studies were conducted using rheological, calorimetric and dynamic light scattering measurements in order to investigate the thermal and mechanical stability of wormlike micelles formed by cationic surfactants and aromatic anions. Then, the best compositions were evaluated, which were obtained significant levels of drag reduction under bottom hole temperature, in solutions of high salinity and using wormlike micelles formed by commercial surfactants. The results of these fundamental studies were used to evaluate the performance of wormlike micelles in flow loops. We also checked the effect

of the presence of wormlike micelles on the sand grains transport in conditions close to the gravel-pack operations.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS	xix
LISTA DE FIGURAS	xxiii
LISTA DE TABELAS	xliii
Capítulo 1 – A produção de petróleo e a técnica de <i>gravel-pack</i>	1
Capítulo 2 – Fundamentos de reologia	13
2.1 – Medidas reológicas	20
Capítulo 3 – Redução de atrito hidrodinâmico	27
3.1 – Agentes redutores de atrito hidrodinâmico	30
3.2 – Descrição do fenômeno	32
Capítulo 4 – Micelas gigantes	49
4.1 – Modelo de formação de micelas em solução	52
4.2 – Modelo de formação de micelas gigantes	55
4.3 – Dinâmica das micelas gigantes	59
4.4 – Redução de atrito hidrodinâmico por micelas gigantes	64
Capítulo 5 – Estudo fundamental para a escolha do cossoluto a ser utilizado na preparação das micelas gigantes	67
Aspectos termodinâmicos sobre a formação de micelas	71
Medidas de raio hidrodinâmico aparente das micelas	85

Capítulo 6 – Micelas gigantes: escolha dos melhores sistemas para serem aplicados na operação de <i>gravel-pack</i>	95
6.1 – Redução de atrito hidrodinâmico em soluções de micelas gigantes	97
6.2 – Estabilidade térmica das micelas gigantes mistas	100
Estabilidade das micelas mistas na ausência de cossolutos	114
6.3 – Redução de atrito hidrodinâmico com reagentes comerciais	118
6.4 – Estabilidade térmica das micelas gigantes em água do mar	123
6.5 – Redução de atrito hidrodinâmico e aspectos termodinâmicos sobre a formação de micelas gigantes em fluido de completação	132
Capítulo 7 – Estudo sobre a redução de atrito hidrodinâmico por micelas gigantes em escala ampliada	139
7.1 – Mudanças no fator de atrito na presença de micelas gigantes	140
Efeito das micelas gigantes sobre o arraste de grão de areia	150
7.2 – Medidas da estabilidade térmica das micelas gigantes	156
7.3 – Medidas da estabilidade térmica das micelas gigantes mistas	163
Capítulo 8 – Conclusões	169
Referências Bibliográficas	173
Anexo 1	181
Anexo 2	189

LISTA DE ABREVIATURAS

Alfabeto latino

a_0 – área efetiva ocupada pela cabeça polar do surfactante

Brij 97 – polioxietileno-(10)-oleil-éter

CMC – concentração micelar crítica

CPP – parâmetro de empacotamento crítico

C_n TABr – brometo de alquiltrimetilamônio (n = número de átomos de carbono na cadeia alquila)

D – diâmetro tubular

D_e – número de Deborah

$D_c(\bar{L})$ – coeficiente de difusão de uma macromolécula de comprimento \bar{L}

DLS – espalhamento dinâmico de luz

D_t – coeficiente de difusão translacional

E – energia na extremidade de uma micela cilíndrica

f – fator de atrito

F – energia livre de Helmholtz

F_0 – constante que contém as características geométricas da célula do reômetro

$g^{(1)}(t)$ – função de correlação do campo elétrico

$g^{(2)}(t) - 1$ – função de correlação da intensidade de luz espalhada

G – energia livre de Gibbs

G_0 – módulo de cisalhamento

h_α – onda alfa

H – energia livre de cadeias poliméricas comparadas a molas anarmônicas ao serem estiradas

I_0 – feixe de laser incidido sobre uma solução

$I(t)$ – luz espalhada que chega a um detector

ITC – titulação calorimétrica isotérmica

k – constante de reação de quebra de uma macromolécula em duas partes

k_B – constante de Boltzmann

K – viscosidade aparente

l – comprimento da cadeia do surfactante

L – distância entre os pontos onde são feitas medidas de pressão

MM – massa molar média de um polímero

M_r – módulo de rigidez

n – índice de comportamento de um fluido

n_0 – índice de refração do solvente

NaSal – salicilato de sódio

PAM – poli(acrilamida)

PEO – poli(óxido de etileno)

PIB – poliisobutileno

PS – poliestireno

q – vetor de espalhamento

q_i – energia da diluição da i -ésima injeção

r – frequência relativa à formação dos vórtices

RAH – redução de atrito hidrodinâmico

Re – número de Reynolds

R_g – raio de giração

R_h – raio hidrodinâmico

s – desvio padrão amostral

SDS – dodecilsulfato de sódio

t_{N-1} – distribuição t de *Student* com $N - 1$ graus de liberdade

t_{quebra} – tempo de reação de quebra de uma macromolécula em duas partes

$t_{reptação}$ – tempo de reptação de uma macromolécula

u – parâmetro de ajuste da teoria de Kolmogorov

$U(r)$ – flutuações tridimensionais de velocidade

v – velocidade de escoamento

v_{ch} – volume da cadeia hidrofóbica do surfactante

W^* – número de onda de dissipação de energia

Alfabeto grego

β – parâmetro de interação entre surfactantes

γ – deformação

$\dot{\gamma}$ – taxa de cisalhamento

Γ – razão entre o comprimento de um polímero e o tamanho de um vórtice

δ – razão entre os raios das peças externa e interna de uma célula de um reômetro

ΔH – variação de entalpia

ΔP – diferencial de pressão

ΔS – variação de entropia

ϵ – média populacional

η – constante de viscosidade

θ – ângulo de detecção da luz espalhada

κ_i – autovalor do i -ésimo modo de relaxação coordenado de uma macromolécula

λ – tempo de relaxação

λ_L – comprimento de onda da luz incidente

μ – potencial químico

ξ – comprimento de correlação de cadeias poliméricas em solução

Π – pressão osmótica da solução micelar

ρ – densidade

τ – tensão de cisalhamento

$\tau A(\tau)$ – tempo de decaimento da população de partículas

τ_0 – tensão limite de escoamento

ω – elongação sofrida por uma cadeia polimérica

Ω – velocidade angular

Ω_t – constante específica para um par polímero + solvente

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Coluna de perfuração com uma broca do tipo PDC (*Polycrystalline Diamond Compact*). 2
- Figura 1.2.** Tela de produção. 4
- Figura 1.3.** Seção transversal do poço durante a propagação da onda alfa criada durante a operação de gravel-pack. No diagrama estão indicados (a) o poço aberto, (b) a área de escoamento a ser preenchida pelas partículas, (c) a tela, (d) o *wash pipe*, (e) o leito de gravel (onda alfa) e (f) o reservatório. Na figura, h_α representa a altura de grãos depositados durante a onda α . 5
- Figura 1.4.** Etapa de injeção realizada na operação de *gravel-pack* em um poço aberto. 6
- Figura 1.5.** Etapa de propagação da onda alfa realizada na operação de *gravel-pack* na porção horizontal do poço, já no interior do reservatório. 7
- Figura 1.6.** Etapa de propagação da onda beta realizada na operação de *gravel-pack* na porção horizontal do poço. 8

Figura 1.7. Etapa de propagação da onda beta. A flecha vermelha indica o sentido em que os grãos de areia se acumulam. As flechas verdes indicam o caminho do fluido, o qual percorre um trecho a poço aberto, atravessa a tela, segue pelo anular estreito (tela –*wash pipe*) e retorna pelo interior do *wash pipe*. **9**

Figura 1.8. Valores de número de Reynolds e temperatura estimados em um poço de 8,75 polegadas perfurado em um reservatório a 60 °C. As telas e o *wash pipe* possuem 6,75 e 2,78 polegadas, respectivamente. **10**

Figura 2.1. Corpo em deformação quando aplicada uma tensão de cisalhamento. **13**

Figura 2.2. Perturbação mecânica produzida por uma determinada força de cisalhamento no modelo de placas paralelas. **14**

Figura 2.3. Perfis de curvas de fluxo de um fluido newtoniano (em preto) e de fluidos não newtonianos (pseudoplástico em azul, dilatante em vermelho, plástico de Bingham em verde e fluido de Herschel-Bulkley em cinza). **17**

Figura 2.4. Células dos sistemas de medição de reômetros rotacionais, dos tipos cilindros coaxiais, (a) *double gap* e (b) *Searle*, (c) cone-placa e (d) placa-placa. **21**

Figura 2.5. Representação esquemática do sistema *double gap*. O rotor se encontra entre as duas superfícies líquidas (azuis). A base é o cilindro maciço mais interno conectado à superfície mais externa. No detalhe, os vórtices de Taylor formados. **23**

Figura 2.6. Curva de fluxo feita para água. Na figura estão destacadas (a) a região em que a amostra deve escoar em regime laminar, (b) a região de transição (em que os vórtices de Taylor devem ser formados) e (c) a região em que a amostra deve escoar em regime turbulento. **25**

Figura 2.7. Tensão de cisalhamento em função da velocidade angular medida para água (em vermelho) e solução de 20 ppm de poli(óxido de etileno), de massa molar $5,0 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ (em preto), a 25 °C. **26**

Figura 3.1. Ensaio realizado pelos bombeiros de Nova York, no final da década de 1960, para demonstrar o potencial do efeito de redução de atrito hidrodinâmico. Uma bomba impulsiona água por uma das mangueiras e solução de poli(óxido de etileno) por outra. **29**

Figura 3.2. Regimes de fluxo em tubos. A curva em preto, que está relacionada com baixos números de Reynolds, descreve o regime laminar. A curva em verde descreve o regime turbulento. A curva em vermelho, proposta por Virk, descreve a curva de máxima redução de atrito hidrodinâmico que uma solução polimérica pode atingir. E a região entre as curvas verde e vermelha (P) descrevem o comportamento de soluções poliméricas em fluxo. A curva descrita por uma determinada solução dependerá de características do polímero, tais como concentração, solubilidade e massa molar. **34**

Figura 3.3. Representação do modelo da macromolécula, constituída por esferas e molas, em solução. O cisalhamento induz o alinhamento da macromolécula ao fluxo, seguida pela volta ao estado de equilíbrio devido ao movimento browniano. **39**

Figura 3.4. Representação dos quatro primeiros modos característicos dos movimentos coordenados de uma macromolécula flexível. **40**

Figura 3.5. Representação esquemática das escalas relativas às dimensões espaciais dos vórtices (r) e do raio de giração da molécula (R_g). Somente perturbações de escala r que estejam dentro da região passiva deformarão a macromolécula, desde que o R_g esteja nesse limite. **45**

Figura 3.6. Representação da alongação dinâmica de uma macromolécula (em vermelho) ao interagir e impedir o desenvolvimento de um vórtice. **46**

Figura 3.7. Porcentagem de redução de atrito hidrodinâmico, em solução de poliisobutileno de massa molar $2,5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ em querosene, por tempo. O experimento foi feito em uma câmara dotada de dois discos com rotação em sentidos contrários. **47**

Figura 4.1. Estrutura molecular do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio. **49**

Figura 4.2. Representação das formas de agregados relacionadas com as estruturas das moléculas de surfactante e os respectivos valores de CPP. **51**

Figura 4.3. Esquema de uma micela gigante formada a partir de pequenas micelas de um surfactante com adição de um cossoluto. No detalhe, o desenho indica o posicionamento das moléculas do cossoluto entre as moléculas do surfactante. **58**

Figura 4.4. (a) Representação de uma molécula de polímero entrelaçada em uma rede de cadeias poliméricas. (b) Processo de reptação de uma molécula de polímero que, depois de aplicada uma tensão no sistema, deixa o tubo formado pelas cadeias vizinhas, porém, novas cadeias formam um novo tubo. **61**

Figura 4.5. Viscosidade aparente medida para uma solução de brometo de hexadeciltrimetilamônio na concentração $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e salicilato de sódio nas concentrações 1,2; 1,6; 2,0 e $2,4 \text{ mmol L}^{-1}$, em função da temperatura. A curva experimental feita com água foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos. A velocidade angular utilizada foi mantida fixa em 612 rpm . **65**

Figura 5.1. Íon salicilato nas conformações (a) *orto*, (b) *meta* e (c) *para*. **69**

Figura 5.2. Variação da entalpia de diluição obtida para o surfactante C_{14}TABr , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. **72**

Figura 5.3. Curva de titulação calorimétrica isotérmica, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, de solução de C_{14}TABr $14,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de salicilato $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ na forma isomérica *orto*. Na figura estão apresentadas estruturas esquemáticas das micelas (esférica e gigante), que serão explicadas no texto. **74**

Figura 5.4. Curva de titulação calorimétrica isotérmica, a 25 °C, de solução de C₁₄TABr 14,0 mmol L⁻¹ em solução de salicilato 1,5 mmol L⁻¹ na forma isomérica *meta*. Na figura estão apresentadas estruturas esquemáticas das micelas (esférica e alongada), que serão explicadas no texto. **75**

Figura 5.5. Curva de titulação calorimétrica isotérmica, a 25 °C, de solução de C₁₄TABr 14,0 mmol L⁻¹ em solução de salicilato 1,5 mmol L⁻¹ na forma isomérica *para*. Na figura estão apresentadas estruturas esquemáticas das micelas (esférica e alongada), que serão explicadas no texto. **76**

Figura 5.6. Torque medido (na velocidade angular de 900 rpm) em soluções do surfactante C₁₄TABr com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *orto* (em vermelho), *meta* (em verde) e *para* (em azul marinho) em função da temperatura. A concentração do surfactante nas soluções é 2,0 mmol L⁻¹ e a dos cossolutos, 1,2 mmol L⁻¹. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos. **80**

Figura 5.7. Curva de titulação calorimétrica isotérmica, a 50 °C, de solução de C₁₄TABr 14,0 mmol L⁻¹ em solução de salicilato 1,5 mmol L⁻¹ na forma isomérica *orto*. **82**

Figura 5.8. Torque medido (na velocidade angular de 900 *rpm*) em solução do surfactante C₁₄TABr com o cossoluto salicilato na forma isomérica *orto* (em vermelho). A concentração do surfactante na solução é 4,0 *mmol L*⁻¹ e a do cossoluto, 1,5 *mmol L*⁻¹. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos. 84

Figura 5.9. Contagem de fótons detectados no espalhamento dinâmico de luz de soluções de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *orto* (em vermelho), *meta* (em verde) e *para* (em azul marinho), durante um intervalo de tempo de 150 segundos. 87

Figura 5.10. Funções de correlação de intensidade de radiação espalhada normalizada obtidas para soluções de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *orto* (em vermelho), *meta* (em verde) e *para* (em azul marinho). 89

Figura 5.11. Tempos de decaimento da população de partículas obtidos para soluções de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *orto* (em vermelho), *meta* (em verde) e *para* (em azul marinho). 90

Figura 5.12. Medidas de raio hidrodinâmico aparente obtidas para soluções de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *orto* (em vermelho), *meta* (em verde) e *para* (em azul marinho). 92

Figura 6.1. Tensão de cisalhamento em função da velocidade angular medida em soluções dos surfactantes C_{12} TABr (em vermelho), C_{14} TABr (em verde), C_{16} TABr (em azul marinho), C_{18} TABr (em azul ciano), C_{16} TABr e Brij 97 na proporção 9/1 (em magenta) e C_{16} TABr e SDS na proporção 8/1 (linha pontilhada em cinza). A concentração dos surfactantes nas soluções é $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a de NaSal (adicionada em todas as soluções), $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos. **98**

Figura 6.2. Torque medido (na velocidade angular de 900 rpm) em soluções dos surfactantes C_{12} TABr (em vermelho), C_{14} TABr (em verde), C_{16} TABr (em azul marinho) e C_{18} TABr (em azul ciano) em função da temperatura. A concentração dos surfactantes nas soluções é $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a de NaSal (adicionada em todas as soluções), $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos. **100**

Figura 6.3. Modificação sofrida pelas estruturas micelares ao serem aquecidas e cisalhadas. O cisalhamento provoca colisão entre as macromoléculas e, ao ser atingida a temperatura T_1 , elas se unem e formam estruturas ramificadas. **102**

Figura 6.4. Modificação sofrida pelas estruturas micelares ao serem aquecidas e cisalhadas. Ao atingir a temperatura T_2 , as micelas gigantes de desestabilizam e são formadas estruturas cilíndricas menores. **103**

Figura 6.5. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de micelas gigantes de $C_{14}\text{TABr}$, $C_{16}\text{TABr}$ e $C_{18}\text{TABr}$. 104

Figura 6.6. Torque medido (na velocidade angular de 900 rpm) em soluções dos surfactantes $C_{16}\text{TABr}$ (em vermelho) e das combinações $C_{16}\text{TABr}$ 1,2 mmol L^{-1} e $C_{12}\text{TABr}$ 0,8 mmol L^{-1} (em verde) – cuja razão molar $C_{12}\text{TABr} / (C_{16}\text{TABr} + C_{12}\text{TABr})$ é 0,6 – e $C_{16}\text{TABr}$ 0,6 mmol L^{-1} e $C_{12}\text{TABr}$ 1,4 mmol L^{-1} (em azul) – cuja razão molar $C_{12}\text{TABr} / (C_{16}\text{TABr} + C_{12}\text{TABr})$ é 0,3 – em função da temperatura. A concentração total de surfactante nas soluções é 2,0 mmol L^{-1} e a de NaSal (adicionada em todas as soluções), 1,2 mmol L^{-1} . A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos. 106

Figura 6.7. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de $C_{12}\text{TABr}$ e $C_{16}\text{TABr}$. A concentração total de surfactante foi mantida em 2,0 mmol L^{-1} e a de NaSal, em 1,2 mmol L^{-1} . 108

Figura 6.8. Temperaturas em que foram verificadas as transições T_2 nas soluções de $C_{14}\text{TABr}$ e $C_{16}\text{TABr}$. A concentração total de surfactante foi mantida em 2,0 mmol L^{-1} e a de NaSal, em 1,2 mmol L^{-1} . Os pontos em verde são medidas experimentais e a linha preta contínua une os resultados dos cálculos de T_2 feitos considerando a ausência de sinergismo entre os surfactantes, a partir da Equação 6.1. 110

Figura 6.9. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de $C_{18}TABr$ e $C_{16}TABr$. A concentração total de surfactante foi mantida em $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a de NaSal, em $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$. Os pontos em azul são medidas experimentais e a linha preta contínua une os resultados dos cálculos de T_2 feitos considerando a ausência de sinergismo entre os surfactantes, a partir da Equação 6.1. 111

Figura 6.10. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de $C_{16}TABr$ e SDS. A concentração total de surfactante foi mantida em $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a de NaSal, em $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$. 112

Figura 6.11. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de $C_{16}TABr$ e Brij 97. A concentração total de surfactante foi mantida em $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a de NaSal, em $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$. 114

Figura 6.12. Concentração micelar crítica (CMC) das micelas mistas dos sistemas $C_{12}TABr / C_{16}TABr$ (pontos em verde) e $C_{14}TABr / C_{16}TABr$ (pontos em azul) em função da fração molar de $C_{16}TABr$. As linhas preta e vermelha contínuas unem os resultados dos cálculos de CMC feitos para os sistemas $C_{12}TABr / C_{16}TABr$ e $C_{14}TABr / C_{16}TABr$, respectivamente, a partir da Equação 6.2. 117

Figura 6.13. Tensão de cisalhamento em função da velocidade angular medida em soluções das formulações comerciais Arquad 12-50 (em vermelho), Arquad 16-50 (em verde), Arquad SV-50 (em azul marinho), Arquad T-50 (em azul ciano), e Ethoquad O/12 (em magenta), na concentração 0,10% em massa. Em todas as soluções foi adicionado 0,02% em massa de NaSal. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

121

Figura 6.14. Torque, em função da temperatura, medido (na velocidade angular de 900 *rpm*) em soluções das formulações comerciais Arquad 12-50 (em vermelho), Arquad 16-50 (em verde), Arquad SV-50 (em azul marinho), Arquad T-50 (em azul ciano), e Ethoquad O/12 (em magenta), na concentração 0,10% em massa. Em todas as soluções foi adicionado 0,02% em massa de NaSal. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

122

Figura 6.15. Tensão de cisalhamento em função da velocidade angular medida em soluções da formulação comercial Ethoquad O/12 em água ultrapurificada (em vermelho) e em água do mar sintética (em verde) na concentração 0,10% em massa. Em todas as soluções foi adicionado 0,02% em massa de NaSal. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

125

Figura 6.16. Torque, em função da temperatura, medido (na velocidade angular de 900 *rpm*) em soluções da formulação comercial Ethoquad O/12 em água ultrapurificada (em vermelho) e em água do mar sintética (em verde) na concentração 0,10% em massa. Em todas as soluções foi adicionado 0,02% em massa de NaSal. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos. **126**

Figura 6.17. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de Ethoquad O/12 em água do mar sintética, com diferentes concentrações de NaSal. **128**

Figura 6.18. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de Ethoquad O/12 e NaSal em água do mar sintética. **129**

Figura 6.19. Curva de titulação calorimétrica isotérmica, a 25 °C, de solução de $C_{14}TABr$ 14,0 $mmol L^{-1}$ em solução de salicilato 1,5 $mmol L^{-1}$. Ambas as soluções foram preparadas em água do mar sintética, cuja composição se encontra na Tabela 6.1. **131**

Figura 6.20. Torque, em função da temperatura, medido (na velocidade angular de 900 *rpm*) em solução da formulação comercial Ethoquad O/12, na concentração 10,0 $mmol L^{-1}$, e NaSal, na concentração 6,0 $mmol L^{-1}$, em fluido de completção (em vermelho). A curva experimental feita com o fluido de completção (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos. **134**

Figura 6.21. Torque, em função da temperatura, medido (na velocidade angular de 900 *rpm*) em solução das formulações comerciais Ethoquad O/12 e Arquad 12-50, nas concentrações 0,60 e 0,20% em massa, respectivamente, e NaSal, na concentração 0,17% em massa, em fluido de completação (em verde). A curva experimental feita com o fluido de completação (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos. **136**

Figura 6.22. Curva de titulação calorimétrica isotérmica, a 25 °C, de solução de $C_{14}TABr$ $14,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de salicilato $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Ambas as soluções foram preparadas em fluido de completação, cuja composição se encontra na Tabela 6.2. **137**

Figura 7.1. Representação do circuito de escoamento em que foram feitas as medidas de redução de atrito hidrodinâmico. No esquema também está indicada a câmera de captura de imagens em alta velocidade, usada para medir a velocidade dos grãos de areia transportados. **142**

Figura 7.2. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para água (pontos em preto) e soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12 nas concentrações 0,10 (em vermelho); 0,20 (em verde); 0,30 (em azul marinho); 0,40 (em azul ciano) e 0,50% (em magenta) em massa, com 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,10% em massa de NaSal, respectivamente. A curva referente à equação de Blasius (linha tracejada em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados, assim como as assíntotas de máxima redução de atrito hidrodinâmico de Virk (linha contínua em preto) e máxima redução de atrito hidrodinâmico estimada para uma solução de micelas gigantes (linha tracejada em vermelho). **145**

Figura 7.3. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para soluções de carboximetilcelulose nas concentrações 0,250 (quadrados preenchidos), 0,300 (triângulos preenchidos) e 0,400% (círculos vazios), solução de mistura de carboximetilcelulose na concentração 0,090% e goma xantana na concentração 0,090% (quadrados vazios), solução de goma xantana na concentração 0,200% (losangos preenchidos), solução de poliacrilamida na concentração 0,125% (triângulos vazios) e solução de poliacrilamida na concentração 0,200% (círculos preenchidos). A curva referente à equação de Blasius (linha tracejada em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados, assim como a assíntota de máxima redução de atrito hidrodinâmico de Virk (linha contínua em preto). **148**

Figura 7.4. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12 na concentração 0,50% em massa e 0,10% em massa de NaSal, em água purificada (em verde) e água do mar sintética (em vermelho). A curva referente à equação de Blasius (linha tracejada em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados. 149

Figura 7.5. Sequência de imagens do escoamento de água e areia, com número de Reynolds igual a $7,0 \times 10^4$. O tempo entre a captação das imagens foi de 1,00 milissegundo. A marca vermelha destaca um grão de areia se deslocando na direção do fluxo. 150

Figura 7.6. Regimes de escoamento de um fluido ao redor de um cilindro (a) liso e (b) áspero. 153

Figura 7.7. Distribuição de grãos de areia em solução em uma câmera de vidro com um disco giratório (a) na ausência e (b) na presença de um redutor de atrito hidrodinâmico. As marcas em azul destacam a região de maior concentração de grãos de areia nos dois casos. 155

Figura 7.8. Representação do circuito de escoamento em que foram feitas as medidas de redução de atrito hidrodinâmico. 157

Figura 7.9. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para o fluido de completação (pontos em preto) e para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12 nas concentrações 0,50 (pontos em vermelho) e 0,70% (pontos em verde) em massa, com 0,30 e 0,42% em massa de NaSal, respectivamente, a 25 °C. A curva referente à equação de Blasius (linha em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados. **159**

Figura 7.10. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para o fluido de completação (pontos em preto) e para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12 nas concentrações 0,50 (pontos em vermelho); 0,70 (pontos em verde); 0,90 (pontos em azul marinho) e 1,10% (pontos em azul ciano) em massa, com 0,30; 0,42; 0,54 e 0,66% em massa de NaSal, respectivamente, a 40 °C. A curva referente à equação de Blasius (linha em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados. **161**

Figura 7.11. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para o fluido de completação (pontos em preto) e para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12 nas concentrações 0,50 (pontos em vermelho); 0,70 (pontos em verde); 0,90 (pontos em azul marinho) e 1,10% (pontos em azul ciano) em massa, com 0,30; 0,42; 0,54 e 0,66% em massa de NaSal, respectivamente, a 50 °C. A curva referente à equação de Blasius (linha em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados. **162**

Figura 7.12. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para o fluido de completação (pontos em vermelho) e para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12, Arquad 12-50 e NaSal nas concentrações 0,60; 0,20 e 0,17% (pontos em verde); 0,60; 0,20 e 0,22% (pontos em azul marinho) e 0,60; 0,30 e 0,22% (pontos em azul ciano), respectivamente, a 25 °C. A curva referente à equação de Blasius (em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados.

165

Figura 7.13. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para o fluido de completação (pontos em vermelho) e para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12, Arquad 12-50 e NaSal nas concentrações 0,60; 0,20 e 0,17% (pontos em verde); 0,60; 0,20 e 0,22% (pontos em azul marinho) e 0,60; 0,30 e 0,22% (pontos em azul ciano), respectivamente, a 40 °C. A curva referente à equação de Blasius (em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados.

166

Figura 7.14. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para o fluido de completação (pontos em vermelho) e para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12, Arquad 12-50 e NaSal nas concentrações 0,60; 0,20 e 0,17% (pontos em verde); 0,60; 0,20 e 0,22% (pontos em azul marinho) e 0,60; 0,30 e 0,22% (pontos em azul ciano), respectivamente, a 60 °C. A curva referente à equação de Blasius (em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados.

167

Figura A1.1. Esquema representativo da seringa, cela de amostra e cela de referência de um equipamento de titulação calorimétrica isotérmica. O esquema representa também a interação entre um ligante e uma macromolécula, cujo calor liberado (ou absorvido) é medido pelo equipamento. **182**

Figura A1.2. Representação da resposta de duas adições (exotérmica e endotérmica, respectivamente) em uma curva experimental de calorimetria de titulação. **183**

Figura A1.3. Variação da entalpia de diluição obtida para o surfactante $C_{14}TABr$, a $25\text{ }^{\circ}C$. **185**

Figura A1.4. Cálculo de $\Delta_{obs}H^{\theta}$, obtido pela prolongação das retas I e III, no ponto de inflexão da curva. **188**

Figura A2.1. Equipamento de espalhamento dinâmico de luz. Um feixe de laser I_0 é incidido sobre uma solução. A luz espalhada $I(t)$ chega a um detector (geralmente uma fotomultiplicadora) posicionado a um ângulo θ com o feixe incidente. O correlator obtém funções de correlação a partir do sinal elétrico. O computador extrai informações do espectro e da função de correlação. **189**

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1. Composição da água do mar sintética. 124

Tabela 6.2. Composição do fluido de completção. 133

Tabela 7.1. Velocidades médias ($\bar{v} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i$, em que \bar{v} é a média amostral das velocidades de arraste dos grãos de areia, v_i é o i -ésimo valor de velocidade e N , o número total de grãos de areia medidos) e desvios padrão ($s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (v_i - \bar{v})^2}$, em que s é o desvio padrão amostral das velocidades do movimento dos grãos de areia) calculados para o deslocamento dos grãos de areia em água e em solução de micelas gigantes submetidos ao fluxo nos números de Reynolds $3,0 \times 10^4$, $5,0 \times 10^4$ e $7,0 \times 10^4$. Para o cálculo de cada parâmetro foram consideradas, aproximadamente, 100 medidas de velocidade. Na tabela também estão incluídas as velocidade de escoamento dos fluidos nos mesmos números de Reynolds. 151

Tabela 7.2. Intervalos de confiança para médias populacionais estimados a partir da distribuição de *Student* ($\bar{v} - t_{N-1} \frac{s}{\sqrt{N}} < \epsilon < \bar{v} + t_{N-1} \frac{s}{\sqrt{N}}$, em que t_{N-1} é a distribuição t com $N - 1$ graus de liberdade, e ϵ , a média populacional das velocidades) para os dados da Tabela 7.1. O número de graus de liberdade é o número de grãos de areia coletados ao acaso menos um. 152

Tabela 7.3. Soluções de micelas gigantes mistas formadas a partir da combinação de formulações comerciais de surfactantes. 163

Capítulo 1

A produção de petróleo e a técnica de *gravel-pack*

Durante os últimos quarenta anos, com a depleção dos reservatórios terrestres e dos campos marítimos em águas rasas, a produção de hidrocarbonetos em águas profundas e ultraprofundas ganhou relevância na geopolítica mundial do petróleo [1].

A indústria do petróleo, no Brasil, é motor de desenvolvimento de muitas áreas de pesquisa. A crescente quantidade de poços produtores em ambientes com lâminas d'água cada vez mais profundas vem ocasionando inúmeros desafios e a busca por novas tecnologias tem sido fundamental. Por isso, a produção de petróleo no mar carece de novos conhecimentos, métodos científicos, serviços e mão de obra especializada [2].

Durante a perfuração de um poço de petróleo, as rochas são penetradas pela ação de rotação e peso aplicados a uma broca existente na extremidade de uma coluna de perfuração (Figura 1.1). A coluna de perfuração consiste basicamente de equipamentos direcionais (para manter trajetória projetada do poço), sensores de pressão, acompanhamento geológico, comandos (tubos de paredes espessas) e tubos de perfuração (tubos de paredes finas).



Figura 1.1. Coluna de perfuração com uma broca do tipo PDC (*Polycrystalline Diamond Compact*).

Os fragmentos da rocha gerados são removidos continuamente através de um fluido de perfuração. O fluido é injetado por bombas para o interior da coluna de perfuração e retorna à superfície através do espaço anular formado pelas paredes do poço e a coluna. Ao atingir determinada profundidade, a coluna de perfuração é retirada do poço e uma coluna de revestimento de aço, de diâmetro inferior ao da broca, é descida no poço. O anular entre os tubos de revestimento e as paredes do poço é cimentado com a finalidade de isolar as rochas atravessadas [3].

Após a operação de cimentação, a coluna de perfuração com uma nova broca de diâmetro menor do que o diâmetro interno do revestimento é novamente descida no poço, para o prosseguimento da perfuração. Esse processo é repetido até que a profundidade da formação objetivo seja alcançada. O poço é perfurado em diversas fases, caracterizadas pelos diferentes diâmetros de brocas [4].

Na exploração e produção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas, um problema frequente é a contenção de estruturas mineralógicas não consolidadas, ou de fácil fragmentação, quando essas são

perfuradas ou atravessadas. Essas formações contêm grãos que não estão suficientemente presos uns aos outros, ou seja, não há um agente de cimentação efetivo. Elas são comumente encontradas em fronteiras *Offshore* ao longo da costa Brasileira [5].

Quando um poço nessas condições começa a produzir, o fluxo de óleo pode desagregar o reservatório, principalmente no entorno próximo ao poço, onde as linhas de fluxo do escoamento estão concentradas. Esta movimentação pode levar todo o material particulado para dentro da coluna de produção. A entrada de material particulado da formação na coluna de produção pode criar problemas de erosão e deposição nas tubulações e demais equipamentos, o que pode gerar custos adicionais referentes a paradas de produção necessárias para troca das tubulações erodidas, limpeza dos equipamentos e demais serviços de manutenção e reparo [6]. Esses problemas podem ser evitados utilizando-se a operação conhecida como *gravel-pack* a poço aberto (OHGP – *Open Hole Gravel Pack*). A operação de *gravel-pack* consiste em posicionar no interior do poço aberto uma tela (Figura 1.2) em forma de tubo e preencher, através do bombeio de um fluido que contém areia ou esferas de cerâmica, o espaço anular formado entre a tela e a formação produtora [7].



Figura 1.2. Tela de produção.

O preenchimento do anular entre o poço e a tela irá criar um segundo meio poroso, onde os poros do anular de grãos terão aberturas menores que o diâmetro do material particulado do reservatório. Os grãos empacotados formam, portanto, uma espécie de filtro seletivamente permeável que impede a movimentação das partículas finas da formação para dentro da coluna produtora, deixando atravessar somente o óleo [6]. A Figura 1.3 apresenta a seção transversal de um poço, nela pode ser observada a tela de *gravel-pack* o tubo de lavagem (*wash pipes*) e o leito de grãos depositado durante o início do preenchimento de um poço horizontal.

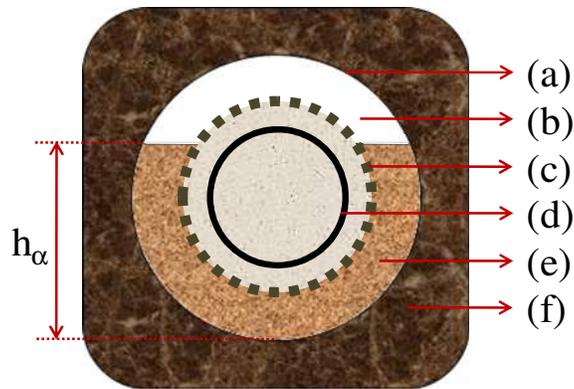


Figura 1.3. Seção transversal do poço durante a propagação da onda alfa criada durante a operação de gravel-pack. No diagrama estão indicados (a) o poço aberto, (b) a área de escoamento a ser preenchida pelas partículas, (c) a tela, (d) o *wash pipe*, (e) o leito de grava (onda alfa) e (f) o reservatório. Na figura, h_α representa a altura de grãos depositados durante a onda α .

A operação de *gravel-pack* pode ser dividida em três etapas: Injeção, propagação da onda alfa e propagação da onda beta. A etapa de injeção, mostrada na Figura 1.4, consiste em bombear o fluido pelo interior da coluna de completação desde a plataforma até a ferramenta de grava instalada no início do poço aberto. Na ferramenta, o fluxo será desviado do interior da coluna para o espaço anular formado entre a parede do poço aberto e as telas. Uma vez que a área de seção transversal aumenta na passagem do interior da coluna ao anular e não há variação na vazão, a velocidade de escoamento do fluido é reduzida. Esta redução da velocidade provoca a sedimentação das partículas e, conseqüentemente, a formação de uma porção de grãos acumulada (duna). Para uma determinada vazão, o leito alcança uma altura de equilíbrio (Figura 1.3 – h_α). E, depois de atingido o equilíbrio, os grãos ainda em suspensão, em escoamento juntamente com o fluido, se depositam na

porção posterior à duna formada. Inicia-se, então, a fase de propagação da onda alfa (Figura 1.5).

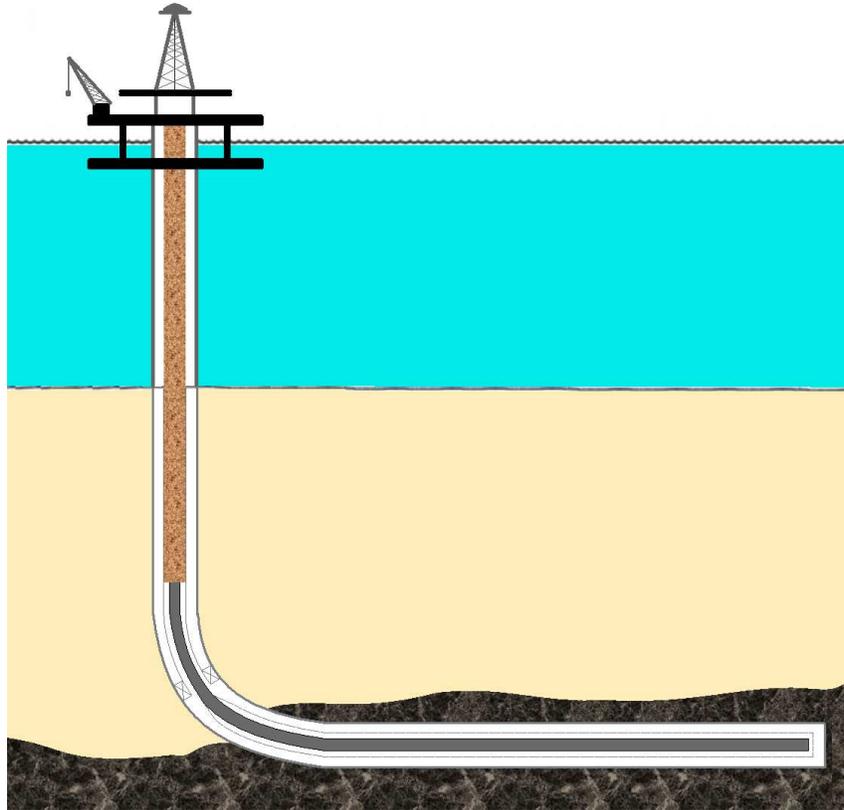


Figura 1.4. Etapa de injeção realizada na operação de *gravel-pack* em um poço aberto.

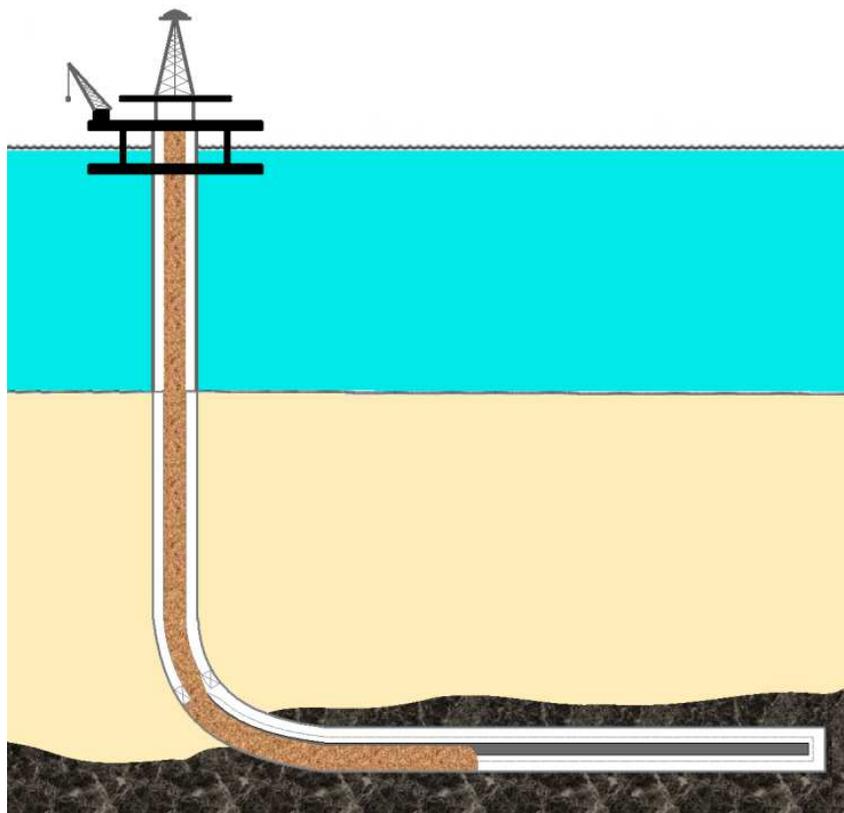


Figura 1.5. Etapa de propagação da onda alfa realizada na operação de *gravel-pack* na porção horizontal do poço, já no interior do reservatório.

A onda alfa propaga-se por toda a extensão do poço, deixando um canal livre para o escoamento da mistura entre a parte superior do poço aberto e o topo do leito formado (Figura 1.2 – área de escoamento). Quando a onda alfa atinge a extremidade do poço aberto, a ultima etapa se inicia, a propagação da onda beta. Nessa etapa, todo o espaço livre deixado na propagação da onda alfa é preenchido pelos grãos, pois esses não podem atravessar a tela. A onda beta propaga-se no sentido contrário ao da onda alfa, ou seja, do fim ao início do poço. A Figura 1.6 ilustra este processo.

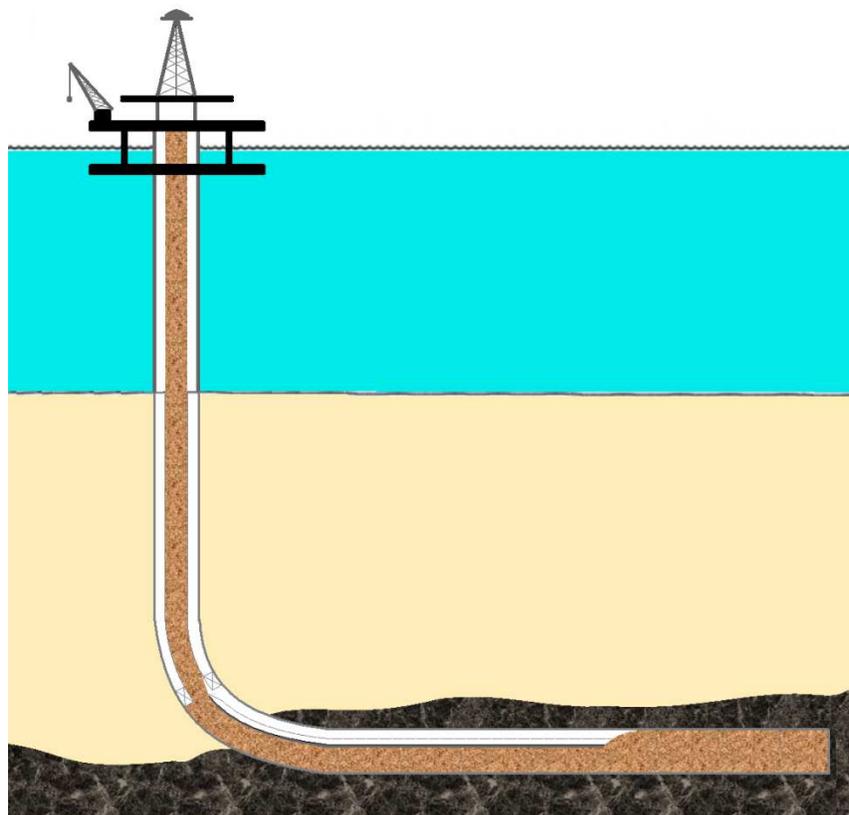


Figura 1.6. Etapa de propagação da onda beta realizada na operação de *gravel-pack* na porção horizontal do poço.

Durante a propagação da onda alfa, o fluido é escoado pela seção anular formada entre o topo do poço aberto, telas e o topo da duna formada. Ao atingir ao fim do poço, o fluido (sem as partículas) atravessa as telas e retorna pelo interior do *wash pipe*. Durante a propagação da onda beta, o fluido encontra o caminho de menor resistência, ou seja, ele preferencialmente não atravessa o meio poroso formado pelos grãos empacotados, mas tende a atravessar as telas e escoar pelo anular estreito formado entre as telas e o *wash pipe*, retornando pelo interior do mesmo, como ilustrado na Figura 1.7. Portanto, durante a propagação da onda beta, as perdas de carga são superiores às geradas durante a propagação da onda alfa.

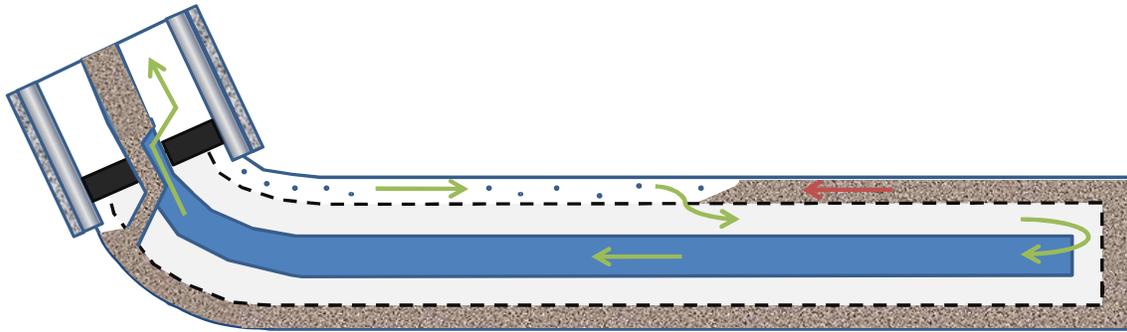


Figura 1.7. Etapa de propagação da onda beta. A flecha vermelha indica o sentido em que os grãos de areia se acumulam. As flechas verdes indicam o caminho do fluido, o qual percorre um trecho a poço aberto, atravessa a tela, segue pelo anular estreito (tela –*wash pipe*) e retorna pelo interior do *wash pipe*.

Considerando-se um poço com trecho aberto horizontal com mil metros de extensão e 8,75 polegadas de diâmetro, que contenha telas e *wash pipe* com 6,75 e 2,78 polegadas de diâmetro, respectivamente, e determinando-se as características do fluido de completação, um *software* de simulação termohidráulica foi utilizado para determinar os parâmetros em que a operação de *gravel-pack* seria realizada. Os valores de número de Reynolds do escoamento obtidos foram $8,1 \times 10^4$, $1,2 \times 10^5$ e $4,5 \times 10^5$, nos anulares entre o poço e as telas e entre as telas e o *wash pipe*, e no *wash pipe*, respectivamente. E considerando-se que o reservatório encontra-se a 60 °C e que o fluido de completação é bombeado a 25 °C, a temperatura de 52 °C seria atingida durante o escoamento pelo anular entre o poço e as telas. Essas estimativas podem ser utilizada para determinar a composição de aditivos, como redutores de atrito hidrodinâmico, adequada para ser colocada no fluido de completação.

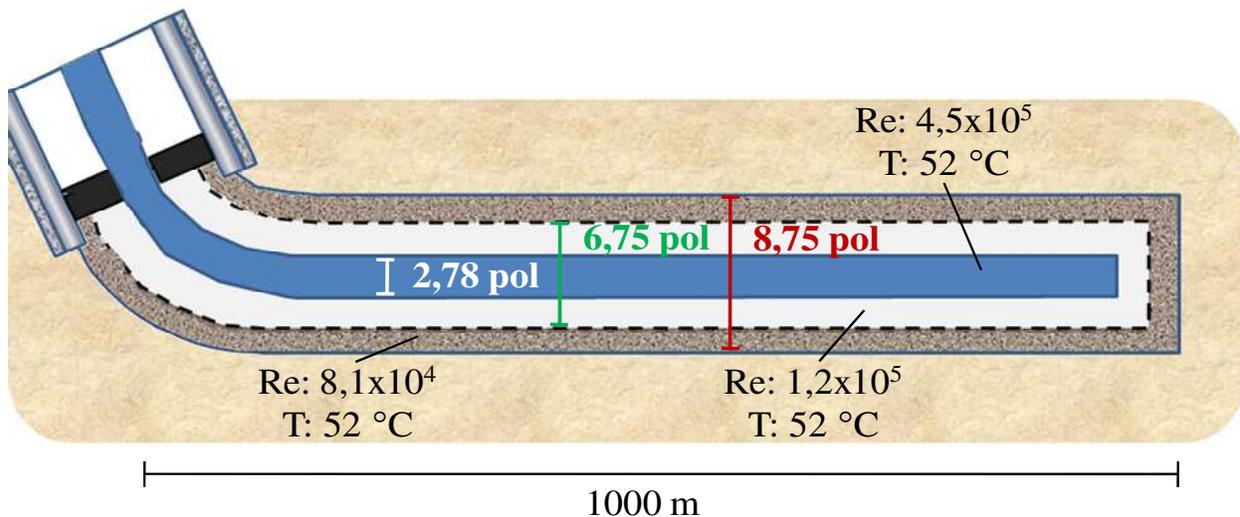


Figura 1.8. Valores de número de Reynolds e temperatura estimados para um poço aberto de diâmetro de 8,75 polegadas e mil metros de extensão, perfurado em um reservatório a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. As telas e o *wash pipe* possuem 6,75 e 2,78 polegadas, respectivamente.

A perfuração em águas profundas e ultraprofundas, em que as condições operacionais são restritas devido à possibilidade de fratura das formações, e a necessidade de se perfurar poços com trechos horizontais cada vez mais extensos, requerem o deslocamento do *gravel-pack* com alta precisão operacional, para que não haja dano aos equipamentos ou fratura da formação e para que a posterior vazão de produção não seja comprometida.

Tem-se realizado pesquisas para assegurar a perfuração de poços em condições de janelas operacionais estreitas, devido à necessidade de perfuração em águas profundas e ultraprofundas [6]. Dentre os estudos realizados, destacam-se aqueles referentes à redução das perdas de carga (por redução de atrito hidrodinâmico) geradas no escoamento do fluido durante a propagação da onda beta. A operação de *gravel-pack* pode ser facilitada se um agente redutor de atrito hidrodinâmico eficiente for adicionado no fluido. O

agente químico (geralmente uma macromolécula) é capaz de atenuar a turbulência do escoamento, por mudanças na configuração molecular. Assim, a reologia e o fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico são centrais neste projeto, e serão apresentados respectivamente nos Capítulos 2 e 3.

Capítulo 2

Fundamentos de reologia

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento de materiais, ou seja, analisa a resposta de materiais a perturbações mecânicas tais como: compressão, extensão e cisalhamento [8]. Em outras palavras, caracterizar reologicamente um material é, de certa forma, medir sua consistência.

Quando uma tensão de cisalhamento é aplicada em um material, nele pode ocorrer uma deformação. Para fazer-se um tratamento dimensional, define-se a tensão relativa à deformação do material e a deformação, medida por unidade do comprimento, como representado na Figura 2.1.

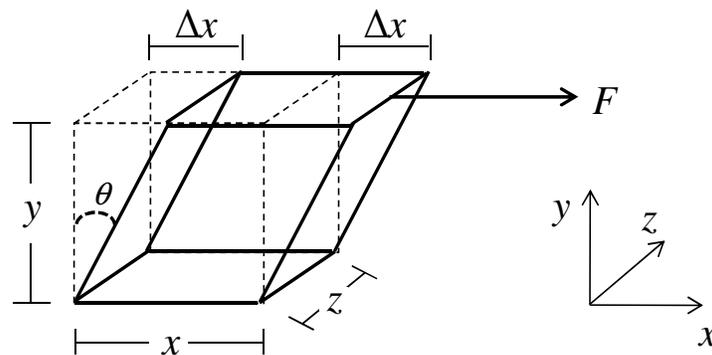


Figura 2.1. Corpo em deformação quando aplicada uma tensão de cisalhamento.

A tensão de cisalhamento aplicada, τ , é definida como:

$$\tau = F/xz \quad (2.1)$$

E a deformação, γ , sofrida pelo corpo é:

$$\gamma = \Delta x/y \quad (2.2)$$

O módulo de rigidez do material, dado pela constante M_r , é a relação entre o quanto o corpo se deforma em relação à tensão nele aplicada. O módulo de rigidez é característico de cada material.

A relação entre τ e γ de um sólido hookeano é dada pela Equação 2.3.

$$\tau = M_r \gamma \quad (2.3)$$

Os sólidos ideais, ou sólidos puramente elásticos retornam à situação anterior quando cessada a perturbação.

Considerando o modelo de placas paralelas (Figura 2.2), utilizam-se as relações entre τ e γ para descrever a aplicação de uma tensão de cisalhamento em um líquido [9].

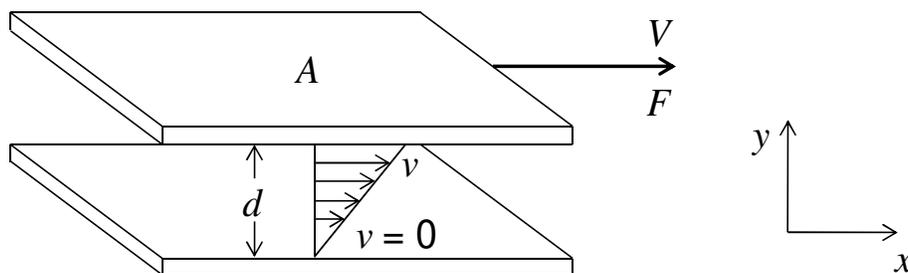


Figura 2.2. Perturbação mecânica produzida por uma determinada força de cisalhamento no modelo de placas paralelas.

Nesse modelo, a amostra preenche o espaço entre duas placas paralelas separadas por uma distância d . Uma força F é aplicada na placa superior e um deslocamento relativo entre uma placa em relação à outra é observado. A velocidade de deslocamento de lâminas paralelas da amostra dependerá da distância dessas em relação à placa móvel. A velocidade da lâmina de amostra em contato com a placa superior será máxima e a velocidade de lâmina de amostra em contato com a placa inferior será zero. É formado, portanto, um gradiente de velocidade (dv/dy) na direção da placa superior. A energia fornecida para deformar a amostra é dissipada pelo sistema e após cessar a perturbação ele não retorna à situação inicial. Fluidos com essa característica são denominados líquidos ideais, fluidos puramente viscosos ou fluidos newtonianos.

O diferencial da velocidade pela distância na direção y resulta na deformação relativa, γ . A taxa de deformação, ou taxa de cisalhamento, sofrida pelo fluido é dada pela Equação 2.4.

$$\dot{\gamma} = d\gamma/dt \quad (2.4)$$

Isaac Newton foi o primeiro a expressar a lei básica da viscosimetria ao descrever o comportamento do escoamento de um líquido ideal. De acordo com a Segunda Lei de Newton, é possível mostrar que a força de cisalhamento é proporcional à área (A) e ao gradiente de velocidade, isso é (Equação 2.5):

$$F \propto A (dv/dy) \quad (2.5)$$

ou seja (Equação 2.6),

$$\tau \propto dv/dy \quad (2.6)$$

A igualdade é obtida utilizando-se a constante de proporcionalidade, η , característica do fluido, de acordo com a Equação 2.7

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.7)$$

em que η é a constante de viscosidade, definida como a fricção interna do fluido. Assim, a viscosidade é uma medida de resistência ao escoamento.

Um parâmetro útil para diferenciar um material sólido de um fluido é o número de Deborah (D_e), parâmetro proposto pelo professor israelense Markus Reiner, em 1964. Essa grandeza correlaciona o tempo característico de relaxação do material λ com o tempo do processo de deformação em escala laboratorial t ($D_e = \lambda/t$). Um sólido elástico hookeano ideal apresenta λ infinito e um fluido viscoso newtoniano ideal apresenta λ igual a zero, ou seja, se os valores do número de Déborah são altos, os materiais comportam-se como sólidos e se os valores são baixos, como fluidos.

Na maior parte dos materiais, ambas as propriedades, viscosas e elásticas, coexistem. Esses sistemas apresentam número de Déborah aproximadamente 1 e são denominados viscoelásticos. Alguns exemplos típicos são as soluções de micelas gigantes e soluções de polímeros supramoleculares [10-11]. Fluidos que não podem ser descritos pela Equação 2.7 são chamados de fluidos não newtonianos. Muitos desses fluidos podem ou não possuir propriedades viscoelásticas. E pode-se dizer que todo fluido viscoelástico é não newtoniano, mas nem todo fluido não newtoniano é viscoelástico.

A correlação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento que define o comportamento de fluxo de um líquido é mostrada graficamente em um diagrama de τ no eixo das ordenadas e $\dot{\gamma}$ no eixo das abscissas. Esse diagrama é chamado de curva de fluxo. As curvas de fluxo de materiais não newtonianos diferem daquelas observadas para fluidos puramente viscosos. O comportamento reológico dos fluidos não newtonianos depende da intensidade e do tempo de cisalhamento aplicado. Dessa forma, em relação à intensidade do cisalhamento aplicado, os sistemas não newtonianos são classificados de acordo com o perfil da curva de fluxo, como mostrado esquematicamente na Figura 2.3.

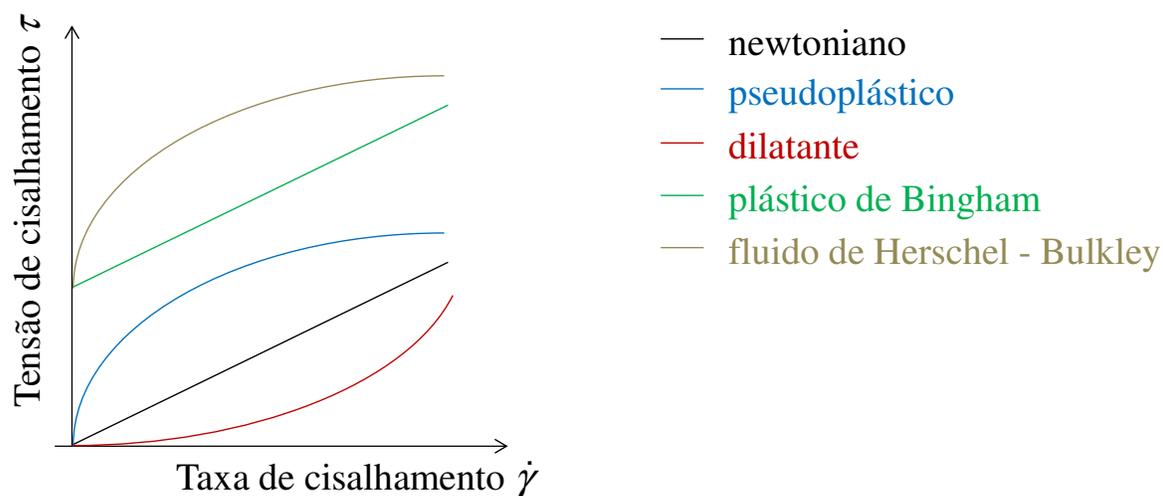


Figura 2.3. Perfis de curvas de fluxo de um fluido newtoniano (em preto) e de fluidos não newtonianos (pseudoplástico em azul, dilatante em vermelho, plástico de Bingham em verde e fluido de Herschel-Bulkley em cinza).

Observa-se uma relação de linearidade entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento nos fluidos newtonianos. A constante de

proporcionalidade em relação a essas duas grandezas é a viscosidade η do fluido. Para os não newtonianos, usa-se o termo viscosidade aparente para os valores de viscosidade fora da região de linearidade dos perfis reológicos.

Os fluidos não newtonianos podem ser definidos pela expressão do modelo de Ostwald – de Waele (ou lei de potência) descrita pela Equação 2.8.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (2.8)$$

em que K é a viscosidade aparente e n é o índice de comportamento; ou pela expressão do modelo de Herschel – Bulkley, descrito pela Equação 2.9.

$$\tau = \tau_0 + K(\dot{\gamma})^n \quad (2.9)$$

em que τ_0 é a tensão limite de escoamento.

Os fluidos pseudoplásticos são descritos pelo modelo de Ostwald – de Waele e apresentam $0 < n < 1$. No limite de baixos valores de taxa de cisalhamento a viscosidade é constante (denominada de viscosidade de repouso). Todavia, com o aumento nos valores da taxa de cisalhamento, observa-se uma diminuição gradual na inclinação da curva, o que significa que a viscosidade aparente do sistema diminui devido a um ordenamento, na direção do fluxo, de partículas e/ou agregados presentes no sistema. O resultado disso é a menor resistência ao escoamento. O termo *shear thinning* (ou afinamento por cisalhamento) também é utilizado para descrever tal comportamento observado nas curvas de fluxo de fluidos pseudoplásticos.

Os fluidos dilatantes também são descritos pelo modelo de Ostwald – de Waele e apresentam $n > 1$. Ou seja, eles apresentam aumento nos valores de viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, provavelmente

devido a uma agregação entre as partículas que compõe o sistema ou pelo aprisionamento da fase líquida entre os agregados. Tal comportamento também é conhecido como *shear thickening* (ou espessamento por cisalhamento).

Os fluidos com tensão limite de escoamento possuem características tanto de líquidos quanto de sólidos. Eles são, na maior parte das vezes, dispersões que em repouso podem formar uma rede intermolecular/interpartículas mantida por forças atrativas (forças polares, forças de van der Waals, etc). Essas forças restringem mudanças de posição de elementos de volume e dão à substância um caráter sólido com uma alta viscosidade. As forças externas, quando menores do que aquelas que formam a rede, deformam elasticamente a substância sólida. Somente quando as forças externas são altas o suficiente para superar as forças de reticulação (ligações cruzadas) – superar a tensão de cisalhamento, denominada *yield stress* – a estrutura entra em colapso. Quando isso ocorre, os elementos de volume podem mudar de posição irreversivelmente: um corpo com características de um sólido passa a se comportar como um líquido. As curvas de fluxo dos líquidos com tensão limite de escoamento interceptam a ordenada não na origem, mas no ponto crítico τ_0 .

Os sistemas também podem ser classificados, em relação ao tempo de cisalhamento aplicado, como fluidos tixotrópicos e fluidos reopéticos. Um fluido que apresenta uma gradual diminuição da viscosidade ao longo do tempo sob uma taxa de cisalhamento seguida por uma recuperação gradual da estrutura quando o cisalhamento é removido é chamada de fluido tixotrópico. Ao contrário dos fluidos tixotrópicos, os fluidos reopéticos apresentam um aumento da viscosidade ao longo do tempo sob uma dada taxa de cisalhamento, mas da mesma maneira como nos fluidos tixotrópicos, observa-

se uma recuperação gradual da estrutura quando o cisalhamento é removido [8-9, 12].

2.1 – Medidas reológicas

Medidas reológicas de sistemas coloidais são comumente feitas em reômetros com tensão controlada. Em um reômetro de tensão controlada, as células de medida são compostas por uma peça fixa (base) e uma móvel (rotor). O rotor é movimentado por um motor com velocidade constante ou programada, enquanto a peça fixa é envolvida por um preciso controle de temperatura das amostras. O movimento do rotor força o líquido no espaçamento entre as peças fixa e móvel a fluir. A resistência do líquido cisalhado resulta em um torque, relacionado à viscosidade, sobre o rotor de forma a contrariar o torque produzido por ele no líquido. Um detector de torque – normalmente uma mola que se deforma com o resultado do torque aplicado – é colocado entre o motor e a haste da peça móvel. Ou seja, a deformação da mola de torque é diretamente proporcional à medida da viscosidade da amostra [13].

Uma simples variação da célula dos sistemas de medição (Figura 2.4) – cilindros coaxiais, cone-placa e placa-placa – permite um uso versátil dos reômetros rotacionais em análises de fluidos com diferentes viscosidades.

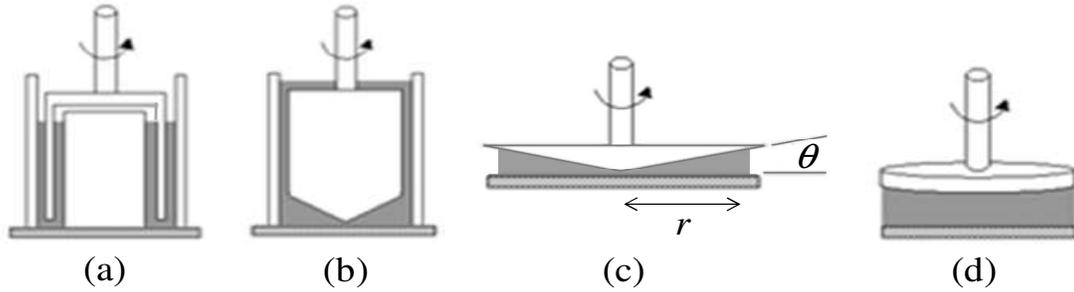


Figura 2.4. Células dos sistemas de medição de reômetros rotacionais, dos tipos cilindros coaxiais, (a) *double gap* e (b) *Searle*, (c) cone-placa e (d) placa-placa.

As soluções macromoleculares que foram estudadas neste projeto são diluídas. Para esse tipo de sistema, a célula mais apropriada é a do tipo *double gap* (Figura 2.4 (a)), uma vez que nesse sistema a superfície de contato do sensor com a amostra é maior. Todavia, o tipo de fluxo de cisalhamento desenvolvido nessa célula é mais complexo do que o fluxo de cisalhamento na célula do tipo *Searle*.

No sistema *double gap*, as amostras são localizadas entre duas superfícies, que se encaixam de forma coaxial, com simetrias cilíndricas. Um tubo coaxial (rotor) de parede fina fica localizado entre duas superfícies cilíndricas. O rotor pode rodar sobre o eixo do recipiente da amostra com uma determinada velocidade angular (Ω). A grande superfície de contato permite a obtenção de valores baixos de medidas de tensão [14].

Devido às diferentes distâncias do eixo central da célula, há diferenças entre os campos de fluxo do fluido nas porções da amostra localizadas na parte interna e externa do rotor. Na porção da amostra localizada na porção interna do rotor, o campo de fluxo em baixas velocidades angulares é laminar e denominado fluxo *Couette*. Contudo, o fluxo se torna instável quando o

número de Reynolds, Re , (parâmetro adimensional que caracteriza o regime de escoamento) excede 1600 [15].

$$Re = \frac{\rho \Omega R_2 (R_2 - R_1)}{\eta} > 1600 \quad (2.10)$$

em que ρ é a densidade do fluido e R_2 e R_1 , os raios do cilindro interno da base e da parede interna do rotor, respectivamente.

Na porção da amostra localizada na porção externa do rotor, o campo de fluxo de fluido, em baixa velocidade angular, é denominado fluxo *Searle*. Nessa porção da amostra a desestabilização do fluxo ocorre em velocidade angular inferior ao observado no fluxo *Couette*. No fluxo *Searle* o início da instabilidade dinâmica do fluido é denominado instabilidade de Taylor. Essa instabilidade muda o campo de fluxo de laminar para um campo complexo, no qual vórtices sobrepostos que, aos pares, rotacionam em sentidos contrários, como representado na Figura 2.4.

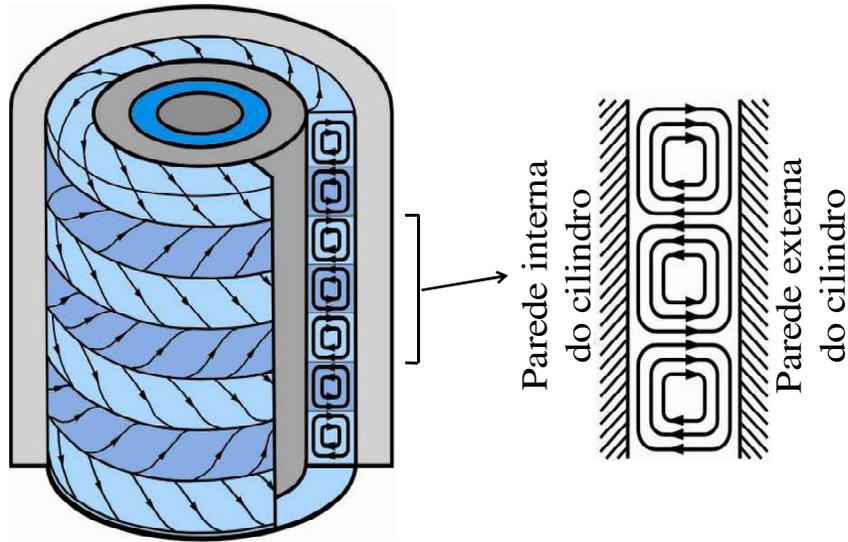


Figura 2.5. Representação esquemática do sistema *double gap*. O rotor se encontra entre as duas superfícies líquidas (azuis). A base é o cilindro maciço mais interno conectado à superfície mais externa. No detalhe, os vórtices de Taylor formados. [Adaptado da referência 16].

Os vórtices de Taylor dissipam energia, resultando num aumento do torque [17]. As linhas de fluxo desses vórtices formam o desenho de hélices ao redor do cilindro. Em baixas velocidades angulares do rotor, o campo de fluxo local de cada vórtice é aproximadamente cilíndrico, com diâmetro igual à largura do espaço entre a parede externa da base e a parede externa do rotor [14].

Os vórtices de Taylor [18] surgem quando a velocidade angular do rotor excede um valor crítico (Ω_{crit}), dado pela Equação 2.11:

$$\frac{\rho\Omega_{crit}}{\eta} = \left[\frac{\pi^4(\delta+1)F_0}{2(\delta-1)^3R_3^4} \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

em que R_3 é o raio do rotor, $\delta = R_4/R_3 = R_2/R_1$ e F_0 (constante que contém as características geométricas da célula), é definido por (Equação 2.12):

$$F_0 = \frac{1-0,652(\delta-1)}{0,00056+0,0571[1-0,652(\delta-1)]^2} \quad (2.12)$$

Aumentando-se mais a velocidade angular, os vórtices de Taylor se tornam ondulados e vórtices secundários menores, denominados vórtices de Gortler, aparecem. Se a velocidade é aumentada ainda mais, o fluxo se torna caótico (turbulento) [14]. O escoamento será turbulento na porção externa da amostra quando Re estiver acima de 450 [19]. Ou seja, em valores altos de velocidade angular do rotor ($Re > 1600$) o fluxo será turbulento em ambas as partes da amostra.

Na curva de fluxo representada na Figura 2.6 estão atribuídos os limites das regiões descritas acima.

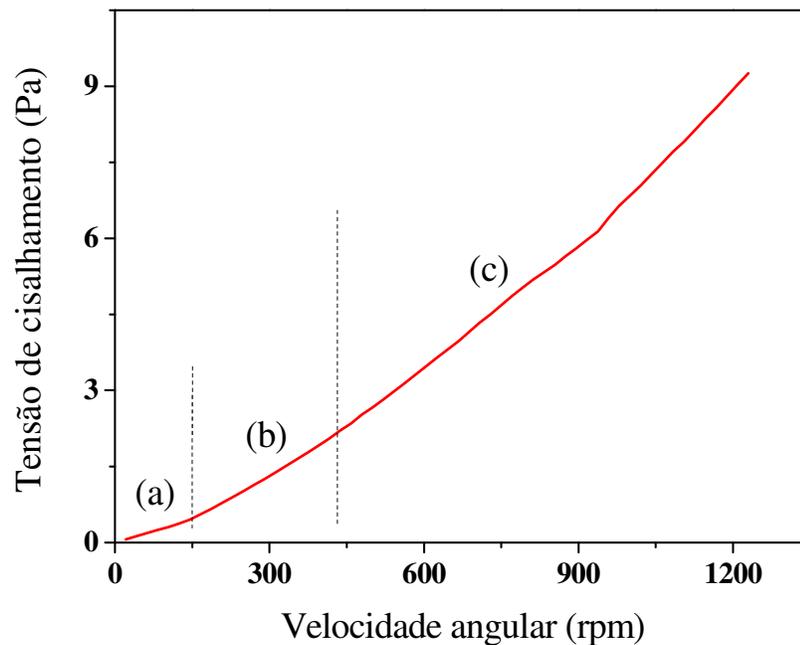


Figura 2.6. Curva de fluxo feita para água. Na figura estão destacadas (a) a região em que a amostra deve escoar em regime laminar, (b) a região de transição (em que os vórtices de Taylor devem ser formados) e (c) a região em que a amostra deve escoar em regime turbulento.

Trabalhos recentes mostraram que o reômetro pode ser eficientemente utilizado como um equipamento para medir efeitos de redução de atrito hidrodinâmico [14,20]. O que se deve ao fato de o reômetro possuir alta sensibilidade a variações de torque. Assim, ele pode ser utilizado como um medidor de torque, ou torquímetro. Como representado na Figura 2.7, as medidas de torque em função da velocidade angular de uma solução contendo um agente redutor de atrito hidrodinâmico, apresenta, a partir de determinado valor de velocidade angular, valores de torques inferiores aos do solvente puro. Essa diferença é a demonstração do Efeito Toms, que será apresentado o Capítulo 3 desta Tese.

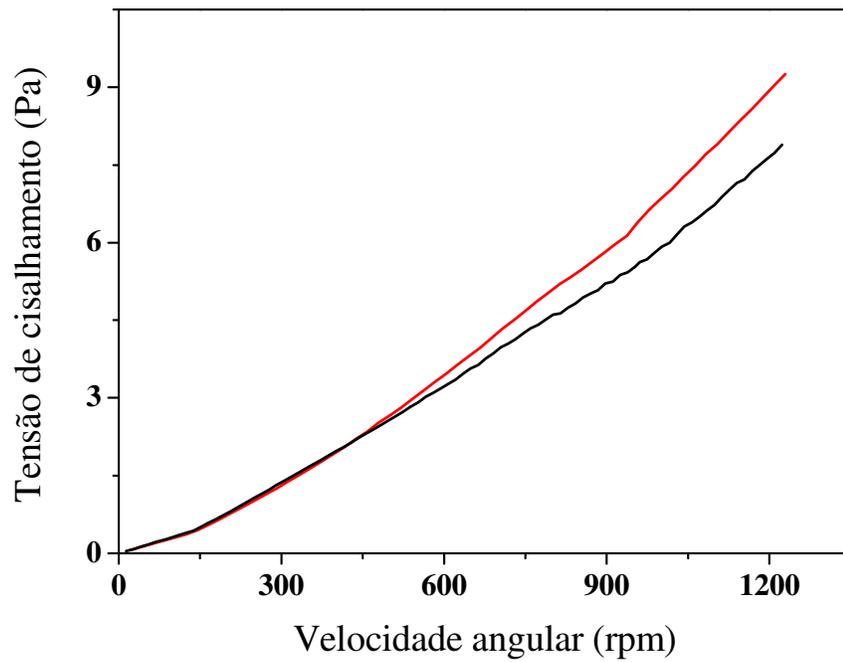


Figura 2.7. Tensão de cisalhamento em função da velocidade angular medida para água (em vermelho) e solução de 20 *ppm* de poli(óxido de etileno), de massa molar $5,0 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ (em preto), a 25 °C.

Capítulo 3

Redução de atrito hidrodinâmico

O fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico foi primeiramente demonstrado em 1948, por B. A. Toms, ao mostrar que uma solução de poli(metil metacrilato) em monoclorobenzeno, sob certas condições de fluxo, oferecia menor resistência ao escoamento do que o solvente puro. Por isso o fenômeno é conhecido também como Efeito Toms [21-22]. O mesmo efeito recebe também outros nomes, Efeito Viscoelástico, Efeito Não Newtoniano e Efeito Texas. O nome Efeito Texas é devido a estudos sobre redução de atrito hidrodinâmico feitos por pesquisadores no estado norte-americano do Texas. O fenômeno também é conhecido atualmente como Efeito Texas-Toms [22].

Os primeiros registros conhecidos sobre redução de atrito hidrodinâmico, anteriormente aos estudos de Toms, se referem à queda de pressão observada no bombeamento de água por tubulações, ainda no século XIX. Na época o efeito não foi compreendido, porém, posteriormente ele foi atribuído à presença de polissacarídeos produzidos por algas [23]. A redução de atrito hidrodinâmico também foi observada em fluxo de massa de papel no início do século XX. E durante a segunda guerra mundial, um sabão de alumínio foi utilizado como redutor de pressão no bombeamento de gasolina [24]. Curiosamente, observa-se nesse caso que o agente redutor de atrito hidrodinâmico não é uma substância polimérica.

A importância do fenômeno veio à tona na metade do século XX quando pesquisadores observaram a redução na pressão no bombeamento de soluções aquosas com a adição de goma guar [21]. No mesmo período,

soluções de carboximetilcelulose foram largamente estudadas como redutoras do fator de fricção em trabalhos acadêmicos e, na indústria de petróleo, algumas gomas, principalmente a goma guar, foram utilizadas em operações de fratura de poços para suspender areia em misturas de areia e água [22, 24].

A redução de atrito hidrodinâmico também ocorre naturalmente em algumas substâncias produzidas por peixes, que reduzem a fricção das escamas com a água e, portanto, permitem com que eles nadam rapidamente [24].

Experimentos realizados em circuitos de escoamento também mostraram que quanto mais alta a rugosidade do material e maior a razão da área pelo volume da tubulação, mais elevado será o atrito hidrodinâmico gerado no escoamento turbulento [25]. Isso levou a maior resistência ao escoamento de sistemas devido à elevada rugosidade e contato do fluido com a superfície a ser conhecida como efeito de parede.

Devido à importância do fenômeno na economia de energia, a redução de atrito hidrodinâmico tem sido estudada em diversas aplicações práticas, tais como transporte de fluidos, hidrotransporte de sólidos, sistemas hidráulicos, recobrimento de cascos de navios, submarinos e torpedos, sistemas de aquecimento e resfriamento por circulação de água, sistemas de irrigação e bombeamento de petróleo e derivados [26].

Foi registrado um teste realizado por bombeiros na cidade estadunidense de Nova York, em que foi avaliado o alcance de um jato de água contendo o polímero poli(óxido de etileno), PEO, e comparado com o alcance do jato de água pura (Figura 3.1). Durante a passagem dos fluidos pela mangueira, o atrito do líquido com as paredes causa a dissipação de energia e faz com que o alcance do jato seja menor para a água em relação ao jato da solução polimérica. No ensaio, uma única bomba impulsionou os líquidos das

duas mangueiras, que possuíam a mesma extensão. A presença do redutor de atrito hidrodinâmico fez com que a vazão da solução polimérica fosse maior e, conseqüentemente, o alcance do jato também [27].



Figura 3.1. Ensaio realizado pelos bombeiros de Nova York, no final da década de 1960, para demonstrar o potencial do efeito de redução de atrito hidrodinâmico. Uma bomba impulsiona água por uma das mangueiras e solução de poli(óxido de etileno) por outra [27].

No estado norte-americano do Alasca há um oleoduto que liga a Baía de Prudhoe à cidade de Valdez, por uma extensão de 1287 quilômetros. A adição de um polímero no óleo transportado provoca 30% de redução do fator de fricção. Contudo, a cada 100 quilômetros o polímero deve ser reinjetado devido à perda de eficiência ocorrida pela degradação das macromoléculas [24].

Atualmente, várias classes de substâncias são conhecidas como redutoras de atrito hidrodinâmico. Dentre elas estão os polímeros e fibras

sintéticos e naturais, partículas sólidas, tais como diferentes tipos de areia, e soluções de surfactantes que formam micelas gigantes [28].

3.1 – Agentes redutores de atrito hidrodinâmico

A maioria dos estudos de redução de atrito hidrodinâmico é desenvolvida a partir de soluções contendo pequenas quantidades, da ordem de partes por milhão, de polímeros de cadeia linear e elevada massa molar média (da ordem de 10^6 g mol^{-1}) dissolvidos em água ou solventes orgânicos [22]. O poli(óxido de etileno) e a poliacrilamida (PAM) são os polímeros sintéticos com essas características mais estudados [29-33]. Dependendo das condições de fluxo, esses sistemas podem produzir até 80% de redução de atrito hidrodinâmico em sistemas aquosos. Já em meios orgânicos, os polímeros poliisobutileno (PIB) e poliestireno (PS) são normalmente estudados devido às elevadas taxas de redução de atrito hidrodinâmico em sistemas de bombeamento de petróleo e derivados [34-36].

Variáveis como qualidade do solvente e temperatura também afetam a eficiência dos polímeros na capacidade de reduzir o atrito hidrodinâmico, pois alteram a conformação macromolecular e, conseqüentemente, a interação das cadeias com a turbulência [36].

Os efeitos de tamanho de cadeia dos polímeros e de degradação pelo cisalhamento são aspectos bastante estudados. A redução de atrito hidrodinâmico ocorre somente com cadeias poliméricas a partir de um tamanho mínimo, e aumenta com o aumento dessa até atingir um tamanho máximo. Com a diminuição da massa molar do polímero devido à degradação

mecânica durante o cisalhamento, a eficiência da redução de atrito hidrodinâmico também diminui, ou pode ser completamente perdida [28].

As partículas sólidas, apesar de não serem tão estudadas quanto os polímeros (devido à menor eficiência delas em reduzir o atrito hidrodinâmico), apresentam a vantagem de não sofrerem degradação mecânica, além de poderem, dependendo das condições, ser adicionadas e removidas do fluido com facilidade, o que torna sua aplicação do ponto de vista industrial interessante [23].

No entanto, partículas rígidas de sílica e laponita, não produzem bons índices de redução de atrito hidrodinâmico ou requerem grandes concentrações para atingirem uma porcentagem de redução de atrito hidrodinâmico próxima à obtida pelos polímeros flexíveis [24, 37-38].

Outro sistema que também não sofre degradação mecânica e pode produzir bons índices de redução de atrito hidrodinâmico (cerca de 70%), é o composto por estruturas autoassociadas gigantes (conhecidas por micelas gigantes ou micelas tipo *wormlike*), que são formadas por surfactantes e determinados cossolutos [39-40].

Kitagawa et al. obtiveram cerca de 2,5% de redução de atrito hidrodinâmico ao injetarem bolhas de ar no canal de escoamento de um aparato experimental [41].

A ínfima quantidade dos agentes redutores de atrito hidrodinâmico, a natureza química e a forma com que eles atenuam as turbulências são questões estimulantes nos estudos sobre o fenômeno. Entretanto, o caráter extremamente diluído das soluções e a natureza caótica da turbulência fazem com que a redução de atrito hidrodinâmico seja um fenômeno complexo para ser estudado. Alguns modelos que abordam o Efeito Toms serão apresentados nesse capítulo.

3.2–Descrição do fenômeno

Pequenas quantidades de determinados aditivos em solução podem reduzir a tensão de cisalhamento num fluxo turbulento quando comparada ao solvente puro. Esse fenômeno é chamado de redução de atrito hidrodinâmico [27,42].

A abordagem físico-química do efeito macroscópico causado pela ínfima quantidade de um polímero dissolvido é interessante. Contudo, deve-se considerar que pouco sobre o fenômeno já foi compreendido, uma vez que a natureza da turbulência é ainda um dos grandes desafios da física [43].

A região laminar caracteriza-se pelo deslizamento em baixas velocidades das camadas paralelas do fluido durante o escoamento. Aumentando-se gradativamente a velocidade de escoamento, as forças inerciais no fluido superam as forças viscosas e formam-se estruturas denominadas de vórtices. Essas estruturas dissipam energia e fazem com que o escoamento se torne caótico, o que caracteriza o regime turbulento [44].

Em tubos, a turbulência é atingida quando o número de Reynolds (Equação 3.1) alcança valores a partir de 2300 [30]. A partir desse valor pode ser observado o efeito das substâncias redutoras de atrito hidrodinâmico.

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta} \quad (3.1)$$

em que v é a velocidade de escoamento, ρ e η são, respectivamente, a densidade e a viscosidade do fluido e D , o diâmetro do tubo.

Fundamentalmente, do ponto de vista microscópico, as hipóteses existentes sugerem que as moléculas que agem como redutoras de atrito

hidrodinâmico, interferem na produção, no desenvolvimento ou no transporte da turbulência. Os principais modelos podem ser agrupados por abordarem aspectos relacionados com escalas de comprimento, de tempo e de energia [28].

Alguns modelos consideram a escala de comprimento ou raio de giração do agente redutor de atrito hidrodinâmico. Virk definiu quatro tipos de regime de fluxo para soluções poliméricas redutoras de atrito hidrodinâmico em tubos [45-47]. E os resultados de redução de atrito hidrodinâmico que se encontram publicados são, frequentemente, discutidos em termos das coordenadas do diagrama de Moody [48], como representado na Figura 3.2.

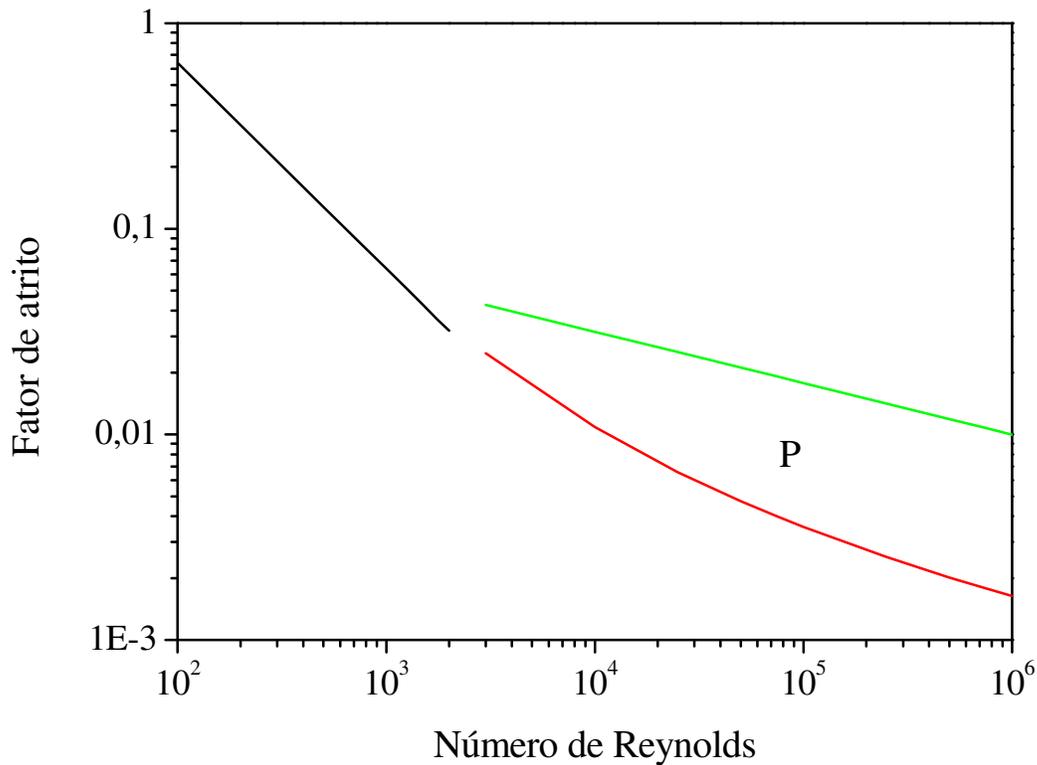


Figura 3.2. Regimes de fluxo em tubos. A curva em preto, que está relacionada com baixos números de Reynolds, descreve o regime laminar. A curva em verde descreve o regime turbulento. A curva em vermelho, proposta por Virk, descreve a curva de máxima redução de atrito hidrodinâmico que uma solução polimérica pode atingir. E a região entre as curvas verde e vermelha (P) descrevem o comportamento de soluções poliméricas em fluxo. A curva descrita por uma determinada solução dependerá de características do polímero, tais como concentração, solubilidade e massa molar.

Em valores baixos de número de Reynolds, um fluido se encontra em regime laminar. Portanto, uma solução polimérica muito diluída e o solvente

puro da mesma seguem comportamentos iguais, conforme descreve a Equação 3.2.

$$(f)^{-1/2} = \frac{Re(f)^{1/2}}{16} \quad (3.2)$$

em que f é o fator de atrito.

Em valores elevados de número de Reynolds, um fluido se encontra em regime turbulento. Na ausência de redutores de atrito hidrodinâmico ele segue o comportamento descrito pela Equação 3.3.

$$(f)^{-1/2} = 4,0 \log Re(f)^{1/2} - 0,4 \quad (3.3)$$

O comportamento de sistemas solvente + polímero, em regime turbulento, é descrito pela Equação 3.4.

$$(f)^{-1/2} = (4,0 + \Delta) \log Re(f)^{1/2} - 0,4 - \Delta \log \sqrt{2} DW^* \quad (3.4)$$

em que o incremento da inclinação $\left[\Delta = \left(\frac{df^{1/2}}{d \log Re f^{1/2}} \right)_p - 4,0 \right]$ é uma medida relacionada à quantidade de redução de atrito hidrodinâmico. A dissipação de energia no regime turbulento possui um valor máximo em certa distância da parede. O parâmetro adimensional chamado de número de onda de dissipação de energia W^* $\left[W^* = (\tau_w^*/\rho)^{1/2} / \eta_s \right]$ é função da tensão de cisalhamento crítica τ_w^* na parede do tubo de diâmetro D . Ele é definido como uma medida da escala da turbulência relacionada com a formação dos vórtices pequenos. Ou seja, o fator W^* corresponde a uma tensão limite, na qual as curvas do solvente, de viscosidade η_s e densidade ρ , e da solução polimérica

começam a se diferenciar, ou seja, onde se inicia a redução de atrito hidrodinâmico [47].

A assíntota que descreve a situação em que as mudanças nos parâmetros da solução polimérica não podem mais aumentar a redução de atrito hidrodinâmico é descrita pela Equação 3.5.

$$(f)^{-1/2} = 19,0 \log Re(f)^{1/2} - 32,4 \quad (3.5)$$

Virk sugeriu que o início da redução de atrito hidrodinâmico τ_w^* se relaciona com o raio de giração de um polímero (R_g), através da Equação 3.6.

$$(R_g)^3 \tau_w^* = \Omega_t \quad (3.6)$$

em que Ω_t é uma constante específica para um par polímero + solvente.

O modelo de Virk considera que a redução de atrito hidrodinâmico se inicia quando a razão Γ entre o comprimento do polímero e o tamanho do vórtice, formado pela turbulência, atinge o valor característico adimensional 0,015.

$$\Gamma = \left(\frac{2R_g}{\eta} \right) \left(\frac{\tau_w^*}{\rho} \right) \cong 0,015 \quad (3.7)$$

Esse modelo é útil para prever qualitativamente a redução de atrito hidrodinâmico causada por diferentes tipos de polímeros. Todavia, ele não é válido para abordagens quantitativas [28].

O modelo de Lumley [49], de 1969, considera que a redução de atrito hidrodinâmico se inicia quando a razão entre as escalas de tempo de relaxação

de uma macromolécula e o tempo de vida dos vórtices satisfaz a relação descrita na Equação 3.8.

$$\lambda_1 \dot{\gamma}_{crit} = \frac{MM\eta_s(\eta_p)}{2,367RT} = 1,0 \quad (3.8)$$

em que λ_1 é o mais longo tempo de relaxação da macromolécula, $\dot{\gamma}_{crit}$ é a taxa de cisalhamento crítica, MM é a massa molar média do polímero, (η_p) é a viscosidade intrínseca do polímero, R é a constante universal dos gases e T , a temperatura.

Esse modelo sugere um valor crítico de tensão de cisalhamento na parede, na qual as macromoléculas se expandem devido às flutuações da turbulência. A expansão das macromoléculas não ocorre na subcamada laminar próxima à parede do tubo, onde os novelos poliméricos não se deformam muito e, portanto, a viscosidade de cisalhamento não aumenta consideravelmente além da viscosidade do solvente puro, mas nas camadas subjacentes, onde se desenvolve o regime turbulento. Na região turbulenta, a expansão da macromolécula causa um aumento na viscosidade elongacional (coeficiente de viscosidade devido ao fluxo elongacional), o que extingue os pequenos vórtices, que causam dissipação de energia, e reduz o transporte da turbulência no interior do tubo. A supressão dos vórtices nessa região turbulenta resulta num espessamento da subcamada laminar e, conseqüentemente, na redução de atrito hidrodinâmico.

O modelo de Lumley ainda prevê que a interação ocorre preferencialmente com estruturas da turbulência de menor dimensão. Ou seja, a turbulência remanescente no regime de máxima redução de atrito hidrodinâmico consiste de vórtices grandes.

O modelo descreve a importância da escala temporal e considera vários aspectos da redução de atrito hidrodinâmico, tais como a correlação do início da redução de atrito hidrodinâmico com a massa molar das macromoléculas, as mudanças no campo de velocidade do fluxo na direção axial do tubo e a máxima redução de atrito hidrodinâmico. Contudo, ele não trata outros aspectos importantes como as interações dos polímeros com o solvente e a flexibilidade das cadeias poliméricas.

Berman, em 1977, ressaltou que o início e a magnitude da redução de atrito hidrodinâmico estão relacionados aos tempos de relaxação de moléculas individuais, e que são independentes da distribuição da massa molar dos polímeros [50-51].

Ryskin acrescentou ao modelo de Lumley a natureza transiente da conformação da macromolécula para desenvolver uma hipótese quantitativa da redução de atrito hidrodinâmico. No modelo de Ryskin [52], os novelos poliméricos se expandem quando submetidos ao fluxo elongacional. A porção central das cadeias se alinha, enquanto as partes finais permanecem enoveladas. Quando a turbulência diminui, o polímero retorna para a conformação enovelada. Esse movimento causa um aumento significativo da viscosidade local da solução. Esse modelo é específico, entretanto, para redução de atrito hidrodinâmico causada por polímeros. Ele não explica o comportamento de partículas rígidas.

O tempo em que uma macromolécula permanece expandida pode ser estimado a partir do mais longo tempo de relaxação molecular previsto pelas teorias de Rouse-Zimm [53-54].

Rouse utilizou de analogias e relacionou uma cadeia polimérica com um conjunto esferas (submoléculas) conectadas por molas hookeanas. O escoamento da solução causa o alinhamento da cadeia no fluxo e,

consequentemente, diminui a entropia. Esse processo é acompanhado pelo armazenamento de energia elástica nas molas. Contudo, a entropia do sistema aumenta novamente através da dissipação da energia armazenada pelo movimento browniano das esferas. A Figura 3.3 representa o alinhamento de uma macromolécula constituída por esferas e molas quando aplicado o cisalhamento, e a volta para a configuração de equilíbrio dirigida pelo movimento browniano.

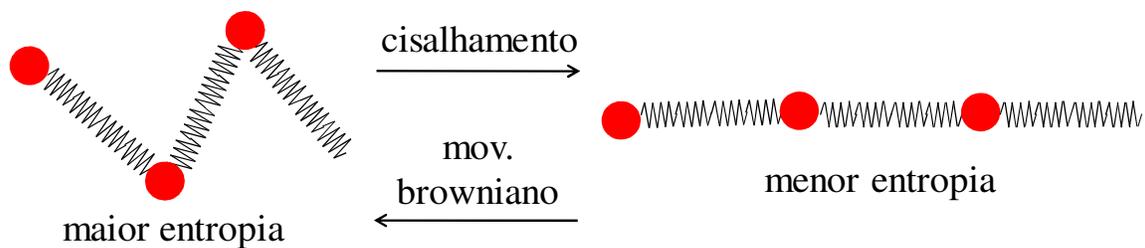


Figura 3.3. Representação do modelo da macromolécula, constituída por esferas e molas, em solução. O cisalhamento induz o alinhamento da macromolécula ao fluxo, seguida pela volta ao estado de equilíbrio devido ao movimento browniano.

Zimm complementou o Modelo de Rouse ao considerar as interações hidrodinâmicas entre as submoléculas (esferas). Segundo Zimm, a fricção de uma submolécula com o solvente pode afetar a submolécula vizinha. Os movimentos coordenados das submoléculas, correspondentes aos modos coordenados das vibrações moleculares (Figura 3.4), produzem um espectro de relaxação molecular dado pela Equação 3.9 [55].

$$\lambda_i = \frac{MM\eta_s(\eta)}{0,586RT\kappa_i} \quad (3.9)$$

em que κ_i é o autovalor do i -ésimo modo de relaxação coordenado da macromolécula.

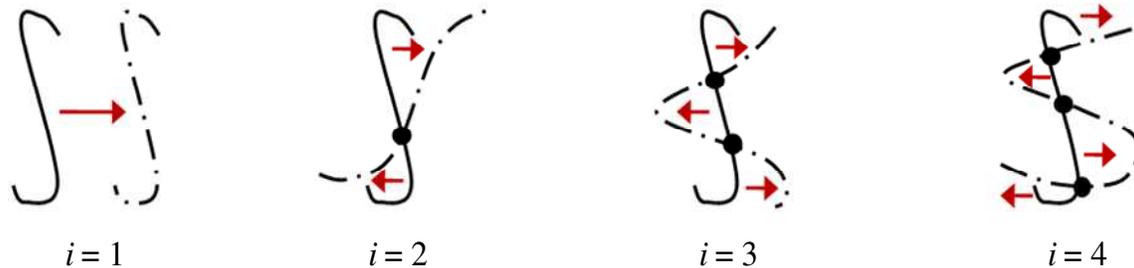


Figura 3.4. Representação dos quatro primeiros modos característicos dos movimentos coordenados de uma macromolécula flexível.

Pequenos valores de i correspondem a longos tempos de relaxação, pois representam os movimentos mais coordenados das cadeias poliméricas. Os tempos de relaxação se tornam curtos na medida em que i aumenta. O mais longo tempo de relaxação, $i = 1$, está relacionado com o tempo necessário para que a molécula passe da configuração estirada para completamente relaxada. Ele é o mais importante para o fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico.

As moléculas do polímero redutor de atrito hidrodinâmico se alongam se a taxa de cisalhamento imposta na turbulência for mais alta do que o inverso do tempo de relaxação molecular. Nessa condição, as macromoléculas interagem com os vórtices e ocorre a redução de atrito hidrodinâmico [56].

Outra abordagem interessante sobre o fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico foi proposta pelo prêmio Nobel de física, de 1991, Pierre-Gilles De Gennes e por M. Tabor [57]. A teoria, conhecida como Teoria Elástica, se baseia nas flutuações tridimensionais de velocidade ($U(r)$) num meio homogêneo e isotrópico.

Essas flutuações estão relacionadas com a turbulência que se desenvolve no fluido e leva à produção de vórtices, que aumentam na forma de uma "cascata", que progressivamente fazem o fluido requerer mais energia para ser transportado. Essa hierarquia de vórtices foi descrita por Kolmogorov [58-60].

As flutuações de velocidade, em número de Reynolds elevado, fluem tridimensionalmente e se dispersam em todas as possibilidades de números de onda (que estão relacionados com r).

O modelo de De Gennes assume que para cada escala espacial r de um dado fluido que escoar tridimensionalmente, há um espectro de flutuações de velocidade $U(r)$ e frequências $U(r)/r$, dado pela Equação 3.10, que representa a dissipação de energia no fluido por unidade de quantidade de fluido.

$$\frac{U^3(r)}{r} = C \text{ (constante)} \quad (3.10)$$

A frequência $U(r)/r$ pode ser comparada ao inverso do tempo de relaxação de Zimm ($1/\lambda$), ou seja, a frequência de relaxação do polímero. No caso da redução de atrito hidrodinâmico, considera-se que apenas o mais longo tempo de relaxação (dado pela Equação 3.9) é importante.

Em escoamento laminar, com a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) mantida constante, o polímero enovelado não sofrerá perturbação se $\dot{\gamma} < 1/\lambda_1$ e sofrerá alongação se $\dot{\gamma} > 1/\lambda_1$. A mesma tendência não ocorre em escoamento turbulento, pois $\dot{\gamma}$ varia rapidamente com o tempo e a deformação das cadeias poliméricas ocorre não uniformemente.

Considerando-se um polímero linear e flexível, dissolvido em um bom solvente, pode-se expressar o raio de giração dessa macromolécula em termos da quantidade (N) e do tamanho (a) de unidades poliméricas, ou unímeros:

$$R_g \cong N^{3/5}a \quad (3.11)$$

Considerando-se a flutuação de velocidades, grandes valores de r (pode-se dizer grandes vórtices) estão relacionados com frequências $U(r)/r$ menores do que $1/\lambda_1$. Portanto, nessa condição, o efeito do polímero sobre a estrutura de turbulência não é importante. Entretanto, há um valor de r (representado por r^*) em que as frequências (relativa à formação dos vórtices e à relaxação dos polímeros) podem ser comparadas:

$$U(r^*)\lambda_1 = r^* \quad (3.12)$$

Nessa condição, obtém-se uma correlação entre r^* e o tamanho do polímero, que pode ser obtida substituindo-se $U(r^*)$ na Equação 3.10:

$$r^* = (C\lambda_1^3)^{1/2} \sim (C^{1/2}N^{2,7}) \quad (3.13)$$

É interessante notar que r^* é dependente do tamanho do polímero e independe da concentração da solução.

Quando a taxa de cisalhamento é variável (como em situação de turbulência), a macromolécula se deforma passivamente se a frequência da modulação for maior que a frequência de relaxação de Zimm. Assim, somente em uma escala em que $r < r^*$ o novelo sofrerá alongação.

A elongação (ω) sofrida por uma dada cadeia polimérica em um escoamento tridimensional pode ser estimada através da Equação 3.14.

$$\omega = (r^{*2}/r)^2 \quad (3.14)$$

Nos processos envolvendo redução de atrito hidrodinâmico N está tipicamente entre $10^4 - 10^5$, portanto, $\omega \approx 100$.

De Gennes considerou duas situações de deformação da cadeia polimérica no escoamento. Em uma delas as cadeias se encontram semiestendidas e no outro, totalmente esticadas.

Ao serem estiradas, as cadeias poliméricas se comportam como molas anarmônicas, cuja energia livre (H), para casos em que $1 \ll \omega \ll N^{2/5}$, pode ser estimada através da Equação 3.15:

$$H \cong iT\omega^{5/2} \quad (3.15)$$

E a energia livre por unidade de volume pode ser estimada através da Equação 3.16:

$$H_e \cong (c/N)iT\omega^{5/2} \quad (3.16)$$

em que c é a concentração polimérica da solução.

Então, De Gennes considerou o limite elástico (r^{**}), que representa a situação em que a cadeia polimérica se encontra completamente estendida, e utilizou o modelo de turbulência de Kolmogorov para determinar a

concentração limite de cadeias poliméricas (c_m). Abaixo dessa concentração a solução não apresenta efeito significativo de redução de atrito hidrodinâmico:

$$c_m \approx N^{(2,8-2,7/u)} C^{(1-3/4u)} \quad (3.17)$$

em que u é um parâmetro de ajuste obtido da teoria de Kolmogorov:

$$u = (5n/2 + 2/3)^{-1} \quad (3.18)$$

Se $1/u$ estiver entre 3 e 6, a concentração limite diminui instantaneamente com o aumento de N , como observado nos fenômenos de redução de atrito hidrodinâmico.

Na primeira situação, na qual as moléculas sofrem apenas estiramento parcial, foi feita uma analogia do escoamento no fluido com o estiramento de uma borracha altamente esticada carregando ondas elásticas. Quando $r < r^{**}$, a inércia não é capaz de gerar estruturas r menores e, portanto, a formação de novos vórtices (menores) será restrita.

Na segunda situação, na qual são consideradas as cadeias poliméricas fortemente estiradas, valores ainda menores de r podem ser atingidos e, portanto, pode-se considerar:

$$\omega = \omega_{max} \cong N^{2/5} \quad (3.19)$$

Nesse cenário a macromolécula se comporta como um bastão rígido e pode somente se orientar na direção do escoamento.

Relacionando o estudo de De Gennes com a teoria da cascata de Kolmogorov, espera-se que um novelo polimérico localizado em vórtices dentro do intervalo $r^* > r > r^{**}$ sofram deformação passiva. Os efeitos viscoelástico aparecem em frequências maiores do que $1/\lambda_1$, ou seja, quando $r < r^*$. Portanto, é no intervalo em que as macromoléculas sofrem deformação passiva que o Efeito Toms é efetivo [16].

A situação descrita está representada na Figura 3.5. Na região 1 a macromolécula não será deformada, pois a frequência de formação de vórtices é menor do que a frequência de estiramento da cadeia polimérica. Na região 2, o limite elástico é atingido.

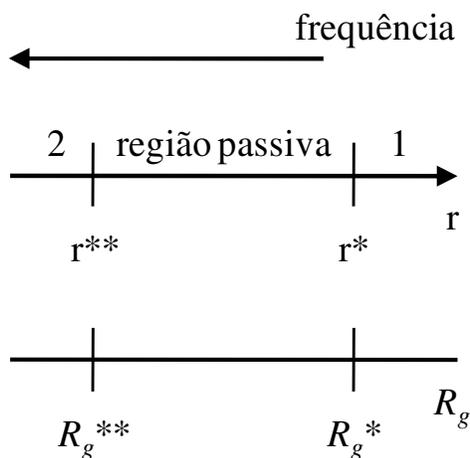


Figura 3.5. Representação esquemática das escalas relativas às dimensões espaciais dos vórtices (r) e do raio de giração da molécula (R_g). Somente perturbações de escala r que estejam dentro da região passiva deformarão a macromolécula, desde que o R_g esteja nesse limite. [16 – Imagem cedida por V. C. Bizotto].

De acordo com a hipótese, os vórtices, ao atingirem dimensões dentro da região passiva, serão impedidos de formar vórtices menores, os quais são

os responsáveis pela dissipação de energia [61], conforme está representado na Figura 3.6.

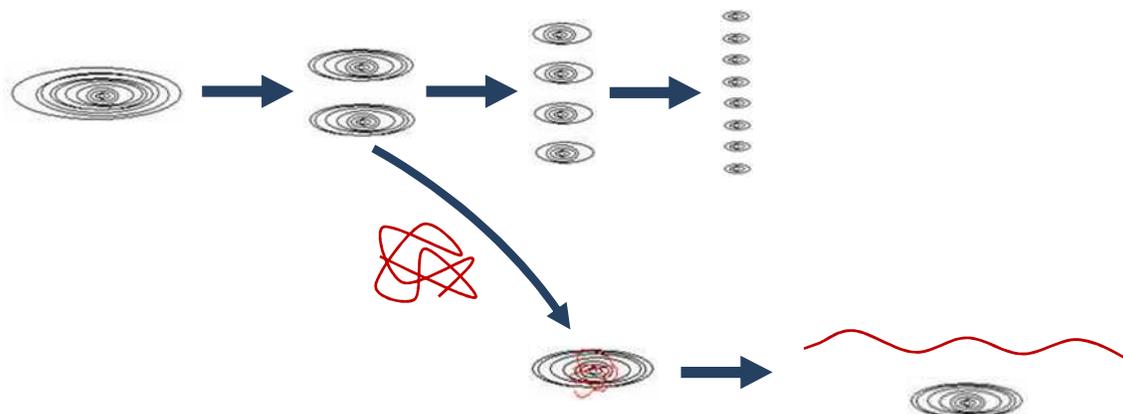


Figura 3.6. Representação da alongação dinâmica de uma macromolécula (em vermelho) ao interagir e impedir o desenvolvimento de um vórtice. [16 – Imagem cedida por V. C. Bizotto].

De Gennes argumentou que os efeitos viscosos descritos no modelo de Lumley não são completamente relevantes para o Efeito Toms. Porém, modelos que consideram a redução de atrito hidrodinâmico devido puramente a efeitos elásticos não explicam o comportamento das partículas rígidas. Nesse caso, o fenômeno é explicado por um mecanismo baseado em efeitos viscosos, via orientação das partículas no escoamento. Em regime turbulento, as partículas sofrem movimentos de rotação e translação, alterando a vorticidade do fluxo.

De acordo com o modelo de De Gennes a redução de atrito hidrodinâmico é criticamente dependente da massa molar do polímero. No entanto, um cenário não descrito por ele é a possibilidade de degradação mecânica do polímero devido à elevada energia de cisalhamento. Lee *et al.* [62] mostraram que soluções de poliisobulileno sofrem degradação mecânica

e perdem a capacidade de reduzir o atrito hidrodinâmico, como mostra a Figura 3.7

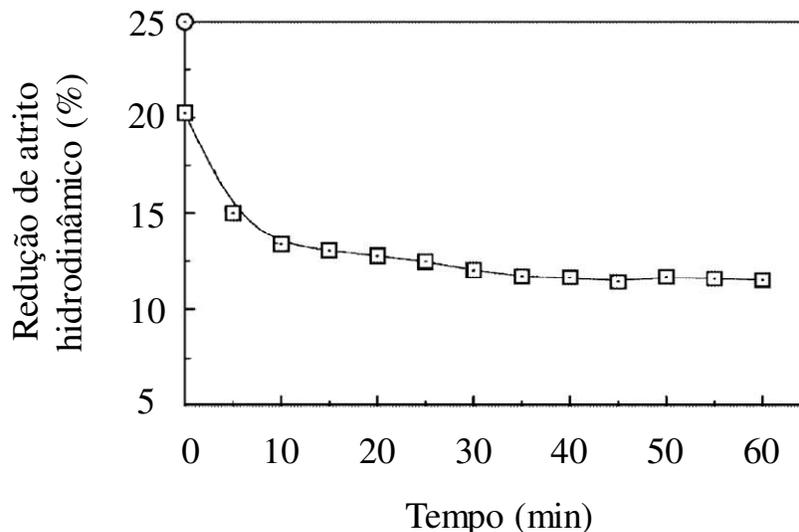


Figura 3.7. Porcentagem de redução de atrito hidrodinâmico, em solução de poliisobutileno de massa molar $2,5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ em querosene, por tempo. O experimento foi feito em uma câmara dotada de dois discos com rotação em sentidos contrários. [Adaptado da referência 62].

A porcentagem de redução de atrito hidrodinâmico é reduzida com o tempo devido à degradação das longas cadeias poliméricas de poliisobutileno em cadeias menores, que não promovem o Efeito Toms. Portanto, o uso de soluções poliméricas na operação de *gravel-pack* pode ser inviável e torna-se necessário o uso um agente imune à degradação mecânica.

As micelas gigantes são formadas pela autoassociação de moléculas de surfactantes, que são agrupadas por ligações não covalentes e, por isso, não sofrem degradação mecânica. O Capítulo 4 apresenta os principais conceitos relacionados à formação de micelas gigantes.

Capítulo 4

Micelas gigantes

Surfactantes (ou tensoativos) são compostos orgânicos conhecidos pelas propriedades detergentes. Os surfactantes levam esse nome, pois são substâncias ativas em superfícies, o que se deve à estrutura das moléculas que são formadas por uma parte polar (cabeça) e outra apolar (cauda). Ou seja, moléculas de surfactantes se posicionam em interfaces entre uma fase polar e outra apolar e diminuem a energia livre entre elas, uma vez que reduzem a tensão interfacial (ou o trabalho isotérmico requerido para expandir a interface) [63]. Devido a essas propriedades os surfactantes são comumente utilizados em produtos de limpeza e higiene pessoal.

Existem diferentes tipos de surfactantes: neutros, iônicos (catiônicos ou aniônicos), zwitteriônicos e com uma ou mais cadeias. Na Figura 4.1 está representada a estrutura de um surfactante iônico, o brometo de hexadeciltrimetilamônio.



Figura 4.1. Estrutura molecular do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio.

Em meio aquoso e em baixas concentrações, as moléculas de surfactante se encontram uma pequena porção dissolvida no seio da solução e uma porção maior na interface entre a água e o ar. Contudo, quando a

concentração aumenta a ponto de as moléculas não poderem mais se posicionar na superfície da solução ocorre a autoassociação de surfactantes, ou seja, a organização das moléculas em estruturas denominadas micelas. A faixa de concentração em que essa autoassociação ocorre é característica de cada surfactante e é denominada concentração micelar crítica (CMC).

A energia (livre de Gibbs) das interações entre as moléculas de água é mais alta em relação às interações estabelecidas entre moléculas de água e cadeias hidrocarbônicas dos surfactantes. Portanto as moléculas de água que estão em contato com as cadeias hidrocarbônicas apresentam menor número de graus de liberdade de rotação e vibração em relação àquelas que estão em contato com outras moléculas de água. E quando ocorre o agrupamento das moléculas de surfactante (micelização), as moléculas de água, que antes interagiam com as cadeias hidrocarbônicas, são liberadas, o que causa o aumento da entropia do sistema [64].

Agregados formados por surfactantes podem exibir diferentes formas, dependendo da estrutura molecular do surfactante e das condições do meio em que ele se encontra. Existe uma relação entre a estrutura molecular e a estrutura da micela, o parâmetro de empacotamento crítico (CPP) descrito pela Equação 4.1

$$CPP = \frac{v_{ch}}{la_0} \quad (4.1)$$

em que v_{ch} é o volume da cadeia hidrofóbica, l é o comprimento da mesma e a_0 , a área efetiva ocupada pela cabeça polar [65].

Quanto maior o valor de CPP, maior é a tendência de surfactantes iônicos formarem agregados de baixa curvatura. Ou seja, o aumento da

concentração geralmente leva ao aumento do valor de CPP, o que pode fazer com que micelas esféricas cresçam unidimensionalmente formando micelas cilíndricas, alongadas ou gigantes, e, em alguns casos, até mesmo que cresçam bidimensionalmente e formem bicamadas. Na situação extrema, quando $CPP > 1$, pode ocorrer a formação de micelas reversas. Outros fatores como temperatura e presença de outros cossolutos também podem alterar a forma da micela.

A Figura 4.2 representa a relação entre os valores de CPP, as geometrias das moléculas de surfactante e as formas dos agregados formados.

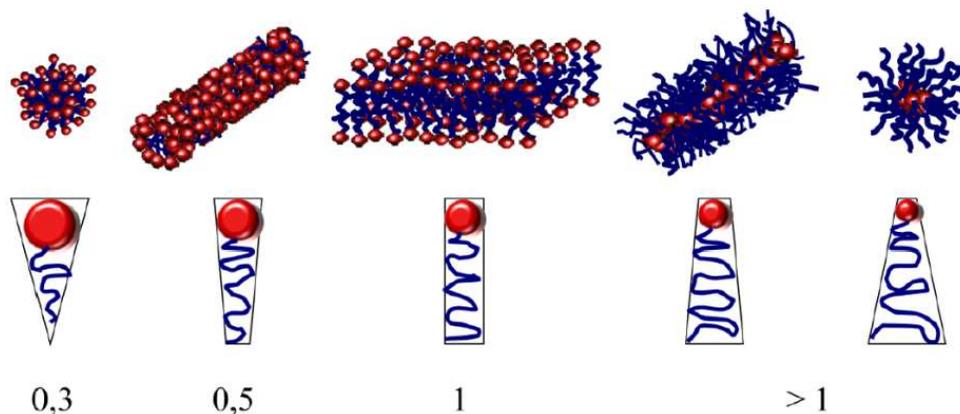


Figura 4.2. Representação das formas de agregados relacionadas com as estruturas das moléculas de surfactante e os respectivos valores de CPP. [66 – Imagens cedidas por A. M. P. S. da Silva].

O aumento contínuo da concentração pode levar à transição de fases, na qual os agregados se ordenam em fases líquido-cristalinas.

A primeira teoria molecular de formação de micelas foi proposta por Debye, que considerou duas formas de energias competitivas que contribuem para a formação das micelas: a repulsão entre as cargas das cabeças dos surfactantes e a atração de van der Waals entre as caudas. Posteriormente,

Tanford propôs o “princípio das forças de oposição”, no qual ele mencionou a contribuição de três formas de energia livre: i – a contribuição negativa devido à remoção de interações tipo cauda-água, ii – a contribuição positiva de interações tipo cauda-água restantes e iii – a contribuição positiva da repulsão entre as cargas das cabeças dos surfactantes, a qual seria a responsável por limitar as micelas a dimensões finitas [67].

4.1 – Modelo de formação de micelas em solução

Surfactante e água em uma solução formam uma mistura binária. Contudo, uma solução de surfactante pode ser considerada um sistema multicomponente, se os agregados com diferentes tamanhos e formas forem tratados como componentes químicos diferentes, descritos pelos potenciais químicos característicos. Considera-se que a solução é constituída por N_w moléculas de água, N_1 moléculas de surfactantes desagregadas e N_g agregados de todos os possíveis formatos e número de agregação g , em que g pode ser qualquer número entre 2 e ∞ , a energia de livre de Gibbs, G , da solução pode ser calculada pela soma dos potências químicos das espécies i .

$$G = N_w\mu_w + N_1\mu_1 + \sum_{g=2}^{\infty} N_g\mu_g \quad (4.2)$$

A condição de equilíbrio do valor mínimo de energia livre é dada por:

$$\frac{\mu_g}{g} = \mu_1 \quad (4.3)$$

A Equação 4.3 sugere que o potencial químico de uma molécula de surfactante desagregada é o mesmo de uma molécula de surfactante em um agregado, seja ele de qualquer forma e tamanho. Para uma solução diluída pode-se escrever (para todos os valores de g , incluindo $g = 1$):

$$\mu_g = \mu_g^0 + k_B T \ln X_g \quad (4.4)$$

em que μ_g^0 é o potencial químico da espécie g no estado padrão, X_g é a fração molar da espécie g na solução, k_B é a constante de Boltzmann e T , a temperatura absoluta. O estado padrão do solvente é definido como o estado padrão do solvente puro e o estado padrão das outras espécies é considerado na condição de uma solução infinitamente diluída. Combinando-se as Equações 4.3 e 4.4 tem-se a distribuição de tamanhos dos agregados:

$$X_g = X_1^g \exp - \left(\frac{\mu_g^0 - g\mu_1^0}{k_B T} \right) = X_1^g \exp - \left(\frac{g\Delta\mu_g^0}{k_B T} \right) \quad (4.5)$$

em que $\Delta\mu_g^0$ é a diferença de potenciais químicos no estado padrão de uma molécula de surfactante presente no agregado de tamanho g e de uma molécula de surfactante desagregada.

A concentração micelar crítica dos diferentes tamanhos de agregados pode ser calculada pela construção de um gráfico de uma propriedade medida experimentalmente (tais como tensão superficial, condutividade elétrica, solubilização de corantes, intensidade de espalhamento de luz, etc.), em função da concentração total de surfactante, e igualando-se a CMC à concentração total de surfactante no local em que é observada uma mudança brusca na função. A CMC também pode ser estimada como a concentração na

qual a quantidade de surfactante na forma micelizada é igual à quantidade de moléculas de surfactante desagregadas. Outra aproximação também pode ser utilizada para estimar a CMC, considerar-se a concentração na qual 5% da quantidade total de moléculas de surfactante na solução se encontram agregadas [67].

A partir da distribuição de tamanho das micelas pode ser calculada a média dos números de agregação usando-se as definições:

$$g_n = \frac{\Sigma g X_g}{\Sigma X_g}, g_w = \frac{\Sigma g^2 X_g}{\Sigma g X_g}, g_z = \frac{\Sigma g^3 X_g}{\Sigma g^2 X_g} \quad (4.6)$$

em que g_n , g_w e g_z são a média aritmética do número de agregação (utilizada em medidas de propriedades que dependem unicamente do número de moléculas no agregado), a média mássica do número de agregação (utilizada nos casos em que a contribuição de cada molécula é dependente da massa) e a média z do número de agregação (utilizada nos casos em que a contribuição de cada molécula é dependente do volume), respectivamente. A soma deles pode estar entre 2 e ∞ . As razões g_w/g_n e g_z/g_w são iguais a um se os sistemas forem monodispersos e podem estar entre 2 e 3/2 se os sistemas forem polidispersos. Para surfactantes iônicos ou neutros pode ser demonstrado, a partir da distribuição de tamanhos, que a média dos números de agregação g_n e g_w depende da concentração do surfactante micelizada:

$$\partial \ln g_n = \left(1 - \frac{g_n}{g_w}\right) \partial \ln \Sigma g X_g, \partial \ln g_w = \left(\frac{g_z}{g_w} - 1\right) \partial \ln \Sigma g X_g$$

$$g_n \propto [\Sigma g X_g]^{(1-g_n/g_w)}, g_w \propto [\Sigma g X_g]^{(g_z/g_w-1)} \quad (4.7)$$

Essas equações mostram que os números de agregação médios, g_n e g_w , aumentam com o aumento da concentração de surfactante micelizado, se as micelas forem polidispersas, e são independentes, se as micelas forem monodispersas. Além disso, as Equações 4.7 mostram que o expoente, que relaciona o tamanho médio das micelas com a concentração total de surfactante, é uma medida direta da polidispersidade do agregado [67].

4.2 – Modelo de formação de micelas gigantes

As micelas longas lineares são modeladas como agregados que contém duas regiões de empacotamento distintas: a região cilíndrica central e as extremidades esféricas. Ou seja, a energia de inclusão de moléculas de surfactante nas extremidades é diferente da energia de inclusão na parte cilíndrica. O empacotamento do cilindro é mais favorável do que o das extremidades, caso contrário a formação de micelas alongadas não seria termodinamicamente estável [67].

Considerando-se que a energia de empacotamento em uma das extremidades seja δ , a energia de quebra de uma micela cilíndrica em duas micelas menores é 2δ .

O potencial químico no estado padrão, μ_N^0 , de N moléculas de surfactante pode ser escrito como:

$$\mu_N^0 = N\tilde{\mu}_{cil}^0 + 2E \quad (4.8)$$

em que $\tilde{\mu}_{cil}^0$ é o potencial químico no estado padrão de uma molécula de surfactante na parte cilíndrica da micela e E , a energia de excesso na extremidade. Se a energia das extremidades for alta, $E \gg k_B T$, a tendência das micelas alongadas é que cresçam em micelas gigantes.

A distribuição mais provável de tamanho de micelas (X_N) é aquela que minimiza a energia livre de Helmholtz, $F = F(X_N)$. E uma vez que o número de surfactantes no sistema deve ser conservado, pode-se considerar que o número total de micelas (X) é constante:

$$\sum_{N=1}^{\infty} X_N = X \quad (4.9)$$

e que distribuição de tamanho é

$$X_N = N \exp[-N(\tilde{\mu}_N^0 - \mu)/k_B T] \quad (4.10)$$

em que $\tilde{\mu}_N^0$ é potencial químico padrão de uma molécula de surfactante em um agregado e μ , o multiplicador Lagrangeano que conserva o número de moléculas de surfactante no sistema constante. As flutuações de X_N em torno do equilíbrio são desprezadas.

Substituindo-se a distribuição de tamanho (Equação 4.10) na equação de energia livre de Helmholtz abaixo (o segundo termo da soma, mais precisamente $-k_B(M_N/M_t)[\ln(M_N/M_t) - 1]$, é a entropia translacional das micelas):

$$F = M_t \sum_{N=1}^{\infty} \left[X_N \tilde{\mu}_N^0 + k_B T \frac{X_N}{N} \left(\ln \frac{X_N}{N} - 1 \right) \right] \quad (4.11)$$

em que M_t é o número total de moléculas (de surfactante e de água) no sistema, tem-se:

$$\frac{F}{M_t} = \mu X - k_B T \sum_{N=1}^{\infty} \frac{X_N}{N} \quad (4.12)$$

A pressão osmótica da solução micelar é $\Pi = -\partial F/\partial V = k_B T \sum_{N=1}^{\infty} M_N/V$, em que a segunda igualdade é válida para soluções muito diluídas. Portanto, a Equação 4.12 é a relação, $F = G - \Pi V$, entre a energia livre de Helmholtz, F , e a energia livre de Gibbs, $G = \mu M$, da solução (novamente válida para soluções muito diluídas).

O potencial químico por molécula de surfactante é $\tilde{\mu}_N = \partial(F/M_t)/\partial X_N$. Usando-se a Equação 4.11, tem-se $\tilde{\mu}_N = \tilde{\mu}_N^0 + (k_B T/N) \ln(X_N/N)$. No equilíbrio, o potencial químico de todas as moléculas de surfactante é o mesmo, independente do estado de agregação. Ou seja, $\tilde{\mu}_N = \mu$, para qualquer valor de N . Esse resultado confirma que o multiplicador Lagrangeano que conserva o número de moléculas de surfactante no sistema constante é, também, o potencial químico de todas as moléculas de surfactante presentes na solução.

Substituindo-se μ por $\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_1^0 + k_B T \ln X_1$ na Equação 4.10, encontra-se:

$$\frac{X_N/N}{X_1^N} = \exp \left[-\frac{N}{k_B T} (\tilde{\mu}_1^0 - \tilde{\mu}_N^0) \right] \quad (4.13)$$

Essa expressão é a lei de ação das massas para a reação química $NA_1 \rightleftharpoons A_N$. Isso não implica que a formação de micelas requer a associação simultânea

dos N monômeros. Uma expressão que melhor descreve reações como a formação ou o crescimento de agregados é $A_{N-1} + A_1 \rightleftharpoons A_N$ [67].

Na maioria dos estudos envolvendo micelas gigantes os sistemas são formados através da adição de um surfactante iônico e um sal, cossurfactante ou contraíons (Figura 4.3). Esses aditivos podem neutralizar ou dispersar a repulsão eletrostática entre os grupos iônicos da cabeça polar, estabilizar a micela e promover a formação de longas estruturas.

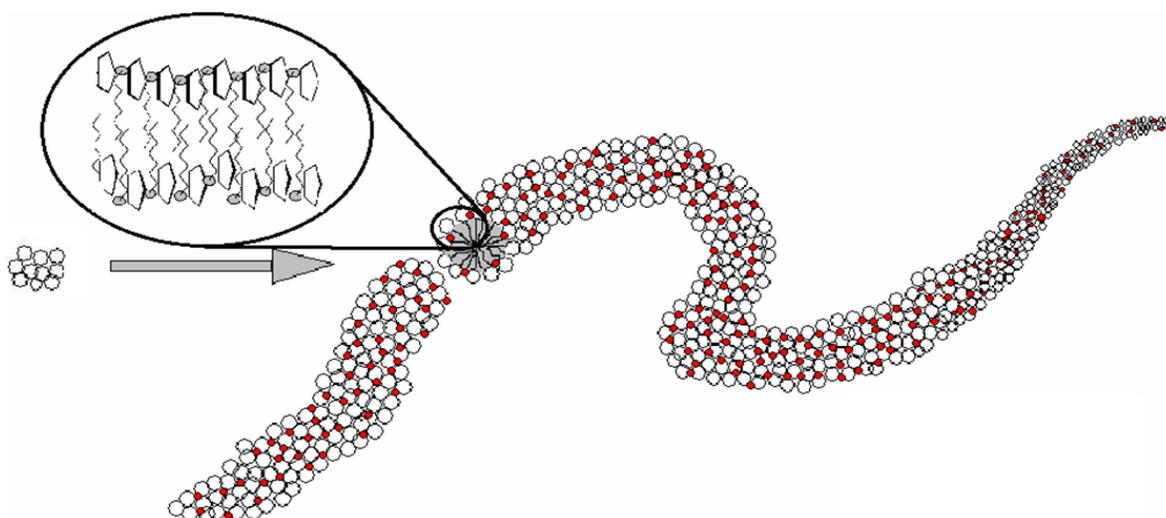


Figura 4.3. Esquema de uma micela gigante formada a partir de pequenas micelas de um surfactante com adição de um cossoluto. No detalhe, o desenho indica o posicionamento das moléculas do cossoluto entre as moléculas do surfactante.

As micelas gigantes apresentam, em alguns aspectos, comportamento reológico semelhante ao de soluções de polímeros flexíveis. Por exemplo, elas podem ser pseudoplásticas a apresentar elasticidade. No entanto, a estrutura das micelas é mantida por um delicado balanço de interações moleculares que são transientes. As micelas estão continuamente quebrando e se reconstruindo

em uma escala finita de tempo de vida. Esta propriedade particular tem atraído a atenção de pesquisadores envolvidos com o fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico. Ao contrário dos sistemas poliméricos que podem sofrer intensa degradação mecânica devido ao alto cisalhamento e, portanto perder a capacidade de reduzir o atrito hidrodinâmico, as micelas gigantes são imunes a degradação mecânica, pois as ligações das cadeias são não covalentes, e se restituem facilmente [68].

4.3 – Dinâmica das micelas gigantes

Soluções poliméricas e de longas estruturas supramoleculares cilíndricas possuem pronunciada viscoelasticidade no regime semidiluído, pois nessa faixa de concentração as macromoléculas estão próximas o suficiente para formar entrelaçamentos [69-70]. Porém, diferentemente dos polímeros, as estruturas supramoleculares cilíndricas estão em equilíbrio com os monômeros que as constituem [71].

Cates e Candau [72] propuseram um modelo chamado de *equilibrium polymer* para prever o comportamento reológico linear e não linear de sistemas cujo tamanho é maior do que o comprimento de persistência l_p (definido como o comprimento em que a micela cilíndrica é considerada rígida).

Como é observado em soluções poliméricas em regime semidiluído, não é possível medir o raio de giração das micelas gigantes devido ao entrelaçamento das cadeias, tornando-se necessária a utilização da grandeza ξ , chamada de comprimento de correlação. O comprimento de correlação é a distância entre dois pontos de entrelaçamento. Em sistemas poliméricos ele

pode ser medido por espalhamento de luz ou a partir do coeficiente de difusão. No entanto, essas técnicas são eficientes para determinar o comprimento de correlação de macromoléculas autoassociativas apenas em uma faixa estreita de concentração.

O comprimento de correlação de micelas gigantes pode ser determinado a partir do módulo de cisalhamento G_0 a partir da Equação 4.14:

$$G_0 = \frac{k_B T}{\xi^3} \quad (4.14)$$

O módulo de cisalhamento pode ser medido experimentalmente através de ensaios dinâmicos feitos em reômetro.

A dinâmica de entrelaçamento e relaxação da tensão para soluções poliméricas é bem compreendida em termos da teoria de reptação de De Gennes [57]. O nome reptação é derivado de réptil, pois o movimento das macromoléculas nesse processo de relaxação é semelhante à locomoção de um réptil. Nesse modelo, a relaxação da conformação das cadeias ocorre por um desentrelaçamento gradual de uma dada cadeia (cadeia de prova), pela difusão curvilínea dessa ao longo de um tubo. O tubo consiste de cadeias vizinhas que oferecem obstáculos à difusão normal da cadeia de prova.

Se uma pequena deformação é aplicada ao sistema, uma tensão é induzida e está associada com a perda de entropia das cadeias poliméricas pela deformação. Em resposta a essa tensão, cada cadeia reptar para fora de um tubo original com um tempo característico da ordem do tamanho dela. Esse tempo característico é conhecido como tempo de reptação ($t_{reptação}$). Se o sistema for monodisperso a função relaxação da tensão decai exponencialmente e tem-se um único valor de $t_{reptação}$.

Na medida em que uma cadeia perde a correlação com o tubo original, novos tubos são criados, como representado na Figura 4.4 [73].

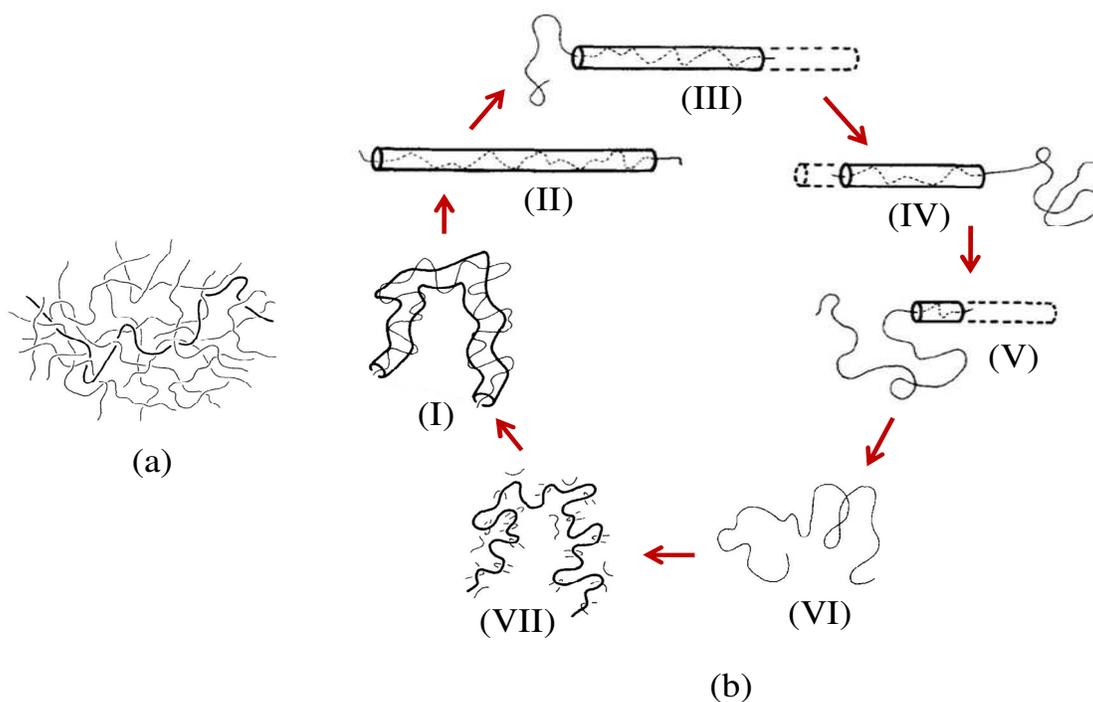


Figura 4.4. (a) Representação de uma molécula de polímero entrelaçada em uma rede de cadeias poliméricas. (b) Processo de reptação de uma molécula de polímero que, depois de aplicada uma tensão no sistema, deixa o tubo formado pelas cadeias vizinhas, porém, novas cadeias formam um novo tubo. [Adaptado da referência 73].

Para macromoléculas autoassociativas a possibilidade de cisão e recombinação dos monômeros introduz um novo mecanismo de relaxação da tensão. Experimentalmente, a maioria dos sistemas formados por macromoléculas autoassociativas apresenta um único tempo de relaxação. Ou

seja, a cinética de quebra e reforma dos agregados é suficientemente rápida para diretamente afetar o processo de relaxação da tensão [74].

Cates e Candau fizeram então duas considerações:

I – A quebra de uma macromolécula é um processo unimolecular. Em uma determinada unidade de tempo, a probabilidade de quebra de uma macromolécula de comprimento \bar{L} em duas partes é igual em todas as unidades de comprimento dessa macromolécula. A taxa dessa reação é uma constante k para cada interação. Ou seja,

$$t_{quebra} = 1/k\bar{L} \quad (4.15)$$

II – A recombinação é um processo bimolecular. A taxa em que ela ocorre é independente da massa das submacromoléculas. Além disso, a grande quantidade de extremidades de cadeias presentes na solução é energeticamente desfavorável para o sistema. Portanto, o tempo em que uma macromolécula permanece dividida é igual a t_{quebra} .

Considerando-se que os processos de reptação e quebra/recombinação são unidimensionais, foram feitas simulações numéricas para medir-se a probabilidade de ocorrência dessas duas formas de relaxação. Foi observado que se o tempo de quebra dos polímeros supramoleculares é longo ($t_{quebra} \gg t_{reptação}$) a função de relaxação da tensão é idêntica àquela descrita para polímeros, ou seja, o processo de reptação. Entretanto, se o $t_{quebra} \ll t_{reptação}$, um único tempo de relaxação é verificado e pode ser descrito como:

$$\lambda = (t_{quebra} \cdot t_{reptação})^{1/2} \quad (4.16)$$

Há uma interpretação física para o único valor do tempo de relaxação de uma macromolécula. O tempo que um segmento de macromolécula necessita para relaxar quando nele é aplicada uma tensão é o tempo de espera para que a extremidade de outra macromolécula percorra esse segmento. Essa extremidade tem um tempo de vida finito (t_{quebra}), e pode se mover por reptação uma distância d , seguindo aproximadamente a Equação 4.17.

$$D_c(\bar{L})d^2 \approx t_{quebra} \quad (4.17)$$

em que $D_c(\bar{L})$ é o coeficiente de difusão de uma macromolécula de comprimento \bar{L} .

Portanto, para que uma extremidade passe através de um dado segmento de tubo, dentro do tempo de vida considerado, ela deve originar-se de uma quebra de macromolécula dentro de uma distância de aproximadamente d daquele segmento de tubo. A etapa limitante do processo consiste em esperar essa quebra inicial ocorrer. Esse tempo λ deve ser de aproximadamente $1/kd \sim (t_{quebra} \cdot t_{reptação})^{1/2}$.

Antes de um dado segmento de tubo relaxar (quando $\lambda \gg t_{quebra}$) a cadeia que o ocupa sofre muitas cisões e recombinações. Logo, não existem memórias do comprimento inicial da cadeia ou da posição inicialmente correspondente aquele segmento de tubo. Assim todos os segmentos de tubo relaxam numa mesma taxa, e não há dispersão dos tempos de relaxação.

4.4 – Redução de atrito hidrodinâmico por micelas gigantes

Quando soluções diluídas de micelas gigantes estão em escoamento turbulento, uma acentuada atenuação da turbulência pode ser observada devido à ação das longas estruturas na dissipação dos vórtices formados no fluxo. Essa propriedade particular se perde rapidamente quando a solução é aquecida devido à quebra das micelas gigantes.

No ano de 2008 foram mostrados os primeiros resultados de determinação da estabilidade termomecânica das micelas gigantes sob fluxo turbulento medidos em reômetro. Um resultado típico (Figura 4.5) está apresentado no trabalho intitulado “Worm-like Micelles of CTAB and Sodium Salicylate under Turbulent Flow” [75].

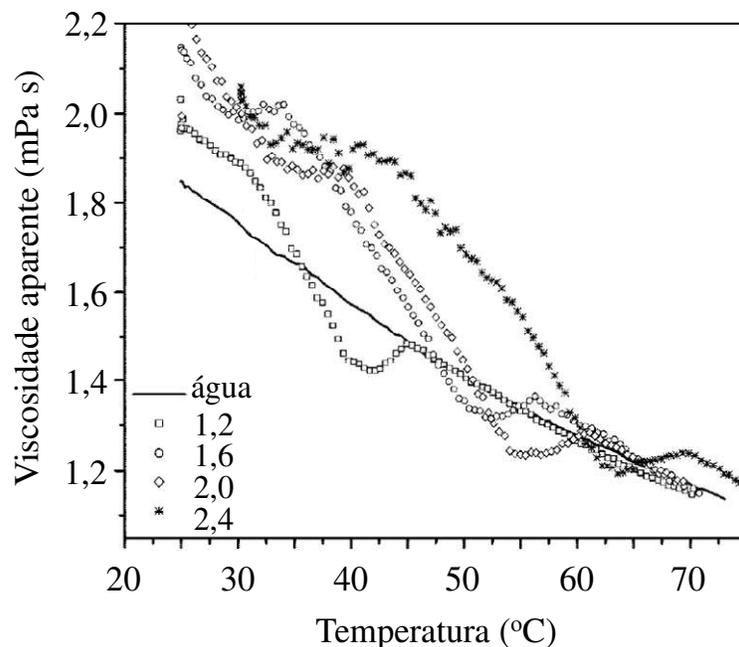


Figura 4.5. Viscosidade aparente medida para uma solução de brometo de hexadeciltrimetilamônio na concentração $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e salicilato de sódio nas concentrações 1,2; 1,6; 2,0 e 2,4 mmol L^{-1} , em função da temperatura. A curva experimental feita com água foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos. A velocidade angular utilizada foi mantida fixa em 612 *rpm*. [Adaptado da referência 75].

Nesse trabalho, para estudar a estabilidade térmica das micelas gigantes, a redução de atrito hidrodinâmico foi verificada ao manter-se a amostra em rotação fixa de 612 *rpm* (regime turbulento) e medindo-se o torque aplicado (que é proporcional à viscosidade aparente) em função da temperatura, num intervalo de temperatura de 25 a 75 °C.

No experimento com água, observa-se que o torque diminui, assim como a viscosidade aparente, quase proporcionalmente ao aumento da temperatura. Entretanto, nos experimentos com soluções de brometo de hexadeciltrimetilamônio e salicilato de sódio, em algumas faixas de

temperatura, o torque apresenta valores inferiores aos da curva da água. Ou seja, as micelas gigantes formadas por esses compostos reduziram o atrito hidrodinâmico.

Ensaio reológico como os apresentados na Figura 4.5 são apropriados para investigar de forma exploratória (*screening*) formulações que podem ser utilizadas como agentes redutores de atrito hidrodinâmico em operações de *gravel-pack*. Nesse sentido, vários parâmetros como: natureza do cossoluto, efeitos térmicos, combinação de diferentes surfactantes e presença de sais na solução foram experimentados e serão apresentados no Capítulo 5.

Capítulo 5

Estudo fundamental para a escolha do cossoluto a ser utilizado na preparação das micelas gigantes

Para avaliar aspectos termodinâmicos relativos à formação de micelas gigantes, foram feitas medidas calorimétricas envolvendo a formação das micelas gigantes de brometo de tetradeciltrimetilamônio ($C_{14}TABr$) com salicilato de sódio nas formas isoméricas *orto*, *meta* e *para*, através da técnica de titulação calorimétrica isotérmica (ITC), ferramenta utilizada no estudo de processos de complexometria.

O propósito da utilização dessa técnica como complemento do estudo de redução de atrito hidrodinâmico por micelas gigantes foi verificar os efeitos energéticos das interações dos surfactantes na formação das micelas e a adsorção de salicilato nas mesmas, resultando na formação de micelas gigantes.

O aumento da concentração de surfactantes iônicos em uma solução geralmente leva à redução do valor do parâmetro de empacotamento crítico, pois o agregado formado comporta um número maior de cadeias quanto mais reduzida for a proporção entre o volume das cabeças e das caudas dos surfactantes [65]. Esse parâmetro é uma forma simples de sabermos quais tipos de agregados serão formados. Porém, micelas gigantes de surfactantes catiônicos quaternários são facilmente formadas, mesmo em concentrações baixas, quando na presença de ânions orgânicos como o salicilato.

O crescimento das micelas, em forma de paliçada, com a adição do cossoluto aromático é um processo cooperativo. Além de ocorrer a redução da

repulsão entre as cargas da parte hidrofílica das moléculas de surfactante (que conseqüentemente causa a redução do volume da cabeça das cadeias), o anel aromático, porção menos polar da molécula de salicilato, é direcionado para o interior da micela [76-78]. As interações dos anéis com moléculas de água são, conseqüentemente, reduzidas e estas são liberadas para o seio da solução. Em outras palavras, a formação espontânea das micelas gigantes se deve, em partes, ao aumento da entropia do sistema.

Uma vez que na formação das micelas gigantes ocorre a inserção do anel aromático na camada hidrofóbica dos agregados, pequenas variações na estrutura do cossoluto podem levar a grandes mudanças reológicas. Por exemplo, Aimee et al. [79] demonstraram que micelas gigantes de $C_{16}TABr$ e ácido *orto*-metoxicinâmico são formadas quando o ânion está na forma *trans*. No entanto, as micelas gigantes são destruídas se irradiadas com luz ultravioleta, pois a forma *trans* se modifica para a forma *cis*, que não mais estabiliza as micelas gigantes. Quando a irradiação é cessada, a energia térmica induz a molécula de ácido *orto*-metoxicinâmico a retornar à forma *trans* e as micelas gigantes são formadas novamente. Outro caso conhecido que ilustra a importância da estrutura do cossoluto, está relacionada com os isômeros de salicilato (*orto*, *meta* e *para*). Sabe-se que apenas a forma *orto* é capaz de produzir estruturas alongadas com surfactantes quaternários [80]. Esse aspecto foi avaliado do ponto de vista energético, reológico e estrutural (mais especificamente, nesse último caso informações sobre o raio hidrodinâmico aparente das micelas obtidos por espalhamento dinâmico de luz), e os resultados encontrados estão apresentados neste capítulo.

Materiais e métodos

Materiais:

O surfactante C₁₄TABr foi adquirido da empresa Sigma e os sais de salicilato nas formas isoméricas *orto*, *meta* e *para* (Figura 5.1) foram adquiridos da empresa Merck. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos. Água ultrapurificada (Millipore Milli-Q, 18,2 MΩ cm⁻¹) foi utilizada em todos os experimentos.

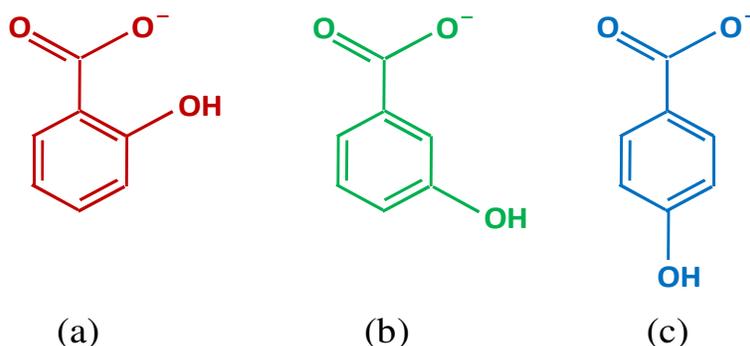


Figura 5.1. Íon salicilato nas conformações (a) *orto*, (b) *meta* e (c) *para*.

Método:

Titulação calorimétrica isotérmica (ITC): O calorímetro utilizado nas titulações foi o microcalorímetro VP-ITC MicroCal Inc. Microcalorímetros são assim chamados por serem capazes de detectar valores muito pequenos de energia.

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos citados nessa seção, foram feitas titulações de soluções concentradas de surfactante, o titulante, em água e em soluções dos sais de salicilato nas formas isoméricas *orto*, *meta* e *para*. Foram feitas adições de pequenas alíquotas do titulante, com volume

variando entre 3 a 10 μL , por meio de um injetor automático de 270 μL , em uma cela de reação de 1,4 mL. O tempo médio entre as adições foi de 5 minutos.

Os fundamentos da Titulação Calorimétrica Isotérmica estão descritos no Anexo I.

Reologia: Os experimentos de redução de atrito hidrodinâmico foram realizados em um reômetro Haake RheoStress 1 equipado com um célula do tipo *double gap* (Figura 2.4 (a)). Uma descrição detalhada dessa técnica já foi previamente feita. Os diâmetros interno e externo da base da célula são 17,75 e 21,70 mm, respectivamente. Os diâmetros interno e externo do rotor são 18,35 e 20,99 mm, respectivamente. O comprimento do rotor é 55,00 mm.

Para os estudos de estabilidade térmica das micelas gigantes, a redução de atrito hidrodinâmico foi verificada ao manter-se a amostra em rotação fixa de 900 rpm (regime turbulento) e medindo-se o torque em função da temperatura, num intervalo de temperatura de 25 a 75 °C ($\pm 0,1$ °C). Os experimentos com esse padrão foram denominados varredura de temperatura.

Espalhamento dinâmico de luz (DLS): O equipamento consiste em um sistema de goniômetro compacto da ALV-GmbH, modelo CGS-3, equipado com sistema de detecção de fibra óptica formado por dois fotodiodos e um laser de He-Ne de 22 mW, com o feixe incidente com comprimento de onda de 632,8 nm. O correlator do equipamento é um multi-tau ALV 7004. Foi utilizado o solvente decalina para correção do índice de refração e as medidas foram feitas, com controle de temperatura, a $25,00 \pm 0,01$ °C. O ângulo de espalhamento (θ) utilizado foi de 90°.

As soluções foram preparadas em celas de vidro borossilicato através da pesagem do soluto e adição de solvente filtrado por membranas com poros de diâmetro de $0,20 \mu m$. As soluções foram armazenadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por, pelo menos, 48 horas anteriores às medidas.

Os fundamentos da técnica de espalhamento dinâmico de luz estão descritos no Anexo II.

Resultados:

Aspectos termodinâmicos sobre a formação de micelas

A Figura 5.2 consiste na curva experimental de uma titulação calorimétrica isotérmica de uma solução de $C_{14}TABr$ em água. Desde o início da curva (em concentração próxima de zero) até a concentração de $3,5 \text{ mmol L}^{-1}$, observa-se um pequeno aumento da entalpia à medida que a concentração de surfactante na cela aumenta. Pode-se dizer, portanto, que o processo de diluição das micelas de $C_{14}TABr$ em água (e a consequente desagregação das cadeias de surfactante) é endotérmico.

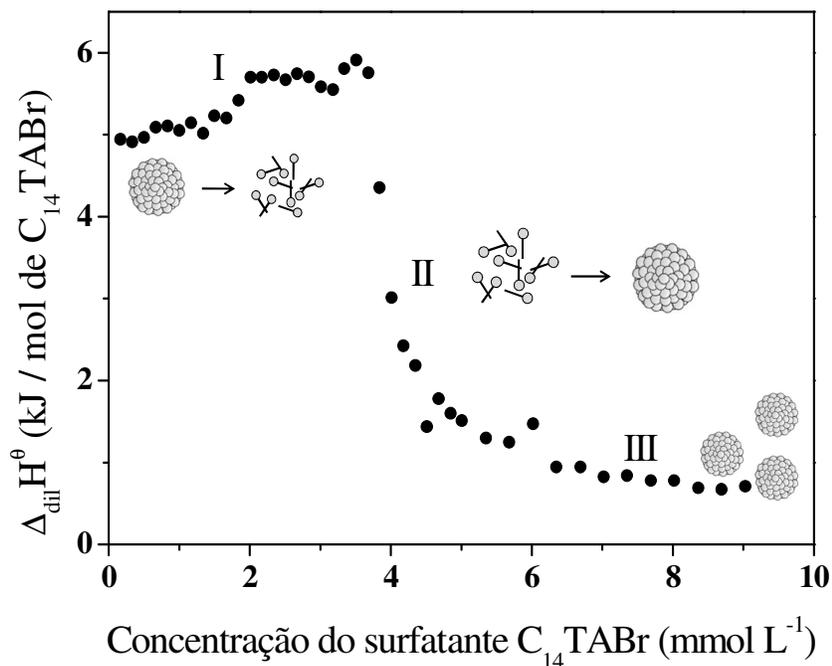


Figura 5.2. Variação da entalpia de diluição obtida para o surfactante $C_{14}\text{TABr}$, a 25°C .

A partir da Equação 5.1 pode-se calcular a variação de energia livre de Gibbs (ΔG^θ) de um processo, que está relacionado com a espontaneidade do mesmo. Ele apresenta-se negativo para os processos espontâneos, e positivo para os não espontâneos.

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (5.1)$$

em que ΔH^θ é a variação da entalpia padrão do processo, T é a temperatura em que ele ocorre e ΔS^θ , a variação da entropia padrão.

Uma vez que a desagregação das cadeias, como no processo representado na região I da Figura 5.2, é um processo espontâneo, o parâmetro

ΔG^θ deve ser negativo. Sabendo-se que a variação da entalpia é positiva, pode-se dizer então que o parâmetro que compensa essa absorção de energia, e faz com que ΔG^θ seja negativo, é a entropia.

Em concentração logo acima de $3,5 \text{ mmol L}^{-1}$, observa-se uma queda abrupta na variação de entalpia. Essa mudança energética abrupta no processo ocorre devido ao processo de micelização das cadeias de surfactantes na cela, ou seja, ela ocorre porque a concentração de C_{14}TABr presente na cela alcançou a CMC. A variação de entalpia de micelização pode ser determinada pela diferença de energia antes e depois do processo. No caso, o valor obtido foi de $4,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esses valores estão em concordância com valores descritos na literatura (CMC em $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e variação de entalpia de micelização de $5,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) [81].

A micelização também é um processo espontâneo. Portanto, a variação negativa da entalpia, nas condições em que a titulação foi realizada, contribui para manter o parâmetro ΔG^θ negativo, além da entropia positiva devido à maior quantidade de moléculas de água, que antes interagiam com a parte hidrofóbica das cadeias de surfactante e passaram a interagir com outras moléculas de água no seio da solução (efeito hidrofóbico).

Depois de atingida a CMC, a entalpia sofre pequenas variações e tende a se manter constante com o aumento da concentração de surfactante na cela. Isso ocorre porque as cadeias de surfactante na cela já estão agregadas na forma de micelas e, portanto, a adição de mais micelas na solução não causa variação considerável na entalpia do sistema.

As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 consistem nas curvas experimentais de titulação calorimétrica isotérmica de soluções de C_{14}TABr com salicilato nas formas isoméricas *orto*, *meta* e *para*, respectivamente. Na seringa foi colocada

solução de $C_{14}TABr$, na concentração de $14,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Na cela foi colocada solução de salicilato na concentração $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Nessas condições, o microcalorímetro mediu a variação da entalpia da diluição da solução de $C_{14}TABr$ em soluções de salicilato. Foram escolhidas essas concentrações para o surfactante e os cossolutos para que quando a solução de surfactante na cela atingisse $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$, a concentração dos cossolutos estivesse em $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$. Estudos prévios mostraram que a razão molar NaSal/surfactante igual a 0,6 apresenta o melhor compromisso entre viscosidade (de cisalhamento) e eficiência em reduzir o atrito hidrodinâmico [75].

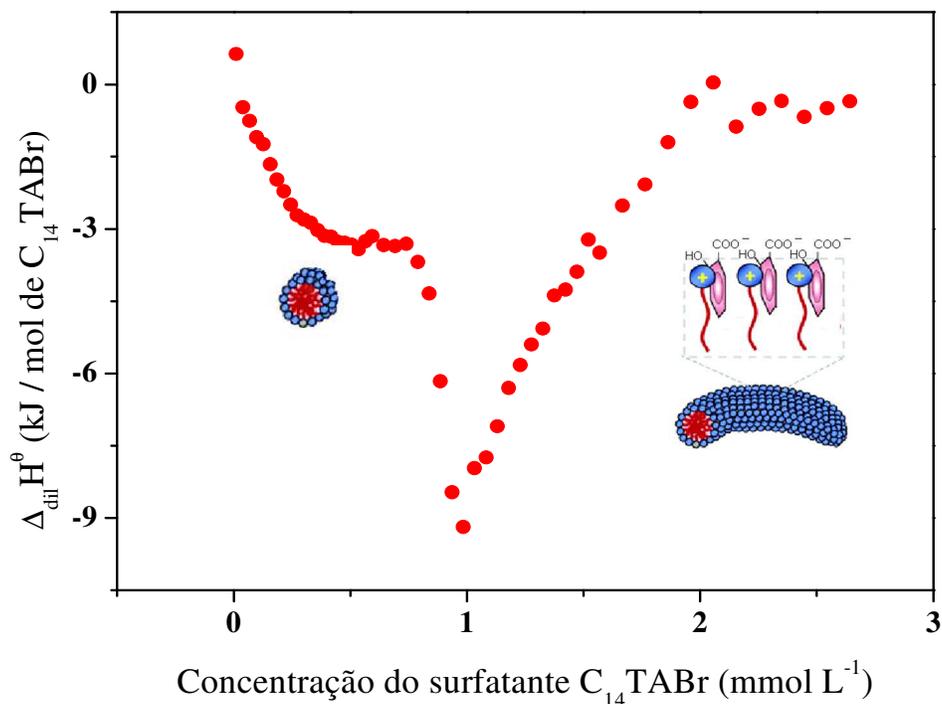


Figura 5.3. Curva de titulação calorimétrica isotérmica, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, de solução de $C_{14}TABr$ $14,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de salicilato $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ na forma isomérica *orto*. Na figura estão apresentadas estruturas esquemáticas das micelas (esférica e gigante), que serão explicadas no texto.

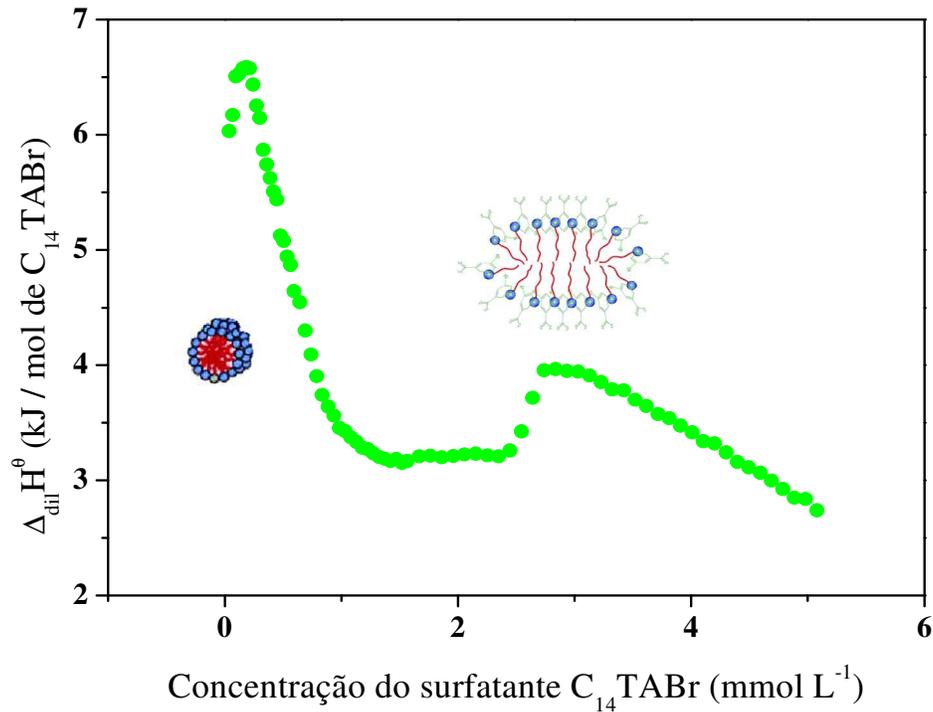


Figura 5.4. Curva de titulação calorimétrica isotérmica, a 25 °C, de solução de $C_{14}TABr$ 14,0 $mmol L^{-1}$ em solução de salicilato 1,5 $mmol L^{-1}$ na forma isomérica *meta*. Na figura estão apresentadas estruturas esquemáticas das micelas (esférica e alongada), que serão explicadas no texto.

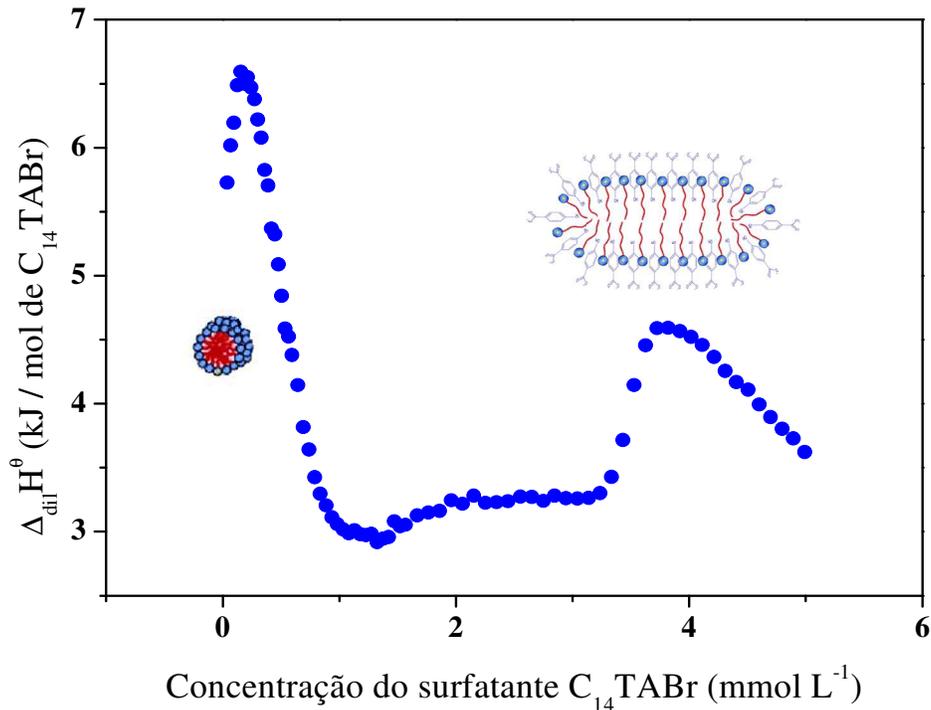


Figura 5.5. Curva de titulação calorimétrica isotérmica, a 25 °C, de solução de $C_{14}TABr$ $14,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de salicilato $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ na forma isomérica *para*. Na figura estão apresentadas estruturas esquemáticas das micelas (esférica e alongada), que serão explicadas no texto.

Comparando-se as três figuras é possível perceber que as curvas calorimétricas das soluções com os isômeros *meta* e *para* são parecidas, porém, diferentes da curva da solução com o isômero *orto*.

No experimento realizado com o salicilato na forma isomérica *orto*, pode ser observada, já nos primeiros pontos, uma queda na variação da entalpia. Nos experimentos realizados com o salicilato nas formas isoméricas *meta* e *para*, a variação da entalpia é positiva no início da curva, assim como na titulação de $C_{14}TABr$ em água (região I da Figura 5.2). Esses resultados são um indicativo de que a interação do surfactante $C_{14}TABr$ com o salicilato na

forma *orto* é mais intensa, em relação às outras formas isoméricas, pois a variação positiva da entalpia referente à dissociação das micelas da solução titulante acontece em concentrações abaixo da sensibilidade do equipamento.

Nas titulações com o salicilato nas formas isoméricas *meta* e *para*, observa-se uma mudança no sentido da variação da entalpia quando a concentração de $C_{14}TABr$ está em aproximadamente $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$. Ela se torna decrescente (como nos experimentos com a forma isomérica *orto*) e atinge um mínimo por volta de 1 mmol L^{-1} .

Na presença do cossoluto, a CMC do sistema foi, então, detectada em uma concentração mais baixa em relação à CMC do surfactante $C_{14}TABr$ em água (por volta de 1 mmol L^{-1} com o cossoluto em relação a 4 mmol L^{-1} para a agregação em água apenas).

Na titulação com o salicilato na forma isomérica *orto*, uma variação intensa (exotérmica) ocorre a partir de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$. E adições posteriores de $C_{14}TABr$ produzem uma intensa variação crescente da entalpia. Possivelmente, a formação de agregados envolve uma competição de processos exotérmicos e endotérmicos, na qual prevalecem os processos endotérmicos (com o aumento da concentração de $C_{14}TABr$).

Nos experimentos com os íons nas formas *meta* e *para*, os processos são menos energético, e a competição entre eles se equilibra, resultando em um sinal quase constante, na medida em que a concentração de $C_{14}TABr$ é aumentada. Somente além de certa concentração ($2,6$ e $3,5 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente para as formas isoméricas *meta* e *para*) os processos endotérmicos prevalecem. A partir de então a variação da entalpia se aproxima a zero.

A variação endotérmica da entalpia observada pode estar associada com a formação de micelas alongadas, a qual é apenas moderada com o cossoluto

nas formas *meta* e *para* e intensa com o cossoluto na forma *orto*, o qual induz a formação de micelas gigantes. E uma vez que se trata de um processo endotérmico, porém, espontâneo, pode-se dizer que o ganho entrópico do processo, devido ao efeito hidrofóbico, é alto.

O aumento na variação da entalpia relativo ao crescimento das micelas com o cossoluto na forma isomérica *orto* é de, aproximadamente, + 9 kJ/(mol de C₁₄TABr). Após o aumento acentuado da variação da entalpia, não se observam outras grandes variações na entalpia com o aumento da concentração de surfactante na cela. Isso ocorre porque as cadeias de surfactante na cela já estão agregadas na forma de micelas gigantes e, portanto, a adição de mais micelas na solução não causa variação considerável na entalpia do sistema.

O aumento na variação da entalpia relativo ao crescimento das micelas com os cossolutos nas conformações *meta* e *para* é de, aproximadamente, + 1 kJ/(mol de C₁₄TABr).

Uma vez que a inserção das cadeias do cossoluto salicilato entre as cadeias de C₁₄TABr ocorre de forma que a parte mais apolar do salicilato aponte para o interior do agregado, a interação das moléculas de C₁₄TABr é mais favorável com o salicilato na forma isomérica *orto*, pois os grupos –OH (Figura 5.1 (a)), assim como os grupos –COO⁻, do salicilato nessa conformação estão na interface das micelas, interagindo com moléculas de água. Contudo, os grupos –OH do salicilato, nas formas *meta* e *para* (Figura 5.1 (b) e (c)), nas micelas alongadas apontam para o interior do agregado, pois os grupos –COO⁻ estão, preferencialmente, interagindo com o solvente. Isso reduz a estabilidade dos agregados formados com esses cossolutos.

A partição do salicilato entre a fase aquosa e a pseudofase micelar também pode ser analisada pelo potencial químico relativo dos isômeros nos

dois meios. Se o potencial químico do cossoluto salicilato na forma isomérica *orto* agregado for considerado mais baixo em relação ao cossoluto nas formas isoméricas *meta* e *para*, ocorrerá a incorporação de mais ânions salicilato na forma isomérica *orto* (em relação às formas isoméricas *meta* e *para*) nas micelas. E como foi apresentado no Capítulo 4, devido ao fato de a energia das pontas das micelas cilíndricas ser maior que a energia da parte central, a incorporação do salicilato produz o crescimento unidimensional dos agregados.

Sarak et al. [80] também observaram, por titulação calorimétrica isotérmica, diferentes mudanças nas conformações de estruturas autoassociativas do surfactante cloreto de dodeciltrimetilamônio quando titulado com o íon salicilato nas conformações *orto*, *meta* e *para*, porém, os autores não correlacionam as diferenças energéticas com o tamanho dos agregados. O crescimento das micelas em micelas gigantes também pode ser avaliado nos experimentos de redução de atrito hidrodinâmico. Apenas estruturas muito longas são capazes de produzir esse efeito.

Os efeitos observados nos experimentos calorimétricos foram comprovados com experimentos reológicos de torque em função da temperatura com soluções do surfactante C₁₄TABr com salicilato nas três formas isoméricas (Figura 5.6). A concentração do surfactante nas soluções é 2,0 mmol L⁻¹ e a dos cossolutos, 1,2 mmol L⁻¹. A redução de atrito hidrodinâmico foi unicamente observada na solução com o cossoluto na forma isomérica *orto*.

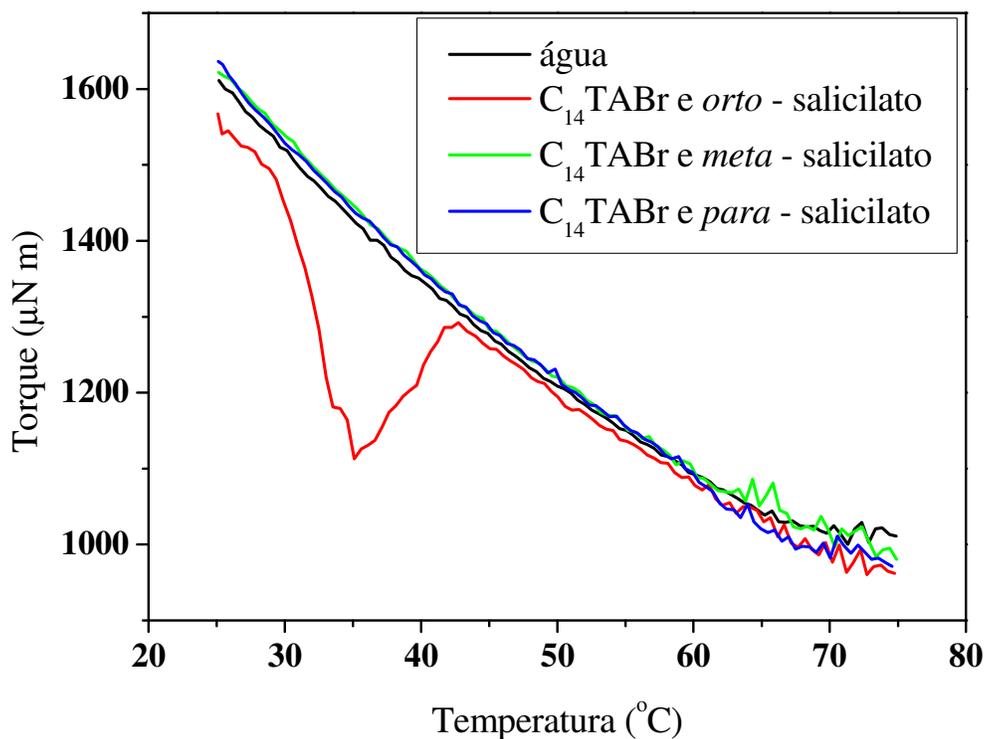


Figura 5.6. Torque medido (na velocidade angular de 900 rpm) em soluções do surfactante C_{14}TABr com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *orto* (em vermelho), *meta* (em verde) e *para* (em azul marinho) em função da temperatura. A concentração do surfactante nas soluções é $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a dos cossolutos, $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

Valores de torque medidos para as soluções inferiores aos medidos para a água foram observados somente na curva com o cossoluto na forma isomérica *orto*. Ou seja, somente a solução de C_{14}TABr com salicilato na forma isomérica *orto* apresentou redução de atrito hidrodinâmico. As micelas

gigantes desse sistema se desestabilizam em 35 °C. Em 42 °C não é observado qualquer efeito de redução de atrito hidrodinâmico.

Foi realizado, então, um novo experimento de titulação calorimétrica isotérmica de solução de C₁₄TABr em solução de salicilato na forma isomérica *orto*, a 50 °C, com a finalidade de verificar se o comportamento da formação dos agregados nessa temperatura seria como o observado a 25 °C.

A Figura 5.7 consiste na curva experimental de titulação calorimétrica isotérmica de soluções de C₁₄TABr com salicilato, na forma isomérica *orto*, realizada a 50 °C. Na seringa foi colocada solução de C₁₄TABr, na concentração de 14,0 mmol L⁻¹. Na cela foi colocada solução de salicilato na concentração 1,5 mmol L⁻¹.

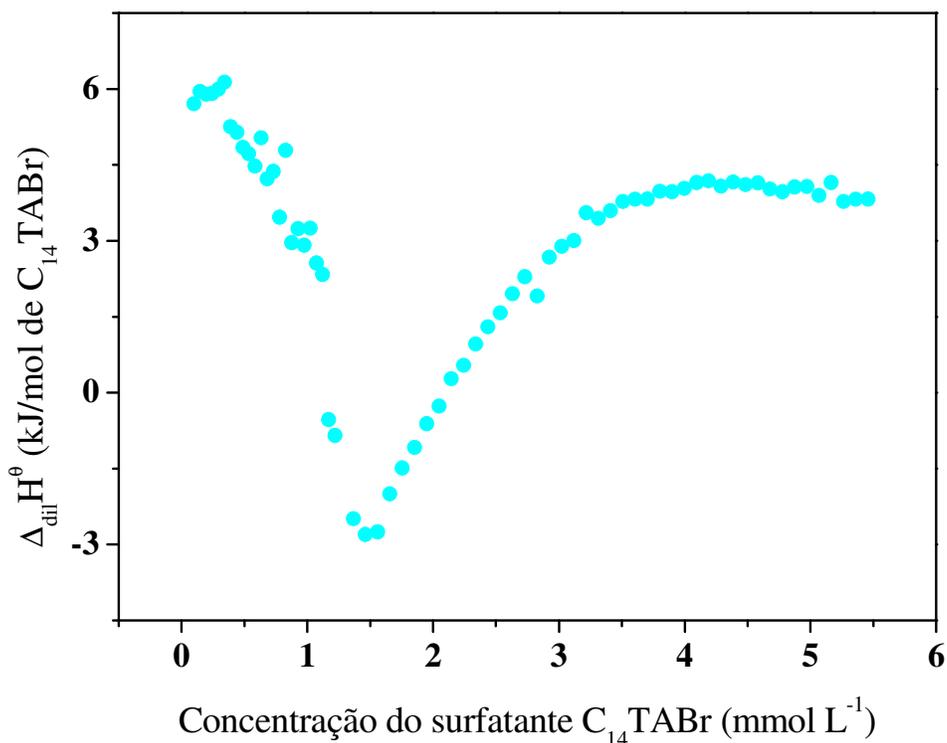


Figura 5.7. Curva de titulação calorimétrica isotérmica, a 50 °C, de solução de $C_{14}TABr$ 14,0 $mmol L^{-1}$ em solução de salicilato 1,5 $mmol L^{-1}$ na forma isomérica *orto*.

No experimento realizado com $C_{14}TABr$ e salicilato na forma isomérica *orto*, a 50 °C, pode ser observada, já nos primeiros pontos, uma queda na variação da entalpia. O ponto de inflexão dessa queda, referente à CMC, foi verificado em aproximadamente 1 $mmol L^{-1}$, concentração mais alta do que o ponto de inflexão obtido no experimento a 25 °C.

O aumento da variação da entalpia relacionado ao crescimento dos agregados de surfactante e cossoluto também é observado nos experimentos de titulação de solução de $C_{14}TABr$ em solução de salicilato na forma isomérica *orto*, a 50 °C. Todavia, esse aumento é de, aproximadamente,

+7 kJ/(mol de C₁₄TABr). Ou seja, a formação de agregados de C₁₄TABr e salicilato na forma isomérica *orto* é menos energética a 50 °C do que a 25 °C.

A 50 °C, o crescimento das micelas alongadas ocorre em concentração mais alta do que a 25 °C. Por esse motivo, é possível que a desestabilização térmica das micelas gigantes, observada no experimento reológico (Figura 5.6, o qual foi feito em concentrações baixas do surfactante e do co-soluto), tenha ocorrido em temperaturas menores que 50 °C.

Foi então realizado outro experimento reológico de torque em função da temperatura, porém, com solução do surfactante C₁₄TABr com salicilato na forma isomérica *orto* em concentrações mais elevadas. A Figura 5.8 mostra o resultado do experimento de torque em função da temperatura feito em solução do surfactante C₁₄TABr com salicilato na forma isomérica *orto*, nas concentrações 4,0 e 1,5 mmol L⁻¹, respectivamente. Essas são as concentrações aproximadas nas quais se observou a formação das micelas gigantes no experimento a 50 °C (Figura 5.7).

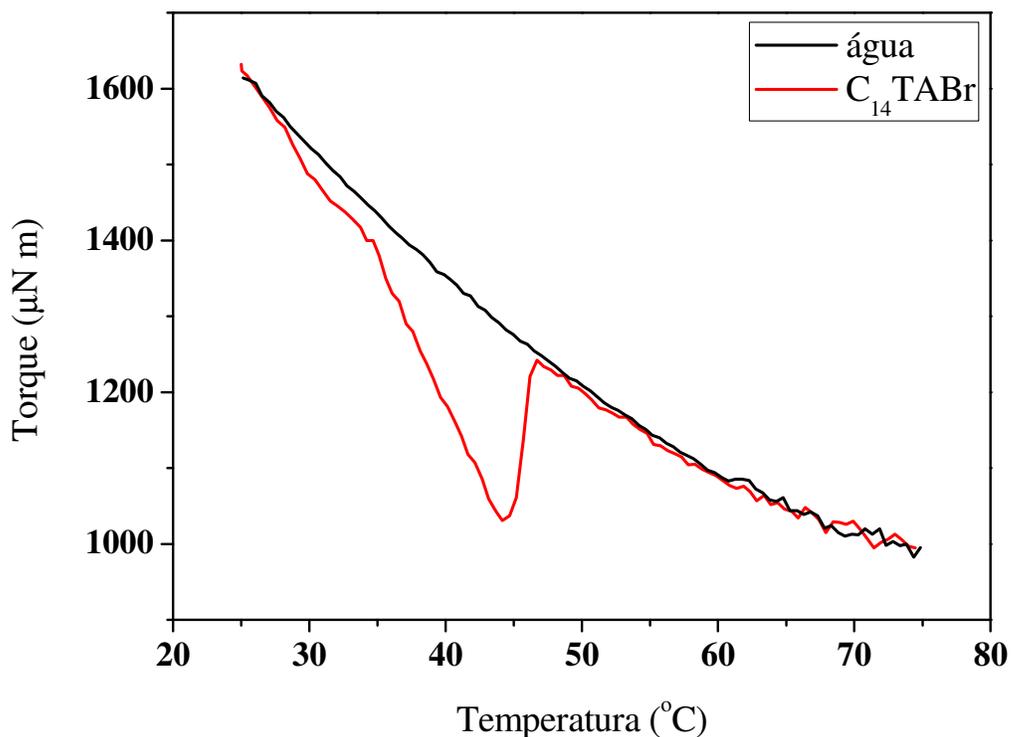


Figura 5.8. Torque medido (na velocidade angular de 900 rpm) em solução do surfactante C₁₄TABr com o cossoluto salicilato na forma isomérica *orto* (em vermelho). A concentração do surfactante na solução é 4,0 mmol L⁻¹ e a do cossoluto, 1,5 mmol L⁻¹. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

A desestabilização térmica das micelas gigantes foi verificada em 44 °C. Contudo, a curva de titulação calorimétrica isotérmica mostrou o crescimento das estruturas a 50 °C. Dois efeitos, ou a combinação deles, podem justificar tais observações. A 50 °C micelas alongadas podem ser formadas, porém, não grandes o suficiente para promoverem a redução do atrito hidrodinâmico. Também é possível que o elevado cisalhamento da solução, provocado no

experimento reológico, possa contribuir para a desestabilização das estruturas em temperaturas mais baixas do que se as mesmas estivessem apenas sob a pequena perturbação da agitação no interior do calorímetro.

Um experimento complementar, que pode fornecer informações sobre as dimensões das micelas formadas, envolve espalhamento dinâmico de luz. Essa técnica se baseia nas flutuações da intensidade de luz espalhada sobre uma amostra líquida, as quais estão diretamente relacionadas com o movimento browniano das partículas presentes. Ou seja, em uma mesma temperatura, quanto maior elas forem, menor será a velocidade de movimentação delas.

Medidas de raio hidrodinâmico aparente das micelas

O microbiologista inglês Robert Brown, em 1827, descobriu a movimentação aleatória de pequenas partículas enquanto examinava ao microscópio uma suspensão aquosa de grãos de pólen e esporos de musgos. Brown observou que pequenas partículas contidas nos vacúolos dos grãos de pólen executavam pequenos movimentos aparentemente aleatórios. Posteriormente observou que o mesmo fenômeno ocorria em partículas de pó, o que lhe permitiu concluir que os movimentos não eram devidos a mecanismos biológicos associados ao pólen. Brown não conseguiu encontrar a verdadeira explicação para o fenômeno observado. Contudo, Albert Einstein, em 1905, o explicou ao propor que o movimento das partículas se desse às flutuações térmicas, resultantes de colisões aleatórias dessas com as moléculas do fluido. O fenômeno passou a designar-se por movimento browniano em honra do descobridor.

No tratamento de dados dos experimentos de espalhamento dinâmico de luz, valores de raio hidrodinâmico são estimados a partir do coeficiente de difusão, através da relação de Stokes-Einstein para a difusão translacional. Essa relação é utilizada aproximando-se as partículas a esferas rígidas. E uma vez que as estruturas estudadas neste trabalho são longos cilindros, as medidas encontradas pela relação de Stokes-Einstein foram tratadas como raio hidrodinâmico aparente.

Diferenças nas estruturas das partículas presentes em diferentes amostras podem ser verificadas a partir de um experimento simples, a contagem de fótons emitidos no espalhamento e que chegam ao detector. Quanto maiores forem as partículas dispersas na amostra, mais luz será espalhada. A Figura 5.9 mostra a contagem de fótons detectados em experimentos com soluções de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato nas conformações *orto*, *meta* e *para*, durante um intervalo de tempo de 150 segundos. A concentração do surfactante em todas as soluções foi de 20,0 *mmol L*⁻¹ e a do cossoluto salicilato, 12,0 *mmol L*⁻¹. Nestes experimentos a concentração das soluções utilizadas foi mais elevada do que nos experimentos calorimétricos e reológicos, pois o equipamento de DLS não é sensível o bastante para detectar sinais em soluções de baixas concentrações.

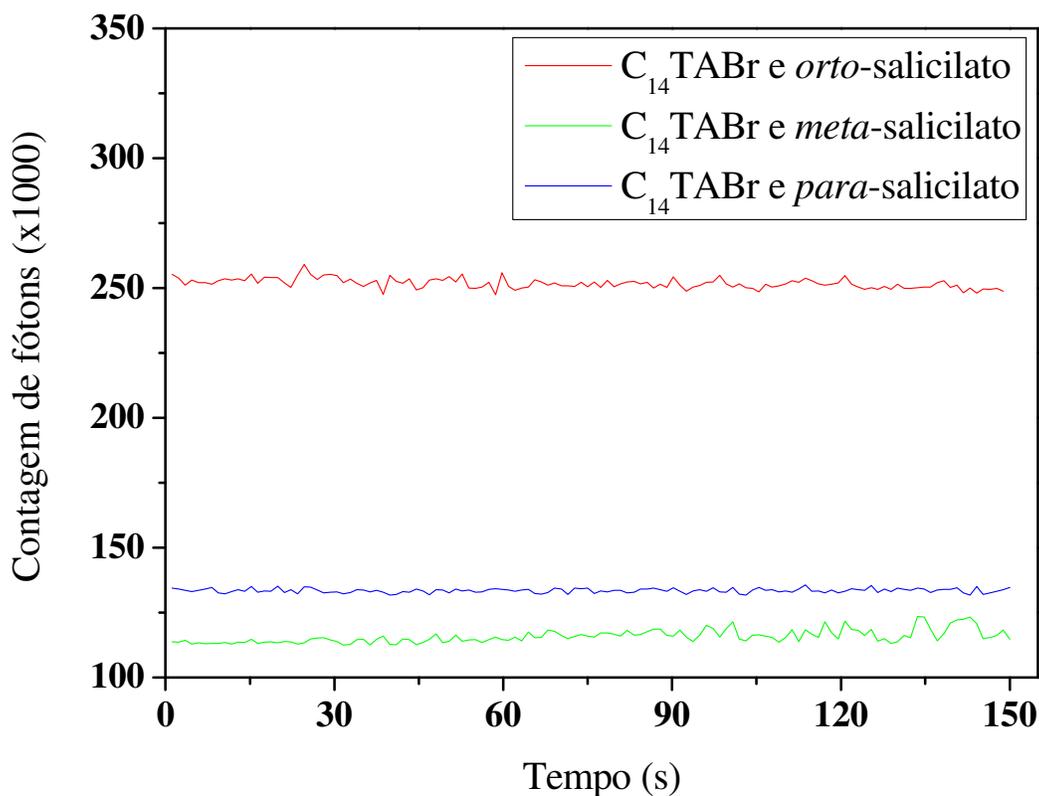


Figura 5.9. Contagem de fótons detectados no espalhamento dinâmico de luz de soluções de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *orto* (em vermelho), *meta* (em verde) e *para* (em azul marinho), durante um intervalo de tempo de 150 segundos.

Através da Figura 5.9 pode-se perceber diferenças na quantidade de fótons detectados para as diferentes soluções. Os experimentos calorimétricos e reológicos mostraram que nas soluções de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *meta* e *para* são formadas micelas alongadas. As quantidades de fótons detectados foram, em média, $1,2 \times 10^5$ e $1,3 \times 10^5$, respectivamente. Valores inferiores à quantidade obtida para a solução de

C₁₄TABr com o cossoluto na forma isomérica *orto* (em média $2,5 \times 10^5$), a qual experimentos calorimétricos e reológicos mostraram conter micelas gigantes.

A Figura 5.10 apresenta os resultados das funções de correlação da intensidade de luz espalhada ($g^{(2)}(t) - 1$), obtidas diretamente do software do equipamento ALV. Através das curvas obtidas podem ser verificados diferentes pontos de inflexão para os diferentes tamanhos de micelas. As curvas referentes às soluções de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *meta* e *para* apresentaram pontos de inflexão em 0,016 e 0,018 *ms*, respectivamente e a curva referente à solução de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato na forma isomérica *orto* apresentou o ponto de inflexão mais elevado, em 0,055 *ms*.

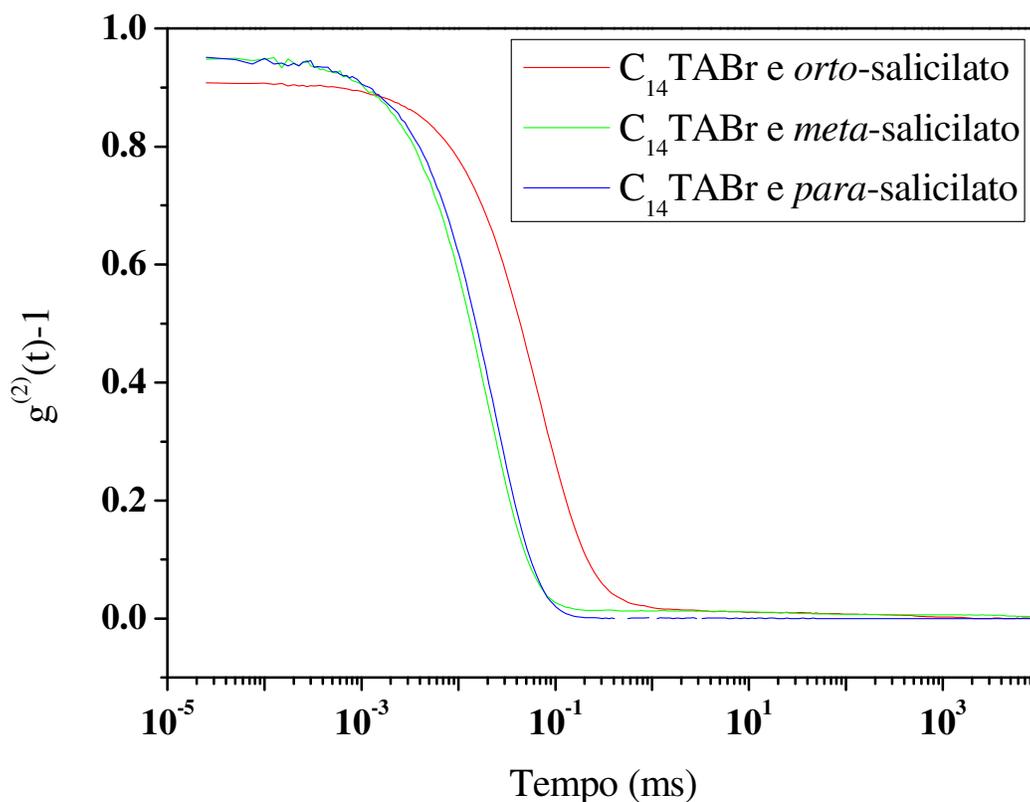


Figura 5.10. Funções de correlação de intensidade de radiação espalhada normalizada obtidas para soluções de C_{14} TABr com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *orto* (em vermelho), *meta* (em verde) e *para* (em azul marinho).

A Figura 5.11 mostra o tempo de decaimento da população de partículas ($\tau A(\tau)$), ou seja, o tempo em que as partículas (em movimento browniano) na solução levam para perder a correlação em relação à posição em que se encontravam no tempo t_0 do início das medidas. Essa medida, obtida através de uma transformada inversa de Laplace da função de correlação do campo elétrico $g^{(1)}(t)$, também pode ser utilizada para verificar diferenças nas dimensões das micelas presentes nas soluções. Através das funções obtidas

podem ser verificadas diferentes distribuições de tempo de decaimento da população de partículas para os diferentes tamanhos de micelas.

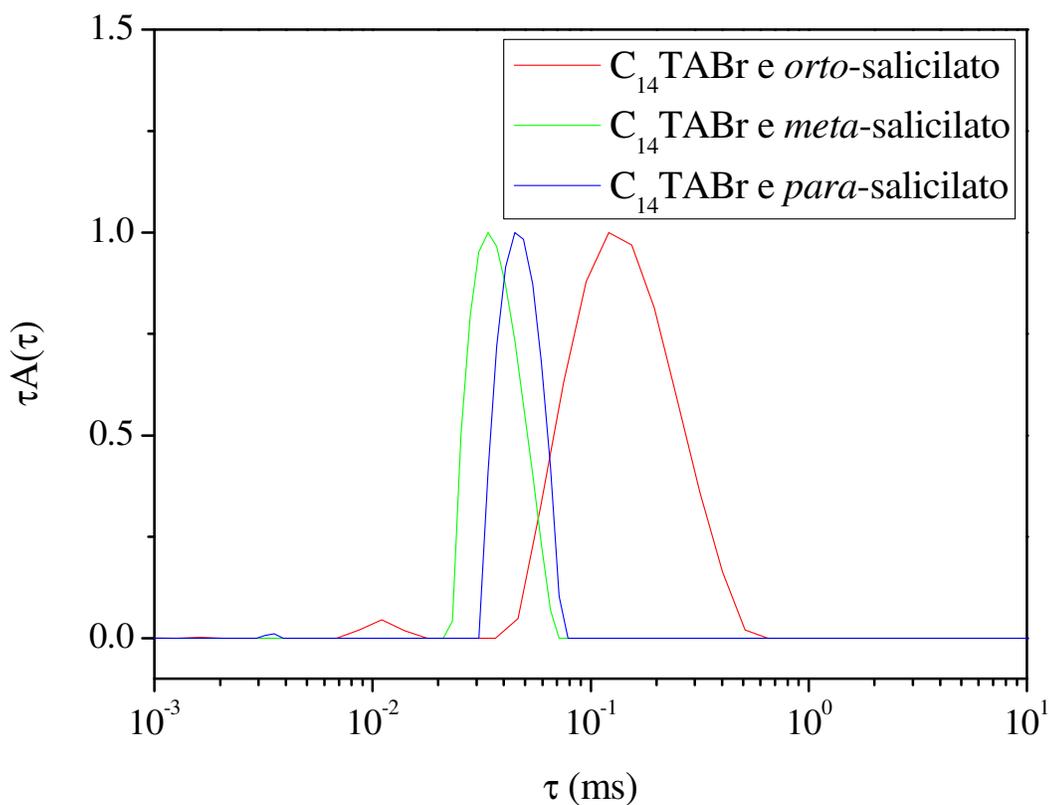


Figura 5.11. Tempos de decaimento da população de partículas obtidos para soluções de $C_{14}TABr$ com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *orto* (em vermelho), *meta* (em verde) e *para* (em azul marinho).

As curvas referentes às soluções de $C_{14}TABr$ com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *meta* e *para* apresentaram pontos de máximo de tempo de decaimento em 0,033 e 0,046 ms, respectivamente e a curva referente à solução de $C_{14}TABr$ com o cossoluto salicilato na forma isomérica *orto*

apresentou o ponto de máximo de tempo de decaimento mais elevado, em 0,124 *ms*.

Através desse resultado também pode ser observada distribuição de tempo de decaimento mais ampla para a solução de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato na forma isomérica *orto*. Ou seja, essa solução apresenta polidispersidade mais alta em relação às soluções de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *meta* e *para*. Em outras palavras, a variação de tamanho dos agregados formados na solução com o cossoluto na forma isomérica *orto* é maior do que a variação de tamanho dos agregados formados nas soluções com os cossolutos nas formas isoméricas *meta* e *para*.

A Figura 5.12 mostra a distribuição de raio hidrodinâmico aparente, obtida através da relação de Stokes-Einstein para a difusão translacional, para soluções de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato nas conformações *orto*, *meta* e *para*.

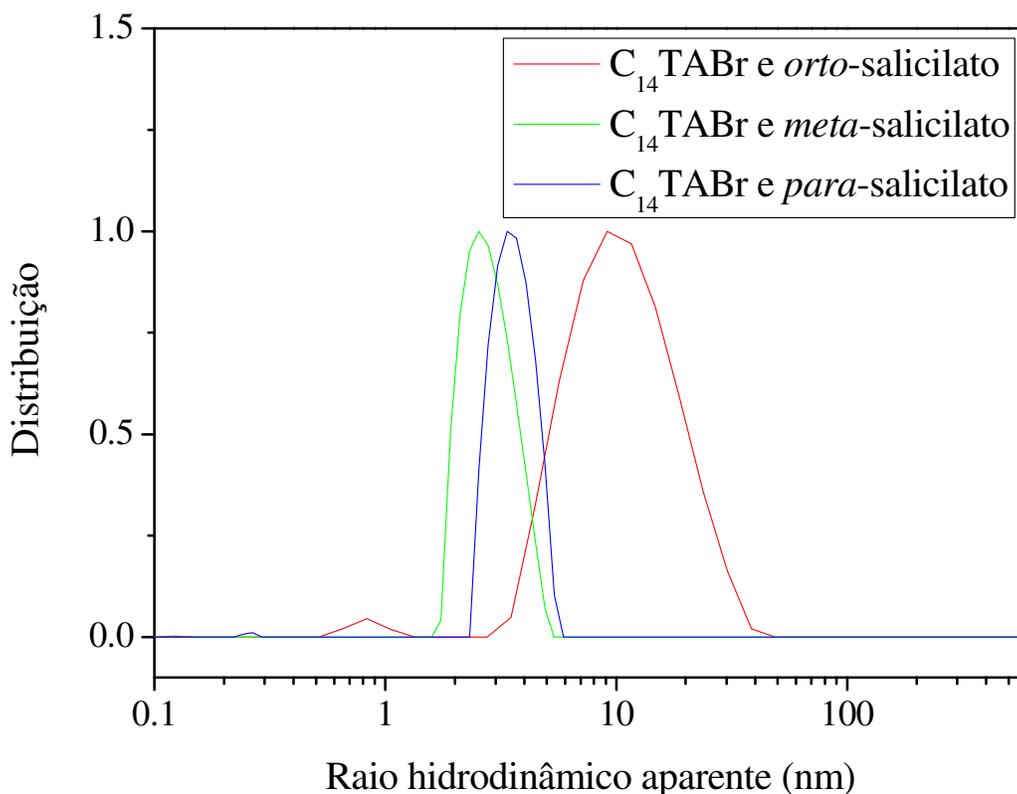


Figura 5.12. Medidas de raio hidrodinâmico aparente obtidas para soluções de $C_{14}TABr$ com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *orto* (em vermelho), *meta* (em verde) e *para* (em azul marinho).

As curvas referentes às soluções de $C_{14}TABr$ com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *meta* e *para* apresentaram pontos de máximo referentes ao raio hidrodinâmico aparente em 2,468 e 3,391 *nm*, respectivamente e a curva referente à solução de $C_{14}TABr$ com o cossoluto salicilato na forma isomérica *orto* apresentou o ponto de máximo referentes ao raio hidrodinâmico aparente mais elevado, em 9,048 *nm*.

Uma vez que as micelas formadas pelo surfactante $C_{14}TABr$ são esféricas, espera-se que a medida do raio delas seja próxima ao comprimento

da cadeia do surfactante, ou seja, 0,225 nm [65]. As medidas de raio hidrodinâmico aparente obtidas para as micelas de C₁₄TABr com salicilato são consideravelmente mais elevadas em relação às micelas esféricas de C₁₄TABr, o que comprova os resultados experimentais calorimétricos e reológicos sobre o crescimento das micelas induzido pela presença do cossoluto.

A distribuição de raio hidrodinâmico aparente também se apresentara mais amplas para a solução de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato na forma isomérica *orto*. O que comprova a maior polidispersidade dessa solução em relação às soluções de C₁₄TABr com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *meta* e *para*.

Nesta seção foi demonstrado que a formação das micelas gigantes é entropicamente dirigida. Foram feitos estudos de calorimetria, reologia e espalhamento dinâmico de luz. Os resultados obtidos mostraram que as micelas formadas pelo surfactante C₁₄TABr com o cossoluto salicilato nas formas isoméricas *meta* e *para* são maiores que as micelas formadas na ausência de cossoluto. E as micelas formadas pelo surfactante C₁₄TABr com o cossoluto salicilato na forma isomérica *orto* são longas o suficiente para promoverem a redução de atrito hidrodinâmico.

Embora o sistema C₁₆TABr/NaSal seja o exemplo mais comumente estudado como formador de micelas gigantes, os experimentos para a escolha do cossoluto foram realizados com o surfactante C₁₄TABr, pois as micelas gigantes de C₁₆TABr são formadas em concentrações abaixo do limite inferior de sensibilidade do equipamento de titulação calorimétrica isotérmica utilizado.

Verificado o cossoluto mais adequado a ser utilizado na preparação do aditivo a ser empregado no fluido de *gravel-pack*, foram estudadas combinações de surfactantes na tentativa de obter-se um sistema capaz de

promover a redução de atrito hidrodinâmico em temperaturas próximas às de fundo de poço (cerca de 60 °C). Os resultados obtidos serão apresentados no Capítulo 6.

Capítulo 6

Micelas gigantes: escolha dos melhores sistemas para serem aplicados na operação de *gravel-pack*

Baseando-se nas propriedades das micelas gigantes já apresentadas, será descrito aqui um estudo sobre a estabilidade térmica de micelas gigantes mistas formadas pela combinação de dois surfactantes e o co-soluto salicilato de sódio (NaSal). Um dos surfactantes, brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}TABr$), foi utilizado em todas as soluções. Os demais surfactantes utilizados foram brometo de dodeciltrimetilamônio ($C_{12}TABr$), brometo de tetradeciltrimetilamônio ($C_{14}TABr$), brometo de octadeciltrimetilamônio ($C_{18}TABr$), polioxietileno-(10)-oleil-éter (Brij 97) e dodecilsulfato de sódio (SDS). Foram feitos diagramas termais das combinações dos surfactantes que revelaram desvios do comportamento ideal dos sistemas.

A estabilidade térmica das micelas gigantes é pertinente para o entendimento das interações entre os componentes das estruturas supramoleculares. E embora haja muitos trabalhos sobre a transição de fases envolvendo micelas em bastonetes e micelas gigantes, existem alguns estudos que descrevem a estabilidade térmica, principalmente de sistemas em concentrações próximas à CMC do surfactante [82]. Em sistemas como esses, há poucos pontos de entrelaçamento entre as micelas.

Materiais e métodos

Materiais:

Os reagentes C₁₂TABr, C₁₄TABr, C₁₆TABr, C₁₈TABr, Brij 97 e SDS foram adquiridos da empresa Sigma. O reagente NaSal foi adquirido da empresa Merck. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos. Água ultrapurificada (Millipore Milli-Q, 18,2 MΩ cm⁻¹) foi utilizada em todos os experimentos. Após preparadas, as amostras foram aquecidas a 75 °C por uma hora e, posteriormente, mantidas em 60, 50, 40 e 30 °C por 30 minutos em cada uma das temperaturas. Esse tratamento foi feito com a finalidade de tornar as soluções homogêneas.

Métodos:

Reologia: Os experimentos de redução de atrito hidrodinâmico foram realizados em um reômetro Haake RheoStress 1 equipado com um célula do tipo *double gap* (Figura 2.4 (a)). (Mais detalhes no Capítulo 5).

As curvas de fluxo foram feitas com varredura da velocidade angular do rotor de 0 a 1200 *rpm* e temperatura de 25 °C.

Para os estudos de estabilidade térmica das micelas gigantes, a redução de atrito hidrodinâmico foi verificada ao manter-se a amostra em rotação fixa de 900 *rpm* (regime turbulento) e medindo-se o torque em função da temperatura, num intervalo de temperatura de 25 a 75 °C (± 0,1 °C). Os experimentos com esse padrão foram denominados varredura de temperatura.

Medição de tensão superficial: A CMC das micelas mistas foi determinada fazendo-se medidas de tensão superficial pelo método do anel (de

du Nouy), em um tensiômetro Sigma 701. Todas as medidas foram feitas a 25 °C ($\pm 0,1$ °C).

A determinação da CMC das micelas mistas também poderia ser feita por titulação calorimétrica isotérmica. Porém, não havia a necessidade de medidas de variação da entalpia desses agregados, portanto o método do anel, mais simples e rápido, foi utilizado.

Resultados:

6.1 – Redução de atrito hidrodinâmico em soluções de micelas gigantes

As concentrações dos surfactantes e do cossoluto utilizadas neste estudo foram de 2,0 e 1,2 $mmol L^{-1}$.

A Figura 6.1 mostra os resultados dos experimentos de curvas de fluxo feitos com soluções de micelas gigantes formadas pelos surfactantes C₁₂TABr, C₁₄TABr, C₁₆TABr, C₁₈TABr e de micelas gigantes mistas formadas pelo acréscimo dos surfactantes Brij 97 e SDS em soluções de C₁₆TABr.

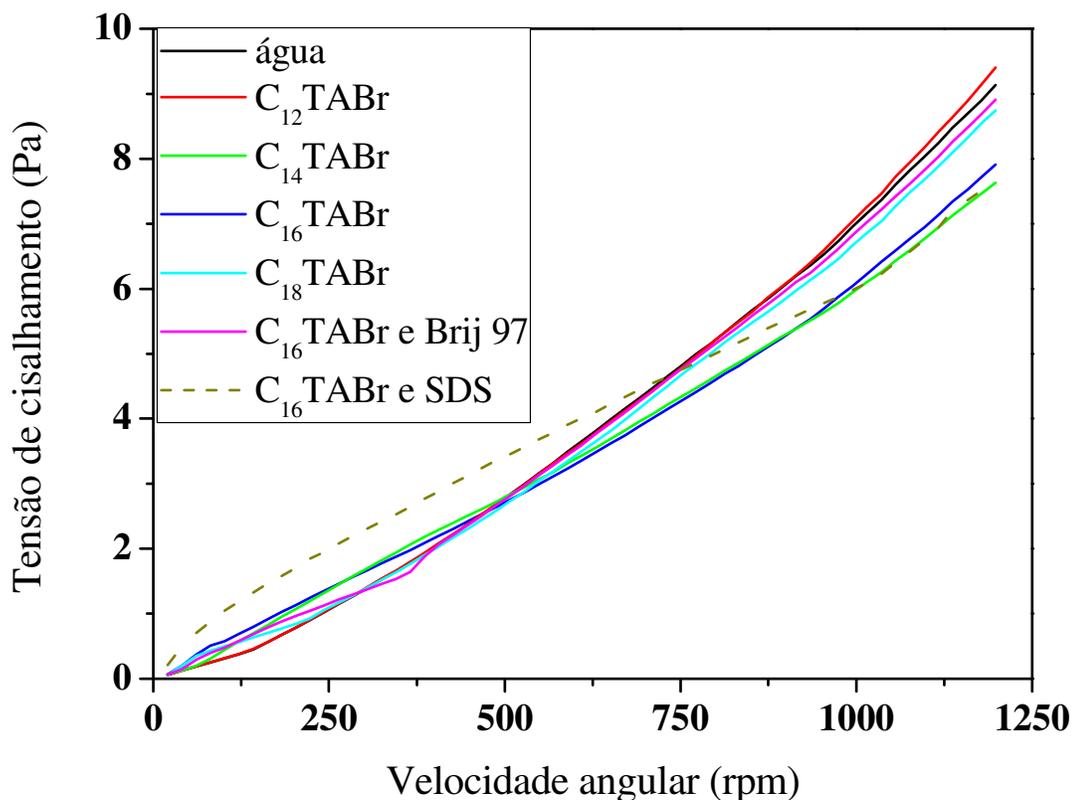


Figura 6.1. Tensão de cisalhamento em função da velocidade angular medida em soluções dos surfactantes C₁₂TABr (em vermelho), C₁₄TABr (em verde), C₁₆TABr (em azul marinho), C₁₈TABr (em azul ciano), C₁₆TABr e Brij 97 na proporção 9/1 (em magenta) e C₁₆TABr e SDS na proporção 8/1 (linha pontilhada em cinza). A concentração dos surfactantes nas soluções é 2,0 $mmol L^{-1}$ e a de NaSal (adicionada em todas as soluções), 1,2 $mmol L^{-1}$. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

Através dos resultados obtidos observa-se que em fluxo turbulento a tensão das soluções de C₁₄TABr e C₁₆TABr apresentou valores inferiores aos medidos para a água, o que mostra a capacidade das micelas gigantes de promoverem o Efeito Toms. Analisando-se a curva de fluxo da solução de

micelas gigantes de C_{12} TABr, percebe-se que o perfil dessa não difere muito do perfil da curva da água. O que pode ser associado ao fato de às micelas gigantes formadas por esse sistema não possuir tamanho adequado para absorver energia dos vórtices formados e, portanto, não reduzir o atrito hidrodinâmico em experimentos dessa natureza.

A curva de fluxo da solução de micelas gigantes de C_{18} TABr apresenta valores de torque ligeiramente inferiores aos de curva da água. Ou seja, esse surfactante pode produzir micelas gigantes capazes de reduzir o atrito hidrodinâmico, porém, de forma menos pronunciada que as micelas gigantes de C_{14} TABr e C_{16} TABr.

A solução de C_{16} TABr dopada SDS apresentou valores de tensão superiores aos da água (e aos da solução de C_{16} TABr) até a velocidade angular de aproximadamente 750 rpm e, este aumento está associado com a maior viscosidade das soluções. Em velocidade angular acima de 980 rpm a solução apresenta uma pronunciada capacidade de promover o Efeito Toms e os valores de tensão apresentados por ela se aproximam aos das soluções de micelas gigantes de C_{14} TABr e C_{16} TABr. Contudo, a dopagem das micelas gigantes de C_{16} TABr com Brij 97 reduz a capacidade destas de reduzir o atrito hidrodinâmico (o perfil da curva de fluxo dessa solução é semelhante ao da curva da água). Observa-se, portanto, que uma pequena dopagem das micelas gigantes causa diferença na capacidade do sistema de reduzir o atrito hidrodinâmico.

6.2 – Estabilidade térmica das micelas gigantes mistas

A Figura 6.2 mostra os resultados dos experimentos de varredura de temperatura feitos com soluções de micelas gigantes formadas pelos surfactantes $C_{12}\text{TABr}$, $C_{14}\text{TABr}$, $C_{16}\text{TABr}$ e $C_{18}\text{TABr}$.

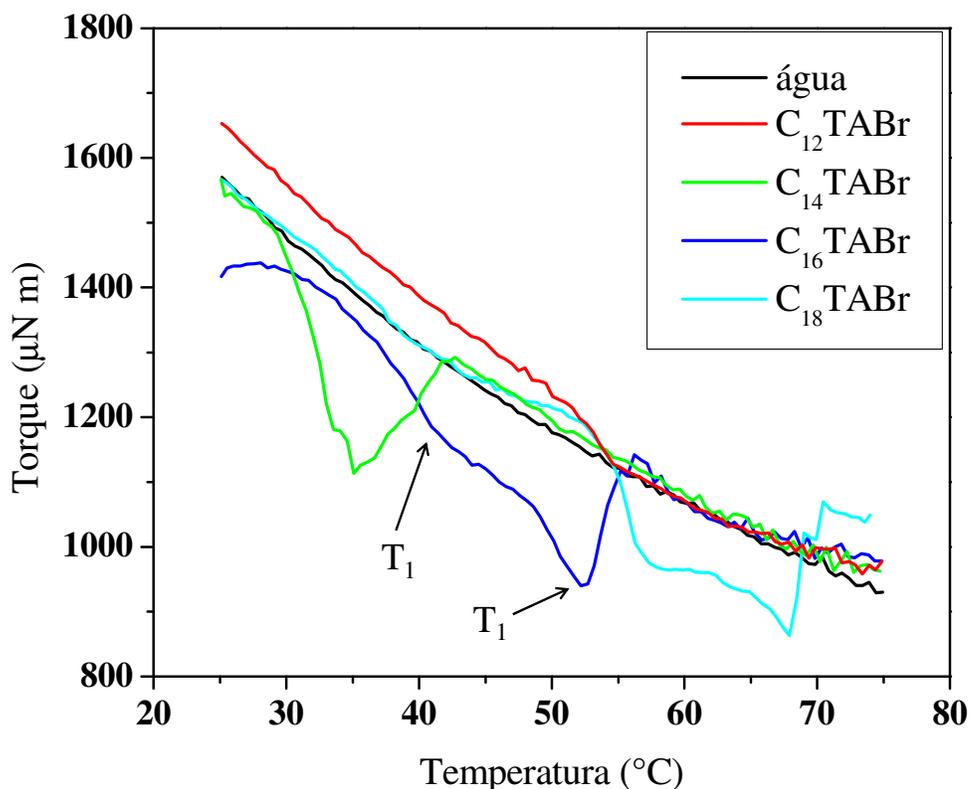


Figura 6.2. Torque medido (na velocidade angular de 900 rpm) em soluções dos surfactantes $C_{12}\text{TABr}$ (em vermelho), $C_{14}\text{TABr}$ (em verde), $C_{16}\text{TABr}$ (em azul marinho) e $C_{18}\text{TABr}$ (em azul ciano) em função da temperatura. A concentração dos surfactantes nas soluções é $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a de NaSal (adicionada em todas as soluções), $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

Em determinadas faixas de temperatura, o torque aplicado nas soluções de $C_{14}\text{TABr}$, $C_{16}\text{TABr}$ e $C_{18}\text{TABr}$ (para manter a velocidade angular fixa de 900 *rpm*) apresentou valores inferiores aos medidos para a água. Ou seja, as micelas gigantes formadas por esses surfactantes reduziram o atrito hidrodinâmico, todavia, o perfil curva da solução de $C_{12}\text{TABr}$ não diferiu muito do perfil da curva da água.

A temperatura de desestabilização térmica das micelas gigantes (T_2) encontrada no experimento com a solução de $C_{16}\text{TABr}$ foi diferente da temperatura obtida no estudo anteriormente publicado (42 °C) [75]. A maior estabilidade térmica mostrada da Figura 6.2 pode estar relacionada com o tratamento térmico feito nas soluções após a preparação, o qual foi realizado por um tempo mais curto no primeiro estudo. Esse tratamento térmico elimina a história de preparação das soluções e formação das estruturas.

Em aproximadamente 35 °C é observada uma redução do torque com o aumento da temperatura mais pronunciada em relação ao comportamento da curva da água. Ou seja, nessa temperatura a viscosidade aparente é compensada pelo Efeito Toms promovido pelas estruturas macromoleculares. Em outras palavras, o torque num experimento como esse é o resultado de efeitos antagônicos. Por um lado, o escoamento turbulento contribui positivamente com o aumento da viscosidade aparente. E, por outro lado, o Efeito Toms contribui negativamente.

Neste trabalho propomos uma interpretação para a transição como a marcada na Figura 6.2 (T_1), a qual aparece em curvas experimentais de varredura de temperatura, em velocidade angular fixa, de soluções de micelas gigantes de $C_{16}\text{TABr}$. O cisalhamento produz importantes alterações estruturais nas micelas gigantes. Analisando-se a curva da solução de $C_{16}\text{TABr}$, pode-se perceber que em temperaturas acima de 40 °C a redução do

torque com o aumento da temperatura se torna menos acentuada. Sabe-se que o cisalhamento induz à formação de estruturas e que, em regime laminar, ele causa a fusão das micelas, formando bandas de cisalhamento, facilmente detectadas pelo aparecimento de anisotropia ótica [83]. A fusão das micelas pode ocorrer, portanto, durante o experimento de varredura de temperatura (Figura 6.3). O que faz com que o aumento da viscosidade da solução reduza a intensidade da diminuição do torque devido ao Efeito Toms.

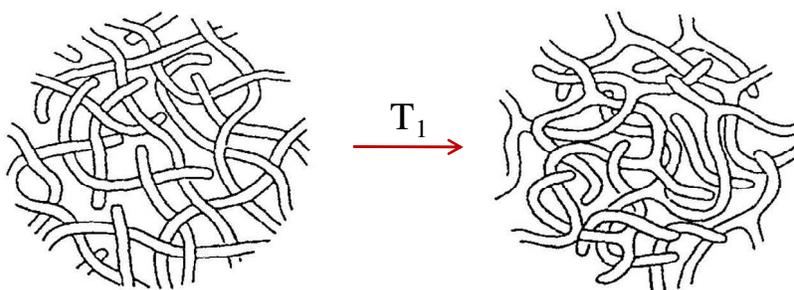


Figura 6.3. Modificação sofrida pelas estruturas micelares ao serem aquecidas e cisalhadas. O cisalhamento provoca colisão entre as macromoléculas e, ao ser atingida a temperatura T_1 , elas se unem e formam estruturas ramificadas.

Foi previamente proposta uma interpretação para a transição T_2 , marcada na Figura 6.2, (42 °C), identificada pelo abrupto aumento no torque [75]. A mudança de comportamento observada pode ser associada com a desestabilização das micelas gigantes, causada pela alta temperatura e cisalhamento e o rearranjo das moléculas em micelas menores, o que causa a perda da capacidade das estruturas em reduzir o atrito hidrodinâmico (Figura 6.4). T_2 representa, assim, a temperatura na qual a energia térmica do meio supera as interações não covalentes que mantêm a estrutura supramolecular. A queda acentuada no torque em temperaturas logo abaixo de T_2 pode ser explicada pelo aumento da flexibilidade das micelas gigantes com o aumento

da temperatura e o conseqüente aumento da capacidade de redução do atrito hidrodinâmico.

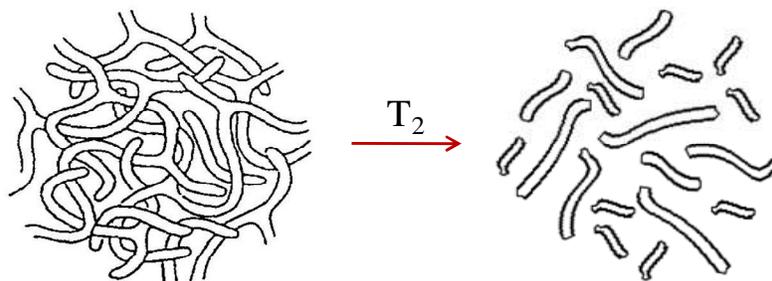


Figura 6.4. Modificação sofrida pelas estruturas micelares ao serem aquecidas e cisalhadas. Ao atingir a temperatura T_2 , as micelas gigantes se desestabilizam e são formadas estruturas cilíndricas menores.

Observa-se na Figura 6.5 o aumento linear de T_2 com o aumento do número de grupos CH_2 da cadeia alifática do surfactante. Esse é um indicativo do efeito hidrofóbico (entrópico), que é mais intenso quanto maior for a cauda do surfactante. Em outras palavras, a temperatura em que se torna entropicamente mais favorável que as micelas gigantes se rompam e sejam formadas estruturas menores é maior quanto mais hidrofóbico for o surfactante.

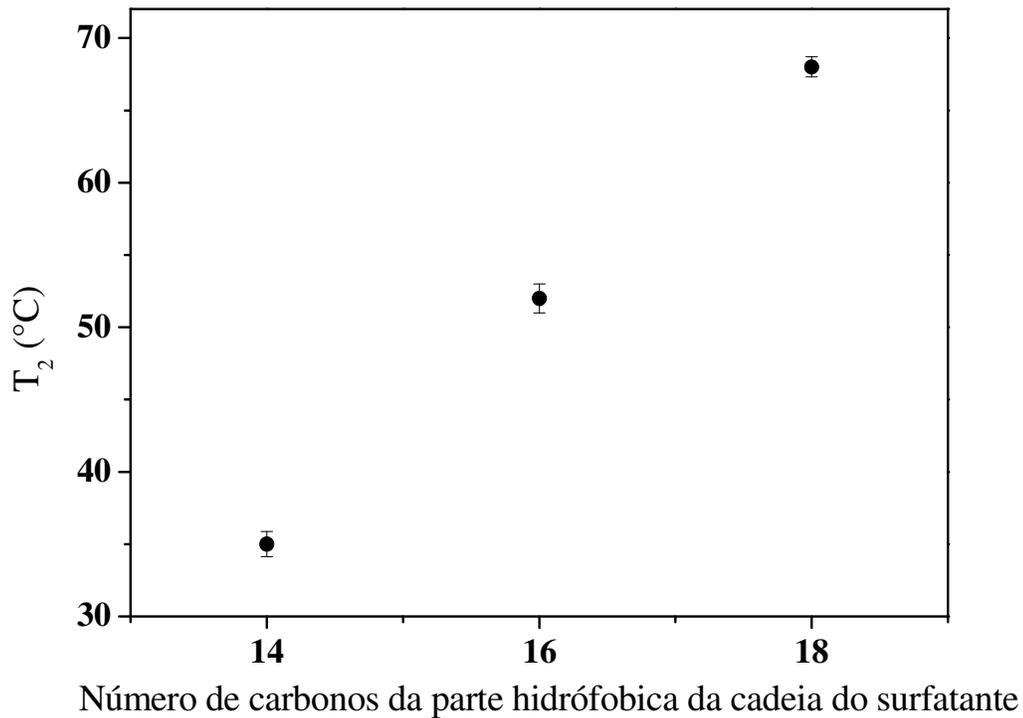


Figura 6.5. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de micelas gigantes de $C_{14}\text{TABr}$, $C_{16}\text{TABr}$ e $C_{18}\text{TABr}$.

O surfactante $C_{18}\text{TABr}$ é um bom redutor de atrito hidrodinâmico na faixa de temperatura de, aproximadamente, 55 a 68 °C (Figura 6.2). Nessa faixa de temperatura está a temperatura comum de fundo de poço. Contudo, o bombeamento do fluido durante a operação de *gravel-pack* é realizada em um intervalo de tempo em que a troca térmica entre o reservatório e o fluido é baixa, ou seja, a melhor condição de redução de atrito hidrodinâmico nessa operação talvez esteja em uma temperatura abaixo da temperatura de fundo de poço. Na etapa do projeto descrita a seguir foram testadas combinações de surfactantes que resultassem em formulações capazes de reduzir o atrito hidrodinâmico eficientemente em outras faixas de temperatura.

Foram realizados experimentos com combinações de reagentes nos quais se verificou que a mistura de surfactantes de cadeias diferentes resulta na formação de micelas gigantes de alta estabilidade térmica.

A Figura 6.6 mostra os resultados dos experimentos feitos com soluções de micelas gigantes mistas formadas pelos surfactantes $C_{12}TABr$ e $C_{16}TABr$. A temperatura de transição T_2 medida para a solução de proporção 0,6 ($C_{12}TABr / (C_{12}TABr + C_{16}TABr)$) ocorreu em temperatura 3 °C acima da temperatura de transição T_2 medida para a solução que continha, como surfactante, apenas $C_{16}TABr$. Além disso, os limites de temperatura em que a redução de atrito hidrodinâmico é efetiva foram maiores para as soluções de micelas gigantes mistas, tanto na solução de proporção 0,6 quanto na solução de proporção 0,3.

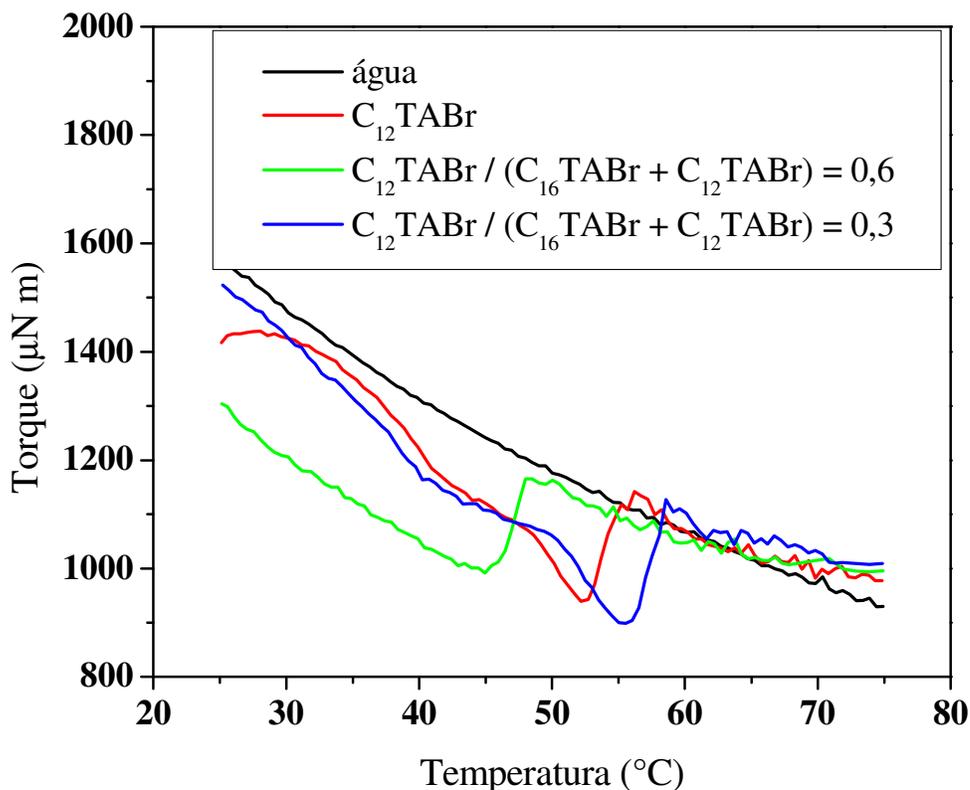


Figura 6.6. Torque medido (na velocidade angular de 900 rpm) em soluções dos surfactantes C₁₆TABr (em vermelho) e das combinações C₁₆TABr 1,2 mmol L⁻¹ e C₁₂TABr 0,8 mmol L⁻¹ (em verde) – cuja razão molar C₁₂TABr / (C₁₆TABr + C₁₂TABr) é 0,6 – e C₁₆TABr 0,6 mmol L⁻¹ e C₁₂TABr 1,4 mmol L⁻¹ (em azul) – cuja razão molar C₁₂TABr / (C₁₆TABr + C₁₂TABr) é 0,3 – em função da temperatura. A concentração total de surfactante nas soluções é 2,0 mmol L⁻¹ e a de NaSal (adicionada em todas as soluções), 1,2 mmol L⁻¹. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

O ganho de estabilidade térmica obtido pela mistura de surfactantes é interessante, pois possibilita que o fluido seja utilizado em uma faixa de

temperatura mais ampla. É possível que a faixa de temperatura em que a redução de atrito hidrodinâmico de micelas gigantes mistas seja efetiva cubra os intervalos de temperaturas que se encontra o fluido de *gravel-pack* durante as etapas de propagação das ondas alfa e beta.

Com os valores de T_2 medidos para soluções de $C_{12}TABr$ e $C_{16}TABr$ em outras proporções, foi possível construir um diagrama de estabilidade térmica em função da composição de surfactantes nas micelas mistas, como indicado na Figura 6.7. Percebe-se que T_2 medido para algumas soluções de $C_{12}TABr$ e $C_{16}TABr$ ocorreu em temperaturas superiores à T_2 medida para a solução $C_{16}TABr$ não mista. O que mostra sinergismo nas micelas gigantes formadas pelos dois surfactantes, que pode ocorrer devido ao melhor empacotamento das micelas gigantes mistas (em relação às micelas gigantes não mistas), nas quais as cadeias de $C_{16}TABr$, mais longas, e de $C_{12}TABr$, mais curtas, se alternam.

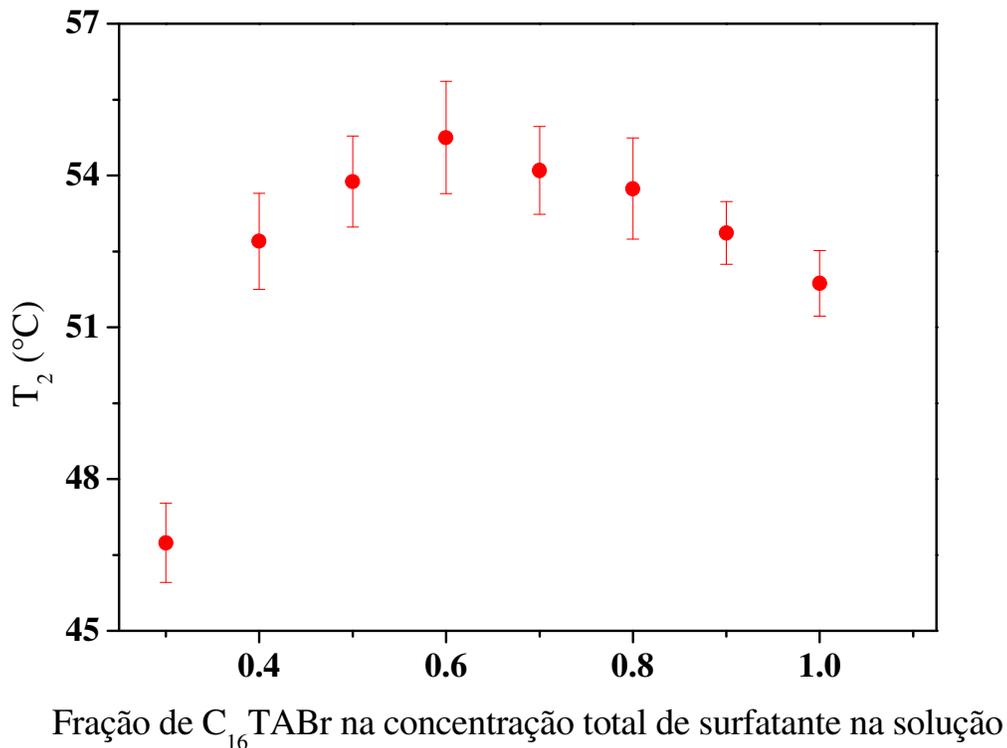


Figura 6.7. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de C_{12} TABr e C_{16} TABr. A concentração total de surfactante foi mantida em $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a de NaSal, em $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$.

Considerando-se o resultado da Figura 6.5, pode-se assumir que a dependência de T_2 com relação ao número de grupos CH_2 da cadeia é linear, ou seja, se não houvesse sinergismo, a temperatura de quebra das micelas mistas poderia ser ponderada pela proporção de C_{12} TABr e C_{16} TABr das estruturas. Obviamente assume-se também que os dois surfactantes, apesar de apresentarem diferentes valores de CMC, contribuem igualmente para a formação das micelas. A Equação 6.1, poderia descrever T_2 médio esperado para uma micela gigante ideal, formada pelos surfactantes A e B:

$$\bar{T}_2 = x_A T_2^A + (1 - x_A) T_2^B \quad (6.1)$$

em que \bar{T}_2 representa T_2 estimado; T_2^A representa T_2 , medida experimentalmente, para o surfactante A; T_2^B representa T_2 , medida experimentalmente, para o surfactante B e x_A representa a fração do surfactante A na concentração total de surfactante na solução.

A Figura 6.8 mostra os valores de T_2 medidos a partir de experimentos feitos com soluções de micelas gigantes mistas formadas por surfactantes $C_{14}TABr$ e $C_{16}TABr$, e valores de T_2 calculados através da Equação 6.1. Observa-se que T_2 medida experimentalmente para a solução de $C_{14}TABr$ e $C_{16}TABr$ (cuja razão molar $C_{16}TABr / (C_{14}TABr + C_{16}TABr)$ é 0,8) ocorre em temperatura superior à T_2 medida para a solução de $C_{16}TABr$ não mista. Ou seja, as micelas gigantes mistas presentes na solução de razão molar 0,8 são termicamente mais estáveis que as micelas gigantes não mistas. Uma vez que a Equação 6.1 representa as temperaturas de quebra das micelas gigantes mistas ideais, então, as micelas gigantes reais são termicamente mais estáveis em toda a faixa de composição. O mesmo é válido para o sistema $C_{12}TABr$ e $C_{16}TABr$, no entanto, não foi possível determinar T_2 para micelas gigantes que continham apenas $C_{12}TABr$.

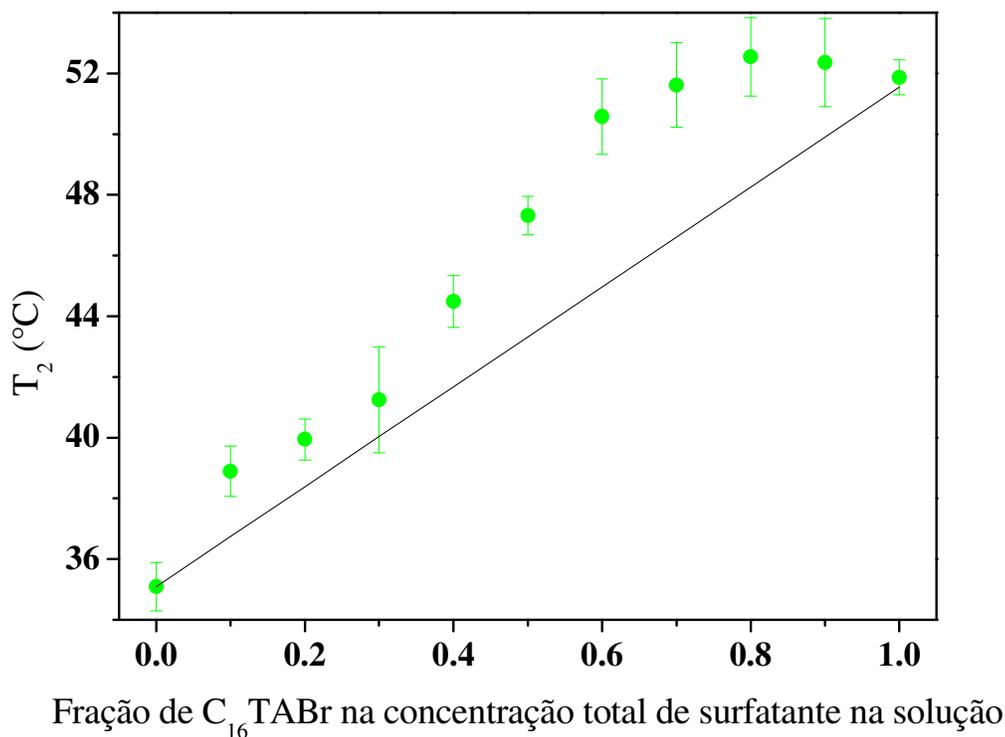


Figura 6.8. Temperaturas em que foram verificadas as transições T_2 nas soluções de C_{14} TABr e C_{16} TABr. A concentração total de surfactante foi mantida em $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a de NaSal, em $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$. Os pontos em verde são medidas experimentais e a linha preta contínua une os resultados dos cálculos de T_2 feitos considerando a ausência de sinergismo entre os surfactantes, a partir da Equação 6.1.

A Figura 6.9 mostra os valores de T_2 medidos a partir de experimentos feitos com soluções de micelas gigantes mistas formadas a partir dos surfactantes C_{18} TABr e C_{16} TABr; e valores de T_2 calculados através da Equação 6.1. Analisando-se a curva experimental desses sistemas, é possível notar-se que a solução em que as micelas gigantes são termicamente mais estáveis é a de C_{18} TABr não mista e a solução em que elas são menos estáveis

é a de $C_{16}TABr$ não mista. As soluções de micelas gigantes mistas que contém esses dois surfactantes possuem valores de T_2 que, aparentemente, seguem a Equação 6.1.

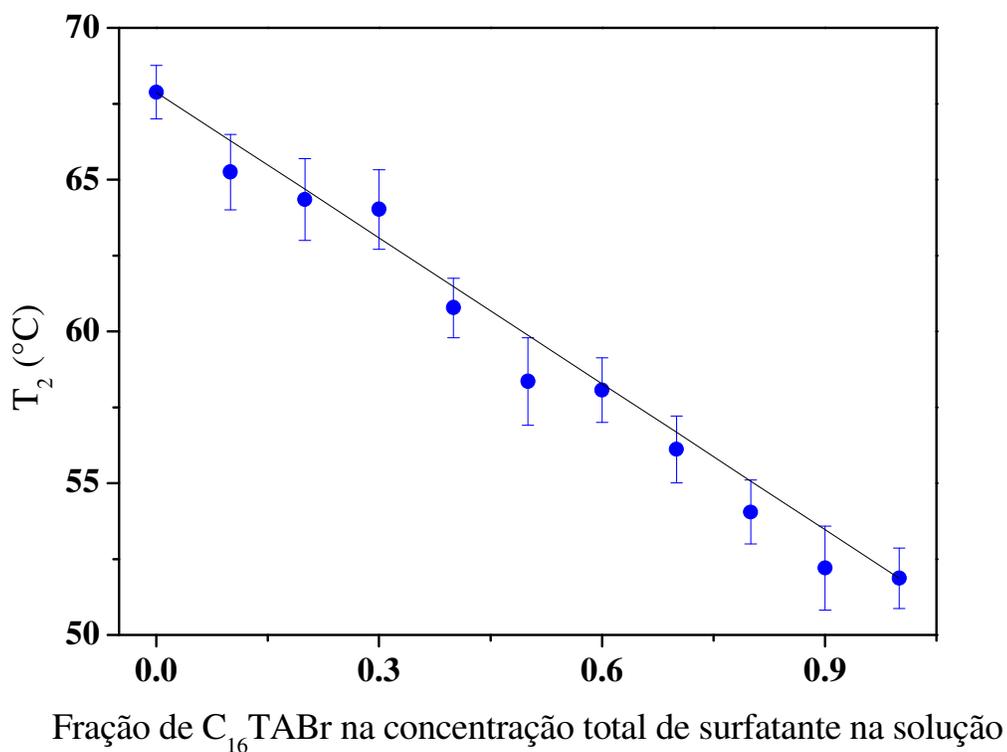


Figura 6.9. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de $C_{18}TABr$ e $C_{16}TABr$. A concentração total de surfactante foi mantida em $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a de NaSal, em $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$. Os pontos em azul são medidas experimentais e a linha preta contínua une os resultados dos cálculos de T_2 feitos considerando a ausência de sinergismo entre os surfactantes, a partir da Equação 6.1.

A Figura 6.10 mostra os valores de T_2 medidos a partir de experimentos feitos com soluções de micelas gigantes mistas formadas a partir dos surfactantes $C_{16}TABr$ e SDS.

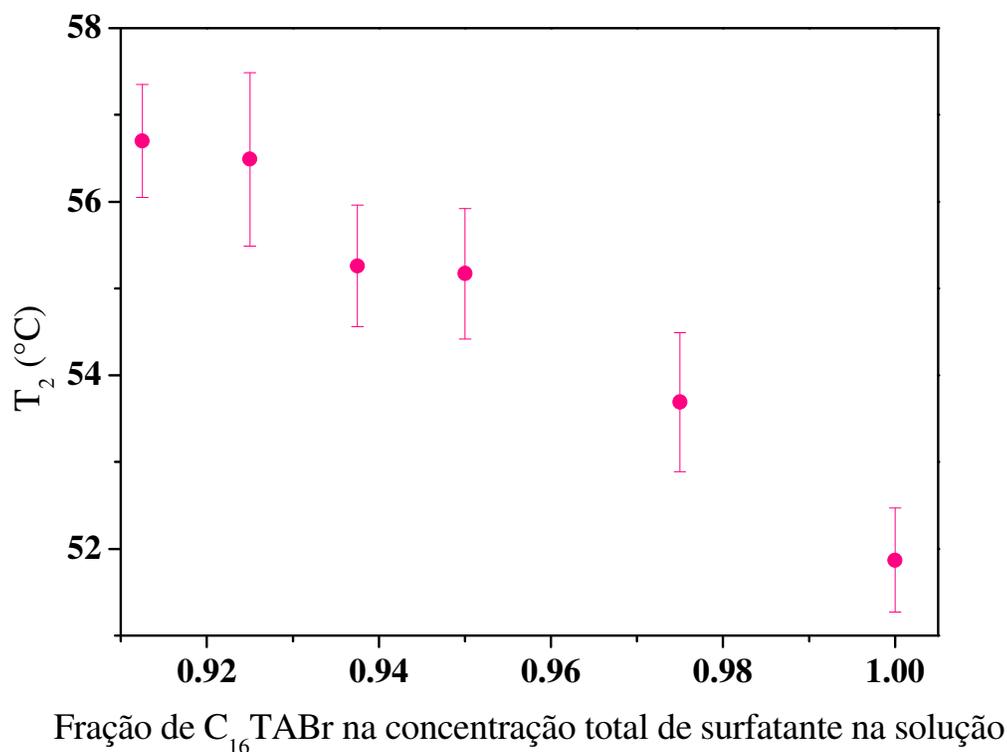


Figura 6.10. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de $C_{16}TABr$ e SDS. A concentração total de surfactante foi mantida em $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a de NaSal, em $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$.

Através do diagrama, é possível perceber-se que a dopagem das micelas gigantes de $C_{16}TABr$ (surfactante catiônico) com pequenas quantidades de SDS (surfactante aniônico) aumenta a estabilidade térmica do sistema. Esse fato pode ser explicado pela redução da repulsão entre as cargas das cabeças dos surfactantes na superfície das estruturas, devido à redução do campo

elétrico positivo formado na superfície das micelas gigantes de $C_{16}TABr$. A estabilidade térmica das estruturas também aumenta com o aumento da fração de SDS nas micelas gigantes mistas, porém, isso ocorre apenas até que a fração das concentrações de $C_{16}TABr$ por $C_{16}TABr + SDS$ atinja 0,913. Em concentrações cujas frações estão abaixo desse valor (ou seja, ao aumentar-se a concentração de SDS no sistema) não é possível estender este estudo, pois a combinação dos dois surfactantes resulta na formação de agregados insolúveis de $C_{16}TABr$ -SDS.

A Figura 6.11 mostra os valores de T_2 medidos a partir de experimentos feitos com soluções de micelas gigantes mistas formadas a partir dos surfactantes $C_{16}TABr$ e Brij 97. A partir do gráfico mostrado, é possível perceber que a dopagem das micelas gigantes de $C_{16}TABr$ com pequenas quantidades de Brij 97 reduz a estabilidade térmica do sistema. O efeito observado pode estar relacionado com o volume da parte polar do Brij 97 (que contém 10 grupos oxietilenos, EO). Assim, o ganho de estabilidade provocado pela inserção das moléculas de Brij 97, através da redução da repulsão entre as cabeças positivas, é compensado pelo pior empacotamento, devido ao impedimento estérico dos grupos EOs. Observando-se as curvas dos experimentos realizados, pode-se perceber que as micelas gigantes formadas nas soluções cujas frações das concentrações de $C_{16}TABr$ por $C_{16}TABr + Brij 97$ estão abaixo de 0,95 não possuem tamanho, ou forma, adequado para promover o Efeito Toms.

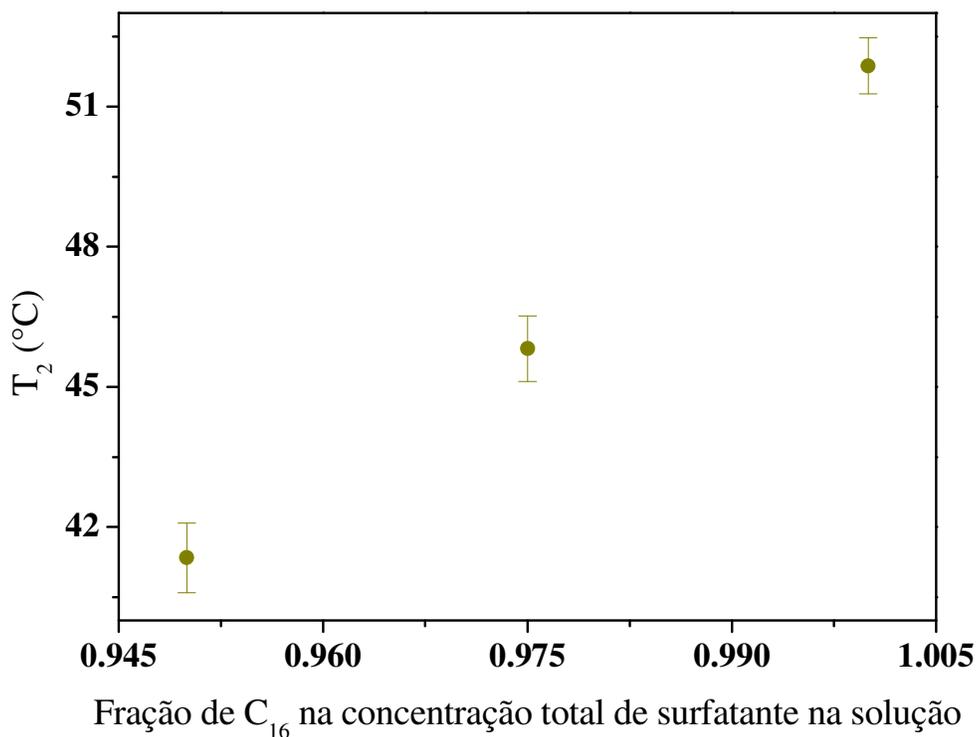


Figura 6.11. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de $C_{16}TABr$ e Brij 97. A concentração total de surfactante foi mantida em $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a de NaSal, em $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$.

Estabilidade das micelas mistas na ausência de cossolutos

O sinergismo, no caso das micelas mistas, pode ser estudado a partir da comparação das CMCs dos surfactantes separados e combinados.

Uma vez que as interações de moléculas de água com outras moléculas de água e com a parte polar dos surfactantes são mais forte do que a interação com as caudas dos surfactantes, em concentrações baixas, a maior parte das moléculas de surfactante numa solução concentra-se na superfície do líquido,

de forma que a parte hidrofílica interaja com a água e a parte hidrofóbica, com o ar. A localização dessas cadeias na superfície da solução diminui a tensão superficial, sendo a diminuição proporcional ao aumento da concentração do surfactante. Porém, a partir de certa faixa de concentração característica, a energia livre do sistema será menor se as moléculas se agregarem, formando micelas (CMC). Portanto, a tensão superficial de uma solução de surfactante sofre grande redução com o aumento da concentração, enquanto abaixo da CMC, e sofre apenas pequenas variações após atingir-se a CMC, mesmo com o aumento da concentração [84]. A CMC é característica para cada surfactante, e será menor na medida em que o tamanho da cadeia alquílica aumenta, pois o efeito hidrofóbico é, nestes casos, mais intenso. O sinergismo, no caso das micelas mistas, pode ser estudado a partir da comparação das CMCs dos surfactantes separados e combinados [85].

Quando dois surfactantes diferentes (A e B) são combinados e formam micelas mistas ideais (isto é, sem sinergismo), a CMC da micela mista (C^m) pode ser estimada a partir da composição global da mistura e das CMCs (C_A e C_B) dos surfactantes individualmente (Equação 6.2).

$$\frac{1}{C^m} = \frac{\alpha_A}{C_A} + \frac{(1-\alpha_A)}{C_B} \quad (6.2)$$

em que α_A é a fração molar do surfactante A na solução.

Holland e Rubingh [85] derivaram o parâmetro de interação β_{AB} (Equação 6.3) para descrever o desvio de micelas mistas binárias da idealidade.

$$\beta_{AB} = \frac{\ln[\alpha_A C_{AB}^*/(x_A C_A)]}{(1-x_A)^2} \quad (6.3)$$

em que C_{AB}^* é a CMC do sistema misto e x_A é a fração molar do surfactante A na micela mista.

Um sistema pode se comportar idealmente quando β_{AB} for igual a zero. Valores negativos de β_{AB} indicam micelas mais estáveis, ou seja, sinergismo entre surfactantes.

Foi buscada uma correlação entre a estabilidade térmica de um sistema de micelas gigantes mistas com a estabilidade de micelas mistas (na ausência do co-soluto salicilato) através das medidas da CMC. As medidas de CMC, realizadas a partir da tensão superficial das soluções, em função da fração de $C_{16}TABr$ na concentração total de surfactante nas soluções, estão mostradas na Figura 6.12.

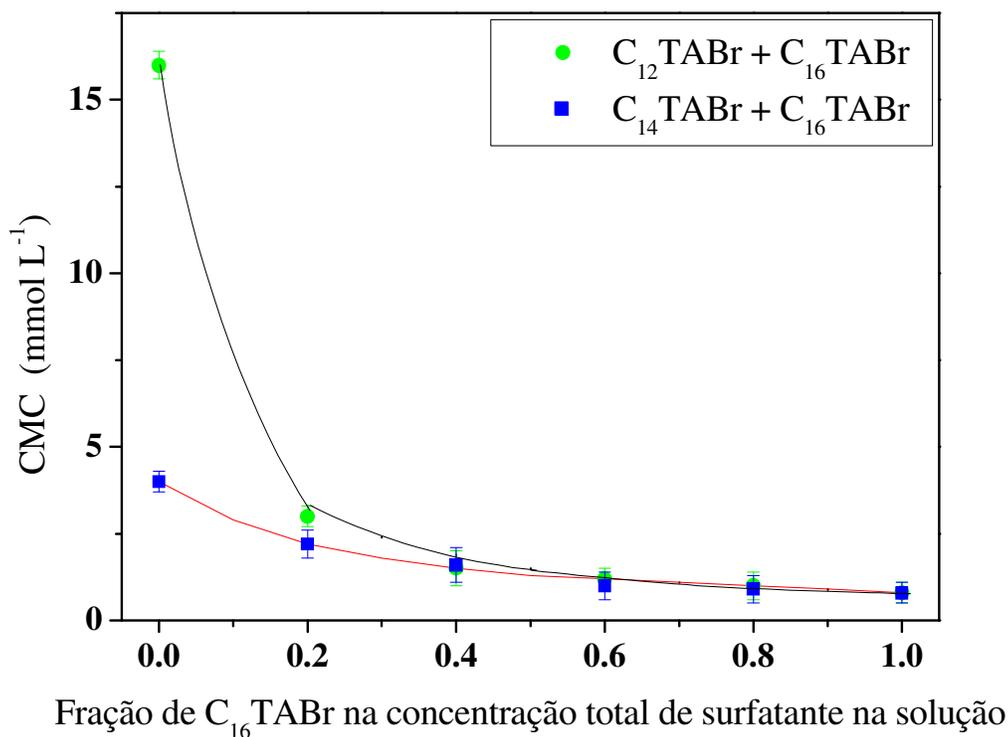


Figura 6.12. Concentração micelar crítica (CMC) das micelas mistas dos sistemas C₁₂TABr / C₁₆TABr (pontos em verde) e C₁₄TABr / C₁₆TABr (pontos em azul) em função da fração molar de C₁₆TABr. As linhas preta e vermelha contínuas unem os resultados dos cálculos de CMC feitos para os sistemas C₁₂TABr / C₁₆TABr e C₁₄TABr / C₁₆TABr, respectivamente, a partir da Equação 6.2.

Uma vez que a Equação 6.2 se ajusta às curvas das medidas de C₁₂TABr / C₁₆TABr e C₁₄TABr / C₁₆TABr, conclui-se que as micelas mistas sem o salicilato seguem comportamento ideal e, portanto, o parâmetro de interação β_{AB} nesses sistemas é zero.

No entanto, a natureza dos experimentos que envolvem a determinação da CMC e a determinação de T₂ é completamente diferente. Observa-se que o

íon salicilato, ao ser inserido nas micelas mistas formando micelas mistas gigantes, provoca o sinergismo devido ao rearranjo do empacotamento das moléculas. Os experimentos que verificam a redução de atrito hidrodinâmico são sensíveis a essa modificação.

A realização das medidas de CMC do sistema $C_{18}TABr / C_{16}TABr$ não pode ser realizada, pois o surfactante $C_{18}TABr$ não é solúvel em água a $25\text{ }^{\circ}C$ na ausência do salicilato.

Este estudo foi previamente descrito no trabalho intitulado “Thermal-stability of mixed giant micelles of alkyltrimethylammonium surfactants and salicylate”, publicado na revista *Journal of Colloid and Interface Science* em 2011 [86].

6.3 – Redução de atrito hidrodinâmico com reagentes comerciais

Os resultados descritos anteriormente mostraram o grande potencial das micelas gigantes em reduzir o atrito hidrodinâmico. Porém, a aplicação dessas soluções em escala ampliada (como em uma operação de *gravel-pack*) é inviável, se reagentes de alta pureza e produção em baixa escala são utilizados. Por isso, foram analisadas formulações comerciais, a base de surfactantes catiônicos, utilizados em produtos de uso cotidiano (tais como materiais de limpeza) e que promovem redução de atrito hidrodinâmico efetivamente.

Materiais e métodos

Materiais:

Nessa etapa do projeto foram utilizadas as formulações comerciais Arquad 12-50 (97% de cloreto de dodeciltrimetilamônio saturado, 2% de cloreto de tetradeciltrimetilamônio saturado e 1% de cloreto de deciltrimetilamônio saturado), Arquad 16-50 (12% de cloreto de tetradeciltrimetilamônio saturado, 75% de cloreto de hexadeciltrimetilamônio saturado, 11% de cloreto de octadeciltrimetilamônio saturado e 1% de cloreto de icosiltrimetilamônio saturado), Arquad SV-50 (10% de cloreto de hexadeciltrimetilamônio saturado, 25% de cloreto de octadeciltrimetilamônio saturado, 18% de cloreto de octadeciltrimetilamônio insaturado e 6% de cloreto de octadeciltrimetilamônio derivado do álcool linoleífico), Arquad T-50 (cloreto de alquiltrimetilamônio derivado de sebo de porco) e Ethoquad O/12 (cloreto de oleilmetilbis(2-hidroxietil)amônio). Essas formulações foram doadas pela empresa Akzo Nobel. Elas foram utilizadas como recebidas. Água ultrapurificada (Millipore Milli-Q, $18,2 M\Omega cm^{-1}$) foi utilizada na preparação de todas as soluções.

Métodos:

Os experimentos de redução de atrito hidrodinâmico foram realizados em um reômetro Haake RheoStress 1 equipado com um célula do tipo *double gap* (Figura 2.4 (a)). (Mais detalhes no Capítulo 5).

As curvas de fluxo foram feitas com varredura da velocidade angular do rotor de 0 a 1200 *rpm* e temperatura de 25 °C.

Para os estudos de estabilidade térmica das micelas gigantes, a redução de atrito hidrodinâmico foi verificada ao manter-se a amostra em rotação fixa de 900 *rpm* (regime turbulento) e medindo-se o torque em função da temperatura, num intervalo de temperatura de 25 a 75 °C ($\pm 0,1$ °C). Os experimentos com esse padrão foram denominados varredura de temperatura.

Resultados:

A Figura 6.13 mostra os resultados dos experimentos de curvas de fluxo feitos com soluções de micelas gigantes formadas a partir das formulações comerciais descritas. Em todas as soluções foi utilizada a concentração 0,10% em massa das formulações comerciais, concentração que corresponde a, aproximadamente, $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de surfactante, e 0,02% em massa de NaSal, concentração que corresponde a $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$.

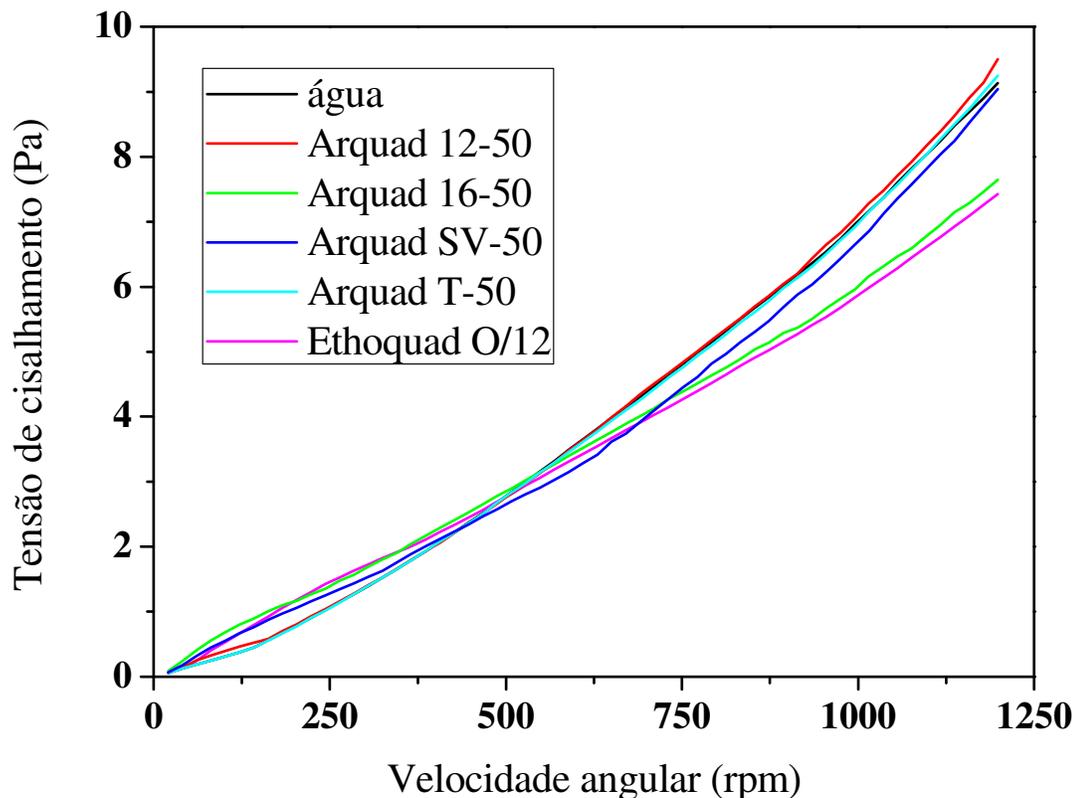


Figura 6.13. Tensão de cisalhamento em função da velocidade angular medida em soluções das formulações comerciais Arquad 12-50 (em vermelho), Arquad 16-50 (em verde), Arquad SV-50 (em azul marinho), Arquad T-50 (em azul ciano), e Ethoquad O/12 (em magenta), na concentração 0,10% em massa. Em todas as soluções foi adicionado 0,02% em massa de NaSal. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

Nos resultados dos experimentos feitos com as amostras contendo Arquad 16-50, Arquad SV-50 e Ethoquad O/12 foi observada redução de atrito hidrodinâmico. Porém, a amostra com a formulação Arquad SV-50 apresentou ineficiência em promover o Efeito Toms em valores elevados de

velocidade angular. Não foi observada redução de atrito hidrodinâmico nos sistemas contendo Arquad 12-50 e Arquad T-50.

A Figura 6.14 mostra os resultados dos experimentos de varredura de temperatura feitos com soluções formadas a partir das formulações comerciais descritas.

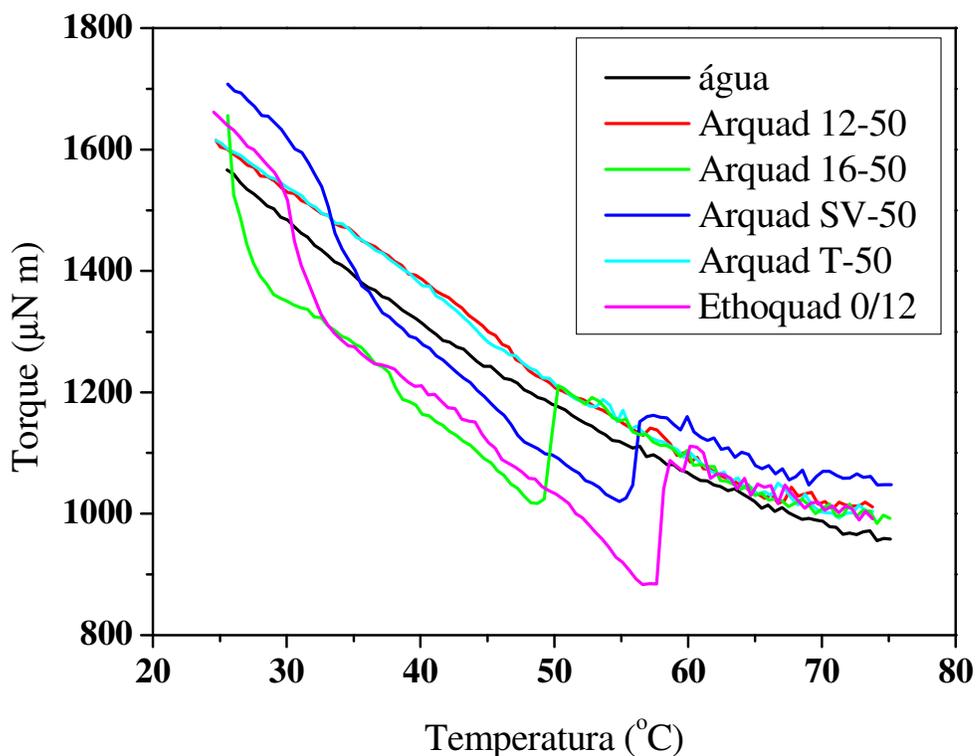


Figura 6.14. Torque, em função da temperatura, medido (na velocidade angular de 900 rpm) em soluções das formulações comerciais Arquad 12-50 (em vermelho), Arquad 16-50 (em verde), Arquad SV-50 (em azul marinho), Arquad T-50 (em azul ciano), e Ethoquad O/12 (em magenta), na concentração 0,10% em massa. Em todas as soluções foi adicionado 0,02% em massa de NaSal. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

Nos resultados dos experimentos feitos com as amostras contendo Arquad 16-50, Arquad SV-50 e Ethoquad O/12 foi observada redução de atrito hidrodinâmico em uma ampla faixa de temperatura. A amostra que apresentou maior estabilidade térmica foi a que continha a formulação comercial Ethoquad O/12 e novamente não foi observada redução de atrito hidrodinâmico nos sistemas contendo Arquad 12-50 e Arquad T-50.

A utilização das formulações Arquad 16-50, Arquad SV-50 e Ethoquad O/12 na composição do fluido utilizado na operação de *gravel-pack* podem, portanto, apresentar bons resultados em relação à redução de atrito hidrodinâmico em escala real.

6.4 – Estabilidade térmica das micelas gigantes em água do mar

A estabilidade térmica das micelas gigantes também foi verificada em soluções de alta salinidade, considerando a possibilidade de ser utilizada água do mar na preparação do fluido de *gravel-pack*.

Materiais e métodos

Materiais:

Nesses testes foi utilizada a formulação comercial Ethoquad O/12 e o cossoluto salicilato. Os sais utilizados na preparação da água do mar sintética foram adquiridos as empresa Synth. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos. Água ultrapurificada (Millipore Milli-Q, $18,2 M\Omega cm^{-1}$) foi

utilizada na preparação de todas as soluções. A composição da água do mar sintética encontra-se na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Composição da água do mar sintética.

nome do composto	designação	concentração (g L ⁻¹)
cloreto de sódio	NaCl	29,2346
sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	4,1864
cloreto de potássio	KCl	0,4313
cloreto de cálcio	CaCl ₂	1,3954
cloreto de magnésio	MgCl ₂	5,4463
bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	0,2066

Métodos:

Os experimentos de redução de atrito hidrodinâmico foram realizados em um reômetro Haake RheoStress 1 equipado com um célula do tipo *double gap* (Figura 2.4 (a)). (Mais detalhes no Capítulo 5).

As curvas de fluxo foram feitas com varredura da velocidade angular do rotor de 0 a 1200 *rpm* e temperatura de 25 °C.

Para os estudos de estabilidade térmica das micelas gigantes, a redução de atrito hidrodinâmico foi verificada ao manter-se a amostra em rotação fixa de 900 *rpm* (regime turbulento) e medindo-se o torque em função da temperatura, num intervalo de temperatura de 25 a 75 °C ($\pm 0,1$ °C). Os experimentos com esse padrão foram denominados varredura de temperatura.

Resultados:

A Figura 6.15 mostra os resultados de experimentos de curva de fluxo de soluções da formulação comercial Ethoquad O/12 em água ultrapurificada e em água do mar sintética. Em todas as soluções foi utilizada a concentração 0,10% em massa do Ethoquad O/12 e 0,02% em massa de NaSal.

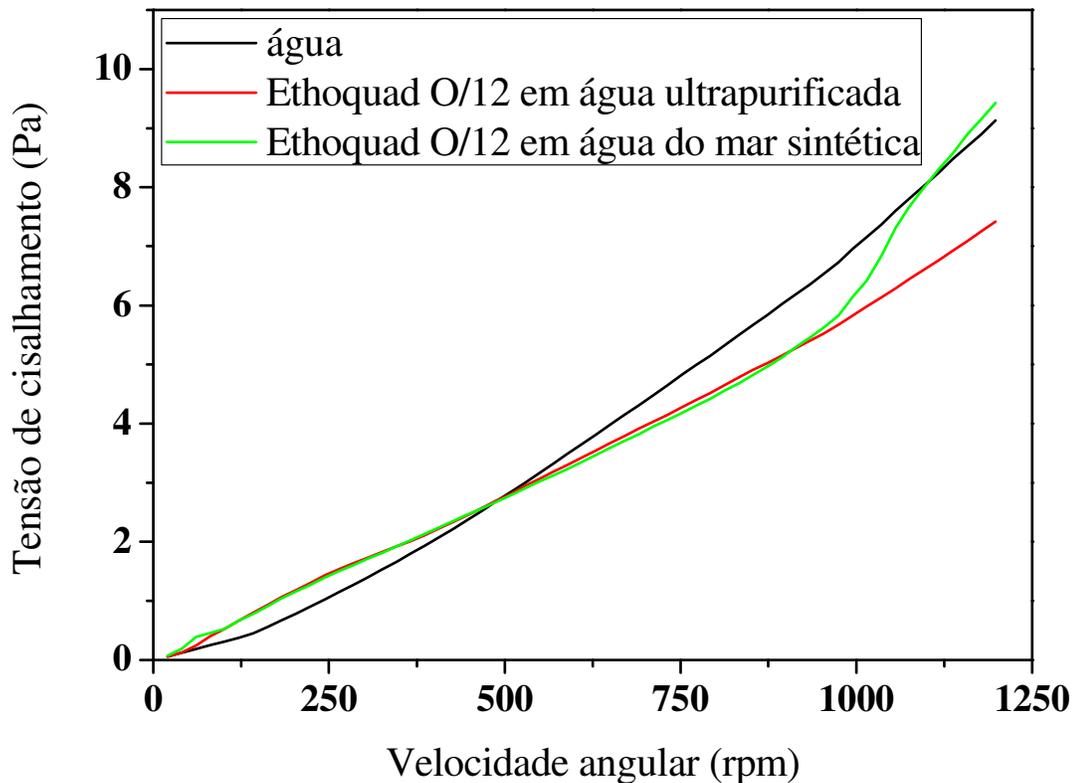


Figura 6.15. Tensão de cisalhamento em função da velocidade angular medida em soluções da formulação comercial Ethoquad O/12 em água ultrapurificada (em vermelho) e em água do mar sintética (em verde) na concentração 0,10% em massa. Em todas as soluções foi adicionado 0,02% em massa de NaSal. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

A solução de Ethoquad O/12 também apresentou capacidade em reduzir o atrito hidrodinâmico mesmo quando preparada em água do mar sintética. Entretanto, ela perde a eficiência quando valores elevados de velocidade angular são atingidos.

A Figura 6.16 mostra os resultados de experimentos de varredura de temperatura de soluções da formulação comercial Ethoquad O/12 em água ultrapurificada e em água do mar sintética.

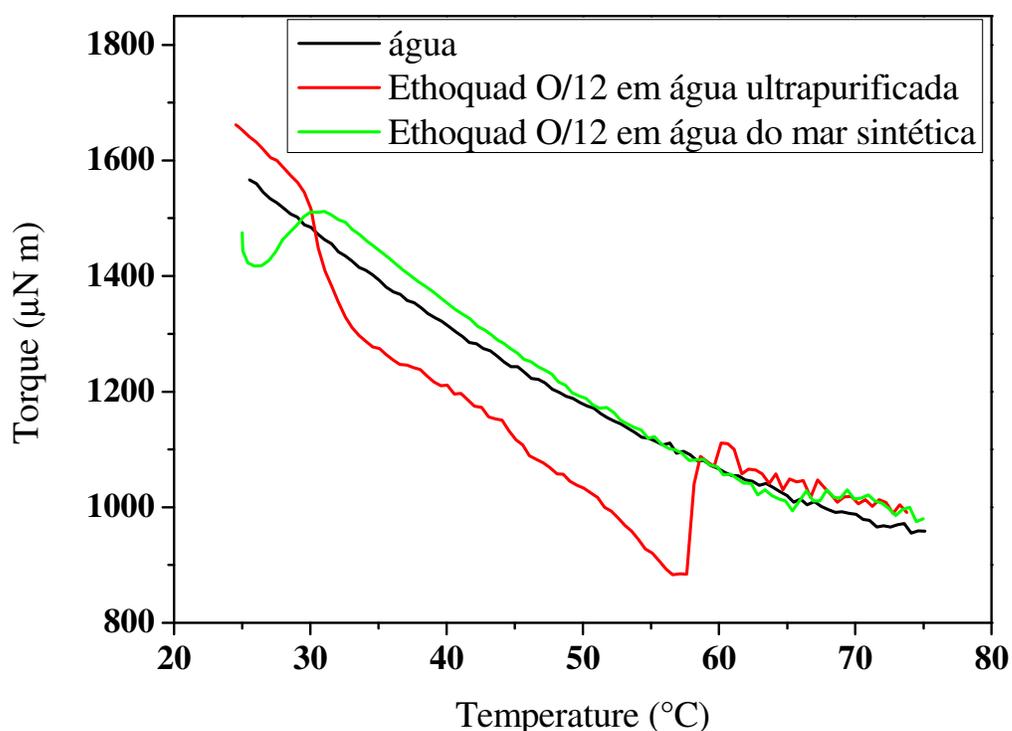


Figura 6.16. Torque, em função da temperatura, medido (na velocidade angular de 900 rpm) em soluções da formulação comercial Ethoquad O/12 em água ultrapurificada (em vermelho) e em água do mar sintética (em verde) na concentração 0,10% em massa. Em todas as soluções foi adicionado 0,02% em massa de NaSal. A curva experimental feita com água (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

Em determinada faixa de temperatura, o torque aplicado nas soluções, para manter a velocidade angular fixa de 900 *rpm*, apresentou valores inferiores aos medidos para a água. Ou seja, as micelas gigantes formadas reduziram o atrito hidrodinâmico. Observa-se, porém, que a temperatura de transição T_2 é menor quando as micelas gigantes estão em água do mar sintética. Além disso, a faixa de temperatura em que há redução de atrito hidrodinâmico também é mais estreita para esse sistema. Ou seja, a maior concentração de sais na solução pode afetar o balanço das cargas do Ethoquad O/12 e do cossoluto na superfície das micelas gigantes, tornando-as mais frágeis.

A presença dos sais na solução, portanto, afeta a estabilidade térmica das micelas gigantes, mas não anula o efeito delas como redutoras de atrito hidrodinâmico.

Foram feitos experimentos em que foi variada a concentração de NaSal no sistema, mantendo-se a concentração do surfactante em 0,10%. Pode-se verificar que a temperatura em que ocorre a transição T_2 aumenta com o aumento da concentração de NaSal na solução (Figura 6.17). Uma vez que a quantidade de NaSal presente no sistema é maior, uma quantidade maior de íons salicilato está presente na superfície das micelas gigantes, tornando-as mais estáveis termicamente.

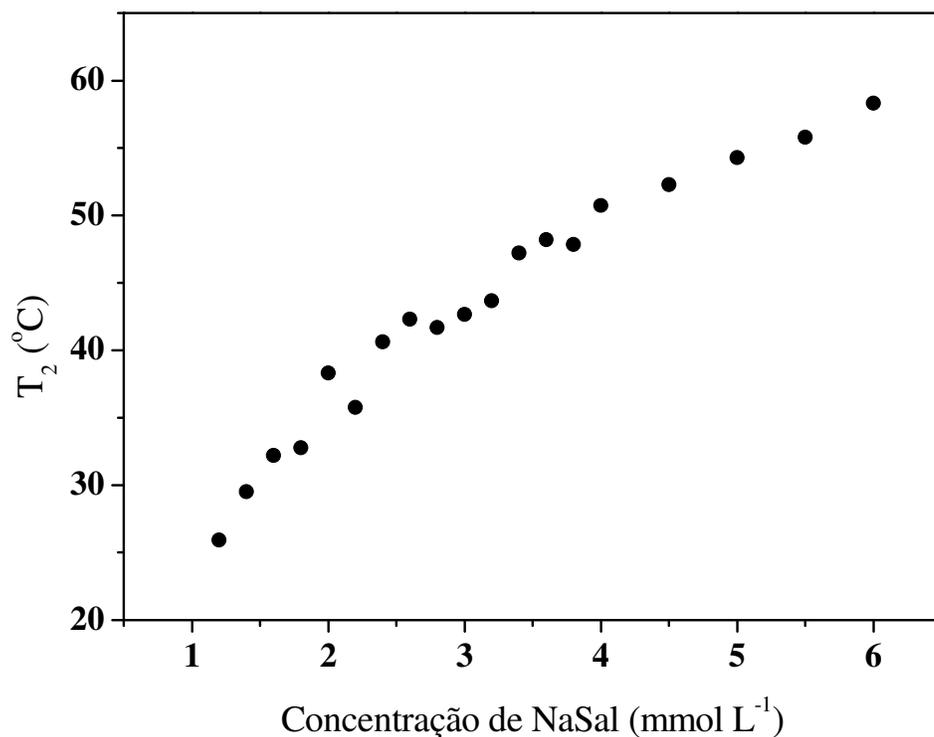


Figura 6.17. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de Ethoquad O/12 em água do mar sintética, com diferentes concentrações de NaSal.

Observando-se a tendência apresentada pelos pontos experimentais, percebe-se que o aumento de T_2 com a concentração de NaSal não é proporcional, ele se torna mais baixo à medida em que a concentração do cossoluto se torna mais alta. Se fosse possível realizar-se experimentos em concentrações de NaSal mais elevadas, é provável que T_2 deixasse de aumentar com o aumento da concentração. Isso ocorreria devido à saturação de NaSal na superfície das micelas gigantes. Contudo, a concentração mais elevada de NaSal em que foi possível realizar-se o experimento foi de $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Em concentrações mais altas foi observado o turvamento das

soluções, pois a solubilização da grande quantidade de solutos presentes é prejudicada. No entanto, a solução com $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de NaSal apresenta-se termicamente estável na faixa de temperatura próxima à de fundo de poço.

Também foram feitos experimentos em que foi variada a concentração de surfactante no sistema. A Figura 6.18 mostra a temperatura em que ocorre a transição T_2 , em função do aumento da concentração de Ethoquad O/12 e NaSal nas soluções. A proporção de NaSal e Ethoquad O/12 foi mantida em 0,6 em todas as soluções.

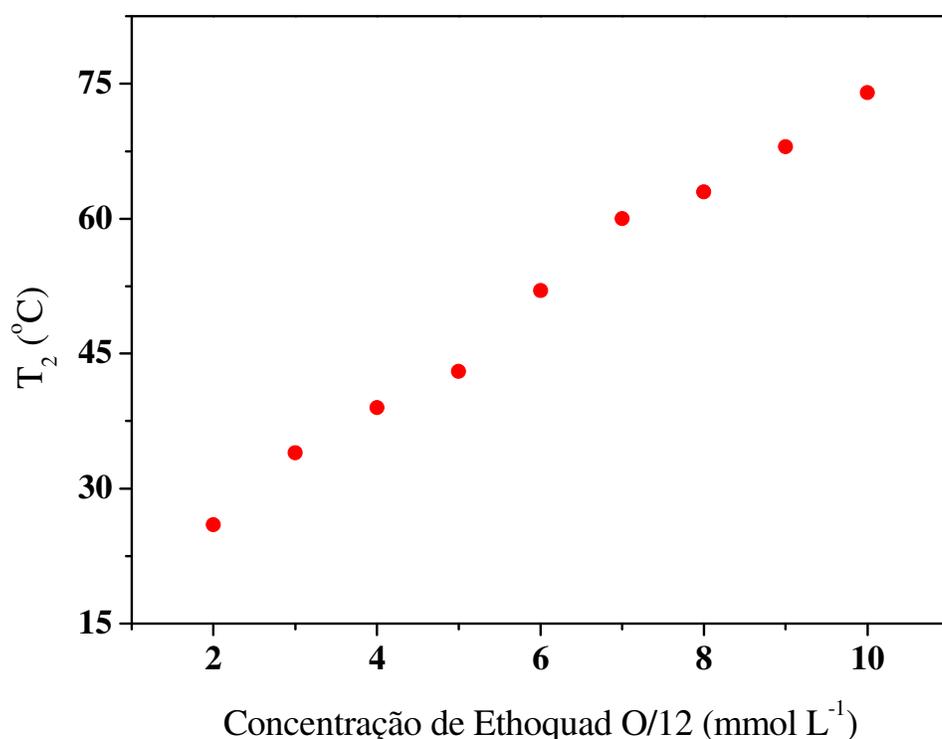


Figura 6.18. Temperaturas em que foram verificadas transições T_2 nas soluções de Ethoquad O/12 e NaSal em água do mar sintética.

Aumentando-se a concentração da solução, a quantidade de surfactante e salicilato presentes no sistema será maior e, conseqüentemente, um número maior de micelas gigantes será formado e, além disso, elas serão mais longas e termicamente mais estáveis. A concentração mais elevada de Ethoquad O/12 em que foi possível realizar-se o experimento foi de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$. A temperatura de transição T_2 obtida para essa solução foi de $73 \text{ }^\circ\text{C}$. A sensibilidade da técnica se torna baixa em experimentos feitos em temperaturas mais elevadas, devido à quantidade de ruídos que aparecem na curva de varredura de temperatura.

Sabe-se que a presença de sais afeta propriedades dos sistemas coloidais compostos por surfactantes, tais como a concentração micelar crítica e o número de agregação [65, 84]. Apesar disso, foi possível perceber-se a presença de agregados redutores atrito hidrodinâmico em água do mar sintética.

A formação de agregados alongados em água do mar sintética também foi verificada por experimento de titulação calorimétrica isotérmica de solução do surfactante C_{14}TABr em solução de salicilato, preparadas em água do mar sintética (Figura 6.19). Na seringa foi colocada solução de C_{14}TABr , na concentração de $14,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Na cela foi colocada solução de salicilato na concentração $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. O resultado obtido mostrou que a CMC do surfactante C_{14}TABr é alterada, assim como a entalpia da formação dos agregados alongados.

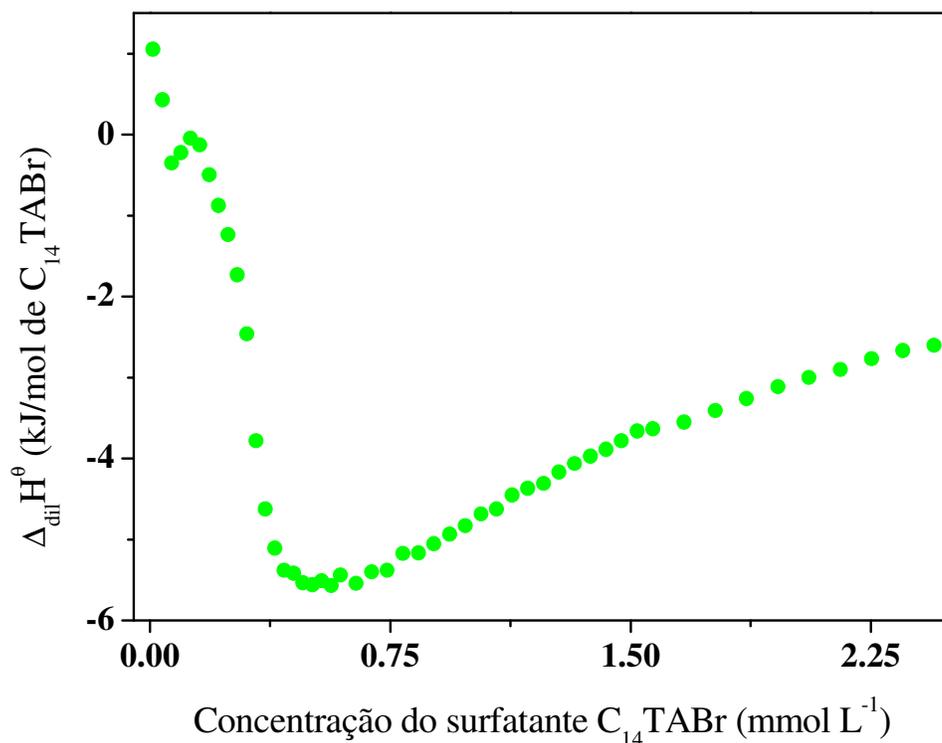


Figura 6.19. Curva de titulação calorimétrica isotérmica, a 25 °C, de solução de $C_{14}TABr$ 14,0 $mmol L^{-1}$ em solução de salicilato 1,5 $mmol L^{-1}$. Ambas as soluções foram preparadas em água do mar sintética, cuja composição se encontra na Tabela 6.1.

No experimento realizado com $C_{14}TABr$ e salicilato, em água do mar sintética, pode ser observada, já nos primeiros pontos, uma queda na variação da entalpia. O ponto de inflexão dessa queda, referente à CMC, foi verificado em aproximadamente 0,3 $mmol L^{-1}$, concentração mais baixa do que o ponto de inflexão obtido no experimento em água ultrapurificada (0,8 $mmol L^{-1}$). Pode-se considerar, portanto, que a presença dos sais que compõem a água do mar sintética induz a agregação das cadeias do $C_{14}TABr$ em concentrações mais baixas.

O aumento da variação da entalpia relacionado ao crescimento dos agregados de surfactante e cossoluto também é observado nos experimentos de titulação de solução de C₁₄TABr em solução de salicilato, em água do mar sintética. Todavia, esse aumento é de, aproximadamente, + 3 kJ/(mol de C₁₄TABr). Ou seja, a formação de agregados de C₁₄TABr e salicilato é menos energética em água do mar sintética do que em água ultrapurificada.

A menor variação de entalpia observada na formação de agregados alongados em água do mar sintética pode estar relacionada com a menor estabilidade térmica, observada nos experimentos de varredura de temperatura, das micelas gigantes em água do mar sintética, em relação às micelas gigantes em água ultrapurificada.

6.5 – Redução de atrito hidrodinâmico e aspectos termodinâmicos sobre a formação de micelas gigantes em fluido de completação

Materiais e métodos

Materiais:

As operações de completação *gravel-pack* comumente são realizadas utilizando-se fluidos de alta salinidade, pois, devido a parâmetros operacionais, a densidade deles deve ser elevada em relação à densidade da água.

Portanto, foram feitos testes de varredura de temperatura e testes calorimétricos de soluções da formulação comercial Ethoquad O/12 e do

cossoluto salicilato preparadas em fluido de completação. Água ultrapurificada (Millipore Milli-Q, $18,2 M\Omega cm^{-1}$) foi utilizada na preparação de todas as soluções. A composição do fluido de completação (Tabela 6.2) é semelhante à da água do mar sintética, porém, os sais cloreto de sódio e cloreto de potássio são utilizados em concentrações mais elevadas.

Tabela 6.2. Composição do fluido de completação.

nome do composto	designação	concentração (g L ⁻¹)
cloreto de sódio	NaCl	54,9117
sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	4,1864
cloreto de potássio	KCl	24,9672
cloreto de cálcio	CaCl ₂	1,3954
cloreto de magnésio	MgCl ₂	5,4463
bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	0,2066

Métodos:

Os experimentos de redução de atrito hidrodinâmico foram realizados em um reômetro Haake RheoStress 1 equipado com um célula do tipo *double gap* (Figura 2.4 (a)). (Mais detalhes no Capítulo 5).

Para os estudos de estabilidade térmica das micelas gigantes, a redução de atrito hidrodinâmico foi verificada ao manter-se a amostra em rotação fixa de 900 *rpm* (regime turbulento) e medindo-se o torque em função da temperatura, num intervalo de temperatura de 25 a 75 °C ($\pm 0,1$ °C). Os experimentos com esse padrão foram denominados varredura de temperatura.

Resultados:

A Figura 6.20 mostra o resultado de experimentos de varredura de temperatura da solução de Ethoquad O/12 e NaSal nas concentrações 10,0 e 6,0 $mmol L^{-1}$, respectivamente. Essa solução, em água do mar sintética, apresentou alta estabilidade térmica.

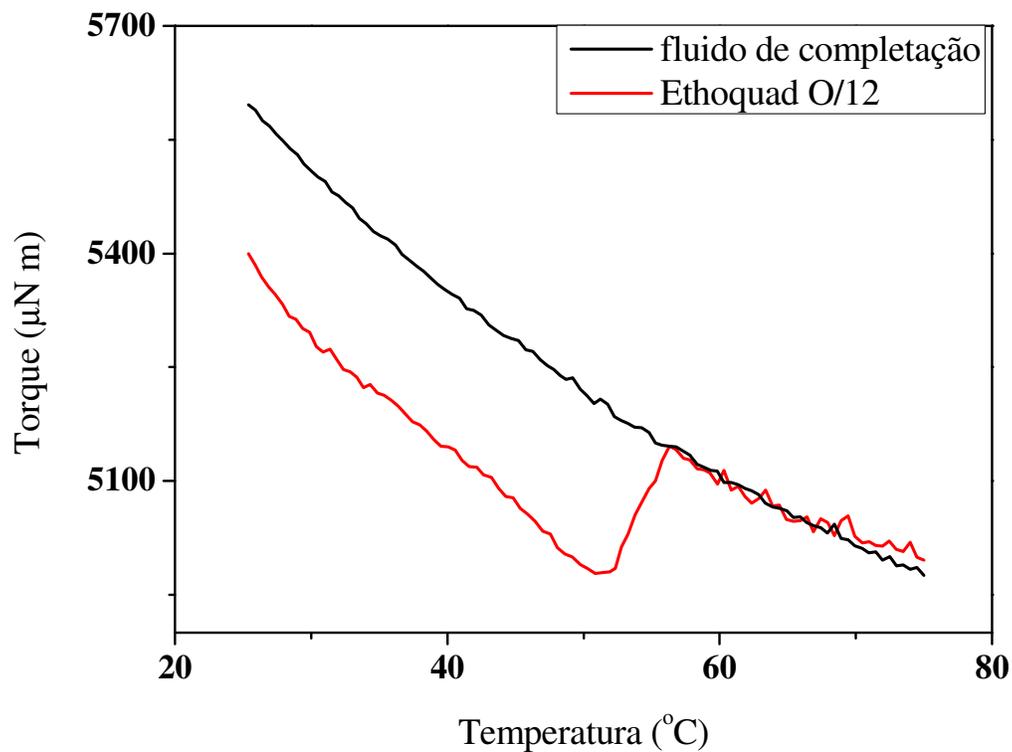


Figura 6.20. Torque, em função da temperatura, medido (na velocidade angular de 900 *rpm*) em solução da formulação comercial Ethoquad O/12, na concentração 10,0 $mmol L^{-1}$, e NaSal, na concentração 6,0 $mmol L^{-1}$, em fluido de completação (em vermelho). A curva experimental feita com o fluido de completação (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

A estabilidade térmica das micelas gigantes de Ethoquad O/12 e NaSal em fluido de completação foi mais baixa do que das micelas gigantes formadas pelos mesmos compostos em água do mar sintética. O efeito observado pode estar relacionado com a concentração ainda mais alta de sais na solução, que pode afetar mais fortemente o balanço das cargas do Ethoquad O/12 e do cossoluto na superfície das micelas gigantes, tornando-as ainda mais frágeis.

Foram então testadas novas formulações na tentativa de desenvolver-se um sistema que apresentasse redução de atrito hidrodinâmico a 60 °C. Os experimentos descritos nas seções 6.1 e 6.3 mostraram que a estabilidade térmica das micelas gigantes varia com a adição de um surfactante de carga oposta, com a combinação de surfactantes de cadeias de tamanhos diferentes e com a variação da proporção de surfactante e salicilato de sódio na solução.

O primeiro efeito não apresentou resultado positivo, pois surfactantes aniônicos apresentaram baixa solubilidade em soluções de alta salinidade. Porém, a combinação dos outros dois efeitos melhorou a estabilidade térmica das soluções.

A Figura 6.21 mostra o resultado de experimentos de varredura de temperatura de uma solução de micelas gigantes das formulações comerciais Ethoquad O/12 e Arquad 12-50 em fluido de completação. Observa-se que essa solução contém surfactantes com cadeias de tamanhos diferentes. Várias combinações em proporções diferentes de Ethoquad O/12, Arquad 12-50 e NaSal foram testadas até que se obteve uma solução com estabilidade térmica em temperatura superior a 60 °C.

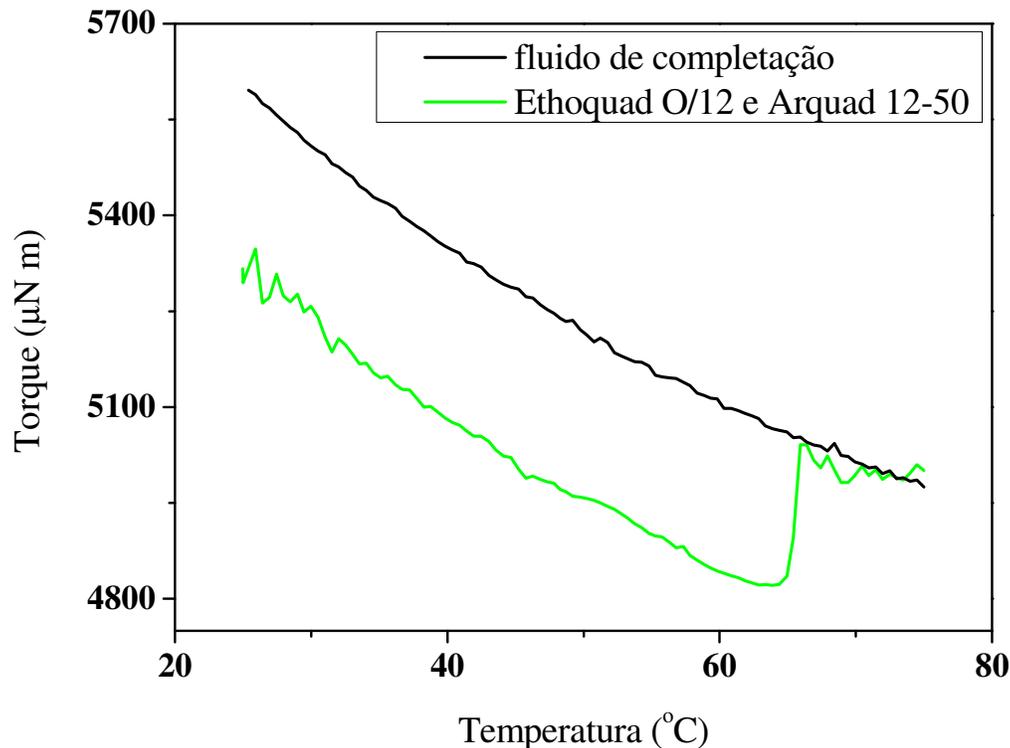


Figura 6.21. Torque, em função da temperatura, medido (na velocidade angular de 900 *rpm*) em solução das formulações comerciais Ethoquad O/12 e Arquad 12-50, nas concentrações 0,60 e 0,20% em massa, respectivamente, e NaSal, na concentração 0,17% em massa, em fluido de completção (em verde). A curva experimental feita com o fluido de completção (em preto) foi incluída na figura como referência para interpretação dos resultados obtidos.

A formação de agregados alongados em fluido de completção também foi verificada por experimento de titulação calorimétrica isotérmica de solução do surfactante $C_{14}TABr$ em solução de salicilato, preparadas em fluido de completção (Figura 6.22). Na seringa foi colocada solução de $C_{14}TABr$, na concentração de $14,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Na cela foi colocada solução de salicilato na concentração $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. O resultado obtido mostrou que a CMC do

surfactante $C_{14}TABr$ é alterada, assim como a entalpia da formação dos agregados alongados.

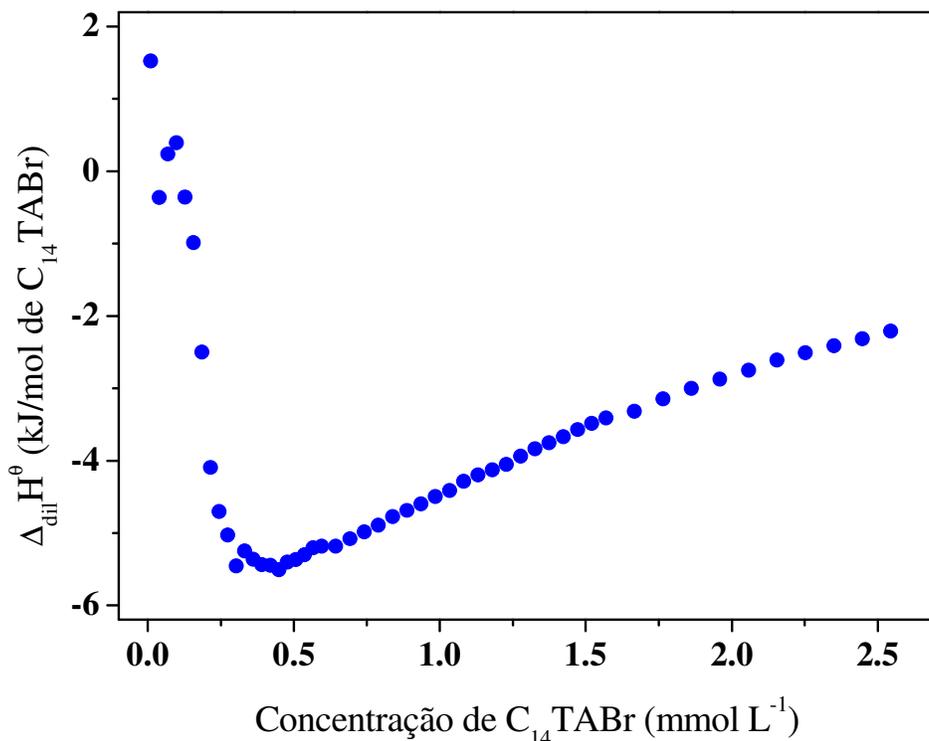


Figura 6.22. Curva de titulação calorimétrica isotérmica, a 25 °C, de solução de $C_{14}TABr$ 14,0 $mmol L^{-1}$ em solução de salicilato 1,5 $mmol L^{-1}$. Ambas as soluções foram preparadas em fluido de completação, cuja composição se encontra na Tabela 6.2.

No experimento realizado com $C_{14}TABr$ e salicilato, em fluido de completação, pode ser observado que o ponto de inflexão referente à CMC foi verificado em aproximadamente 0,3 $mmol L^{-1}$, concentração mais baixa do que o ponto de inflexão obtido no experimento em água ultrapurificada (0,8 $mmol L^{-1}$). O aumento da variação da entalpia relacionado ao crescimento

dos agregados de surfactante e cossoluto, aproximadamente, + 3 kJ/(mol de C₁₄TABr), também é menor do que o aumento observado no experimento em água ultrapurificada (aproximadamente + 9 kJ/(mol de C₁₄TABr)).

Pode-se considerar, portanto, que a presença dos sais que compõem tanto a água do mar sintética quanto o fluido de completação induz a agregação das cadeias do C₁₄TABr em concentrações mais baixas. Além disso, a formação de agregados de C₁₄TABr e salicilato é menos energética em água salgada do que em água ultrapurificada.

Os resultados descritos neste capítulo mostraram a capacidade das micelas gigantes de promoverem a redução de atrito hidrodinâmico. Foram verificadas faixas de temperaturas em que se obteve redução de atrito hidrodinâmico em soluções de reagentes de alta pureza, soluções de formulações comerciais e em soluções salinas. Além disso, foi observado que soluções de determinadas concentrações de Ethoquad O/12 e NaSal são termicamente estáveis em temperaturas próximas à de fundo de poço.

Porém, é provável que o comportamento desses sistemas em escala ampliada não seja o mesmo observado em escala reduzida. Por isso, foram feitos experimentos de redução de atrito hidrodinâmico de micelas gigantes formadas por reagentes comerciais (em água purificada, água do mar sintética e em fluido de completação) em escala ampliada. No Capítulo 7 estão descritos os resultados obtidos.

Capítulo 7

Estudo sobre a redução de atrito hidrodinâmico por micelas gigantes em escala ampliada

Pode-se avaliar a eficiência da redução de atrito hidrodinâmico de diversas formas: pelo decréscimo de energia empregada no escoamento, pelo aumento da capacidade de transporte na tubulação [87], pela redução do fator de atrito e pela diminuição do diferencial de pressão entre dois pontos [87-88], sendo essa uma forma usual de se medir a redução de atrito hidrodinâmico em uma tubulação, na presença e na ausência de um redutor de atrito hidrodinâmico, como descrito na Equação 7.1 [88]:

$$\%RAH = \left[\frac{(\Delta P_{fluido} - \Delta P_{rah})}{\Delta P_{fluido}} \right] \times 100 \quad (7.1)$$

em que ΔP_{fluido} é a diferença de pressão no escoamento do fluido sem o redutor de atrito hidrodinâmico e ΔP_{rah} , a diferença de pressão do fluido com redutor de atrito hidrodinâmico, ambos em um mesmo número de Reynolds.

O aumento da concentração do agente redutor de atrito hidrodinâmico aumenta, até certo limite, a porcentual da redução de atrito hidrodinâmico de um sistema, resultando em um menor diferencial de pressão para um dado trecho de escoamento. O fator de atrito de Darcy-Weisbach, f (Equação 7.2) também pode ser utilizado para a determinação da redução de atrito hidrodinâmico [89], a partir da comparação dos fatores de atrito de soluções com e sem agente redutor de atrito hidrodinâmico.

$$f = \frac{2D}{\rho v^2} \frac{\Delta P}{L} \quad (7.2)$$

em que D é o diâmetro do tubo, ρ é a densidade do fluido, v é velocidade (medida a partir da razão entre a vazão mássica obtida, pelo produto da área da seção transversal do tubo com a densidade) e L , a distância entre os pontos em que as medidas de pressão foram feitas.

O fluxo turbulento em tubulações, tanto lisas quanto rugosas, é atingido em número de Reynolds acima de 2300. Porém, há um coeficiente de correção relativo à rugosidade, quando o escoamento é realizado em tubos rugosos, que faz com que o fator de atrito seja mais alto, em relação aos tubos lisos, em um mesmo número de Reynolds.

7.1 – Mudanças no fator de atrito na presença de micelas gigantes

Materiais e métodos

Materiais:

Foram feitos experimentos com soluções da formulação comercial Ethoquad O/12, nas concentrações 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 e 0,50% em massa, com 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,10% em massa de NaSal, respectivamente. Ou seja, as concentrações de NaSal e de Ethoquad O/12 utilizadas neste estudo mantiveram a razão molar NaSal/surfactante em 0,6. Água purificada (fornecida pela rede de tratamento de água e esgoto da cidade) foi utilizada na preparação de todas as soluções.

Para verificação da movimentação dos grãos de areia foi utilizada areia de construção previamente peneirada de forma que os grãos selecionados atravessaram a peneira de 40 *mesh* (número de aberturas por polegada linear) e ficaram retidos na peneira de 60 *mesh*. A esfericidade dos grãos não foi alterada, portanto considera-se que ela tenha uma distribuição gaussiana. Foi adicionada a quantidade de 2,87 gramas de areia por litro de solução, proporção utilizada na operação de *gravel-pack* (1 libra de areia por barril de solução).

Métodos:

Foi utilizado o circuito de escoamento (esquemático na Figura 7.1) do Laboratório Kelsen Valente Serra (LabPetro), na UNICAMP, para estudos de redução de atrito hidrodinâmico em escala ampliada e da influência das micelas gigantes no arraste dos grãos de areia. Esse sistema contém um tubo horizontal de 7,00 *m* de comprimento e 1,90 *cm* de diâmetro interno, um tanque reservatório com capacidade de 500 litros e uma bomba centrífuga.

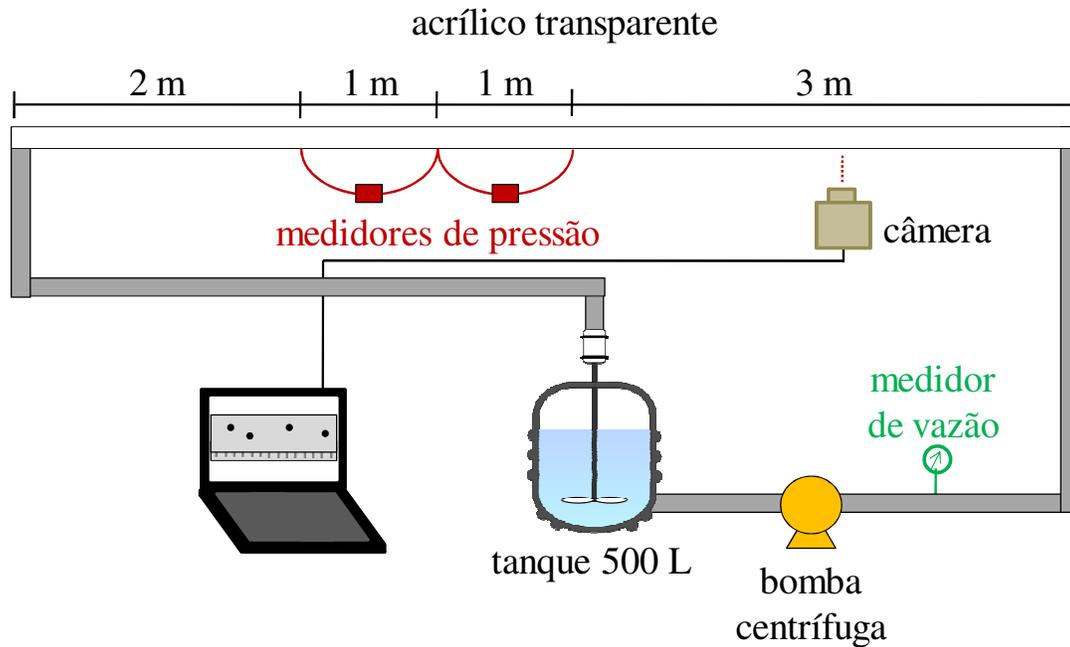


Figura 7.1. Representação do circuito de escoamento em que foram feitas as medidas de redução de atrito hidrodinâmico. No esquema também está indicada a câmera de captura de imagens em alta velocidade, usada para medir a velocidade dos grãos de areia transportados.

Nesse sistema, o fluido sai do reservatório, passa pela bomba (KSB Meganorn Bloc), pelo medidor de vazão mássica tipo Coriollis (Metroval RHM12) e escoa na tubulação, entre os pontos de instalação dos sensores diferenciais de pressão (Validyne DP15). Dois destes sensores foram instalados em paralelo, cada um devidamente calibrado para uma faixa de diferenças de pressão (correspondentes a baixas e altas vazões). Os sensores registram a pressão em dois pontos, distantes de $0,98\text{ m}$ entre si.

Os dados experimentais (vazão e diferencial de pressão) foram coletados variando-se a rotação da bomba desde a velocidade mínima (600 rpm) até a máxima (1700 rpm), aumentando-se 100 rpm entre as coletas.

O fluido utilizado no circuito é recirculante, uma vez que as micelas

gigantes não sofrem degradação mecânica ao passar pela bomba. O reservatório contém um agitador de pás para manter o fluido homogêneo.

Um sistema de aquisição de dados da National Instruments foi programado para adquirir e pré-processar os dados. Assim, foram obtidos os valores de pressão e vazão em intervalos de tempo de 60 segundos, em que foram feitas cinco medidas por segundo. A aquisição dos dados e a geração de valores médios foram automatizadas.

Para verificação da movimentação dos grãos de areia, foram fixadas algumas rotações na bomba e foram capturadas imagens do fluido em movimento. Essas sequências de imagens foram capturadas com a câmera rápida Photron (1024 PCI) com uma lente Navitar 50 *mm* acoplada. O módulo *shutter speed* desta câmera foi ajustado em 1/10000 segundo e velocidade de gravação de 1000 quadros por segundo. Este ajuste permite obter muitos quadros de imagens em cada segundo, podendo-se analisar todo o percurso das partículas em um trecho do tubo transparente.

Foram determinadas a média e o desvio padrão da velocidade de arraste dos grãos (em torno de 100 grãos), na presença e na ausência das micelas gigantes.

Resultados:

Os valores de fator de atrito obtidos para essas soluções foram comparados com os valores obtidos a partir da equação de Blasius (Equação 7.3) [89]. Blasius demonstrou que a resistência ao escoamento através de um tubo liso pode ser expressa em função do número de Reynolds para

escoamentos laminares e turbulentos, em situações em que não há redução de atrito hidrodinâmico.

$$f = 0,3164Re^{-0,25} \quad (7.3)$$

Analisando-se o gráfico de fator de atrito em função do número de Reynolds (Figura 7.2) medido para soluções de Ethoquad O/12 e NaSal, percebe-se que em toda a faixa de número de Reynolds em que foram medidos a vazão e o diferencial de pressão, os valores de f foram significativamente inferiores aos valores previstos pela equação de Blasius.

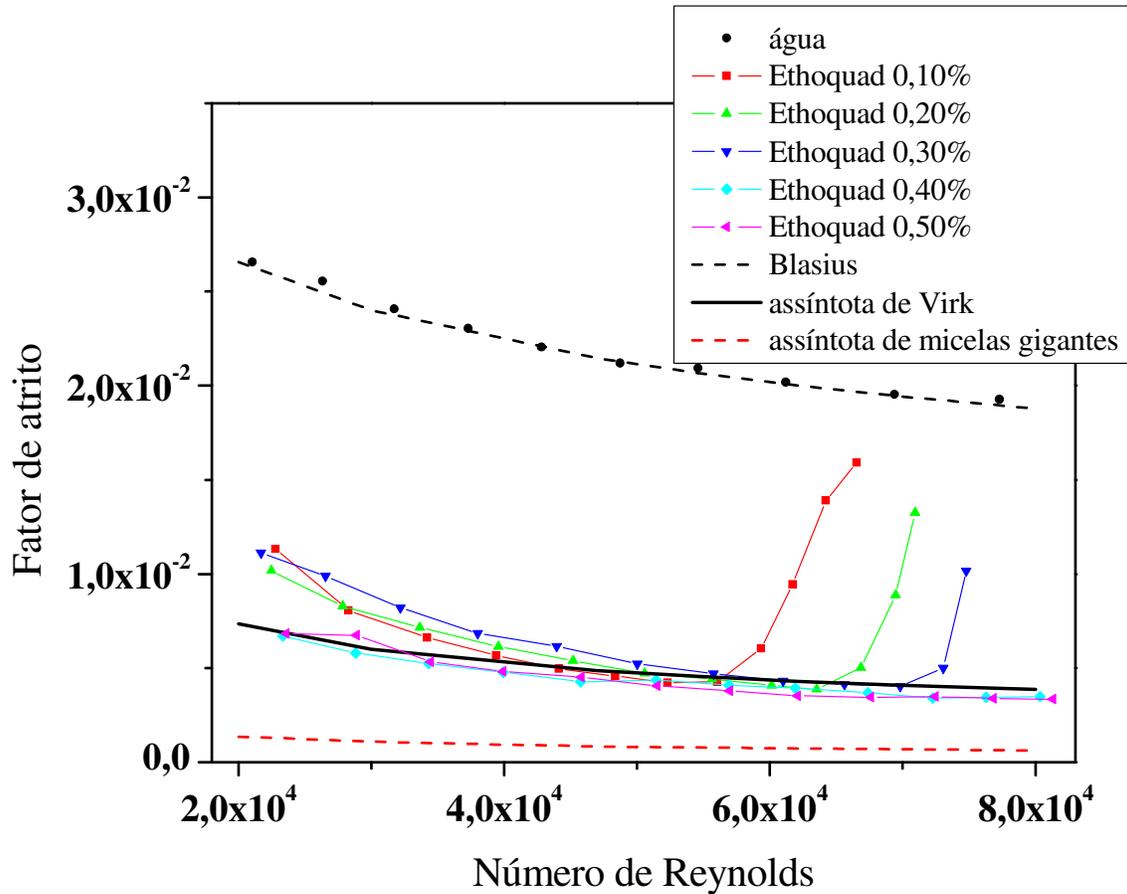


Figura 7.2. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para água (pontos em preto) e soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12 nas concentrações 0,10 (em vermelho); 0,20 (em verde); 0,30 (em azul marinho); 0,40 (em azul ciano) e 0,50% (em magenta) em massa, com 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,10% em massa de NaSal, respectivamente. A curva referente à equação de Blasius (linha tracejada em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados, assim como as assíntotas de máxima redução de atrito hidrodinâmico de Virk (linha contínua em preto) e máxima redução de atrito hidrodinâmico estimada para uma solução de micelas gigantes (linha tracejada em vermelho).

Em todas as composições experimentadas a redução de atrito hidrodinâmico foi observada. No valor máximo de número de Reynolds atingido nos testes obteve-se 80% de redução de atrito hidrodinâmico. A porcentagem de redução de atrito hidrodinâmico foi obtida a partir da Equação 7.4:

$$\% RAH = \left(\frac{f_0 - f_r}{f_0} \right) \times 100 \quad (7.4)$$

em que f_0 e f_r são os fatores de atrito medidos para os fluidos sem e com o redutor de atrito hidrodinâmico, respectivamente.

Em valores de número de Reynolds elevados (acima de $5,8 \times 10^4$), observa-se um aumento do fator de atrito com o aumento do número de Reynolds para as soluções de concentrações de Ethoquad O/12 0,10; 0,20 e 0,30%. O efeito observado pode ocorrer devido à desestabilização das micelas gigantes e formação de agregados menores (que não reduzem o atrito hidrodinâmico) devido ao alto cisalhamento [82, 90]. O mesmo efeito não é observado para as soluções de micelas gigantes de concentrações mais altas (0,40 e 0,50%). É provável que, se fosse utilizada uma bomba capaz de atingir rotações mais elevadas, o mesmo efeito de desestabilização das micelas gigantes devido ao alto cisalhamento fosse observado também nas soluções de concentrações mais elevadas.

Foram feitas replicatas dos ensaios utilizando-se as mesmas amostras. Os resultados obtidos foram coincidentes, ou seja, o sistema não perde a eficiência devido à degradação mecânica.

A concentração mais baixa experimentada (0,10% de Ethoquad O/12 e 0,02% de NaSal) equivale à concentração de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de surfactante e

1,2 $mmol L^{-1}$ de NaSal. Contudo, o aumento da concentração das soluções aumenta a eficiência dessas em reduzir o atrito hidrodinâmico. A relação de concentração e eficiência em reduzir o atrito hidrodinâmico não é a mesma observada em experimentos realizados em reômetro e em circuitos de escoamento.

No gráfico representado na Figura 7.2 também está destacada a assíntota de máxima redução de atrito hidrodinâmico de acordo com o modelo proposto por Virk [45-47] para descrever o comportamento de soluções poliméricas (Equação 3.5). Os resultados dos experimentos feitos com micelas gigantes apresentaram, nos dados de soluções de concentrações mais altas, valores de fator de atrito ligeiramente inferiores à assíntota de Virk.

Outros pesquisadores que realizaram estudos com micelas gigantes também observaram valores de fator de atrito mais baixos que os propostos por Virk. A junção de dados empíricos de redução de atrito hidrodinâmico por soluções de surfactantes resultou, então, na proposta de outra assíntota de máxima redução de atrito hidrodinâmico (Equação 7.5) [91], cuja curva descrita pela função apresenta valores inferiores aos apresentados pela assíntota de Virk.

$$4f = 1,26Re^{-0,55} \quad (7.5)$$

Os dados experimentais, em todas as concentrações, estão acima da curva dessa assíntota.

Os dados experimentais de fator de atrito em função do número de Reynolds de soluções de micelas gigantes podem ser comparados com dados experimentais de soluções poliméricas (Figura 7.3). As soluções poliméricas que apresentam maior eficiência em reduzir o atrito hidrodinâmico apresentam

valores de fator de atrito superiores aos previstos pela assíntota proposta por Virk, ou seja, elas apresentam menor eficiência em relação às soluções de micelas gigantes.

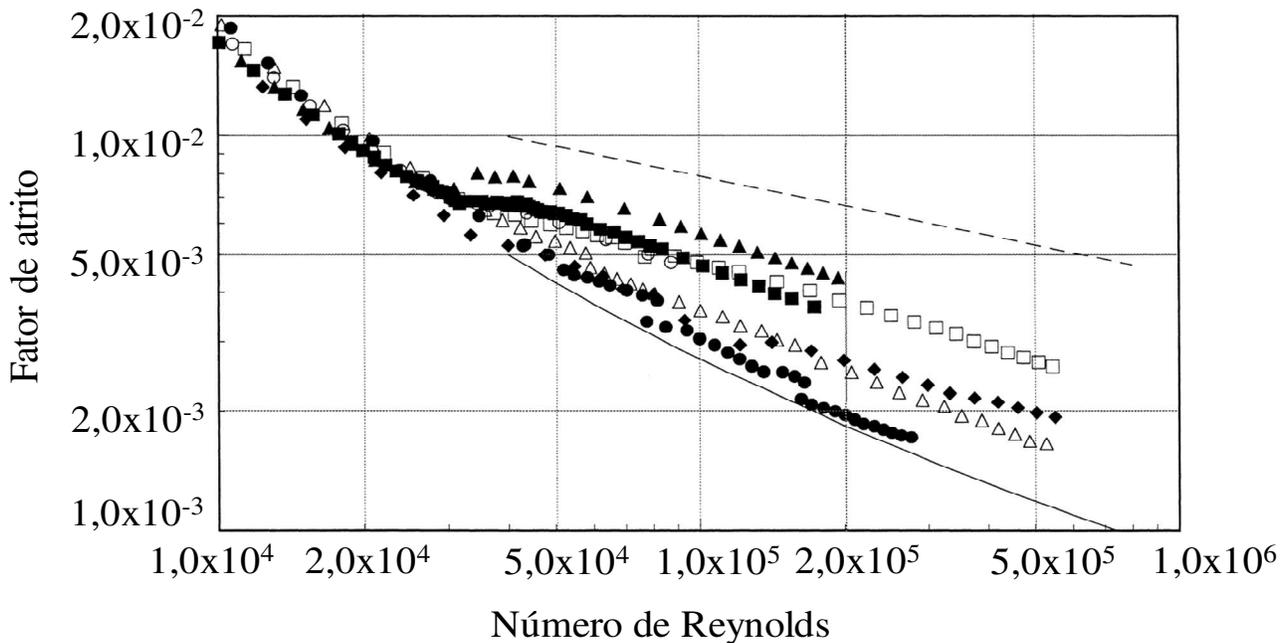


Figura 7.3. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para soluções de carboximetilcelulose nas concentrações 0,250 (quadrados preenchidos), 0,300 (triângulos preenchidos) e 0,400% (círculos vazios), solução de mistura de carboximetilcelulose na concentração 0,090% e goma xantana na concentração 0,090% (quadrados vazios), solução de goma xantana na concentração 0,200% (losangos preenchidos), solução de poliacrilamida na concentração 0,125% (triângulos vazios) e solução de poliacrilamida na concentração 0,200% (círculos preenchidos). A curva referente à equação de Blasius (linha tracejada em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados, assim como a assíntota de máxima redução de atrito hidrodinâmico de Virk (linha contínua em preto). [Adaptado de referência 92].

Também foi verificado o efeito da alta salinidade da solução na redução de atrito hidrodinâmico causada pelas micelas gigantes, no circuito de escoamento. O teste com a concentração de Ethoquad O/12 e de NaSal que em água purificada apresentou o melhor resultado foi repetido em água do mar sintética. Os resultados obtidos (Figura 7.4) mostraram, novamente, que as micelas gigantes não perdem a capacidade de reduzir o atrito hidrodinâmico, mesmo em soluções salinas.

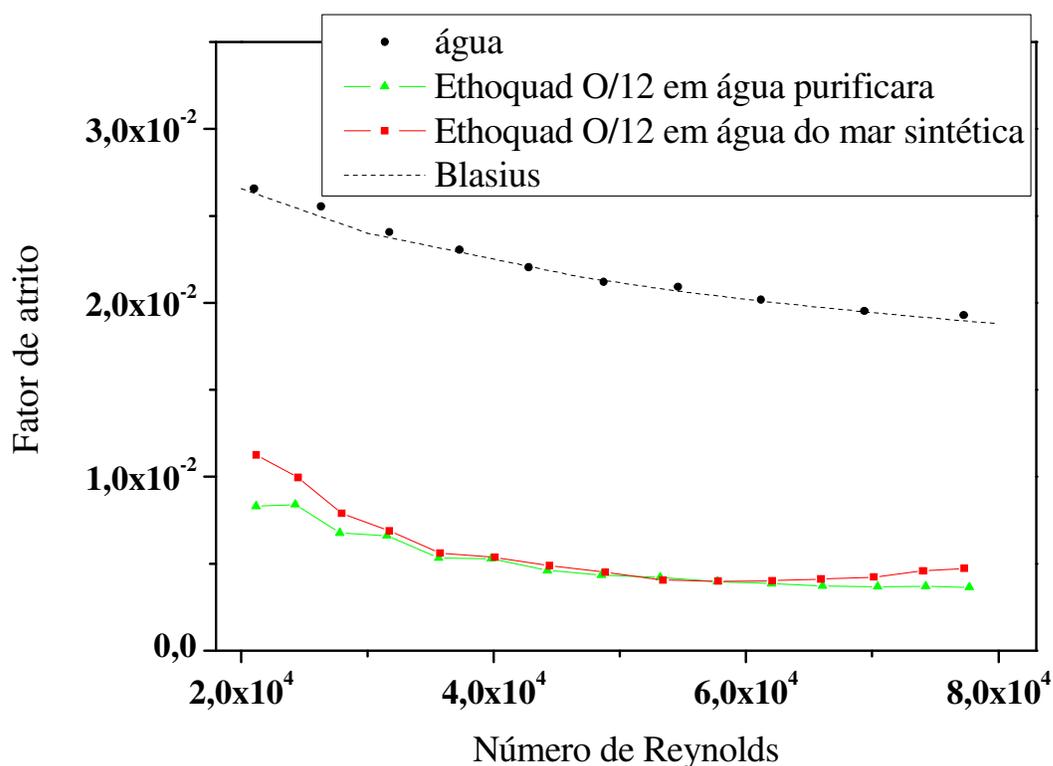


Figura 7.4. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12 na concentração 0,50% em massa e 0,10% em massa de NaSal, em água purificada (em verde) e água do mar sintética (em vermelho). A curva referente à equação de Blasius (linha tracejada em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados.

Efeito das micelas gigantes sobre o arraste de grão de areia

Um aspecto central sobre a viabilidade do uso de agentes redutores de atrito hidrodinâmico na operação de *gravel-pack* se relaciona com o efeito da presença deles no arraste dos grãos de areia. Poderia o efeito de redução de atrito hidrodinâmico afetar o transporte dos grãos?

Para responder essa questão foram capturadas imagens do movimento dos grãos de areia em três diferentes valores de número de Reynolds no circuito de escoamento, $3,0 \times 10^4$, $5,0 \times 10^4$ e $7,0 \times 10^4$. Em sequências de imagens foram medidas as velocidades em que as partículas percorreram um trecho de $6,5 \text{ cm}$ do tubo transparente. Em cada número de Reynolds foram medidas as velocidades de, aproximadamente, 100 grãos de areia. Na Figura 7.5 estão apresentadas duas imagens representativas de uma sequência do percurso de um grão de areia selecionado e a régua utilizada para determinar a distância deslocada por ele.

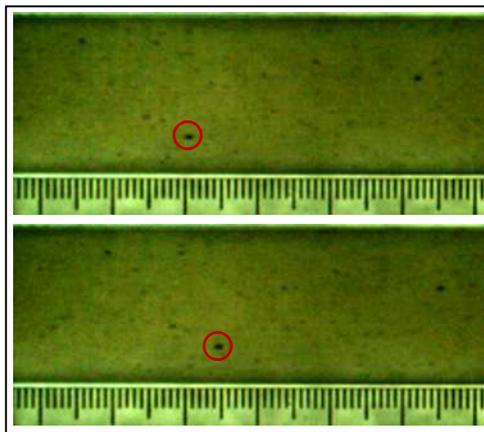


Figura 7.5. Sequência de imagens do escoamento de água e areia, com número de Reynolds igual a $7,0 \times 10^4$. O tempo entre a captação das imagens foi de 1,00 milissegundo. A marca vermelha destaca um grão de areia se deslocando na direção do fluxo.

Na Tabela 7.1 estão apresentados os resultados obtidos pela análise estatística da velocidade de deslocamento dos grãos de areia na presença e na ausência de micelas gigantes.

Tabela 7.1. Velocidades médias ($\bar{v} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i$, em que \bar{v} é a média amostral das velocidades de arraste dos grãos de areia, v_i é o i -ésimo valor de velocidade e N , o número total de grãos de areia medidos) e desvios padrão ($s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (v_i - \bar{v})^2}$, em que s é o desvio padrão amostral das velocidades do movimento dos grãos de areia) calculados para o deslocamento dos grãos de areia em água e em solução de micelas gigantes submetidos ao fluxo nos números de Reynolds $3,0 \times 10^4$, $5,0 \times 10^4$ e $7,0 \times 10^4$. Para o cálculo de cada parâmetro foram consideradas, aproximadamente, 100 medidas de velocidade. Na tabela também estão incluídas as velocidade de escoamento dos fluidos nos mesmos números de Reynolds.

número de Reynolds	ausência de micelas gigantes			presença de micelas gigantes		
	velocidade do fluido (m/s)	velocidade média dos grãos, \bar{v} (m/s)	desvio padrão, s (m/s)	velocidade do fluido (m/s)	velocidade média dos grãos, \bar{v} (m/s)	desvio padrão, s (m/s)
$3,0 \times 10^4$	3,51	0,68	0,19	3,49	0,42	0,12
$5,0 \times 10^4$	2,51	1,42	0,28	2,49	0,92	0,21
$7,0 \times 10^4$	1,50	2,03	0,33	1,49	1,32	0,25

Foram utilizados os dados da curva de distribuição de *Student* para estimar os intervalos com 95% de confiança das médias populacionais das velocidades de arraste dos grãos de areia, a partir das médias e dos desvios padrão amostrais da Tabela 7.1. Ou seja, foram estimados intervalos em que a

probabilidade de se encontrar a velocidade de arraste de um grão de areia escolhido ao acaso é de 95% [93]. Os resultados obtidos estão na Tabela 7.2.

Tabela 7.2. Intervalos de confiança para médias populacionais estimados a partir da distribuição de *Student* ($\bar{v} - t_{N-1} \frac{s}{\sqrt{N}} < \epsilon < \bar{v} + t_{N-1} \frac{s}{\sqrt{N}}$, em que t_{N-1} é a distribuição t com $N - 1$ graus de liberdade, e ϵ , a média populacional das velocidades) para os dados da Tabela 7.1. O número de graus de liberdade é o número de grãos de areia coletados ao acaso menos um.

número de Reynolds	ausência de micelas gigantes	presença de micelas gigantes
	intervalo de confiança populacional	intervalo de confiança populacional
$3,0 \times 10^4$	0,64 m/s $< \epsilon < 0,72$ m/s	0,40 m/s $< \epsilon < 0,44$ m/s
$5,0 \times 10^4$	1,36 m/s $< \epsilon < 1,48$ m/s	0,88 m/s $< \epsilon < 0,96$ m/s
$7,0 \times 10^4$	1,96 m/s $< \epsilon < 2,10$ m/s	1,27 m/s $< \epsilon < 1,37$ m/s

Através dos intervalos de confiança populacionais representados na Tabela 7.2, pode-se verificar, como esperado, que a velocidade média de arraste dos grãos de areia em fluxo aumenta com o aumento da rotação da bomba. Nota-se também que os valores de velocidade dos grãos obtidos para a solução de redutor de atrito hidrodinâmico são menores que os valores de velocidade obtidos para água nos mesmos números de Reynolds. Essas observações são coerentes com estudos feitos através de simulação computacional [6].

A diferença entre os campos de fluxo em torno dos grãos de areia na solução que contém e na solução que não contém macromoléculas redutoras de atrito hidrodinâmico podem ser comparadas com a diferença entre os

campos de fluxo em torno de um cilindro liso e um cilindro áspero, como esquematizado na Figura 7.6. A camada limite laminar em torno do cilindro liso se separa rapidamente e cria um grande rastro em torno da face traseira, conseqüentemente, cria-se uma grande diferença de pressão entre as faces frontal e traseira. Essa diferença cria uma força de arraste alta [94].

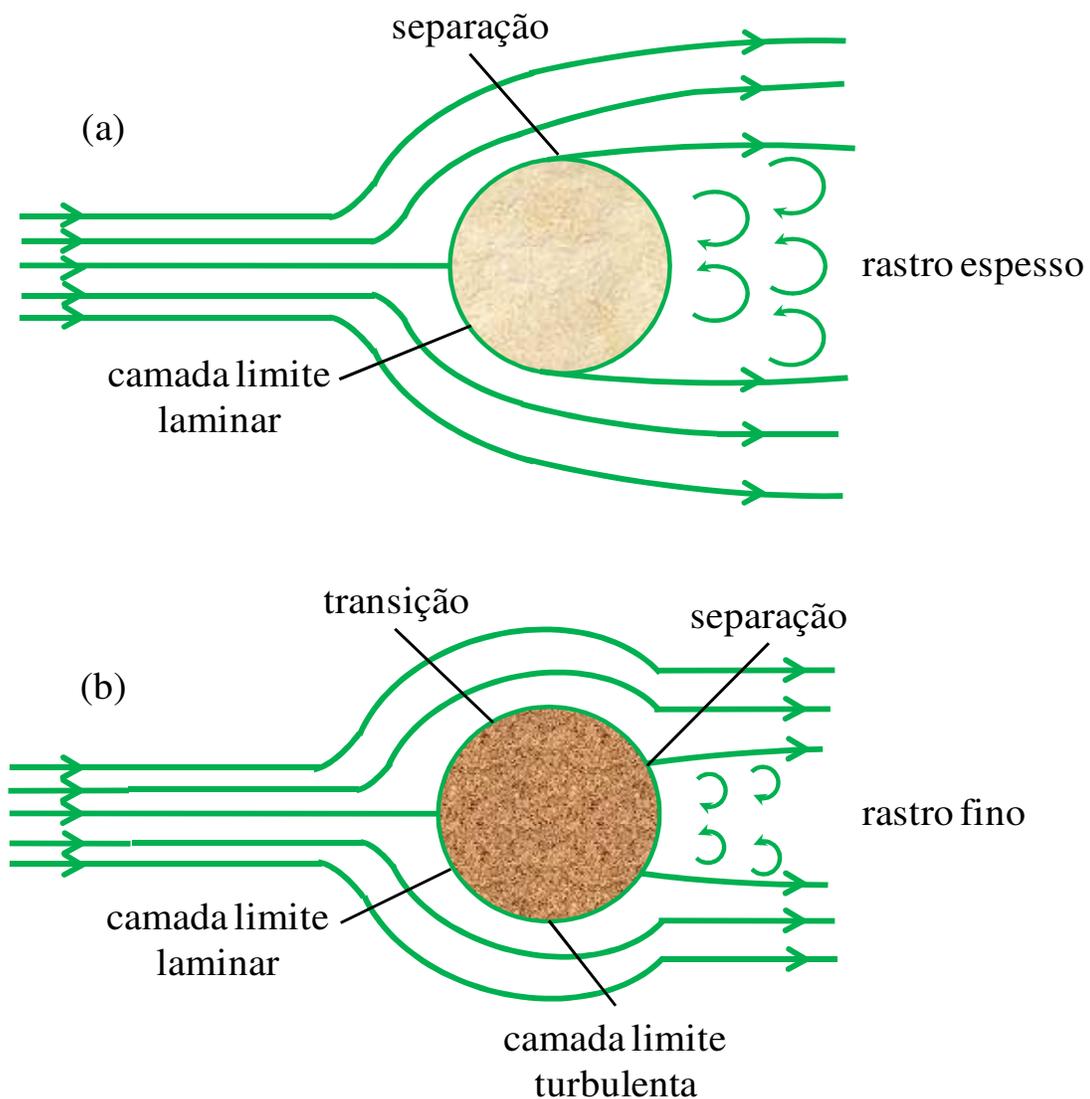


Figura 7.6. Regimes de escoamento de um fluido ao redor de um cilindro (a) liso e (b) áspero.

No entanto, quando a camada limite se torna turbulenta, ela permanece ao redor do cilindro por uma área superficial maior. E quando a camada limite turbulenta se separa da superfície do cilindro, o rastro criado é mais estreito. Ou seja, a diferença de pressão entre as faces frontal e traseira do cilindro será menor e a força de arraste, mais baixa. Esse efeito pode ser criado de duas formas; aumentando a velocidade do escoamento para que a camada limite ao redor do cilindro atinja o regime turbulento, ou adicionando irregularidades na superfície do cilindro para que a turbulência seja criada [94].

Uma vez que as velocidades do escoamento são próximas nos experimentos com e sem as micelas gigantes, em um mesmo número de Reynolds, o que faz com que os grãos de areia se movam com velocidade mais baixa na solução com micelas gigantes é a redução da turbulência na superfície das partículas, o que causa uma maior diferença de pressão entre as faces frontal e traseira.

O efeito das micelas gigantes sobre a velocidade de arraste dos grãos, naturalmente leva a pergunta sobre os resultados que poderiam ser esperados no transporte e deposição dos mesmos em uma operação de *gravel-pack*.

Muitos autores já descreveram a relação entre a intensidade da turbulência de um fluido com a distância em que partículas se movem na superfície de um leito formado por sedimentos. Quanto maior a tensão de cisalhamento do escoamento, maior é a distância em que as partículas da superfície do leito são carregadas durante o processo denominado saltação [95-98].

A distância percorrida por grãos de areia na superfície de um leito formado por grãos no processo de saltação pode ser, portanto, menor na presença de um redutor de atrito hidrodinâmico na solução.

Experimentos feitos com soluções com grãos de areia na presença e na ausência de um polímero redutor de atrito hidrodinâmico (poli(óxido de etileno)) em um cilindro de vidro com um disco giratório na base em alta rotação [mais detalhes sobre o equipamento podem ser obtidos na referência 99], mostraram que a dispersão dos grãos é mais homogênea quando as macromoléculas estão presentes (Figura 7.7). O que permite prever que é possível que a camada de areia sedimentada possa ser mais homogênea compactada no preenchimento do *gravel-pack*.

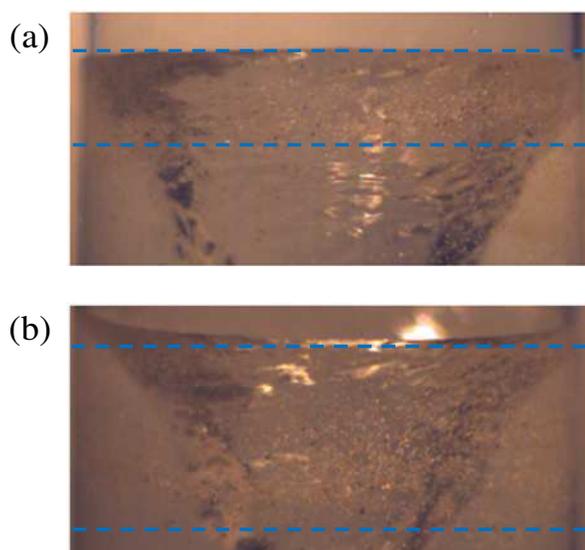


Figura 7.7. Distribuição de grãos de areia em solução em uma câmara de vidro com um disco giratório (a) na ausência e (b) na presença de um redutor de atrito hidrodinâmico. As marcas em azul destacam a região de maior concentração de grãos de areia nos dois casos.

Os experimentos mostram que a presença das micelas gigantes pode facilitar a operação de *gravel-pack*. Além de certamente reduzirem as perdas de carga em regime turbulento, a presença desses aditivos também pode provocar um melhor empacotamento dos grãos ao se depositarem durante a

propagação das ondas alfa e beta. Nesse caso, é necessária a realização de mais estudos.

7.2 – Medidas da estabilidade térmica das micelas gigantes

O efeito de redução de atrito hidrodinâmico em escala ampliada também foi experimentado em diferentes temperaturas, com a finalidade de confirmar-se os estudos de redução de atrito hidrodinâmico e estabilidade térmica de micelas gigante em fluido de completação (apresentados na seção 6.4), verificar-se a melhor eficiência dos sistemas compostos por surfactantes de cadeias de tamanhos diferentes e verificar-se a eficiência das micelas gigantes em condições próximas às de fundo de poço.

Materiais e métodos

Materiais:

Foram testadas soluções da formulação comercial Ethoquad O/12, nas concentrações 0,50; 0,70; 0,90 e 1,10% em massa, com 0,30; 0,42; 0,54 e 0,66% em massa de NaSal, respectivamente, nas temperaturas 25, 40, 50 e 60 °C. Os valores de fator de atrito foram obtidos a partir da Equação 6.2 e foram comparados com os valores obtidos a partir da equação de Blasius (Equação 7.3). As soluções foram preparadas em fluido de completação.

Métodos:

Esses experimentos foram feitos no Laboratório de Fluidos e Fenômenos de Transporte da Faculdade do Centro Leste – UCL, em um circuito de escoamento recirculante (Figura 7.8) que contém um tubo horizontal de 1,80 m de comprimento e 1,38 cm de diâmetro interno, um tanque reservatório com capacidade de 30 litros que contém uma serpentina, montada dentro do tanque, acoplada a um banho térmico, e uma bomba helicoidal.

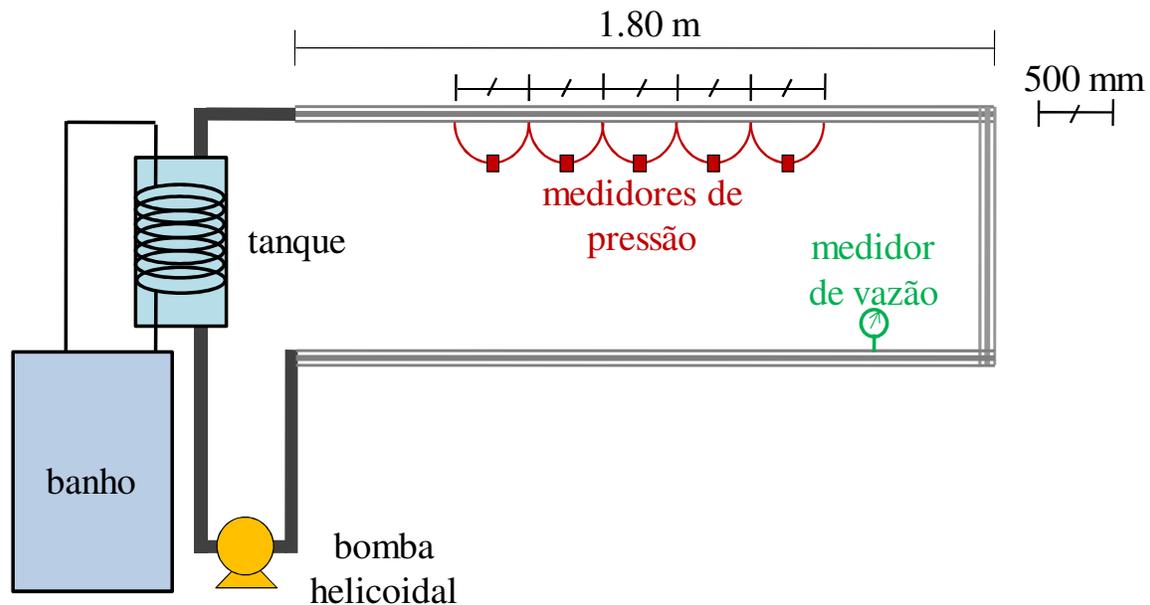


Figura 7.8. Representação do circuito de escoamento em que foram feitas as medidas de redução de atrito hidrodinâmico.

Nesse sistema, o fluido sai do reservatório, passa pela bomba (Weatherford WHT40F), pelo medidor de vazão mássica tipo Coriolis (Metroval RHM08) e escoar na tubulação, entre os pontos de instalação dos

sensores diferenciais de pressão (Warme WAPT-3100). Os sensores registram a pressão em pontos com distancia de 500 *mm* entre si.

Um sistema de aquisição de dados da National Instruments foi programado para adquirir e pré-processar os dados. Assim, foram obtidos os valores de pressão e vazão em intervalos de tempo de 60 segundos, em que foram feitas cinco medidas por segundo, e a geração de valores médios foram automatizados.

Resultados:

A Figura 7.9 mostra os resultados dos experimentos de fator de atrito em função do número de Reynolds medidos para as soluções de Ethoquad O/12 nas concentrações 0,50 e 0,70%, a 25 °C. Em toda a faixa de número de Reynolds em que foram medidos a vazão e o diferencial de pressão, os valores de f para as soluções de micelas gigantes apresentaram-se significativamente inferiores aos valores de fator de atrito medidos para o fluido de completação e aos valores previstos pela equação de Blasius. Pode-se perceber, pelo comportamento assintótico dos dados experimentais, que a capacidade máxima de redução de atrito hidrodinâmico a 25 °C foi atingida. Portanto, não foram feitos experimentos nessa temperatura com soluções de concentrações superiores.

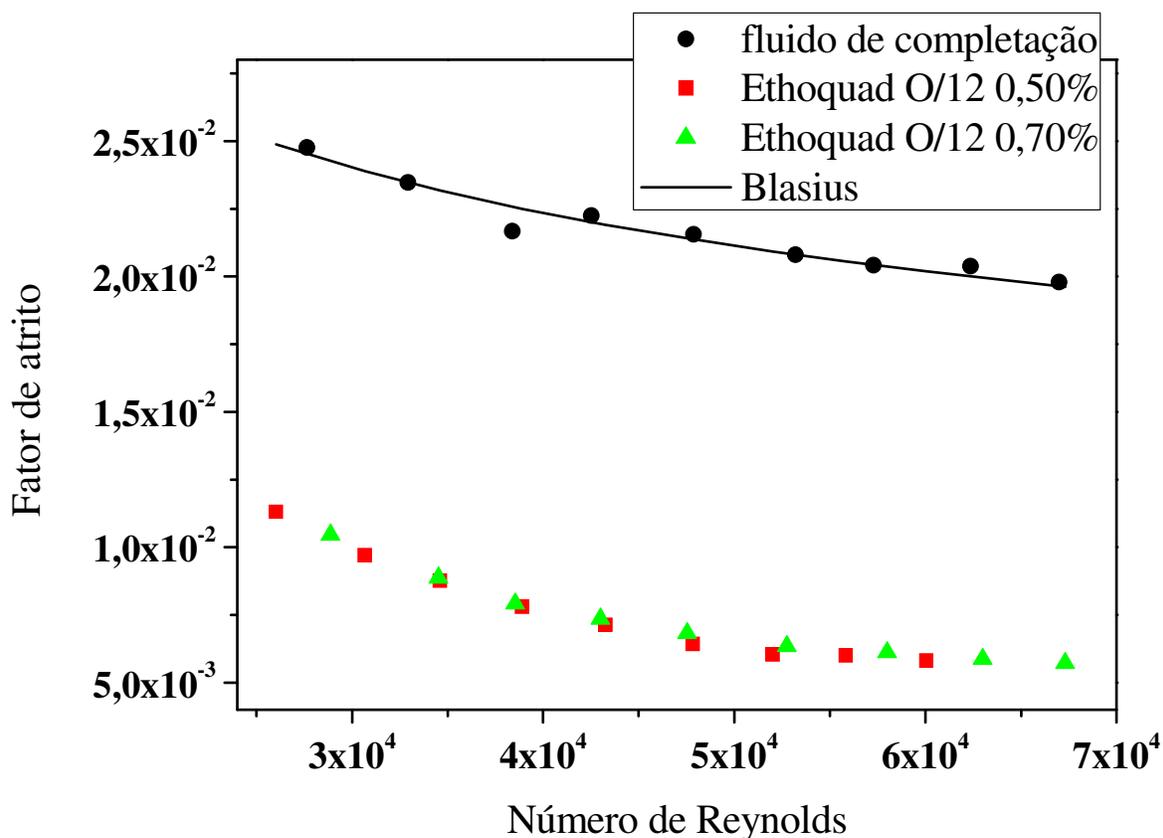


Figura 7.9. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para o fluido de completação (pontos em preto) e para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12 nas concentrações 0,50 (pontos em vermelho) e 0,70% (pontos em verde) em massa, com 0,30 e 0,42% em massa de NaSal, respectivamente, a 25 °C. A curva referente à equação de Blasius (linha em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados.

No valor máximo de número de Reynolds atingido nos testes obteve-se 70% de redução de atrito hidrodinâmico.

A Figura 7.10 mostra os resultados dos experimentos de fator de atrito em função do número de Reynolds medidos para as soluções de Ethoquad O/12 nas concentrações 0,50; 0,70; 0,90 e 1,10%, a 40 °C. Em toda a faixa de número de Reynolds em que foram medidos a vazão e o diferencial de

pressão, os valores de f para as soluções de micelas gigantes apresentaram-se inferiores aos valores de fator de atrito medidos para o fluido de completação e aos valores previstos pela equação de Blasius. No entanto, pode-se observar uma menor eficiência apresentada pela solução de concentração de Ethoquad O/12 0,50%. E no valor máximo de número de Reynolds atingido nos testes com as soluções de concentrações mais altas obteve-se 50% de redução de atrito hidrodinâmico, valor inferior ao obtido nos experimentos feitos a 25 °C. O aumento da temperatura reduz a estabilidade térmica das micelas gigantes, como foi demonstrado no Capítulo 6. Ou seja, aumentando-se a temperatura, as micelas gigantes formadas podem ser menores e, por isso, apresentar menor capacidade de reduzir o atrito hidrodinâmico.

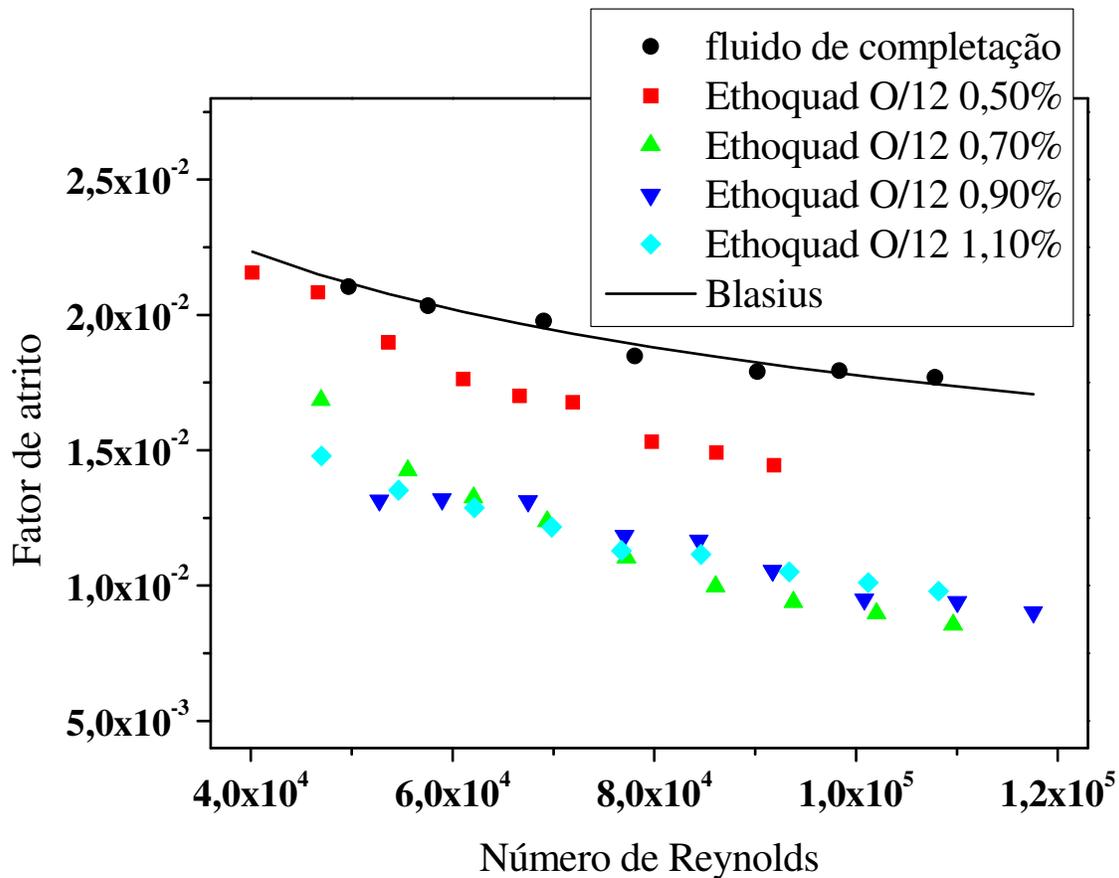


Figura 7.10. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para o fluido de completção (pontos em preto) e para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12 nas concentrações 0,50 (pontos em vermelho); 0,70 (pontos em verde); 0,90 (pontos em azul marinho) e 1,10% (pontos em azul ciano) em massa, com 0,30; 0,42; 0,54 e 0,66% em massa de NaSal, respectivamente, a 40 °C. A curva referente à equação de Blasius (linha em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados.

A Figura 7.11 mostra os resultados dos experimentos de fator de atrito em função do número de Reynolds medidos para as soluções de Ethoquad O/12 nas concentrações 0,70; 0,90 e 1,10%, a 50 °C. A quantidade máxima de redução de atrito hidrodinâmico obtida foi de 40%.

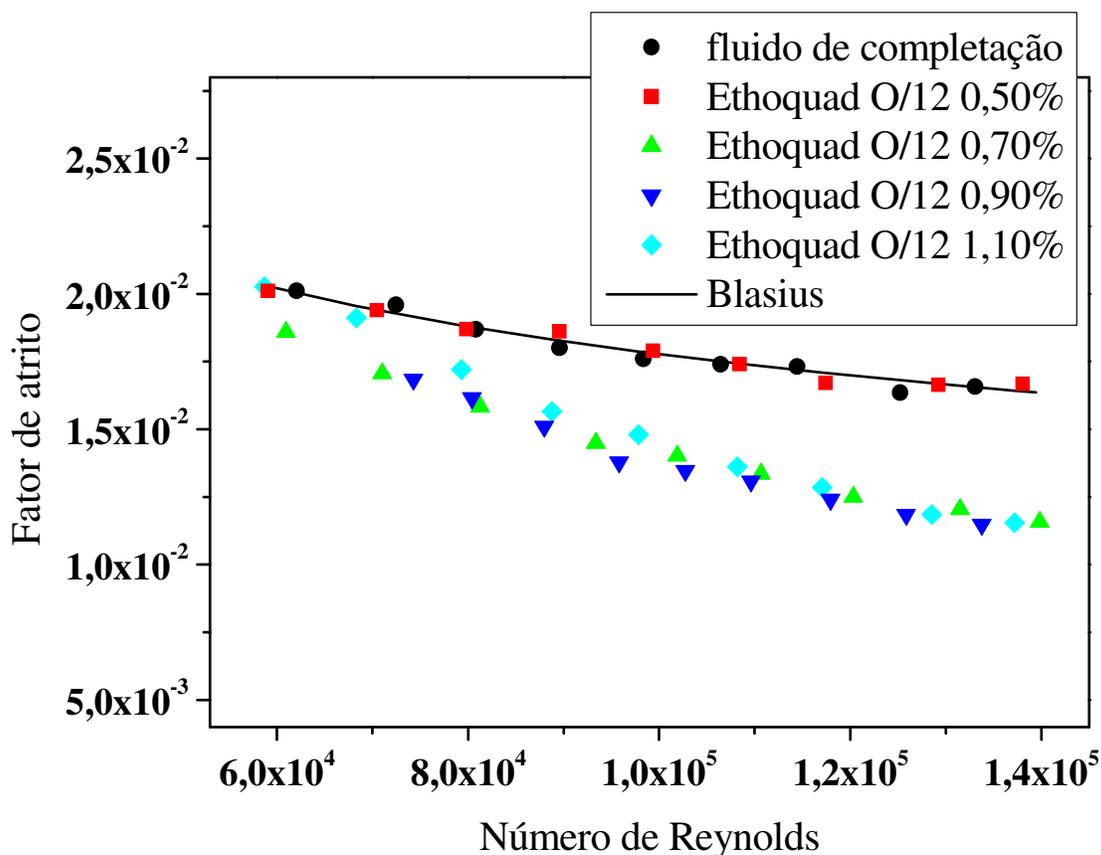


Figura 7.11. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para o fluido de completção (pontos em preto) e para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12 nas concentrações 0,50 (pontos em vermelho); 0,70 (pontos em verde); 0,90 (pontos em azul marinho) e 1,10% (pontos em azul ciano) em massa, com 0,30; 0,42; 0,54 e 0,66% em massa de NaSal, respectivamente, a 50 °C. A curva referente à equação de Blasius (linha em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados.

7.3 – Medidas da estabilidade térmica das micelas gigantes mistas

Não foi verificada redução de atrito hidrodinâmico nos experimentos feitos com soluções de Ethoquad O/12 a 60 °C.

Foram então testadas novas formulações na tentativa de desenvolver-se um sistema que apresentasse redução de atrito hidrodinâmico a 60 °C, usando-se as mesmas modificações descritas na seção 6.4.

Materiais e métodos

Materiais:

Foram realizados novos experimentos, a 25, 40 e 60 °C, nos quais foram preparadas soluções contendo formulações comerciais compostas por dois surfactantes de cadeias de tamanhos diferentes. A composição das soluções está descrita na Tabela 7.3.

Tabela 7.3. Soluções de micelas gigantes mistas formadas a partir da combinação de formulações comerciais de surfactantes.

solução	composição		
	Ethoquad O/12	Arquad 12-50	NaSal
1	0,60%	0,20%	0,17%
2	0,60%	0,20%	0,22%
3	0,60%	0,30%	0,22%

Métodos:

Os experimentos reológicos foram desenvolvidos nas mesmas condições já descritas na seção 7.2.

Resultados:

Na comparação dos experimentos feitos com as soluções 1 e 2, pode-se verificar o efeito da variação da proporção de NaSal. E na comparação dos experimentos feitos com as soluções 2 e 3, pode-se verificar o efeito da variação da proporção de Arquad 12-50.

Não foram feitos experimentos com soluções de concentrações superiores às descritas, pois elas apresentaram turvamento.

A Figura 7.12 mostra os resultados dos experimentos de fator de atrito em função do número de Reynolds medidos para as soluções 1, 2 e 3, a 25 °C. A quantidade máxima de redução de atrito hidrodinâmico obtida foi, novamente, de 70%.

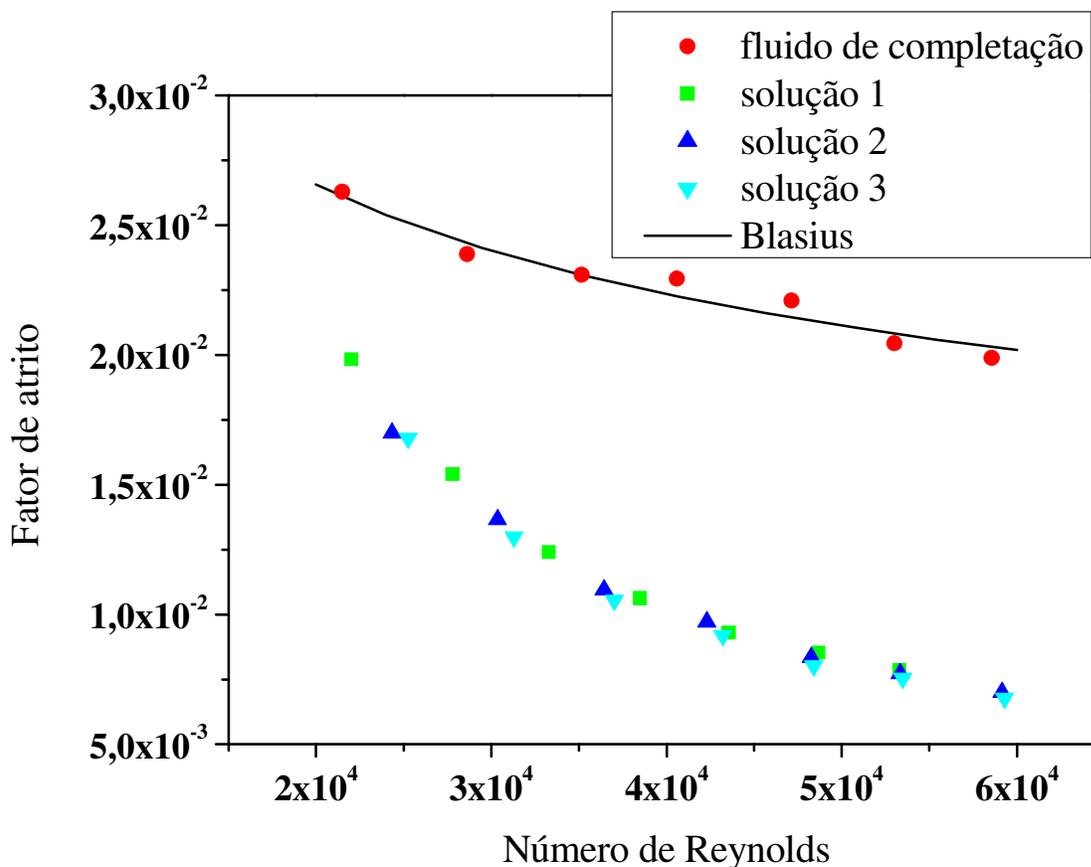


Figura 7.12. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para o fluido de completção (pontos em vermelho) e para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12, Arquad 12-50 e NaSal nas concentrações 0,60; 0,20 e 0,17% (pontos em verde); 0,60; 0,20 e 0,22% (pontos em azul marinho) e 0,60; 0,30 e 0,22% (pontos em azul ciano), respectivamente, a 25 °C. A curva referente à equação de Blasius (em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados.

A Figura 7.13 mostra os resultados dos experimentos de fator de atrito em função do número de Reynolds medidos para as soluções 1, 2 e 3, a 40 °C. Pode-se observar que a solução 2 apresenta menor capacidade de reduzir o atrito hidrodinâmico, em relação às outras soluções, a 40 °C. Ou seja, a proporção dos compostos nessa solução pode resultar em micelas gigantes

com menor estabilidade térmica. A maior porcentagem de redução de atrito hidrodinâmico (40%) foi obtida com a solução 3.

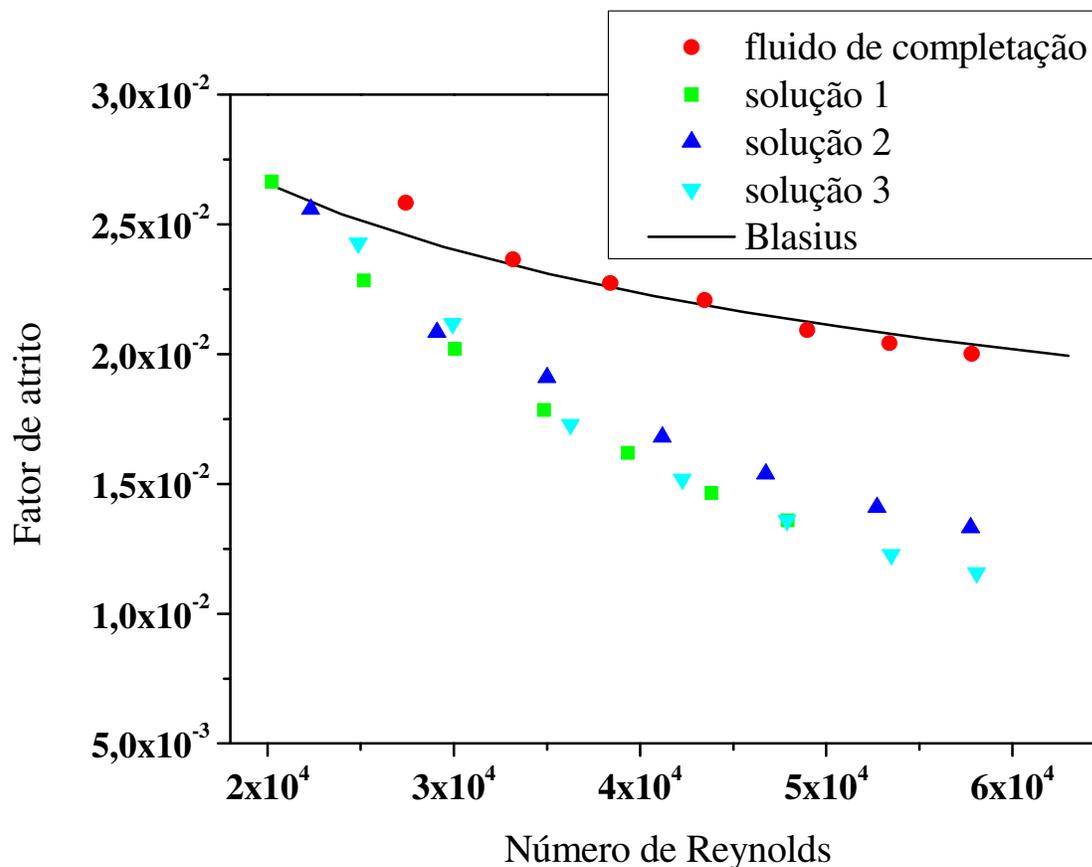


Figura 7.13. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para o fluido de completção (pontos em vermelho) e para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12, Arquad 12-50 e NaSal nas concentrações 0,60; 0,20 e 0,17% (pontos em verde); 0,60; 0,20 e 0,22% (pontos em azul marinho) e 0,60; 0,30 e 0,22% (pontos em azul ciano), respectivamente, a 40 °C. A curva referente à equação de Blasius (em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados.

A Figura 7.14 mostra os resultados dos experimentos de fator de atrito em função do número de Reynolds medidos para as soluções 1, 2 e 3, a 60 °C.

Pode-se observar que as três soluções apresentam baixa porcentagem de redução de atrito hidrodinâmico (cerca de 15%). Nessa temperatura as micelas gigantes formadas podem ser curtas e, por isso, apresentam baixa eficiência em reduzir o atrito hidrodinâmico.

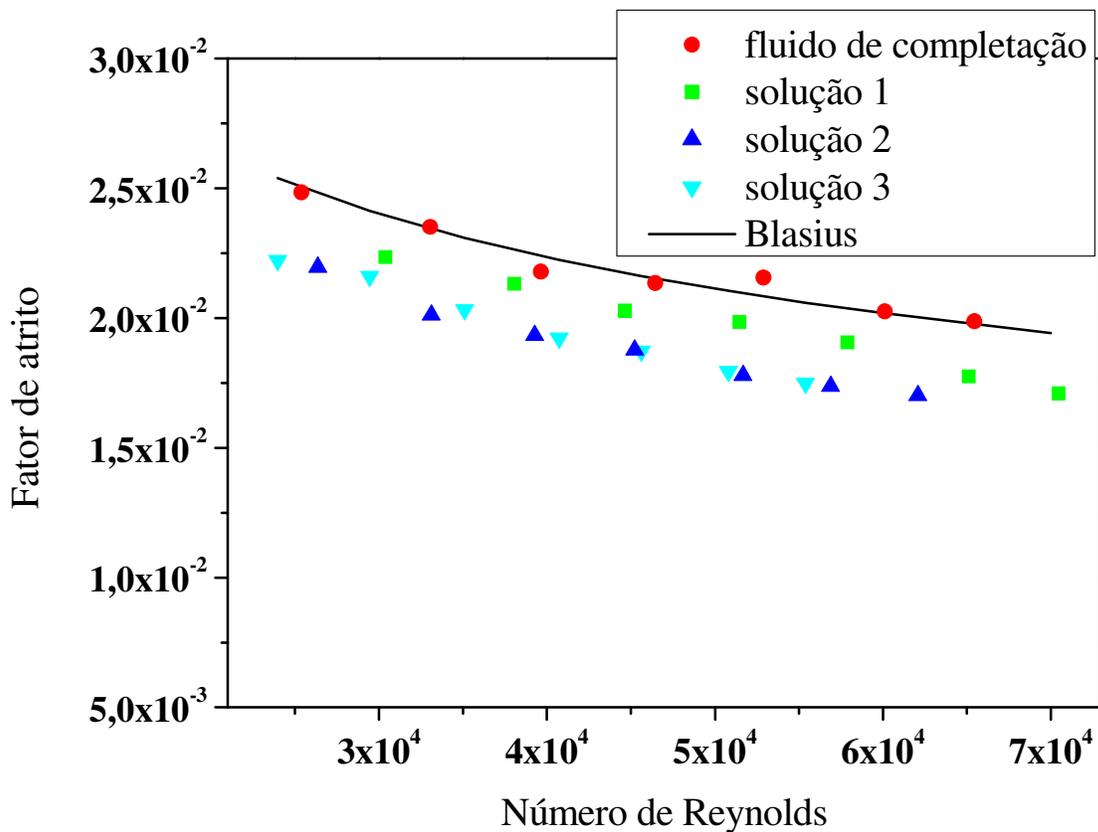


Figura 7.14. Fator de atrito em função do número de Reynolds medido para o fluido de completção (pontos em vermelho) e para soluções de micelas gigantes formadas por Ethoquad O/12, Arquad 12-50 e NaSal nas concentrações 0,60; 0,20 e 0,17% (pontos em verde); 0,60; 0,20 e 0,22% (pontos em azul marinho) e 0,60; 0,30 e 0,22% (pontos em azul ciano), respectivamente, a 60 °C. A curva referente à equação de Blasius (em preto) foi incluída na figura para auxiliar a interpretação dos resultados.

Foram feitas replicatas dos ensaios utilizando-se as mesmas amostras. Os resultados obtidos foram coincidentes, ou seja, o sistema não perde a eficiência devido à degradação mecânica e ao aquecimento.

No presente capítulo, além de ser comprovada a maior estabilidade térmica das micelas gigantes mistas, em relação às não mistas, como foi verificado no Capítulo 5, foram mostradas formulações de soluções de micelas gigantes capazes de promoverem a redução de atrito hidrodinâmico em condições próximas às de uma operação de *gravel-pack*.

Essas soluções são preparadas a partir de produtos comerciais de baixa toxicidade, baixo custo e produzidos em larga escala. Além disso, foi demonstrado que, dentro das condições experimentadas, as micelas gigantes formadas reduzem o atrito hidrodinâmico eficientemente, mesmo em soluções de alta salinidade e não sofrem degradação pelo bombeio ou pelo aquecimento.

Foi apresentada, portanto, uma alternativa para a necessidade da realização da operação de *gravel-pack* em condições de janela operacional estreita. Uma próxima etapa que concluiria este trabalho seria um teste em campo.

Capítulo 8

Conclusões

Neste trabalho foi demonstrado que a formação das micelas gigantes de $C_{14}TABr$ com o cossoluto salicilato é entropicamente dirigida, uma vez que se trata de um processo endotérmico, porém, espontâneo. O potencial químico do cossoluto salicilato na forma isomérica *orto* agregado é mais baixo em relação ao cossoluto nas formas isoméricas *meta* e *para*, o que leva à incorporação de mais ânions salicilato na forma isomérica *orto* nas micelas (em comparação às outras formas isoméricas) e, conseqüentemente, ao crescimento mais acentuado das estruturas formadas por esse cossoluto.

Experimentos de espalhamento dinâmico de luz mostraram que as micelas alongadas formadas com o ânion salicilato na forma isomérica *orto* são maiores que àquelas formadas com os ânions salicilato nas formas isoméricas *meta* e *para*, as quais apresentaram medidas de raio hidrodinâmico aparente aproximadas. Além disso, experimentos de varredura de temperatura feitos em reômetro mostraram que apenas a forma isomérica *orto* do salicilato é capaz de produzir micelas gigantes longas o suficiente para reduzir o atrito hidrodinâmico.

Foi estudada a redução de atrito hidrodinâmico de soluções de micelas gigantes mistas e não mistas em fluxo turbulento. Uma vantagem na utilização delas, em relação às soluções de polímeros de alta massa molar, é a capacidade das micelas gigantes de se regenerarem, ou seja, de não sofrerem degradação mecânica com o alto cisalhamento do fluido. Quando as micelas gigantes possuem dimensão e forma adequadas para reduzirem o atrito

hidrodinâmico, podem ser observadas duas transições em temperaturas específicas (T_1 e T_2). Foi proposto que em T_1 ocorre-se a fusão das micelas induzida pelo choque entre elas devido ao cisalhamento, o que provoca um aumento na viscosidade aparente da solução e reduz a intensidade da diminuição do torque promovido pelo Efeito Toms. Em T_2 foi previamente sugerido que as micelas gigantes são termicamente quebradas, o que resulta em um aumento abrupto no torque devido à perda da capacidade das micelas gigantes em reduzir o atrito hidrodinâmico.

A adição dos surfactantes $C_{12}\text{TABr}$ e $C_{14}\text{TABr}$ em solução de $C_{16}\text{TABr}$ em determinadas quantidades, melhorou a estabilidade térmica das estruturas (sinergismo térmico) devido ao melhor empacotamento das cadeias de surfactantes nas micelas gigantes mistas. As micelas gigantes mistas de $C_{16}\text{TABr}$ com $C_{18}\text{TABr}$ por outro lado, não apresentam efeitos sinérgicos. Micelas gigantes de $C_{16}\text{TABr}$ com SDS também são termicamente mais estáveis que as de $C_{16}\text{TABr}$ apenas, devido à estabilização das cargas na superfície das micelas gigantes causada pela adição de pequenas quantidades de surfactante de carga oposta. Por outro lado, a adição Brij 97 em micelas gigantes de $C_{16}\text{TABr}$ torna as estruturas termicamente menos estáveis devido à maior dificuldade de empacotamento das cadeias dos surfactantes. Parâmetros de interação entre diferentes surfactantes também foi estudado em sistemas de micelas mistas na ausência do cossoluto salicilato (micelas não gigantes), a partir de medidas da CMC dos sistemas $C_{16}\text{TABr}/C_{12}\text{TABr}$ e $C_{16}\text{TABr}/C_{14}\text{TABr}$, em diversas proporções. Nesses experimentos não foi verificado sinergismo entre os surfactantes. Pode-se, portanto, deduzir que a formação de micelas gigantes mistas pela adição de salicilato no sistema induz um rearranjo no empacotamento das moléculas que provoca sinergismo entre elas.

Em soluções de alta salinidade (água do mar sintética), foi observado que, até certo limite, quanto maior a proporção de NaSal na solução, mais alta é a estabilidade térmica das micelas gigantes. As soluções de altas concentrações de NaSal são termicamente estáveis em temperaturas próximas à de fundo de poço (em torno de 60 °C).

A adição de formulações comerciais no fluido utilizado nas operações de *gravel-pack* é viável, pois esses surfactantes são usados em produtos do cotidiano (como materiais de limpeza) e apresentam, portanto, baixo custo, por serem produzidos em grandes escalas.

Micelas gigantes formadas a partir de formulações de surfactantes comerciais são capazes de promover a redução de atrito hidrodinâmico em altas proporções (até 80%), mesmo em água do mar sintética. Os dados de fator de atrito em valores elevados de número de Reynolds dessas soluções apresentaram-se ligeiramente inferiores à assíntota de Virk, no entanto, superiores à função proposta como a máxima redução de atrito hidrodinâmico que uma solução de micelas gigantes pode apresentar.

Foram verificadas que soluções, preparadas em fluido de completação, contendo formulações comerciais de surfactantes de cadeias de tamanhos diferentes reduzem eficientemente o atrito hidrodinâmico e são termicamente estáveis a 60 °C.

O arraste dos grãos de areia é afetado quando na presença de agentes redutores de atrito hidrodinâmico. Foi observado que nas mesmas condições de fluxo, as partículas em soluções que contém micelas gigantes se movem com menor velocidade e, além disso, estão mais homoganeamente distribuídas em relação aos grãos de areia em solução sem o redutor de atrito hidrodinâmico. É esperado, portanto, que a deposição dos grãos de areia durante o preenchimento do *gravel-pack* seja mais uniforme, o que pode

resultar em um melhor empacotamento das partículas, minimizando a formação de canais em que possa ocorrer fluxo preferencial de zonas do reservatório.

O presente trabalho apresentou uma composição alternativa de aditivos redutores de atrito hidrodinâmico para operações de *gravel-pack*. O sistema proposto é eficiente, mesmo em temperaturas elevadas, e não sofre degradação mecânica devido ao bombeamento. Ele pode, portanto, ser utilizado para viabilizar a operação em cenários de janela operacional estreita. A próxima etapa que concluiria este trabalho seria um teste em campo.

Referências Bibliográficas

- [1] M. F. da C. Lima, M. A. e Silva, *Sociedade e Estado* 27 (2012) 97.
- [2] B. S. Silvestre, *Perspectivas Online* 2 (2012) 38.
- [3] J. E. Thomas, *Fundamentos de engenharia de Petróleo*, 2^a ed., Interciência: Petrobras, Rio de Janeiro, 2004.
- [4] L. A. S. Rocha, C. T. Azevedo, *Projeos de poços de petróleo: geopressões e assentamento de colunas de revestimentos*, 1^a ed., Interciência: Petrobras, Rio de Janeiro, 2007.
- [5] A. L. Martins, J. V. M. de Magalhães, A. Calderon, C. M. Chagas, *SPE Journal* 10 (2005) 229.
- [6] J. V. M. de Magalhães, A. Calderon, A. L. Martins, *SPE Drilling & Completion* 21 (2006) 193.
- [7] S. Salahudin, K. King, J. H. Terwogt, N. S. Hadfield, T. P. Van Kranenburg, *World Oil* 227 (2006) 1.
- [8] H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters, *An introduction to rheology*, 3^a ed., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdã, 1993.
- [9] C. W. Macosko, *Rheology: principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, Nova York, 1994.
- [10] T. Pinault, C. Cannizzo, B. Andrioletti, G. Ducouret, F. Lequeux, L. Bouteiller, *Langmuir* 25 (2009) 8404.
- [11] S.C. Sharma, D. P. Acharya, K. Aramaki, *Langmuir* 23 (2007) 5324.
- [12] M. T. Shaw. W. J. MacKnight, *Introduction to polymer viscoelasticity*, 3^a ed., John Wiley & Sons, Nova Jersey, 2005.
- [13] G. Schramm, *Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos*, 2^a ed., Artliber, São Paulo, 2006.
- [14] T. Nakken, M. Tande, A. Elgsaeter, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 97 (2001) 1.

- [15] N. Brunetière, B. Tournier, J. Frêne, *Journal of Tribology* 124 (2002) 515.
- [16] V. C. Bizotto, “Redução do atrito hidrodinâmico em soluções de polímeros e dispersões coloidais”, Instituto de Química, Unicamp, SP, 2008.
- [17] C. W. Macosko, *Rheology principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, Nova York, 1994.
- [18] G. I. Taylor, *Proceeding of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 157 (1936) 565.
- [19] F. Daviaud, J. Hegseth, P. Bergé, *Physical Review Letters* 69 (1992) 2511.
- [20] V. C. Bizotto, E. Sabadini, *Journal of Applied Polymer Science* 110 (2008) 1844.
- [21] H. R. Leuchtag, *Physics Today* 31 (1978) 17.
- [22] A. V. Shenoy, *Colloid and Polymer Science* 262 (1984) 319.
- [23] A. White, J. A. G. Hemmings, *Drag reduction by additives – review and bibliography*, BHRA Fluid Engineering, Bedford, 1996.
- [24] W. -M. Kulicke, M. Kötter, H. Gräger, *Advances in Polymer Science* 89 (1989) 1.
- [25] F. D. Kamand, *Journal of Irrigation and Drainage Engineering* 144 (1988) 311.
- [26] – R. H. J. Sellin, J. W. Hoyt, O. Scrivener, *Journal of Hydraulic Research* 20 (1982) 29.
- [27] F. E. Bailey, J. V. Koleshe, *Poly(Ethylene Oxide)*, Academic Press, Nova York, 1976.
- [28] S. E. Morgan, C. L. McCormick, *Progress in Polymer Science* 15 (1990) 507.
- [29] J. W. Hoyt, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 4 (1966) 713.

- [30] R. C. Little, M. Wiegard, *Journal of Applied Polymer Science* 14 (1970) 409.
- [31] P. R. Kenis, *Journal of Applied Polymer Science* 15 (1971) 607.
- [32] P. Peyser, R. C. Little, *Journal of Applied Polymer Science* 15 (1971) 2623.
- [33] M. E. Cowan, C. Garner, R. D. Hester, C. L. McCormick, *Journal of Applied Polymer Science* 82 (2001) 1222.
- [34] A. Ram, E. Finkelstein, C. Elata, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 6 (1967) 309.
- [35] H. J. Choi, C. A. Kim, M. S. Jhon, *Polymer* 40 (1999) 4527.
- [36] C. A. Kim, H. J. Choi, J. H. Sung, H. M. Lee, M. S. Jhon, *Macromolecular Symposia* 222 (2005) 169.
- [37] M. Manhart, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 112 (2003) 269.
- [38] M. Manhart, *European Journal of Mechanics B* 23 (2004) 461
- [39] J. J. Cooper-White, R. C. Crooks, D. V. Boger, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 210 (2002) 105.
- [40] Y. Zhang, J. Schmidt, Y. Talmon, J. L. Zakin, *Journal of Colloids and Interface Science* 286 (2005) 696.
- [41] A. Kitagawa, K. Hishida, Y. Kodama, *Experiments in Fluids* 38 (2005) 466
- [42] B. A. Toms, *Proceedings of the 1st Congress on Rheology*, Amsterdã, 1948.
- [43] V. C. Bizotto, M. I. Alkschbirs, E. Sabadini, *Química Nova* 34 (2011) 658.
- [44] J. W. Goodwin, R. W. Hughes, *Rheology for chemists: an introduction*, The Royal Society of Chemistry, Londres, 2000.

- [45] P. S. Virk, E. W. Merrill, H. S. Mickley, K. A. Smith, *Journal of Fluid Mechanics* 30 (1967) 305.
- [46] P. S. Virk, *Journal of Fluid Mechanics* 45 (1971) 225.
- [47] P.S. Virk, *Nature* 253 (1975) 109.
- [48] L. F. Moody, *Transactions of the American Society of Mechanical Engineers* (novembro de 1944) 671.
- [49] J. L. Lumley, *Annual Review of Fluid Mechanics* 1 (1969) 367.
- [50] N. S. Berman, *Physics of Fluids* 20 (1977) 168.
- [51] N. S. Berman, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 24 (1978) 124.
- [52] G. Ryskin, *Physical Review Letters* 59 (1987) 2059.
- [53] Jr. P. E. Rouse, *Journal of Chemical Physics* 21 (1953) 1272.
- [54] B. H. Zimm, *Journal of Chemical Physics* 24 (1956) 269.
- [55] H. C. Hershey, J. L. Zakin, *Chemical Engineering Science* 22 (1967) 1847.
- [56] S. J. Gason, *Polymer* 42 (2001) 6981.
- [57] P. G. De Gennes, *Introduction to polymer dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [58] G. S. Welter, “A hipótese de turbulência localmente isotrópica e a universalidade da constante de Kolmogorov”, *Centro de Ciências Naturais e Exatas, UFSM, RS*, 2006.
- [59] A. N. Kolmogorov, *Doklady Akademii Nauk RSSS* 30 (1941) 9. – Reimpresso em *Proceedings of the Royal Society A* 434 (1991) 9.
- [60] A. N. Kolmogorov, *Doklady Akademii Nauk RSSS* 32 (1941) 15. – Reimpresso em *Proceedings of the Royal Society A* 434 (1991) 15.

- [61] K. Screenivasan, C. M. White, *Journal of Fluid Mechanics* 409 (2000) 149.
- [62] K. Lee, C. A. Kim, S. T. Lim, D. H. Kwon, H. J. Choi, M. S. Jhon, *Colloid and Polymer Science* 280 (2002) 779.
- [63] A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*, 6^a ed., John Wiley and Sons, Nova York, 1997.
- [64] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surface and polymers in aqueous solution*, 2^a ed, John Wiley and Sons, West Sussex, 2002.
- [65] D. F. Evans, H. Wennerström, *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology and technology meet*, 2^a ed., Wiley-VCH, Nova York, 1999.
- [66] A. M. P. S. da Silva, “Autoassociação de sais complexos de surfatantes e copolímeros aleatórios e enxertados”, Instituto de Química, Unicamp, SP, 2012.
- [67] R. Zana, E. W. Kaler, *Giant micelles: properties and applications*, CRC Press, Newark, 2007.
- [68] H. Hoffmann, G. Ebert, *Angewandte Chemie International Edition in English* 27 (1988) 902.
- [69] L. J. Magid, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 4064.
- [70] W. Knoben, N. A. M. Besseling, L. Bouteiller, M. A. C. Stuart, *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2005) 2390.
- [71] S. H. Tung, Y. E. Huang, S. R. Raghavan, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 5751.
- [72] M. E. Cates, S. J. Candau, *Journal of Physics Condensed Matter* 2 (1990) 6869.
- [73] R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*, Oxford University Press, Nova York, 1999.
- [74] A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, S. J. Candau, *Langmuir* 9 (1993) 1456.

- [75] R. K. Rodrigues, M. A. da Silva, E. Sabadini, *Langmuir* 24 (2008) 13075.
- [76] J. L. Zakin, B. Lu, H. W. Bewersdorff, *Reviews in Chemical Engineering* 14 (1998) 253.
- [77] Y. Qi, J. L. Zakin, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 6326.
- [78] U. Olsson, O. Soederman, P. Guering, *Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 5223.
- [79] A. M. Ketner, R. Kumar, T. S. Davies, P. W. Elder, S. R. Raghavan, *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 1553.
- [80] B. Sarac, G. Meriguet, B. Ancian, M. Bester – Rogac, *Langmuir* 29 (4460) 2013.
- [81] G. J. Koper, C. B. Minfenberg, I. S. Upton, J. H. van Esch, E. J. R. Sudhölter, *Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009) 15597.
- [82] W. Ge, E. Kesselman, Y. Talmon, D. J. Hart, J. L. Zakin, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 154 (2008) 1.
- [83] J. Delgado, R. Castillo, *Journal of Colloid and Interface Science* 312 (2007) 481.
- [84] D. J. Shaw, *Introduction to colloid and surface chemistry*, 4^a ed., Betterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
- [85] P. M. Holland, D. N. Rubingh, *Journal of Physical Chemistry* 87 (1983) 1984.
- [86] R. K. Rodrigues, T. H. Ito, E. Sabadini, *Journal of Colloid and Interface Science* 364 (2011) 407.
- [87] F. G. Cuenca, M. G. Marin, M. B. F. Diaz, *Energy & Fuels* 22 (2008) 3293.
- [88] E. D. Burger, L. G. Chorn, T. K. Perkins, *Journal of Rheology* 5 (1980) 603.

- [89] R. W. Fox, A. T. McDonald, *Introdução à Mecânica dos Fluidos*, 5^a ed., LTC, Rio de Janeiro, 2001.
- [90] Y. Zhang, Y. Qi, J. L. Zakin, *Rheological Acta* 45 (2005) 42.
- [91] J. L. Zakin, J. Myska, Z. Chara, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 42 (1996) 3544.
- [92] M. P. Escudier, F. Presti, S. Smith, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 81 (1999) 197.
- [93] B. B. Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns, *Como fazer experimentos – pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, Editora de Unicamp, Campinas, 2003.
- [94] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2^a ed., John Wiley & Sons, Nova York, 2002.
- [95] J. S. Bridge, S. J. Bennett, *Water Resources Research* 28 (1992) 337.
- [96] R. J. Bialik, *Journal of Hydraulic Research* 49 (2011) 697.
- [97] M. W. Schmeekle, J. M. Nelson, R. L. Shreve, *Journal of Geophysical Research* 112 (2007) 1.
- [98] F. Osanloo, M. R. Kolahchi, S. McNamara, H. J. Herrmann, *Physical Review E* 78 (2008) 011301(1).
- [99] E. T. Neto, “Estruturas de fluxo em uma câmara cilíndrica de fundo rotatório: construção, caracterização e experimentos com soluções poliméricas”, Instituto de Química, Unicamp, SP, 1999.
- [100] G. Olofsson, W. Loh, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 20 (2009) 577.
- [101] VP-ITC MicroCalorimeter User’s Manual, Northampton, 2001.
- [102] I. Teraoka, *Polymer solutions: an introduction to physical properties*, John Wiley & Sons, Nova York, 2002.
- [103] R. Pecora, *Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy*, Plenum Press, Nova York, 1985.

[104] S. Provencher, *Computer Physics Communications* 27 (1982) 213.

[105] S. Provencher, *Computer Physics Communications* 27 (1982) 229.

Anexo 1

Titulação calorimétrica isotérmica

A técnica de titulação calorimétrica isotérmica (ITC) consiste em fazer adições de pequenos volumes de uma solução em uma cela de reação, por meio de uma seringa, à temperatura constante. A cada adição feita é medido o calor de interação entre o material contido na solução da cela e no titulante. Dessa forma é possível estudar a associação (ou dissociação) entre moléculas.

Um equipamento de titulação calorimétrica isotérmica (Figura A1.1) consiste basicamente de duas celas com o formato de uma moeda. A cela de reação, onde são feitas as adições, e a cela de referência, que permanece inativa, contendo água. Ambas possuem, preferencialmente, a mesma capacidade calorífica e o mesmo volume [100]. A temperatura de ambas as celas é monitorada e calibrada eletricamente para unidades de potência pelo próprio software do aparelho. As adições são feitas a partir de uma seringa de alta precisão.

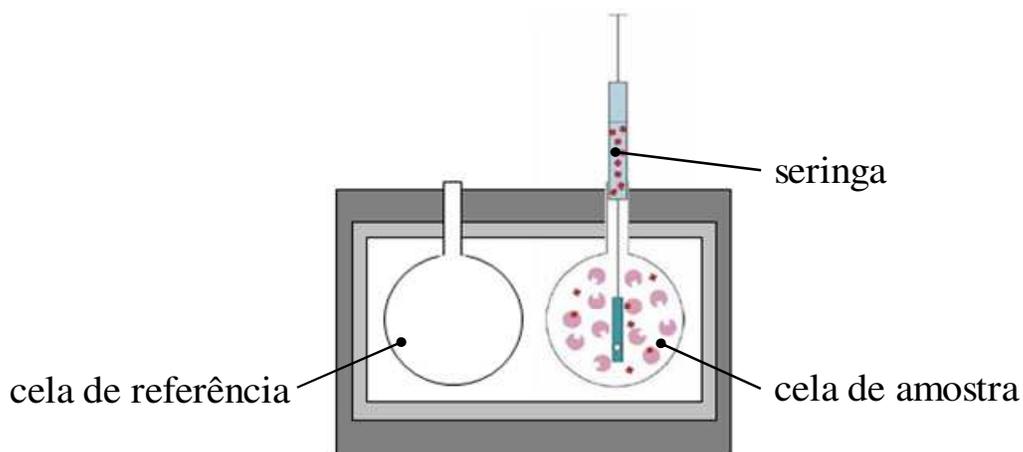


Figura A1.1. Esquema representativo da seringa, cela de amostra e cela de referência de um equipamento de titulação calorimétrica isotérmica. O esquema representa também a interação entre um ligante e uma macromolécula, cujo calor liberado (ou absorvido) é medido pelo equipamento.

Quando não há reação química ou algum processo físico (antes de as adições serem iniciadas), não há alteração da diferença de potência entre as celas, e assim é obtida a linha base. Quando as adições são feitas, a evolução de calor na cela de reação provocará uma mudança na linha base para valores negativos, uma vez que não há necessidade uma retroalimentação por parte do aparelho. Isso caracteriza um processo exotérmico. O oposto é verdadeiro quando um processo é endotérmico (Figura A1.2) [101].

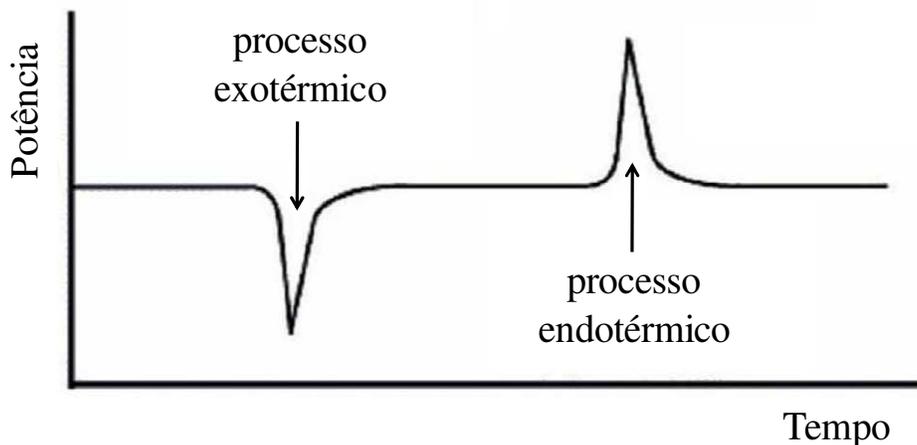


Figura A1.2. Representação da resposta de duas adições (exotérmica e endotérmica, respectivamente) em uma curva experimental de calorimetria de titulação.

A integração da diferença de potência aplicada em função do tempo de duração de um pico fornece a energia trocada durante o processo [100].

O sinal obtido é proporcional à concentração da solução injetada na cela de reação. Quanto maior a concentração da seringa, maior será o sinal, pois um maior número de mols será injetado na cela de reação.

Quando se estuda a micelização de surfactantes em meio aquoso, é possível obter diversos parâmetros termodinâmicos em apenas um experimento: a concentração micelar crítica, a energia livre de Gibbs de micelização, $\Delta_{mic}G$, a entalpia de micelização, $\Delta_{mic}H$, e a entropia de micelização, $\Delta_{mic}S$.

Determinação de parâmetros termodinâmicos

- CMC

A integração de cada um dos picos do termograma obtido fornece um valor de energia, q_i . Normalizando-se estes valores (razão da energia q_i pelo número de mols injetados n^{inj} de titulante), obtém-se um valor de $\Delta_{dil}H^\theta$.

$$\Delta_{dil}H^\theta = \frac{q_i}{n^{inj}} \quad (\text{A1.1})$$

Valores de $\Delta_{dil}H^\theta$ em função da concentração da solução injetada na cela de reação fornecem informações importantes sobre os resultados de diluição calorimétrica de um surfactante.

Na Figura A1.3 estão destacadas três regiões distintas. A faixa de concentração da região II é atribuída à micelização do surfactante $C_{14}TABr$. De acordo com a lei de ação das massas, a micelização é um processo contínuo, e não apenas um ponto. Contudo, o modelo de separação de fases (pseudofases) considera a micelização como uma pseudofase distinta. Nesse caso, a CMC é a medida de saturação da fase unitária. Os unímeros então adicionados afetam apenas a concentração de micelas [65].

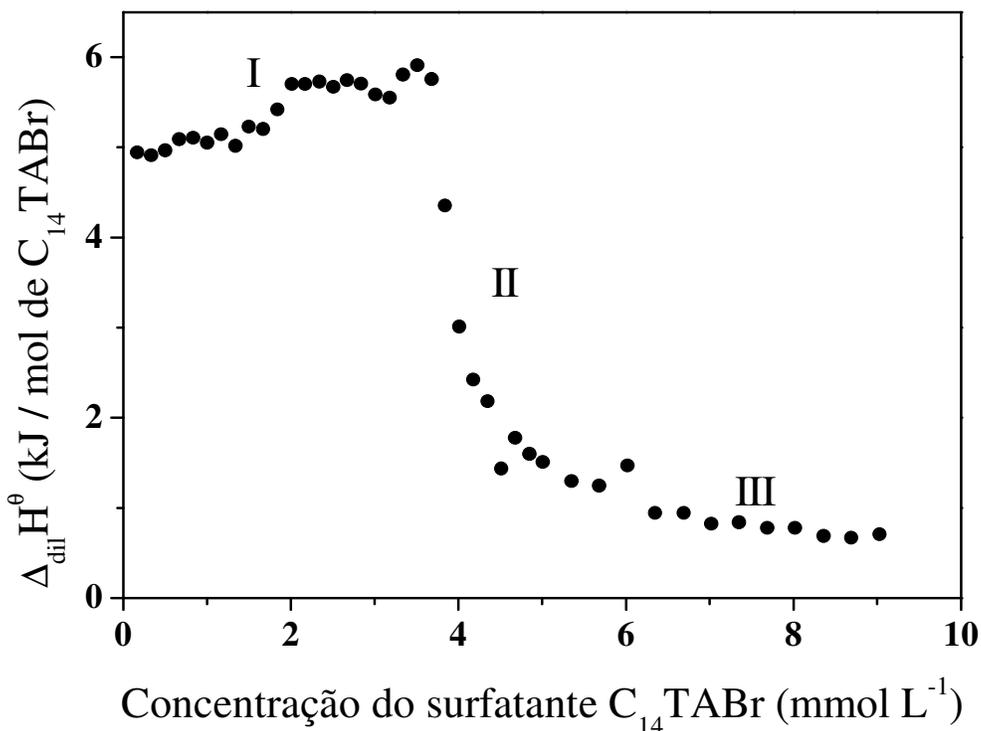


Figura A1.3. Variação da entalpia de diluição obtida para o surfactante C₁₄TABr, a 25 °C.

- $\Delta_{obs}H^\theta$ e $\Delta_{mic}H^\theta$

A entalpia de micelização observada, $\Delta_{obs}H^\theta$, pode ser determinada considerando-se as três regiões numeradas na Figura A1.4. Essas são respectivamente: I – região pré-micelar; II – região micelar e III – região pós-micelar [100].

I – região pré-micelar: nessa região do gráfico ocorre a dissociação das micelas da solução titulante ao serem injetadas no solvente puro, e também a diluição da pequena fração unimérica. A concentração da solução ao final

dessa faixa é mais baixa do que a CMC. Assim, a variação de entalpia é a soma das contribuições da quebra de micelas e da diluição de unímeros.

$$\Delta H_1^\theta = \Delta_{desmic} H^\theta + \Delta_{diluição\ unímeros} H_{inicial}^\theta \quad (A1.2)$$

$$\Delta H_1^\theta = \Delta_{dil} H_{inicial}^\theta \quad (A1.3)$$

II – região micelar: nessa região intermediária do gráfico, a concentração de surfactante atinge a região de micelização. Assim, apenas uma fração das micelas (y) agora injetadas se desassocia na solução da cela, enquanto o restante das micelas é apenas diluído. A variação de entalpia é a soma das contribuições da dissociação das micelas e da diluição das micelas.

$$\Delta H_2^\theta = y\Delta_{desmic} H^\theta + \Delta_{dil} H^\theta \quad (A1.4)$$

$$\Delta_{desmic} H^\theta = -\Delta_{mic} H^\theta \quad (A1.5)$$

III – região pós-micelar: nessa região final do gráfico, a solução de surfactante presente na cela encontra-se acima da CMC, havendo assim majoritariamente a diluição de micelas. A variação de entalpia provém da diluição de micelas injetadas.

$$\Delta H_3^\theta = \Delta_{dil} H_{final}^\theta \quad (A1.6)$$

Subtraindo-se a Equação A1.6 da Equação A1.3 tem-se:

$$\Delta H_3^\theta - \Delta H_1^\theta = \Delta_{dil}H_{final}^\theta - \Delta_{dil}H_{inicial}^\theta \quad (A1.7)$$

$$(\Delta_{dil}H_{inicial}^\theta - \Delta_{dil}H_{final}^\theta) - \Delta_{desmic}H^\theta = \Delta_{obs}H^\theta \quad (A1.8)$$

$$(\Delta_{dil}H_{inicial}^\theta - \Delta_{dil}H_{final}^\theta) \approx 0 \quad (A1.9)$$

$$\Delta_{obs}H^\theta = \Delta_{mic}H^\theta \quad (A1.10)$$

Portanto, o valor de $\Delta_{obs}H^\theta$ é definido como a diferença de entalpia entre o surfactante em sua forma micelar e sua forma unimérica. Faz-se a prolongação das retas das regiões I e III, e no ponto de inflexão da curva (Figura A1.4), referente à CMC, calcula-se $\Delta_{obs}H^\theta$.

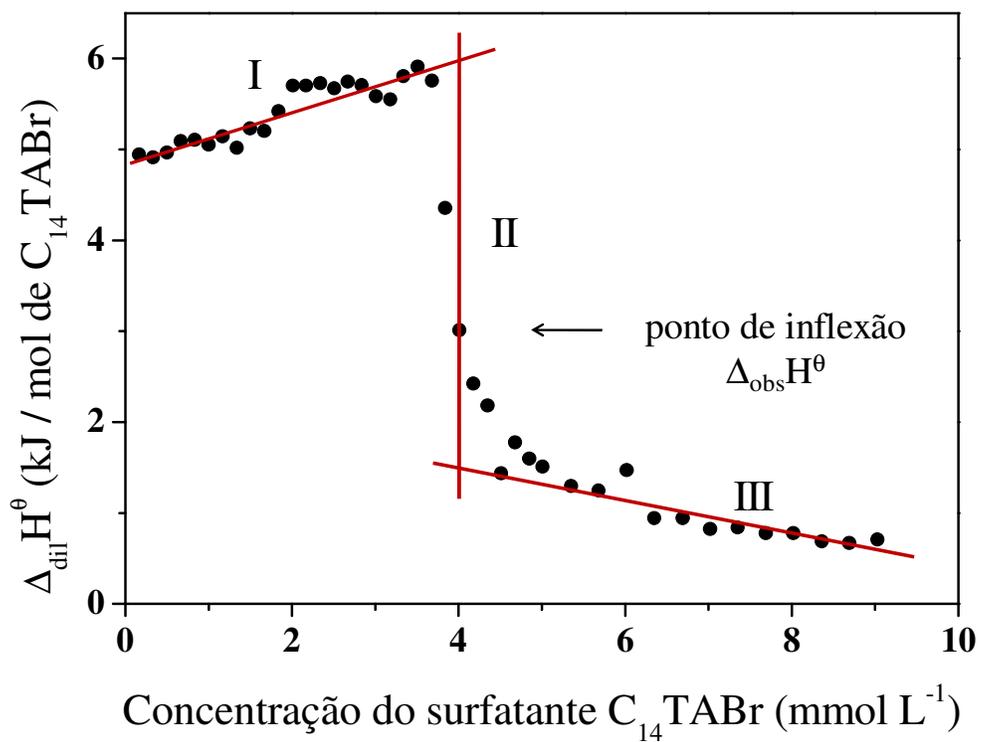


Figura A1.4. Cálculo de $\Delta_{\text{obs}}H^\theta$, obtido pela prolongação das retas I e III, no ponto de inflexão da curva.

Anexo 2

Espalhamento dinâmico de luz

O físico francês Leon Brillouin, em 1914, sugeriu o espalhamento dinâmico de luz (DLS) como um instrumento de estudo. A Figura A2.1 representa um esquema de um equipamento de espalhamento dinâmico de luz.

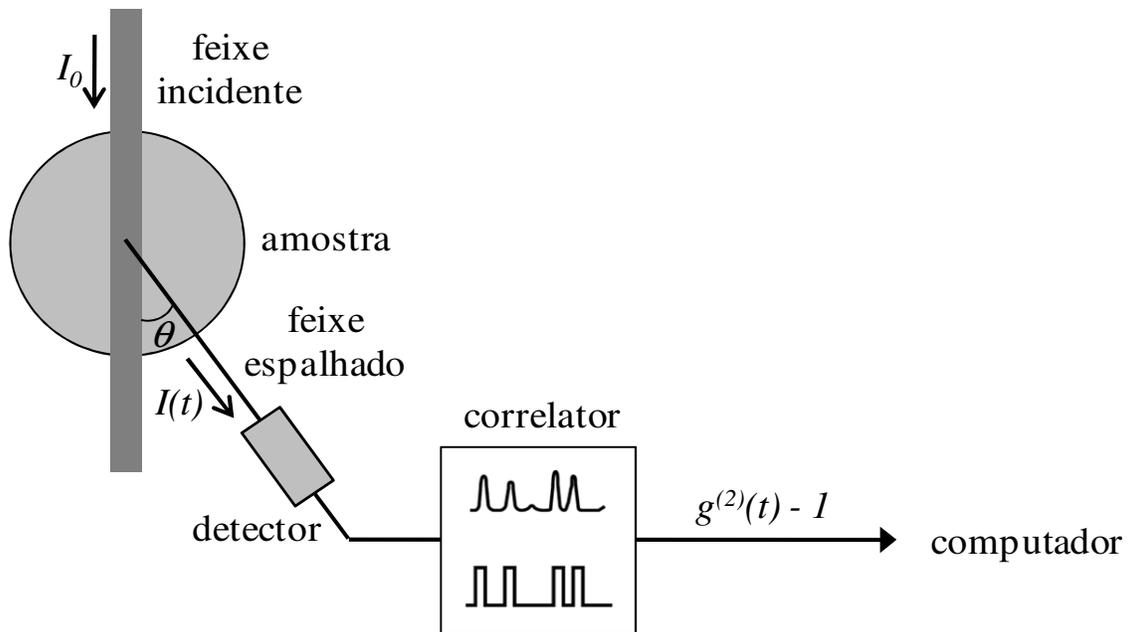


Figura A2.1. Equipamento de espalhamento dinâmico de luz. Um feixe de laser I_0 é incidido sobre uma solução. A luz espalhada $I(t)$ chega a um detector (geralmente uma fotomultiplicadora) posicionado a um ângulo θ com o feixe incidente. O correlador obtém funções de correlação a partir do sinal elétrico. O computador extrai informações do espectro e da função de correlação. [Adaptado da referência 102].

Se as partículas da amostra tiverem polarizabilidades diferentes da polarizabilidade do meio ao redor, o momento dipolar induzido pelo campo elétrico da radiação incidente espalhará luz em todas as direções. A intensidade da luz espalhada será relacionada com a direção de polarização da luz incidente, do ângulo de espalhamento e de parâmetros da amostra.

O movimento browniano das partículas causa flutuações de concentração em um dado volume da solução em função do tempo. No espalhamento de luz dinâmico a intensidade de espalhamento (em curtos intervalos de tempo) é registrada como função do tempo, e flutuações nessa intensidade de espalhamento são observadas como variações de concentração no volume de espalhamento. O tempo necessário para as flutuações na intensidade de luz espalhada acontecerem é a característica mais importante do sinal, uma vez que esse tempo contém informações sobre as propriedades dinâmicas das moléculas do soluto. A informação mais simples obtida é o coeficiente de difusão translacional que, para uma partícula esférica é relacionada ao raio hidrodinâmico, R_h , de acordo com a relação de Stokes-Einstein [103]:

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s R_h} \quad (\text{A2.1})$$

em que k_B é a constante de Boltzman, T é a temperatura absoluta (constante) e η_s , a viscosidade do solvente.

Funções de autocorrelação de intensidade de radiação espalhada normalizada, $g^{(2)}(t) - 1$, são obtidas diretamente do software do equipamento ALV que inclui o algoritmo CONTIN [104-105] que é usado para obter a distribuição de tempos de decaimento, $\tau A(\tau)$, através de uma

transformada inversa de Laplace da função de correlação do campo elétrico $g^{(1)}(t)$.

$$g^{(1)}(t) = \int_0^\infty \tau A(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \ln \tau \quad (\text{A2.2})$$

A partir do tempo de decaimento da população de partículas, o coeficiente de difusão das partículas pode ser calculado através da Equação A2.3.

$$D_t = \left(\frac{1}{\tau q^3}\right) \quad (\text{A2.3})$$

em que q é a magnitude do vetor de espalhamento:

$$q = \left(\frac{4\pi n_0}{\lambda_L}\right) \text{sen}(\theta/2) \quad (\text{A2.4})$$

em que n_0 é o índice de refração do líquido que dispersa as partículas, θ é o ângulo de detecção da luz espalhada e λ_L , o comprimento de onda da luz incidente.

- **Preparação das amostras e método experimental**

As soluções foram preparadas em celas de vidro borossilicato através da pesagem do soluto e adição de solvente filtrado em membranas com porosidade de $0,20 \mu\text{m}$. As soluções foram armazenadas a 25°C por, pelo menos, 48 horas anteriores às medidas.

O equipamento consiste em um sistema de goniômetro compacto da ALV-GmbH, modelo CGS-3, equipado com sistema de detecção de fibra óptica formado por dois fotodiodos e um laser de He-Ne de 22 mW, como feixe incidente com comprimento de onda de 632,8 *nm*. O correlator do equipamento é um multi-tau ALV 7004. Foi utilizado o solvente decalina para correção do índice de refração e as medidas foram feitas, com controle de temperatura, a $25,00 \pm 0,01$ °C. O ângulo de espalhamento (θ) utilizado foi de 90 °.