UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS, EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

RAÍSSA TAKENAKA RODRIGUES

DESENVOLVIMENTO DE MICROEMULSÕES VISANDO A APLICAÇÃO EM ACIDIFICAÇÃO DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

> Rio de Janeiro 2017

RAÍSSA TAKENAKA RODRIGUES

DESENVOLVIMENTO DE MICROEMULSÕES VISANDO A APLICAÇÃO EM ACIDIFICAÇÃO DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pósgraduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof^a Dra. Claudia Regina Elias Mansur Coorientadora: Dra. Priscila Frias de Oliveira

Rio de Janeiro

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

T696d	Takenaka Rodrigues, Raissa DESENVOLVIMENTO DE MICROEMULSÕES VISANDO A APLICAÇÃO EM ACIDIFICAÇÃO DE RESERVATÓRIOS DE PETRÔLEO / Raissa Takenaka Rodrigues Rio de Janeiro, 2017. 137 f.
	Orientadora: Cláudia Regina Elias Mansur. Coorientadora: Priscila Frias de Oliveira. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polimeros, 2017.
	 Petróleo. 2. Estimulação de poços. 3. Acidificação da matriz. 4. Sistemas microemulsionados. 5. Ácido geleificado. I. Regina Elias Mansur, Cláudia, orient. II. Frias de Oliveira, Priscila, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

RAÍSSA TAKENAKA RODRIGUES

DESENVOLVIMENTO DE MICROEMULSÕES VISANDO A APLICAÇÃO EM ACIDIFICAÇÃO DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovada em 14 de Novembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

dia

Claudia Regina Elias Mansur, DSc Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

Fernando Gomes de Souza Junior, DSc Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Rui de Góes Casqueira, DSc. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – IT/UFRRJ

Luiz Carlos Magalhães Palermo, DSc Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Dedico este trabalho a meus familiares, meu noivo e amigos, em especial a minha mãe e minha avó.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pela presença constante em vida e por me dar forças para seguir meu caminho.

A minha mãe e avó, pelo amor, suporte, ensinamentos e dedicação durante todos esses anos que foram essenciais para minha caminhada.

Ao meu noivo e futuro esposo Jeferson Carvalho, pelo amor, carinho, atenção e compreensão. Obrigada pelo constante apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

À professora Claudia Elias, pela constante orientação, amizade, paciência e dedicação durante todo desenvolvimento desta dissertação. Obrigada pela confiança profissional e pessoal, as quais foram essenciais não só para o desenvolvimento desse trabalho como para meu crescimento pessoal.

À doutora Priscila Frias, pela amizade, dedicação, apoio e incentivo durante todo esse trabalho. Obrigada por todos os ensinamentos e por estar sempre disposta a ajudar quando precisei, foi essencial para o desenvolvimento dessa dissertação.

A todos os amigos do LMCP pela amizade e colaboração nesta dissertação, em especial a Aline Vaz, Mariana Mendes e Fernando Sabino.

Às alunas de iniciação científica: Anna Áurea e Raquel Reis

A todos os familiares, pelo apoio e incentivo.

A todos os professores, funcionários e alunos do IMA que direta ou indiretamente auxiliaram na realização desta Dissertação.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

RESUMO

Os processos de perfuração e exploração de petróleo provocam danos nas rochas reservatório, que resultam na diminuição da produção. Para remover os danos e reestabelecer a vazão de óleo recuperado são realizados processos de estimulação de poços. Dentre eles, a acidificação da matriz visa o desbloqueio dos poros pela dissolução da rocha e das incrustações orgânicas ou inorgânicas através da reação com o ácido injetado, provocando a dilatação dos poros mais profundos formando wormholes longos e capazes de desobstruir o caminho para que o petróleo possa escoar e ser carreado até a superfície. Nesse trabalho, foram desenvolvidos fluidos ácidos microemulsionados visando a melhoria no processo de estimulação e a redução dos problemas ocasionados pelas soluções ácidas, como a rápida reação com as rochas reservatório. Para tanto, foram utilizados como fase oleosa os solventes: Querosene e Solbrax Eco 175/235; como fase aquosa o Ácido Clorídrico P.A 32% e os tensoativos não iônicos poliméricos comerciais, à base de álcool laurílico etoxilados, contendo diferentes unidades de óxido de etileno em suas cadeias, e como cotensoativo os solventes Propanol e Butilglicol. Inicialmente, foram construídos diagramas de fases pseudoternários visando a obtenção de microemulsões líquidas, sendo selecionados teores de tensoativo entre 14,9 e 18,6 %m/m, cotensoativo entre 7,5 e 9,6 %m/m, fase oleosa (5,6; 7,8 e 58,8 %m/m) e fase aquosa (16; 64 e 72 %m/m). Os microfluidos ácidos desenvolvidos foram caracterizados quanto ao aspecto, estabilidade (T = 25 e 45 °C), tamanho de partículas, densidade, viscosidade, pH e tipo de emulsão formada. Os sistemas mais estáveis foram selecionados dentre os demais para os testes de eficiência, a qual foi verificada a partir do teste de corrosão por perda de massa, análise de microscopia óptica e taxa de reação rocha-fluido. Antes desses ensaios, a amostra de rocha foi caracterizada por DRX, FRX e determinação da porosidade e permeabilidade. Os resultados obtidos mostraram que houve a formação de microemulsões ácidas estáveis à temperatura ambiente, porém nem todo ácido clorídrico se manteve no interior da microemulsão. Ainda, foram obtidos sistemas com eficiência no retardo da taxa de reação rocha-fluido a temperatura ambiente, sendo esses à base do tensoativo laurílico etoxilado com uma unidade de óxido de etileno.

Palavras-chave: petróleo, estimulação de poços, acidificação da matriz, sistemas microemulsionados, ácido retardado, ácido geleificado.

ABSTRACT

The oil drilling and exploration processes cause damage to the reservoir rocks that result in a decreasing production of hydrocarbons. Well stimulation processes are performed to remove the damages and restore the recovered oil flow. Among them, the acidification of the matrix aims to unblock the pores by dissolving the rock, organic or inorganic scales through the reaction with the acid injected, causing the dilation of the deeper pores forming long wormholes and able to clear the way for oil flow from reservoir to production well. Thus, in this thesis, acid microemulsion fluids were developed aiming at improving the stimulation process and reducing the problems caused using acidic solutions, such as the fast reaction with the reservoir rocks. For that, the solvents were used as the oil phase: Kerosene and Solbrax Eco 175/235; as the aqueous phase: Hydrochloric Acid (32%), commercial nonionic surfactants based ethoxylated lauryl alcohol containing different ethylene oxide units in their chains, and as cosurfactant: Propanol and Butylglycol. Initially, pseudoternary phase diagrams were constructed with the described components to determine the best concentrations to obtain microemulsions and diverse levels of surfactant (between 14.9 and 18.6% w/w), cosurfactant (7,5 - 9.6% w/w), oil phase (5,6; 7,8 and 58.8% w/w) and aqueous phase (16, 64 and 72% w / w) were selected. The developed acid microfluid were characterized in terms of appearance, stability (T = 25 and 45 ° C), particle size, density, viscosity, pH and type of emulsion. The most stable systems were selected for the performance tests, which was verified from the test of corrosion by mass loss, optical microscopy analysis and rock-fluid reaction rate. Before performance test, the rock sample were characterized by DRX, FRX and porosity and permeability determination. The results showed that there was stable acid microemulsion formation at room temperature, however not all hydrochloric acid remained inside the microemulsion. Furthermore, some systems were obtained with satisfactory performance to retardation the rock-fluid reaction rate at room temperature, being these with ethoxylated lauryl alcohol with one unit of ethylene oxide.

Keywords: Petroleum. Stimulation well. Microemulsion system. Well acidizing. Retarded acid. Gelled acid.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO1	1			
2	OBJETIVO1	2			
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS12				
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13			
3.1	FRATURAMENTO HÁCIDO18				
3.2	FRATURAMENTO ÁCIDO1	8			
3.3	ACIDIFICAÇÃO DA MATRIZ	20			
3.3.1	Composição dos fluidos utilizados para acidificação o	Je			
	poços	24			
3.3.2	Microemulsões2	29			
3.3.3	Aplicação de microemulsões na acidificação da matriz	;2			
4	EXPERIMENTAL	6			
4.1	MATERIAIS	36			
4.2	EQUIPAMENTOS	7			
4.3	METODOLOGIA				
4.3.1	Desenvolvimento das microemulsões ácidas37				
4.3.1.1	Seleção e caracterização dos tensoativos não iônicos etoxilados				
4.3.1.2	Seleção dos cotensoativos40				
4.3.1.3	Seleção das fases oleosas41				
4.3.1.4	Construção dos diagramas pseudoternários42				
4.3.1.5	Preparo das microemulsões líquidas ácidas44				
4.3.2	Caracterização das microemulsões ácidas44				
4.3.3	Avaliação da corrosividade das microemulsões ácidas	50			
4.3.3.1	Teste qualitativo – Análise em microscópio óptico	50			
4.3.4	Caracterização físico-química da rocha carbonática54				
4.3.5	Avaliação da eficiência dos fluidos ácidos desenvolvidos	59			
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30			
5.1	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES E DO)S			
	FLUIDOS MICROEMULSIONADOS DESENVOLVIDOS	30			
5.1.1	Caracterização química dos tensoativos não iônicos etoxilado	S			
	Ultrol L10, L20, L70 e L1006	0			
5.1.1.1	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- ¹ H)6	30			

5.1.1.2	Análise termogravimétrica (TGA)62				
5.1.2	Obtenção dos diagramas pseudoternários66				
5.1.2.1	Estudo da influência da polaridade dos tensoativos não iônicos na				
	obtenção de microemulsões líquidas ácida67				
5.1.2.2	Estudo da influência do cotensoativo no aumento da região de				
	microemulsões líquidas nos diagramas pseudoternários71				
5.1.3	Seleção dos sistemas ácidos microemulsionados75				
5.1.4	Identificação do tipo de emulsão76				
5.1.5	Determinação do diâmetro das gotas e estabilidade das				
	microemulsões82				
5.1.6	Densidade92				
5.1.7	Viscosidade93				
5.1.8	Análise do pH dos sistemas98				
5.2	AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DOS SISTEMAS ÁCIDOS				
	MICROEMULSIONADOS 1, 4, 5, 7 10 E 12				
5.2.1	Análise da corrosão em microscópio óptico99				
5.2.2	Teste de perda de massa102				
5.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ROCHA				
	CARBONÁTICA106				
5.3.1	Determinação da porosidade e permeabilidade dos plugues de				
	rocha106				
5.3.2	Difratometria de raios X (DRX)109				
5.3.3	Fluorescência de raios x (FRX)111				
5.4	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS FLUIDOS ÁCIDOS				
	DESENVOLVIDOS - TAXA DE REAÇÃO ROCHA-FLUIDO112				
6	CONCLUÇÕES118				
7	SUGESTÕES120				
	REFERÊNCIAS121				

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia não renovável do mundo de origem fóssil e é encontrado em bacias sedimentares específicas, formadas por camadas ou lençóis porosos de areia, arenito ou calcário. A partir do seu refino são obtidas matérias primas que abastecem as centrais petroquímicas e produzem materiais essenciais para a vida humana do século XXI (MORAIS; NETO, 2014).

O petróleo foi o grande propulsor da economia mundial nas últimas décadas, chegando a representar quase 50% do consumo mundial de energia primária. No Brasil, o petróleo ocupa uma posição de destaque, representando 30% da produção de energia primária (MORAIS; NETO, 2014). Recentemente, o país vive uma crise neste setor devido à desvalorização da maior empresa petroleira nacional, a Petrobras, e a constante queda no preço do barril do petróleo. O valor do petróleo caiu mais de 55% chegando a menos de US\$ 50/ barril em junho de 2015. Esse é o menor preço desde 2009 (G1, 2016) e uma pesquisa da *Reutors* afirma que os preços do petróleo subirão gradualmente para US\$ 60 por barril até o final de 2017 (REUTORS, 2017). Devido a este cenário, processos que objetivam estimular, otimizar e reduzir custos da produção de poços já explorados são de extrema importância.

A taxa de recuperação média do óleo mundial é de 33%. Aumentando-se esse valor em 10%, o impacto seria uma extensão das reservas atuais por mais 30 anos, permitindo o desenvolvimento de novas fontes de energias renováveis e uma transição energética eficiente (TRABELSI *et al.*, 2012). Esse é o grande desafio e objetivo das indústrias petrolíferas e principalmente para os setores de estimulação de poços (rochas-reservatório) e recuperação de petróleo.

Denomina-se estimulação de uma rocha-reservatório qualquer operação ou intervenção realizada em uma jazida portadora de hidrocarbonetos, de forma a aumentar sua produtividade, seja estabelecendo canais de alta condutividade para o escoamento de fluidos entre o reservatório e o poço, seja aumentando a permeabilidade original da rocha. Desta forma, é facilitado o escoamento de fluido da rocha para o poço (FERNANDES, 2001).

Neste contexto, as operações de estimulação podem ser classificadas, basicamente, em três categorias: fraturamento hidráulico; fraturamento ácido e acidificação da matriz (FERNANDES, 2001), que serão apresentadas e discutidas

com foco na acidificação e desenvolvimentos de fluidos. Esses processos visam aumentar a permeabilidade da formação rochosa através da criação de canais condutivos, fraturas ou através da remoção dos danos.

Nos fraturamentos hidráulico e ácido são injetados fluidos com elevada viscosidade para embater com a rocha e provocar a formação de fraturas, as quais originam canais livres para o escoamento do óleo e gás. Na acidificação da matriz o foco já é outro. Não há concepção de fraturas na rocha e sim desobstrução dos poros pela dissolução da rocha e das incrustações orgânicas ou inorgânicas através da reação com o ácido injetado. As composições e características dos fluidos utilizados em cada metodologia dependem do tipo da rocha e das condições operacionais de processo.

O foco desta Dissertação é na estimulação de reservatórios via acidificação da matriz, visando o desenvolvimento de fluidos eficientes que reduzam as implicações causadas pelas soluções ácidas geralmente injetadas, tais como: alta corrosão e elevada taxa de reação rocha-fluido (MARKEY *et al.*, 2014).

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver fluidos microemulsionados estáveis contendo ácido clorídrico e que fossem eficientes no processo de acidificação da matriz ao reduzir a corrosão e taxa de reação fluido-rocha.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo principal fosse alcançado, este trabalho foi dividido em cinco tópicos principais:

1) Desenvolvimento das microemulsões ácidas;

Seleção dos tensoativos não iônicos à base de álcool laurílico etoxilado e a caracterização de suas estruturas químicas por meio da técnica de espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-1H) e análise termogravimétrica (TGA) para avaliar a temperatura de degradação do tensoativo;
 Seleção dos cotensoativos;

Seleção das fases oleosas;

 Construção dos diagramas de fases pseudoternários para selecionar as melhores composições dos componentes visando sistemas microemulsionados líquidos;

- Preparação das microemulsões;

2) Caracterização das microemulsões ácidas;

- Teste da gota de solubilidade para identificação do tipo da microemulsão formada;

 Determinação da distribuição do tamanho de gotas nas temperaturas de 25 e 45 °C para avaliação da estabilidade dos sistemas;

- Determinação da densidade das microemulsões ácidas;

- Determinação da viscosidade das microemulsões ácidas;

- Análise do pH das microemulsões ácidas.

3) Avaliação da corrosividade das microemulsões ácidas

 Análise via microscopia óptica da corrosão provocada pelos sistemas microemulsionados ácidos – Teste qualitativo.

 Avaliação da corrosão via perda de massa de um corpo de prova metálico provocada pelos sistemas microemulsionados ácidos - Teste quantitativo;

4) Caracterização físico-química da rocha carbonática

- Determinação da porosidade e permeabilidade da amostra de rocha;

- Análise de difratometria de raios X (DRX) para identificação mineral através da caracterização da estrutura cristalina presente na amostra de rocha;

 Análise de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) para identificação dos elementos químicos constituintes na amostra de rocha.

5) Avaliação da eficiência dos fluidos ácidos desenvolvidos

- Avaliação da taxa de reação fluido-rocha

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente, os centros de pesquisa têm como um de seus principais objetivos o desenvolvimento e aplicação de técnicas capazes de aumentar a economicidade de um campo de petróleo, quer seja pela antecipação da produção ou pelo aumento do fator de recuperação do campo. Dentre estas técnicas, destaca-se a estimulação das formações (THOMAS, 2001).

A redução da produção de um poço pode estar associada a uma redução da permeabilidade da rocha, devido a incrustações e precipitações. Essa redução da permeabilidade na região próxima ao poço é conhecida como "dano". Os métodos de estimulação visam o incremento da produção, ou no caso de poços injetores a injetividade, por meio da remoção do dano ou criando caminhos de escoamentos alternativos (MILLIGAN; SHELL, 1994).

Nos próximos tópicos, serão abordados os fundamentos que governam essas operações de estimulação de poços de petróleo.

3.1 FRATURAMENTO HIDRÁULICO

Um dos principais métodos de estimulação de poços utilizados na indústria do petróleo é o fraturamento hidráulico, que se trata de uma operação que, embora possa ser bastante lucrativa, se mal especificada, projetada ou conduzida, pode acarretar inclusive na perda do poço produtor e em drásticas consequências ambientais (CASTRO; FILHO, 2002).

O processo consiste em injetar um fluido de fraturamento na formação rochosa, utilizando uma pressão suficientemente alta para que haja a ruptura da formação, iniciando uma fratura que irá se propagar conforme o bombeio do fluido. A Figura 1 ilustra um procedimento de fraturamento hidráulico, onde o fluido injetado se propaga no interior da zona produtora provocando o rompimento estrutural da formação (CASTRO; FILHO, 2002).

Ao longo do tempo foram desenvolvidos vários tipos de fluidos de fraturamento para se adequarem aos diferentes reservatórios de petróleo existentes. Os tipos de fluidos de faturamento incluem: fluidos base água, base óleo, multifásicos e à base de tensoativos. Os fluidos base água são os mais utilizados, mas como deixam resíduos insolúveis na rocha reservatório, surgiu a necessidade de se desenvolver fluidos mais limpos, como o fluido à base de tensoativos, considerado um fluido livre de sólidos insolúveis (GOMES *et al.*, 2010). A Tabela 1 expõem resumidamente os tipos de fluidos utilizados no faturamento hidráulico.



Figura 1. Fraturamento hidráulico

Fonte: HAMILTON, 2014.

Base do Fluido Tipo de Fluido		Principal composição	Usado para		
	Linear	Guar, HPG, HEC, CMHPG	Fraturas curtas, baixa temperatura		
Água	Reticulado	Reticulador + Guar, HPG, CMHPG ou CMHEC	Fraturas longas, alta temperatura		
	Micelar	Eletrólito + Surfactante	Fraturas moderadas, temperatura moderada		
Espuma	Base água	Espumante + N ₂ ou CO ₂	Formação de baixa pressão		
	Base ácido	Espumante + N ₂	Formação de carbonato com baixa pressão		
	Base álcool	Metanol + Espumante + N ₂	Baixa pressa, formação sensível à água		
Óleo	Linear	Agente geleificante	Fraturas curtas, formações sensíveis à água		
	Reticulado	Agente geleificante + agente reticulador	Fraturas longas, alta temperatura		
	Emulsão em água	Água + óleo + emulsificante	Fraturas moderada, bom controle na perda de fluido		
	Linear	Guar ou HPG	Fraturas curtas, formações carbonáticas		
Ácido	Reticulado	Agente reticulador + Guar ou HPG	Longas, largas fraturas, formações carbonáticas		
	Emulsão em óleo	Ácido + óleo + emulsificante	Fraturas moderadas, formações carbonáticas		

Tabela 1. Fluidos de fraturamento e suas condições de uso

*HPG: Hidroxipropril guar / *CMHPG: Carboximetil hidroxipropil guar /* CMHEC: Carboximetil Hidroxietil Celulose

Fonte: Adaptado de GIDLEY et al., 1989.

A tendência natural após o alivio da pressão de injeção do fluido é que a formação retorne à posição inicial. Porém, para evitar que este fato ocorra e manter a fratura desobstruída após a sua abertura é injetado juntamente com o fluido um material de sustentação chamado propante, conforme ilustrado na Figura 2 (PANGILINAM *et al.*, 2016).



Figura 2. Atuação do agente propante

Fonte: Adaptado de PANGILINAN, 2016.

Os propantes são pequenas partículas que podem ser classificadas como convencionias ou avançadas. Dentre os propantes convencionais estão: areia, cerâmica, cascas de nozes e grânulos de vidro; já aqueles que são revestidos com uma fina camada de polímero são conhecidos como propantes avançados (ZOVEIDAVIANPOOR; GHARIBI, 2015). Este material granular fornece à fratura sustentação e alta permeabilidade para que haja o escoamento do fluido contido no reservatório preferencialmente pelo interior da fratura (GOMES *et al.*, 2010).

A viscosidade dos fluidos utilizados no processo de fraturamento hidráulico deve ser baixa na coluna do poço para reduzir a perda de carga e alta durante a propagação e fechamento da fratura, para evitar a decantação do propante. Após o fechamento da fratura, a viscosidade deve ser reduzida rapidamente para facilitar a limpeza do poço (ECONOMIDES; NOLTE, 1989).

Na utilização de propantes convencionais, alguns problemas têm sido observados, tais como: a areia não foi capaz de resistir a tensões elevadas de encerramento (LI *et al.*, 2014); a cerâmica foi introduzida para remover este problema, porém sua alta densidade específica restringiu sua utilização devido a um processo de decantação que ocorreu antes deste propante atingir o fim da fratura (WATANABE, 2009); a utilização de grânulos de vidro foi restrita devido aos altos custos de energia e produção e sua aplicação foi limitada a certas profundidades, devido à sua baixa resistência a tensões elevadas de encerramento (TSUNEDA *et al.*, 2003).

Assim, pesquisadores têm voltado seus estudos para o uso de polímeros, com a finalidade de melhorar a qualidade da operação. Uma alternativa são os propantes revestidos (*coated proppant*) que são constituídos por um substrato (isto é, propante) e uma ou duas camadas de polímero (LI *et al.*, 2011). A areia, cerâmica, grânulos de vidro, partículas de carbono, bauxita e outros recursos naturais são possíveis candidatos à aplicação como substratos para revestimento com polímero e apresentam bons resultados (LI *et al.*, 2014). Dentre os polímeros orgânicos comumente utilizados estão: resinas, furano, poliésteres, vinil ésteres e poliuretano. Os polímeros utilizados para revestimento de propantes e suas propriedades são apresentados na Tabela 2.

Polímero	Temperatura de degradação térmica (°F)	Resistência ao calor	Resistência ácida	Resistência à água
Resinas epóxi	250-400	Excelente	Boa	Boa
Poliéster	212-300	Razoável	Razoável	Boa
Poliuretano	210-250	Boa	Razoável	Razoável
Fenol aldeído	250-400	Excelente	Boa	Boa
Ésteres vinílicos	212-300	Razoável	Boa	Boa

Tabela 2. Polímeros utilizados para revestimento dos propantes e suas características

Fonte: Adaptado de ZOVEIDAVIANPOOR; GHARIBI., 2015.

A utilização de polímeros hidrofóbicos pode proporcionar um revestimento com excelente resistência ao cisalhamento, porque eles são menos afetados pela água em comparação com os polímeros hidrofílicos. Para alguns autores (SENTURK *et al.*, 2006), as resinas epóxi são os principais tipos de polímeros utilizados para o revestimento de propantes por apresentarem melhores propriedades quando comparadas com outros tipos de polímeros. Zoveidavianpoor e Gharibi (2015) indicaram para o revestimento de propantes o poliéster, por apresentar alta resistência a temperatura, alta resistência química e alta capacidade de compressão.

Apesar do fraturamento hidráulico ser utilizado há bastante tempo não significa que seus impactos sejam insignificantes. Pelo contrário, desde o seu surgimento já foram revelados vários graves impactos ambientais provocados por esse processo. De forma antecipada, cumpre salientar os impactos geológicos com o aumento de abalos sísmicos e o atingimento a saúde pública, uma vez que existe uma grande possibilidade de contaminação das fontes de abastecimento de águas subterrâneas (aquíferos e lençóis freáticos) pelos fluidos (químicos ou não) e por demais substâncias tóxicas presentes de forma natural nas formações geológicas (CRUZ, 2013).

3.2 FRATURAMENTO ÁCIDO

O fraturamento ácido (estimulação química mecânica) é uma técnica de estimulação que consiste na injeção de uma solução ácida mediante a uma pressão superior à pressão de ruptura da formação rochosa. Inicialmente, um líquido viscoso é injetado para iniciar a fratura e em seguida uma solução ácida geleificada, aerada ou emulsionada é bombeada para propagar a fratura, criando canalizações que favorecem o aumento do escoamento dos hidrocarbonetos do reservatório para o poço (ELIAS,2010).

A condutividade da fratura é obtida por meio da reação do ácido com a rocha, criando canalizações irregulares nas faces da fratura, que permanecerão mesmo após seu fechamento. Os comprimentos das fendas são mais reduzidos devido à dificuldade em controlar a reatividade do ácido ao longo da fratura. O fraturamento ácido dispensa a utilização de um agente de sustentação, pois a ação do ácido provoca o surgimento de canais de alta permeabilidade, mesmo após a retirada da pressão imposta pela operação (FILHO, 2014).

Para que ocorra um fraturamento, há necessidade que o fluido seja viscoso o suficiente para embater com a rocha. Por exemplo, a viscosidade do fluido está proporcionalmente relacionada com o volume e a largura da fratura que será criada. Fluidos com elevadas viscosidades irão gerar fraturas de maior volume e largura. Além disso, fluidos viscosos diminuem a taxa na qual o ácido é consumido pela formação, permitindo que o ácido penetre mais profundamente na fratura antes de ser gasto (JACOBS, 1988).

Vários aditivos são conhecidos por atuarem como agentes viscosificantes ou geleificantes para a operação de faturamento ácido (JACOBS, 1988). O termo gel é representado por um sistema formado com partículas coloidais de estruturas rígidas (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios. Assim, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que só ocorrem pela alteração apropriada das condições físico-químicas da dispersão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente,

preparados a partir de polímeros sintéticos e biopolímeros de elevada massa molar, tais como: poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA), goma guar, amidos e semelhantes (ARVIND, 1992; KUBOTA, 2002). A viscosidade desses polímeros em solução é função da sua massa molar, sendo assim, quanto maior a massa molar, maior a viscosidade. Neste caso, a geleificação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas. Outra alternativa é a adição de agentes reticulantes (*crosslinkers*) que favorecem a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas acarretando elevadas viscosidade aos fluidos de faturamento. A maioria dos agentes geleificantes apresentam estruturas químicas reticuladas. Esse mecanismo descrito é ilustrado na Figura 3 (MONTGOMERY, 2013).



Figura 3. Viscosidade intrínseca das soluções em função da concentração de polímero

Fonte: Adaptado de MONTGOMERY, 2013.

Outra opção para compor os géis de fraturamento são os surfactantes viscoelásticos. Esses surfactantes formam micelas com diferentes estruturas e, dependendo das condições físicas ou químicas do sistema, ocorrem transformações de uma estrutura em outra e essas transições provocam diferentes comportamentos reológicos. Por exemplo, a passagem de uma micela esférica para uma micela cilíndrica (*wormlike*) corresponde a um aumento drástico de elasticidade e viscosidade para o fluido. Como mostrado na Figura 4, o emaranhamento das micelas cilíndricas aumenta a viscosidade dos líquidos, assim como os polímeros. Sob cisalhamento, estas micelas podem se desfazer e se reorganizar, por isso, são muitas vezes chamados de "polímeros vivos" (Yang, 2002).



Figura 4. Ilustração esquemática de um emaranhado de micelas wormlike formando uma rede.

Fonte: YANG, 2002

KANICKY em 2011 sugeriu a utilização de retardadores como alquil sulfonados, alquil fosfonados ou alquil aminas para controlar a velocidade de reação do ácido. Estes aditivos formam filmes hidrofóbicos sobre as superfícies das rochas carbonáticas e estas películas protetoras atuam como uma barreira para retardar o ataque. Outro método envolve a utilização de agentes espumantes para estabilizar a espuma de dióxido de carbono que é formada quando o CO₂ é liberado como um produto do processo de ataque ácido. Esta espuma de CO₂ age como uma barreira para retardar o ataque ácido. Mais uma opção para controlar o ataque ácido no poço de petróleo é a utilização de emulsões que contenham querosene ou diesel como fase oleosa contínua e ácido clorídrico como a fase aquosa dispersa. As emulsões de ácido em óleo são geralmente utilizadas porque o óleo separa o ácido da superfície do carbonato (e dos equipamentos, reduzindo assim o nível de corrosão). Ademais, as taxas de reação com o ácido podem ser ainda mais reduzidas por tensoativos retardadores que aumentam a capacidade de umedecimento da superfície das rochas pelo óleo.

3.3 ACIDIFICAÇÃO DA MATRIZ

Acidificação da matriz é uma das mais antigas técnicas de estimulação utilizada para remover danos da região próxima ao poço. Ela foi inicialmente aplicada em reservatórios carbonáticos e há anos tem sido estendida para mineralogias mais complexas. Até agora, a acidificação da matriz é uma técnica relativamente simples de estimulação que tornou-se um dos métodos mais efetivos economicamente para melhorar significativamente a recuperação de hidrocarbonetos (WEIDNER, 2011). Na acidificação da matriz, o objetivo é melhorar ou restaurar a permeabilidade da região próxima ao poço. O processo de dissolução forma canais de fluxo condutivos chamados *wormholes* (caminhos derivados da ampliação e conexão dos poros) que facilitam o escoamento do petróleo para região próxima à saída do poço, aumentando-se sua produtividade (ZAKARIA; NASR-EL-DIN; ZIAUDDIN, 2015). A Figura 5 ilustra diferentes tipos de *wormholes* formados após à acidificação da matriz.



Figura 5. Tipos de estruturas oriundas da dissolução do ácido nas rochas

Fonte: Adaptado de KHARISOV et al., 2011.

O aumento da permeabilidade do reservatório ocorrerá ao diminuir-se a queda de pressão associada com a produção e ao injetar-se líquidos nas rochas com o objetivo de alargar os poros ou remover danos na formação originados por fluidos de perfuração e completação. O aumento da produção de petróleo causado pelo processo de acidificação dependerá da pressão do reservatório e se a permeabilidade da formação ao lado do poço também está danificada. A remoção do dano pode incrementar essa produção de 10 a 100 vezes (KING,1986).

Durante a acidificação da matriz, o ácido é injetado com uma pressão inferior à pressão de formação, para evitar fraturas durante o tratamento, buscando melhorar a permeabilidade na vizinhança do poço, ao invés de afetar o reservatório (SINGH; QURAISHI, 2015). O conhecimento do tipo de formação e detalhes da sua composição (mineralogia) é de fundamental importância para se alcançar resultados positivos no processo de acidificação. As formações carbonáticas são comuns e muitas vezes compostas de carbonato de cálcio (CaCO₃), quer como calcita ou giz, ou dolomita (CaMg (CO₃)₂). Estas rochas são historicamente tratadas com HCl ou em aplicações de alta temperatura com um ácido fraco tal como ácido acético ou ácido fórmico. As Equações 1 e 2 mostram as reações de cada um dos minerais de carbonato mencionados acima com HCl. A melhor concentração do HCl em tais tratamentos é de 15 %m/m. A Figura 6 mostra a ação da solução ácida na porosidade da rocha (ALKHALDI *et al.*, 2009;. BUIJSE *et al.*, 2004).

 $\begin{array}{lll} \mbox{CaCO}_3 + 2\mbox{HCl} & \rightarrow & \mbox{CO}_2 + \mbox{H}_2\mbox{O} + \mbox{CaCl}_2 & & \mbox{Equação 1} \\ \mbox{CaMg(CO}_3)_2 + 4\mbox{HCl} & \rightarrow & 2\mbox{CO}_2 + 2\mbox{H}_2\mbox{O} + \mbox{CaCl}_2 + \mbox{MgCl}_2 & & \mbox{Equação 2} \end{array}$



Figura 6. Ação da solução ácida na porosidade da rocha.

Fonte: Adaptado de HALLIBURTON, 2015.

Em formações de arenito, o tratamento é mais complicado do que em formação de carbonatos, pois elas contêm até 20 minerais diferentes em sua composição. As características comuns de formações de arenito incluem uma porção de calcita (CaCO₃), uma porção de minerais argilosos tais como montmorilonita, ilita ou caulinita, e uma porção de quartzo (SiO₂). Os operadores normalmente usam uma mistura de HCI e ácido fluorídrico (HF) para estimular formações de arenito. A composição do fluido é cerca de 12% em massa de HCI e 3% em massa de HF e, embora a proporção de HCI para HF possa variar entre 4:1 a

9:1, a concentração de HF raramente excede 5% em massa (O'DRISCOLL *et al.*, 2005; THOMAS *et al.*, 2002; HALLIBURTON, 2015).

As principais propriedades das rochas que influenciam o comportamento dos reservatórios são (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006):

 Porosidade: definida como a relação entre o volume de vazios e o volume total da rocha;

 Compressibilidade: definida como a variação da fração do volume inicial da rocha, com a variação unitária de pressão. O esgotamento de fluidos produzidos faz com que haja uma variação da pressão interna da rocha, deixando-a sujeita a tensões que provocam modificações nos grãos, nos poros e no volume total da rocha;

 Capilaridade: os fenômenos capilares ocorrem devido a atrações entre as moléculas. Uma molécula situada no interior do líquido é atraída igualmente pelas moléculas que a cercam. Porém, uma molécula situada na superfície do líquido está cercada por moléculas diferentes e, portanto, é atraída com diferentes intensidades pelas moléculas;

- Permeabilidade: medida da capacidade da rocha de se deixar atravessar por fluidos, ou seja, é o inverso da resistência à passagem de um fluxo.

MACHADO e colaboradores (2016) investigaram o tamanho dos poros antes e depois da injeção de HCI em amostras de rochas carbonáticas com coquinas (acumulações de conchas de invertebrados, no presente caso, especificamente de bivalves e ostracodes retiradas de poços do pré-sal). Os autores utilizaram dois programas desiguais, mas ambos seguindo o mesmo método de microtomografia computadorizada de raios-X para avaliar a porosidade, tamanho dos poros e a formação de *wormhole* nas amostras de rochas. A Figura 7 ilustra a porosidade antes e depois da amostra rochosa sofrer o tratamento ácido. É possível observar o incremento na porosidade causada pela injeção do ácido, onde o diâmetro dos poros sofreu um aumento de 33% em média. Os autores concluíram que o processo de acidificação realmente alterou as características das rochas, aumentando sua permeabilidade e, por consequência, é um método efetivo para a estimulação de poços.

Figura 7. Representação 3D das amostras (a) antes e (b) depois da acidificação. (I) Frontal, (II) lateral e (III) Representação 3D dos poros (densidade)



Fonte: Adaptado de MACHADO et al., 2016.

3.3.1. Composição dos fluidos utilizados para acidificação de poços

Assim como no fraturamento ácido, polímeros sintéticos ou naturais e tensoativos também podem ser utilizados na composição do fluido de acidificação com o objeto de aumentar a viscosidade do fluido, evitar que o ácido seja consumido rapidamente e para inibir o processo de corrosão (FINK, 2003; KLELLAND, 2010; MORADI-ARAGHI, 2000).

A composição do fluido utilizado para a acidificação de poços depende das características da matriz e dos constituintes dos poços. Um aditivo de extrema importância para esse processo são os inibidores de corrosão. Existem diferentes classificações para os inibidores, baseadas na composição e/ou comportamento do químico. Quanto à composição, classificam-se os inibidores orgânicos e inorgânicos e quanto ao comportamento, classificam-se como oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção (GENTIL, 2003).

NOOR; AL-MOUBARAKI (2008) relataram que a prevenção da corrosão mais adequada para proteger superfícies metálicas contra o processo corrosivo em meio ácido ocorre por adsorção através da superfície metálica. Segundo os autores, o processo de adsorção pode ser descrito por dois tipos de interação: a fissorção que envolve forças eletrostáticas entre cargas iônicas ou dipolos das espécies adsorvidas e a carga elétrica da interface metal/solução, onde a energia de adsorção é baixa e, por isso, a interação é estável frente a temperaturas relativamente baixas e a quimissorção que envolve transferência ou compartilhamento de cargas entre as moléculas dos inibidores e a superfície do metal através de ligações covalentes coordenativas. A quimissorção é caracterizada por uma energia de adsorção muito mais forte do que a adsorção física e, portanto, representa uma interação mais estável sob temperaturas elevadas.

Outra possibilidade, muito bem vista pelos pesquisadores é a utilização de sistemas emulsionados. A tecnologia de emulsão tem sido utilizada nos tratamentos ácidos de rochas reservatórios na região próxima ao poço. No processo de acidificação da matriz, o ácido é consumido rapidamente o que provoca a corrosão do metal que compõe os tubos utilizados no processo de perfuração e estabilização do poço. Por conseguinte, a penetração profunda do ácido, bem como a redução da taxa de corrosão são alvos. Desta forma, um método para alcançar tal retardamento, mais profundos *wormholes* na formação e evitar o processo de corrosão é utilizando o ácido em forma de emulsão, onde o ácido clorídrico ou outros ácidos são injetados como uma emulsão de água em óleo ou encapsulado, conhecido também como ácido retardado (*retarded acid*) (YAARI *et al.*, 2014).

O ácido clorídrico é geralmente utilizado como a fase interna da emulsão. Para a fase externa, petróleo e diesel são os hidrocarbonetos mais usados. O hidrocarboneto como fase externa atua como uma barreira de difusão, reduzindo a difusão das gotas de ácido para a superfície da rocha, o que ajuda na criação de profundos *wormholes* (HOEFNER, FOGLER, 1985; DACCORD *et al.*, 1989).

Uns dos primeiros trabalhos encontrados na literatura foi de William e colaboradores (1980), onde os autores desenvolveram um fluido à base de emulsões do tipo água-óleo. A fase aquosa utilizada foi água salina e a fase oleosa continha diesel à 90% e 2% de surfactante. O fluido preparado apresentou alta viscosidade, acima de 1000 cp (a uma taxa de 100 s⁻¹).

Vários estudos (ROZIERES *et al.*, 1994; NAVARRETTE *et al.*, 1998; AL-MUTAIRI *et al.*, 2008) examinaram a reção do ácido emulsionado com o carbonato. Navarrette e colaboradores (1998) indicaram que a taxa de reação do ácido HCI emulsionado (28 %m/m) com o calcário foi 8,5 vezes menor do que a reação do ácido HCI (28 %m/m) em solução aquosa.

Os ácidos emulsionados utilizados no fraturamento e acidificação da matriz apresentam uma proporção de água/óleo de 70/30 em volume, de modo a bombearse taxas mais elevadas de ácido, estabilizadas com um emulsificante. Utilizando essa proporção dos ácidos emulsionados, porém sem adição de HCl ou HF, Yaari e colaboradores (2015) prepararam emulsões de água em óleo e avaliaram a influência da salinidade do meio no tipo de emulsão formada. A fase aquosa foi composta por uma salmoura de cloreto de sódio em diferentes concentrações (0, 5, 20, 50 e 200 kppm de NaCl). Para a fase oleosa utilizou-se um tipo de querosene conhecido como SAFRA D60 (produzido na Arábia Saudita) e o agente emulsificante foi o Armac T (da empresa Akzo Nobel – HLB = 6.8) e não foram fornecidas maiores informações sobre o emulsificante. Um teste de diluição (ou teste da gota emulsionada) foi empregado para identificar a fase contínua (externa) da emulsão. Neste teste, uma gota da emulsão preparada foi adicionada em uma amostra de água ou óleo (solvente). Se a gota se dispersar na amostra de solvente, a fase externa da emulsão é a mesma do fluido utilizado como solvente. A Figura 8 ilustra os resultados obtidos com o teste descrito.

Figura 8. Tipos de emulsões estabilizadas com surfactante em diferentes salmouras com NaCI: (a) Emulsão óleo-água (O/A) em água industrial, (b) Emulsão óleo-água (O/A) com 5 kppm, (c) Emulsão água-óleo (A/O) com 20 kppm, (d) Emulsão água-óleo (A/O) com 50 kppm e (e) Emulsão água-óleo (A/O) com 200 kppm



Fonte: Adaptado de YAARI et al., 2015.

Em baixa salinidade (≤ 5 kppm) emulsões do tipo O/A são formadas (Figuras 11a e 11b), pois a gota não se dispersou na fase oleosa. Já em alta salinidade (≥ 20

kppm) a gota não se dissipou em água, sugerindo que a emulsão formada é do tipo A/O (Figuras 11c e 11d) (YAARI *et al.*, 2015). Isso ocorre porque quando a salinidade é elevada provoca um efeito de blindagem eletrostática devido à interação do grupo hidrofílico do surfatante com os íons dispersos na fase aquosa, como consequencia tem-se também uma diminuição da interação entre a fase aquosa e as moléculas anfifílicas. Desta maneira, um aumento da salinidade provocou um aumento da solubilidade do surfatante na fase óleo, o que provoca a inversão da emulsão de O/A para A/O (ARAÚJO, 2013). Essa avaliação da inversão da emulsão é extremamente importante, pois dependendo da salinidade da água utilizada para preparação do fluido de acidificação, propriedades e características desejadas podem ser perdidas, prejudicando o processo de uma forma imensurável.

Mutairi e Hill (2007) estudaram o efeito do tamanho das gotas na estabilidade do ácido emulsionado. O diesel e o surfactante catiônico compuseram a fase oleosa e uma solução de 15 %m/m de HCl, a fase aquosa. O modo e a velocidade da mistura exibiram uma forte influência sobre as características da emulsão produzida.

As emulsões foram preparadas de duas formas diferentes: (a) adição da mistura ácido + inibidor de corrosão à mistura diesel + emulsionante seguida de uma agitação manual de alguns minutos e (b) adição da mistura ácido + inibidor de corrosão à mistura diesel + emulsionante sob cisalhamento em um equipamento fornecedor de alta energia. As emulsões obtidas apresentaram os seguintes tamanhos médio de gota: (a) 19 µm e (b) 9 µm. Ao adicionar o ácido no diesel sob alto cisalhamento produz-se tamanhos de gotas menores e emulsões amarelas mais claras. O fornecimento de baixa energia através da agitação manual produz uma emulsão mais viscosa e escura. As observações mencionadas anteriormente indicam que o modo e a taxa de cisalhamento afetam o tamanho e cor das emulsões produzidas. A aplicação de alta energia e cisalhamento são requeridas para formar emulsões menores e estáveis. A emulsão obtida na primeira preparação (a) rompeuse completamente em cerca de uma hora a 60° C e 300 psi. Já a emulsão obtida no preparo (b) permaneceu por mais de quatro dias sem quebrar nas mesmas condições. Os autores também observaram que a viscosidade do ácido emulsionado aumentou com o aumento do tamanho das gotículas de emulsão no sistema. A viscosidade também aumentou com o alargamento da distribuição do tamanho das gotas.

Um outro modo de se obter ácidos menos agressivos para o processo além dos mencionados anteriormente, é com a adição de um agente retardante. Fayzi e colaboradores (2015) sugeriram dois novos agentes retardantes (R1 e R2) feitos pela combinação de sulfeto de cálcio, hidróxido de sódio, propanol, fenolftaleína e etanol. Os resultados obtidos com os agentes sugeridos foram confrontados com os resultados de um agente retardante comercial (F-98 – Bj Services Co). O agente R1 reduziu a taxa de reação do ácido com a rocha carbonática devido a interações físicas e químicas. Esse agente é um tensoativo que recobre a superfície da rocha prevenindo o contato com o ácido, sendo assim, o contato e a taxa de reação do ácido com a rocha diminuíram. Em relação ao aspecto químico, o R1 dissemina íons de hidrogênio os quais aumentam a estabilidade e a "força" da solução ácida, já o agente R2 é um surfactante aniônico que em solução também forma uma camada protetora sobre a rocha e com a redução do pH da solução com o tempo (devido as reações de consumo do ácido pela rocha), R2 eleva a concentração de íons de hidrogênio e provoca um aumento da acidez do meio. A Figura 9 indica o resultado do teste de dissolução da rocha em relação ao tempo à uma temperatura fixa de 30°C. O eixo das ordenadas é representado pela quantidade de ácido consumida para dissolver o carbonato de cálcio e o eixo das abscissas pelo tempo (0 a 16 minutos).



Figura 9. Concentração do íon de cálcio em solução ácida de 28 %m/m na presença de diferentes agentes retardantes (2 %m) sob temperatura de 30 °C.

Fonte: Adaptado de Fayzi et al., 2015.

Como mostrado, na ausência do agente retardador a concentração de cálcio é máxima, porque o ácido reage com a rocha reservatório drasticamente (com todo o seu potencial). No entanto, ao utilizar-se um agente retardador, esses mantêm a força do ácido inalterada e provoca uma diminuição na concentração de cálcio dissolvida.

A concentração de cálcio é mínima na presença do RE2 nos primeiros 10 minutos, mas depois disso, aumenta gradualmente. A solução ácida é retardada por RE2 nos primeiros minutos, mas a força do ácido aumenta com o tempo, porque RE2 é um agente que libera íons de hidrogênio conforme ocorre um aumento no pH do meio o que potencializa a ação do ácido. Portanto, RE2 não é um agente apropriado para acidificação muito profunda. Recomenda-se usar RE1 para a operação de acidificação profunda com uma solução de ácido 28% em massa, pois provocou uma ação retardante por mais tempo. Como mostrado na Figura 9, o ácido na presença do RE1 foi retardado por mais tempo do que quando se utilizou o agente comercial F- 98 para uma solução ácida de 28% em massa. O agente RE2 também se mostrou eficaz para o processo de acidificação e a obtenção de uma dissolução de carbonato de cálcio controlada.

3.3.2. Microemulsões

Uma microemulsão é caracterizada por um sistema translúcido, termodinamicamente estável e com tamanhos de gotículas de até 100 nm; já as macroemulsões são representadas por sistemas turvos que possuem tamanhos maiores de 400 nm. Embora as macroemulsões possam apresentar estabilidade cinética, são termodinamicamente instáveis e pode ocorrer uma possível separação de fases. (MASKOVIC *et al.*, 2011; LAWRENCE *et al.*, 2013).

De acordo com Winsor e colaboradores (1948), quando há uma mistura entre uma fase aquosa, oleosa e um tensoativo, existem predominantemente 4 tipos de sistemas em equilíbrio que serão listados a seguir e a Figura 10 ilustra esses sistemas:

Tipo I: A fase oleosa contém uma pequena proporção em equilíbrio com o sistema microemulsionado, contendo também uma porção de óleo não solúvel na parte superior do sistema. (Sistema bifásico).

- Tipo II: Uma pequena porção da fase aquosa encontra-se em equilíbrio com o sistema microemulsionado, havendo um excesso de água na parte inferior do sistema. (Sistema Bifásico).
- Tipo III: O sistema microemulsionado está em equilíbrio com excesso de óleo (parte superior) e água (parte inferior). (Sistema trifásico).
- Tipo IV: Não há excesso de fase aquosa ou oleosa. (Sistema homogêneo monofásico e homogêneo).



Figura 10. Classificação de Winsor

Fonte: Adaptado de YALAVARTHI; VADLAMUDI., 2017.

Dependendo do emulsionante usado, as microemulsões podem sofrer transições entre os tipos de Winsor com bastante facilidade e, em geral, seguem as tendências apresentadas na Figura 11, onde mudanças na concentração de tensoativo ou de salinidade e temperatura podem alterar o tipo de sistema que se encontra em equilíbrio.



Fonte: CALLENDER et al., 2017.

A Figura 12 indica os diferentes tipos e a Tabela 3 os tamanhos das partículas presentes nos principais sistemas emulsionados. As emulsões simples são rotuladas como óleo em água (O/A) quando exibem gotas de óleo dispersas em uma fase aquosa (Fig. 12(a)), ou água-em-óleo (A/O) se ocorre o oposto (Fig. 12(b)), enquanto as emulsões múltiplas ou duplas são simbolizadas por A₁/O/A₂ (Fig. 12(c)) ou O₁/A/O₂ (Fig. 12(e)). Onde, A1 (respectivamente O1) e A2 (respectivamente O2) indicam as fases internas e externas das emulsões (HENRÍQUEZ, 2009).

Figura 12. Tipos de emulsão. (a) Normal ou simples óleo em água O/A, (b) Normal ou simples água em óleo A/O, (c)Múltipla ou dupla A1/O/A2, (d) Múltipla ou dupla O1/A/O2, (e) Biemulsão O1 + O2/A



Fonte: Adaptado de HENRÍQUEZ, 2000.

 Tabela 3. Tamanho de partículas das emulsões e seus aspectos e estabilidade.

Tamanho de partícula	Descrição	Característica
>400 nm	Macroemulsão	Opaca (branca)
10-100 nm	Microemulsão	Transparente e termodinamicamente estável
100-400 nm	Nanoemulsão	Translúcido-transparente. Cineticamente estável e são formadas espontaneamente, há necessidade de aplicação de energia.

Fonte: KALE; DEORE, 2017; ABOOFAZELI, 2010; JIMTAISONG, 2009.

O tipo e distribuição do tamanho das gotículas influenciam todas as propriedades dos fluidos e dependendo dessas características há ou não tendência de desestabilização que, conforme ilustra a Figura 13, ocorrem em algumas etapas.

Os processos ilustrados na Figura 13 podem ocorrer em conjunto ou separadamente. A cremeação é caracterizada quando ocorre a flutuação das emulsões, sendo o mesmo processo que acontece na sedimentação, porém em direção oposta (ROBINS, 2010). Já a floculação ocorre quando as gotas se unem e formam agregados devido à ação das forças coloidais. No entanto, essas gotas permanecem individuais pois estão separadas por uma camada de filme líquido de

fase contínua, ou seja, apesar da agregação, cada gota ainda é uma emulsão separada. A coalescência é o processo de fusão de duas ou mais gotas para formar uma emulsão maior. Nesse caso, as gotas não estão mais separadas pela fase contínua e se tornaram uma única (PETSEV, 2002).



Figura 13. Etapas para a separação de fases em emulsões óleo-água.

3.3.3 Aplicação de microemulsões na acidificação da matriz

AUM e colaboradores (2016) estudaram a eficiência de um sistema à base de microemulsões ácidas de óleo em água para a estimulação via acidificação de rochas carbonáticas. Para alcançar os sistemas de microemulsões ácidas, os tensoativos poliméricos não iônicos à base de álcool laurílico etoxilado (ALK 90) e nonilfenol etoxilado (RNX110), com grau de etoxilação de 9 e 10, respectivamente, foram testados. A Figura 14 ilustra as estruturas químicas destes tensoativos. O butanol foi adicionado como co-tensoativo; xileno e querosene como fases oleosas e como fases aquosas foram utilizadas soluções de HCI, variando-se a concentração de 15 – 36 %m/m. Um diagrama de fases foi construído para se obter a região de microemulsão derivada da mistura dos componentes em diferentes concentrações. Após detalhado estudo sobre as melhores composições que resultaram em sistemas microemulsionados estáveis, os autores selecionaram cinco sistemas para estudo, que são mostrados na Tabela 4.

Fonte: Adaptado de Alvarado et al., 2011.



Figura 14. (a) Estrutura do ALK 90; (b) Estrutura do Renex – RNX110

Fonte: Adaptado de AUM., 2011.

Teste	Sistema	Surfactante	Co- surfactante	Componente oleoso (%)	Componente aguoso (%)	[HCI] %	Classificação de
		(///	(%)	0.0000 (70)		m/m	corrosividade
1	1	23,3	11,7	2,5	62,5	16,3	1B
2	1	25	12,5	5	57,5	15	1B
3	2	23,3	11,7	2,5	62,5	16,3	2B
4	2	16,7	8,3	5	70	18,3	2C
5	2	20	10	5	65	17	2B
6	2	25	12,5	5	57,5	15	1B
7	4	25	12,5	5	57,5	15	1B
8	HCI	-	-	-	-	36	4A
	36%						
9	HCI	-	-	-	-	15	2C
	15%						

Tabela 4 Composição dos fluidos preparados e analisados

Testes de corrosividade foram realizados e os sistemas foram classificados a partir de pequenas manchas (1A até 1B) até corrosivos (4A até 4C). Os resultados são apresentados também na Tabela 4. As análises mostraram que, apesar da concentração de ácido ser praticamente a mesma, o ácido é menos corrosivo quando está microemulsionado.

Esses resultados podem ser explicados por dois mecanismos. O primeiro mecanismo indica que a estrutura das microemulsões, onde o ácido encontra-se disperso na fase contínua, dificulta o processo de difusão do ácido, retardando assim seu ataque. O segundo é caracterizado por um filme formado pela microemulsão, que protege a superfície metálica atuando como um inibidor de corrosão. Esse comportamento também indica que menos inibidor de corrosão é necessário para composição dos fluidos que possuem ácido emulsionado (AUM *et al.*, 2016).

Fonte: Adaptado de Aum et al., 2016

AUM e seus colaboradores (2016) também avaliaram a velocidade de dissolução do carbonato de cálcio com ácidos microemulsionados e os resultados estão apresentados na Figura 15. Ao avaliar esta Figura observa-se que a dissolução do CaCO₃ em solução de HCl 15 %m/m ocorre rapidamente, em aproximadamente 55 segundos e 98 % do carbonato de cálcio é consumido. Os ácidos microemulsionados levam mais tempo para reagir com o carbonato de cálcio (linhas vermelha e verde). O tempo de dissolução foi retardado 53 vezes com o ALK 90 e 18 vezes com o RNX 110, quando comparados com a solução aquosa 15 %m/m de HCL.



Figura 15. Reação do CaCO₃ (consumo) com ácido microemulsionado e solução aquosa de HCI 15%

É importante salientar que nas microemulsões óleo-água (O/A) o ácido se encontra majoritariamente na fase contínua e um pouco na interface. Assim, o mecanismo de retardo é diferente em relação às microemulsões de água-óleo (A/O) encontradas em outros estudos onde o ácido encontra-se confinado na estrutura da emulsão (AUM *et al.*, 2016).

Como mencionado anteriormente, o encapsulamento do ácido é uma técnica também utilizada para retardar a ação do ácido. Esse encapsulamento pode ser realizado através de emulsões múltiplas do tipo água-óleo-água (A/O/A). Sun e colaboradores (2010) estudaram um método para formação de microemulsões múltiplas preparadas em um dispositivo microfluido capilar. Esse dispositivo é constituído de dois capilares cilíndricos alinhados coaxialmente dentro de um largo capilar, como mostrado na Figura 16. O fluido da fase mais interna é bombeado

através do primeiro capilar cilíndrico ou tubo de injeção. A fase intermediária flui através dos interstícios entre o capilar injetor e o largo capilar externo e a fase externa flui para dentro do capilar largo a partir da extremidade oposta ao capilar injetor.





Fonte: Adaptado de Sun et al., 2010

Para a formação de emulsões múltiplas, a fase intermediária, que estará fundida, deve ser imiscível nas duas outras fases. Os autores utilizaram como fase contínua a água, glicerol e poli(álcool vinílico) (PVA); para fase secundária, glicerídeos fundidos de elevada massa molar (SUPPOCIRE AIM, Gattefosse, ponto de fusão (p.f.) 33-35°C) e para fase mais interior uma mistura de água e glicerol que continha os ingredientes ativos. Estas cápsulas permaneceram estáveis à temperatura ambiente durante pelo menos seis meses e não mostraram nenhum vazamento observável. Além da excelente estabilidade da cápsula, a técnica também proporciona facilidade de liberação dos ativos. Essa metodologia mostrou-se promissora e capaz de alcançar ótimos resultados ao substituir o material ativo por HCI e/ou HF para o processo de acidificação de poços (Sun *et al.*, 2010).

Assim a revisão aqui apresentada permite notar que o processo de acidificação da matriz é uma operação que deve ser aperfeiçoada com novas tecnologias, que foram apresentadas, que permitam aumentar a eficiência do processo, incrementando a produção de petróleo.

4. EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Seguem os principais materiais utilizados para elaboração desta Dissertação:

- Amostra de rocha proveniente da formação de Purbeck.
- Acetona P.A ((CH₃)₂CO), usada como recebido. Fabricante: Isofar.
- Ácido clorídrico P.A 32%, usado como recebido. Fabricante: Isofar.
- Agulha metálica de 10 cm.
- Álcool propílico normal P.A (1-Propanol), usado como recebido. Fabricante: Vetec.
- Barras magnéticas com comprimento de 20 mm.
- Cloreto de estanho (OSO) P.A, P.M 225,65, usado como recebido (SnCl₂.2H₂O).
 Fabricante: Synth.
- Clorofórmio Deuterado (CDCl₃). Fabricante: Sigma-Aldrich
- Cupom de aço-carbono 1018 para teste de corrosão.
- Cupom de aço-carbono API P110 para teste de corrosão.
- Etilenoglicol monobutil éter 99% PS (Butilglicol), usado como recebido.
 Fabricante: Vetec;
- Fita de pH 0 14. Fabricante: McolorpHast.
- Papel de filtro qualitativo, diâmetro de 18,5 cm, porosidade de 3 micras.
 Fabricante: Nalgon, ref:3400.
- Querosene com baixo odor, usado como recebido. Fabricante: Sigma Aldrich.
- Seringa descartável sem agulha de 60 mL.
- Solvente Solbrax Eco 175/235, procedente da Petrobras, usado como recebido.
- Tensoativos poliméricos do tipo não iônicos etoxilados, da linha Ultrol® L com 1,
 2, 7 e 10 unidades de óxido de etileno e valores de HLB de 3,6; 6,2; 12,3 e 13,9,
 respectivamente. Fabricante: Oxiteno. Usados como recebidos.
- Trióxido de Antimônio (Sb₂O₃), usado como recebido, P.M 291,50. Fabricante: Synth.
4.2 EQUIPAMENTOS

A seguir são elencados os equipamentos e aparelhagens comuns de laboratório utilizados para a elaboração desta Dissertação:

- Analisador de tamanho de partícula Zetasizer Nano ZS, da Malvern.
- Analisador Termogravimétrico, modelo Q 500. Fabricante: TA instruments.
- Automated permeameter porosimeter system DV 4000. Fabricante: Weatherford.
- Balança digital, Martes AL500, precisão: 0,0001g.
- Célula de pressão de 500 mL. Fabricante: Fann Instrument Company.
- Densímetro digital, modelo DMA 4500 M, Anton Paar.
- Difratômetro de Raios X, modelo AXRD Benchtop. Fabricante: PROTO ManufacturingBruker-D4.
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, modelo Mercury 300, 300 MHz, Varian.
- Estufa modelo 400-3ND. Fabricante: Nova ética.
- Leco TGA-701
- Manômetro de 230 psi. Fabricante: WIKA.
- Microscópio óptico digital 3D KH-8700. Fabricante: Hirox
- Placa de agitação com 10 pontos, RT 10. Fabricante: IKA WERKE;

4.3. METODOLOGIA

A seguir serão descritas as metodologias utilizadas no desenvolvimento desta Dissertação, que está dividida da seguinte forma: (I) desenvolvimento das microemulsões ácidas; (II) avaliação da corrosividade dos fluidos desenvolvidos; (III) caracterização físico-química da amostra de rocha carbonática; (III) avaliação da eficiência dos fluidos emulsionados ácidos.

4.3.1. Desenvolvimento das microemulsões ácidas

Neste tópico, serão descritos a seleção e a caracterização dos materiais que foram utilizados no preparo das microemulsões ácidas; a obtenção dos diagramas

pseudoternários compostos por ácido clorídrico/tensoativo/óleo e ácido/tensoativo e cotensoativo/óleo, para a seleção das composições que seriam utilizadas no desenvolvimento de sistemas microemulsionados estáveis, visando sua aplicação como fluidos para acidificação de matrizes, e o preparo e caracterização desses microfluidos ácidos.

4.3.1.1 Seleção e caracterização dos tensoativos não iônicos etoxilados

As propriedades funcionais dos tensoativos, tais como redução da tensão interfacial e efeito emulsionante, são dependentes do valor do equilíbrio hidrófilolipófilo (HLB). O HLB é definido como a razão entre o peso percentual dos grupos hidrofílicos sobre o peso percentual de grupos hidrofóbicos da molécula. Os valores de HLB para agentes emulsificantes variam entre 1-20. (NIRAULA *et al.*, 2004).

Com o objetivo de se obter microemulsões do tipo óleo-água e água-óleo para serem avaliadas neste trabalho, foram estudados quatro tensoativos não iônicos etoxilados da linha Ultrol®L para a obtenção de diagramas pseudoternários. Estes tensoativos são do tipo álcool laurílico etoxilado e, em função do número de unidades de óxido de etileno (grau de etoxilação) presentes em suas estruturas, obtêm-se tensoativos com diferentes valores de HLB. Todos podem ser representados pela estrutura química genérica apresentada na Figura 17, onde n representa a quantidade de grupos etoxilados presentes na molécula.

Figura 17. Representação da estrutura dos tensoativos poliméricos não iônicos etoxilados do tipo álcool laurílico utilizados.

 $CH_3 - (CH_2)_{10} - CH_2 - O - (CH_2CH_2O)_nH$

Fonte: Oxiteno,2007.

A Tabela 5 apresenta as características dos tensoativos não iônicos fornecidas pelo fabricante.

Tensoativo	Unidades de EO	рН	Água (% m), máx	HLB
Ultrol® L 10	1	6.0 - 8.0	0,1	3,6
Ultrol® L 20	2	6.0 - 8.0	0,1	6,2
Ultrol® L 70	7	6.0 - 8.0	0,5	12,3
Ultrol® L 100	10	6.0 - 8.0	0,5	13,9

Tabela 5. Características dos tensoativos não iônicos fornecidas pelo fabricante

Fonte: Boletim técnico Oxiteno, 2007.

Os tensoativos não iônicos etoxilados foram caracterizados via espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H), pois apesar de serem comerciais, as análises de caracterização são importantes para garantir e comparar as informações do fornecedor. Esta técnica analítica identifica a composição química/estrutural de algumas moléculas. Para a realização destas análises, as amostras são submetidas a radiações de radiofrequência em um campo eletromagnético e cada núcleo de hidrogênio absorve uma certa quantidade desta energia. Dependendo desta quantidade de absorção de energia pode-se identificar a localização e quantificação do átomo de hidrogênio na molécula.

Os tensoativos Ultrol L20, L70 e L100, foram caracterizados em trabalhos anteriores (KOURNIATIS, 2008; SANTOS, 2017; COSTA, 2009), os quais comprovaram as estruturas fornecidas pelo fabricante. Já o tensoativo Ultrol L10, foi caracterizado e quantificado nesta Dissertação para a determinação e confirmação de sua estrutura.

Para a realização desta análise, a amostra do tensoativo (aproximadamente 0,02 gramas) foi solubilizada em clorofórmio deuterado e analisada através da identificação dos picos existentes no espectro, os quais representam a energia absorvida por cada núcleo de hidrogênio de acordo com a sua posição na molécula. O espectro de RMN-¹H da amostra foi obtido em espectrômetro da Varian, modelo Mercury 400 com frequência de 400 MHz, utilizando como referência interna hidrogênio, à temperatura e pressão ambiente. O tubo utilizado para análise foi o de 5 mm.

Além da técnica de RMN-¹H, os tensoativos também foram caracterizados pela análise termogravimétrica (TGA) para avaliar a temperatura de degradação da amostra. Para tanto, foi utilizado o equipamento da TA *instruments*, modelo Q 500, aplicando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até uma temperatura máxima de

700 °C. A técnica de TGA é utilizada em aplicações industriais e científicas para avaliar a pureza e propriedades térmicas de alguns materiais. Esse método se baseia nas alterações de massa de uma amostra quando a mesma é submetida a variações controladas e pré-estabelecidas de temperaturas. As curvas de TGA obtidas fornecem informações relativas a fenômenos físicos e químicos sofridos pelo material, como por exemplo, decomposição térmica e degradação oxidativa (KRAHNSTOVER, 2016).

4.3.1.2 Seleção dos cotensoativos

Os cotensoativos são moléculas anfifílicas que atuam juntamente com um tensoativo para diminuir a tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis. A adição de cotensoativo em microemulsões reduz a resistência da camada formada pelo tensoativo, pois insere-se entre as caudas dos tensoativos, reduzindo as interações cauda-cauda e micela-micela, afetando a rigidez do filme, e geralmente é considerado o responsável pelo aumento da mobilidade das micelas, gerando assim fluidos menos viscosos, conforme ilustra a Figura 18 (CHENNAMSETTY *et al.*, 2005).



Figura 18. Ilustração da estabilização de uma emulsão A/O por tensoativo e cotensoativo.

Fonte: Adaptado de BOONEN; ROEVEN, 2011.

A natureza anfifílica dos álcoois de cadeia curta também lhes permite distribuir-se entre as fases aquosas e oleosas, alterando assim a composição química e, portanto, a relação hidro/lipofilicidade do sistema. Essas duas propriedades dos álcoois de cadeias curtas são úteis na preparação das microemulsões requerendo menores concentrações de tensoativos para estabilização dos sistemas (ALANY *et a*l., 2000).

Almejando a obtenção de uma região maior de microemulsão líquida dos diagramas e a redução da viscosidade dos fluidos foram utilizados os solventes propanol e butilglicol, como cotensoativos. Estes solventes foram selecionados por apresentarem cadeias pequenas e solubilidade tanto na fase aquosa quanto na fase oleosa. Avaliou-se primeiramente a adição de cotensoativo em alguns sistemas microemulsionados viscosos obtidos inicialmente (retirados dos diagramas de fases ácido clorídrico/L10/querosene, descritos mais adiante) nas proporções de 1:2, 1:1 e 2:1 tensoativo:cotensoativo. A inspeção foi feita visualmente, pois as diferenças de aspectos eram nítidas, e a melhor proporção foi de 2:1 tensoativo/cotensoativo, que reduziu significantemente a viscosidade das microemulsões analisadas. Sendo assim, esta foi a proporção tensoativo/cotensoativo utilizada para os estudos posteriores.

4.3.1.3 Seleção das fases oleosas

Para compor a fase oleosa, dois solventes foram selecionados, o solbrax ECO 175/235 e o querosene. O solvente Solbrax ECO 175/235 é um solvente composto principalmente de hidrocarbonetos alifáticos e naftênicos com faixa de destilação compreendida entre 175 e 235 °C. O baixo teor de aromáticos é obtido por hidrogenação catalítica que permite converter os aromáticos em naftênicos, reduzir o enxofre, saturar as olefinas e eliminar as impurezas polares. Este processo possibilita obter um produto muito estável com odor pouco pronunciado. O Solbrax ECO 175/235 é um produto reconhecido como "Prontamente biodegradável" pelo critério do órgão americano OECD (*Organization for Economic Cooperation and Development*), cuja biodegradabilidade em 28 dias é de 70% (PETROBRAS, 2016). Estão listadas na Tabela 6 algumas características do Solbrax ECO 175/235 (PETROBRAS, 2016)

Características	Método	Especificação	Unidade
Ponto inicial de ebulição	ASTM D-86	160 mín.	°C
Ponto final de ebulição	ASTM D-86	235 máx.	°C
Ponto de fulgor	ASTM D-56	60 mín.	°C
Teor de Enxofre	ASTM D-4045 ou ASTM D-5453	5,0 máx.	ppm
Teor de aromáticos	UV-MAS-140.31	1,0 máx.	% peso

Tabela 6. Características do solvente Solbrax ECO 175/235

Fonte: PETROBRAS, 2016

O solvente querosene é composto por hidrocarbonetos predominantemente parafínicos com 8 a 17 átomos de carbono. Por apresentarem cadeias de comprimentos "intermediários", são considerados derivados médios. Foi escolhido como fase oleosa devido a sua estabilidade química, baixo custo e abundância. Na Tabela 7 são listadas algumas características do querosene.

Características	Especificação	Unidade
Ponto inicial de ebulição	190	°C
Ponto final de ebulição	250	°C
Ponto de fulgor	70	°C
Teor de Enxofre	0,06	% peso
Teor de aromáticos	10 – 20	% peso

Tabela 7. Características do solvente querosene

Fonte: Adaptado de DAGAUT et al., 2005.

4.3.1.4 Construção dos diagramas pseudoternários

Para a construção dos diagramas pseudoternários seguiu-se a metodologia descrita por Kalaitzaki *et al.*, 2014. Para tanto, foram utilizados os seguintes componentes:

- Fase oleosa: Querosene e Solbrax ECO;
- Fase aquosa: Ácido clorídrico P.A, 32% m/m.
- Tensoativo: Ultrol L10, Ultrol L 20, Ultrol L 70 e Ultrol L 100;

Cotensoativo: Propanol e Butilglicol.

Inicialmente, foram construídos diagramas sem a presença dos cotensoativos, misturando-se a fase oleosa com o tensoativo nas proporções de 1:9 até 9:1 m/m, conforme apresentado na Tabela 8. As dispersões foram mantidas em repouso por 24 horas para ajudar a solubilização dos componentes uns nos outros.

Após essa solubilização, adições diárias e fixas de ácido clorídrico 32% foram feitas durante 11 dias em todas as proporções mencionadas e de acordo com a quantidade estabelecida na Tabela 9, seguidas de homogeneização com agitador magnético durante 15 minutos (velocidade 5). Após o período de homogeneização, os fluidos permaneceram em repouso por 24 horas e seu aspecto era analisado visualmente e classificado antes de uma nova adição de ácido clorídrico.

Proporção fase oleosa/tensoativo	Quantidade de tensoativo (mg)	Quantidade de fase oleosa (mg)
1:9	500	4500
2:8	1000	4000
3:7	1500	3500
4:6	2000	3000
5:5	2500	2500
6:4	3000	2000
7:3	3500	1500
8:2	4000	1000
9:1	4500	500

Tabela 8. Proporções de fase oleosa e tensoativo utilizadas para a obtenção das microemulsões

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9. Proporções de ácido clorídrico 32% utilizadas para a obtenção das microemulsões

Dias	Quantidade de ácido clorídrico P.A adicionado (mg)
1	435
2	517
3	627
4	774
5	980

6	1282
7	1749
8	2525
9	3968
10	7143
11	16667

Fonte: Elaborado pelo autor

Ao final do ciclo de 11 dias houve a coleta de 99 pontos, os quais foram utilizados para construção dos diagramas pseudoternários. Os sistemas foram classificados em: microemulsão líquida (MIL) microemulsão viscosa (MIV); macroemulsão líquida (MAL) ou macroemulsão viscosa (MAV); gel (GE) e separação de fases (SF) de acordo com a análise visual realizada à temperatura ambiente.

4.3.1.5 Preparo das microemulsões líquidas ácidas

Após a construção dos diagramas de fases, alguns sistemas foram selecionados. Todos os sistemas escolhidos estavam compreendidos na região de microemulsão líquida, ou seja, sistemas com aspecto límpido, homogêneo e fluido (com baixa viscosidade), à temperatura ambiente.

O preparo das microemulsões, obtidas a partir dos diagramas pseudoternários, foi feito a partir da mistura entre a fase oleosa e o tensoativo, em presença ou não de cotensoativo, sob agitação magnética durante 48 horas. Após este período, a quantidade (em massa) de ácido clorídrico necessária para completar a composição do sistema foi adicionada e o sistema novamente ficou sob agitação magnética por mais 48 horas.

4.3.2 Caracterização das microemulsões ácidas

Os fluidos microemulsionados líquidos (ML) geralmente apresentam baixas viscosidades (próxima da água, mesmo com alta concentração de gotículas) e comportamento Newtoniano, onde não há mudança da viscosidade com a variação da taxa de cisalhamento (LI *et al.*, 2014). Sendo assim, além da viscosidade,

algumas características físicas e químicas dos MIL foram determinadas, de modo a ajudar na compreensão dos resultados obtidos de acidificação, como a determinação: do diâmetro das gotículas e estabilidade de 30 dias a 25 e 45°C, densidade e tipo de emulsão.

-Teste do tipo de emulsão formada

As emulsões podem ser de vários tipos, dependendo de como as fases oleosas e aquosas estão localizadas no sistema. Os termos óleo e água são usados em um sentido amplo, isto é, o menos polar e o mais polar dentre as fases presentes (HENRÍQUEZ, 2009).

Para a determinação do tipo de microemulsão formada a partir dos sistemas selecionados, utilizou-se o método de diluição de gota, onde uma gota do fluido preparado foi adicionada a dois solventes distintos. Um com características hidrofílicas (a água) e outro com características hidrofóbicas, o querosene ou Solbrax. Este teste é baseado no fato que a emulsão deverá ser facilmente diluída no líquido que constitui sua fase contínua. Assim sendo, uma emulsão óleo em água (O/A) será solúvel (ou abrirá melhor) em água e insolúvel (ou ficará mais fechada) em seu óleo original; e uma emulsão água em óleo (A/O) será solúvel (ou abrirá melhor) no seu óleo original e insolúvel (ou ficará mais fechada) em água. (TYOWUA *et al.*, 2017)

-Diâmetro das gotas dispersas na emulsão e estabilidade

A distribuição do tamanho de gotas dispersas afeta as propriedades dos fluidos e, devido a isso, o diâmetro médio e a distribuição de tamanho das gotículas formadas nas microemulsões obtidas foram determinados pela técnica de espalhamento de luz utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK). Estas análises foram empregadas também na avaliação da estabilidade física dos sistemas emulsionados por meio de medidas da distribuição de tamanho das gotículas formadas em diferentes tempos após o seu preparo. Após o preparo, os fluidos foram envelhecidos nas temperaturas ambiente (em torno de 25°C) e de 45°C. Novas análises foram realizadas a cada semana, até o final de 30 dias. Foram realizadas três leituras de cada amostra e cada uma delas é resultado da correlação de doze a quatorze medidas.

Das três leituras de cada uma das amostras, o equipamento calcula um valor médio e apresenta os resultados de tamanho em forma de tabelas ou gráficos percentuais de intensidade de luz espalhada (porcentagem), volume (porcentagem) e número de partículas (porcentagem) em função do tamanho (nm). A distribuição do tamanho de partículas afeta as propriedades dos fluidos, por isso, seu estudo é de suma importância.

Para que fossem obtidos os gráficos de volume ou de número de partículas, foi necessário informar o índice de refração das fases, a viscosidade da fase contínua e absorbância do material (fase dispersa), visto que o equipamento utiliza o método PCS (*photon correlation spectroscopy*).

O Zetasizer Nano Zs (DLS) utiliza o espalhamento de luz dinâmica, devido ao fato de que a variação do ângulo de luz espalhado a partir de um feixe de laser incidido é proporcional ao tamanho da partícula. Partículas grandes dispersam a luz em grandes ângulos em relação ao feixe de laser, já partículas pequenas dispersam a luz em ângulos menores, ou seja, partículas de um dado tamanho são responsáveis por uma certa fração da intensidade total de luz espalhada. Os dados de desvios angulares são analisados e correlacionados com a distribuição do tamanho de partículas (MALVERN, 2017)

No DLS, a posição do detector pode ser 90° do feixe de luz incidente, que é um arranjo de detecção clássico, porém apresenta uma faixa de tamanho detectável menor e só pode ser usado para concentrações da amostra não muito altas. Em outro equipamento, que também utiliza o princípio do espalhamento de luz dinâmico, a posição do detector encontra-se a 173° do feixe de luz incidente. A Figura 19 mostra a posição do detector do feixe de luz incidente nos ângulos de 90° e 173°.

A intensidade do sinal de espalhamento para o detector é passada para um processador de sinal digital chamado correlator. O correlator compara a intensidade de espalhamento em sucessivos intervalos de tempo para derivar a taxa a qual a intensidade está variando. A óptica de detecção do equipamento que mede a informação do espalhamento próximo a 180º é conhecida como detecção por retroespalhamento, tecnologia patenteada conhecida como NIBS (retroespalhamento não-invasivo).

Esta técnica é usada com diversas finalidades, uma delas é reduzir um efeito conhecido como espalhamento múltiplo, favorecendo medição de amostras com maiores concentrações, amostras opacas ou escuras (POHLMANN, 2002).



Figura 19. Esquema da posição do feixe de luz incidente a 90º e 173º

Fonte: Adaptado de POHLMANN, 2002.

-Densidade

As densidades das microemulsões líquidas selecionadas foram determinadas por meio de um densímetro digital, DMA 4500 M, da Anton Paar (Figura 20). Inicialmente, o medidor foi calibrado a temperaturas de 25 e 45°C, com água deionizada, a qual foi injetada separadamente no compartimento de enchimento (U tubo). Em seguida, a amostra do fluido na mesma temperatura da análise, foi injetada no compartimento e o dispositivo foi ligado para quantificar a densidade do sistema, expressa em g/cm³. Foram medidas as densidades dos fluidos na temperatura de 45°C pois esse dado foi requerido para os cálculos das viscosidades dos sistemas.

Figura 20. Densímetro digital DMA 4500M



Fonte: ANTON PAAR, 2017.

- Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade física, caracterizada pela resistência de um fluido ao escoamento e surge devido as forças de fricção entre as moléculas em movimento, sendo afetada pela massa e arranjo molecular. As medidas de viscosidade, embora simples, são capazes de fornecer informações úteis sobre o comportamento das moléculas na solução (ROHINDRA *et al.*, 2014).

Para determinação da viscosidade das microemulsões, utilizou-se o viscosímetro capilar de Ubbelohde, ilustrado na Figura 21, pois como os sistemas são compostos por ácido clorídrico, a utilização de um reômetro se tornou inviável devido ao possível risco do ácido danificar o equipamento. Este tipo de viscosímetro é utilizado para medir a viscosidade de fluidos Newtonianos e possui uma precisão de +- 0,2% (PARMER INSTRUMENT, 2017).

O teste consiste em colocar o viscosímetro em um banho térmico com paredes transparentes à temperatura de 45°C (durante todo o experimento). A amostra então é inserida pelo capilar A até que o nível do fluido fique entre a marcação 3-3. Com o auxílio de uma pêra de sucção conectada ao capilar C, fechase o capilar B e succiona o fluido até o preenchimento completo do bulbo D. O cronômetro é acionado quando o fluido passa pelo nível 1 e interrompido quando o fluido passar pelo nível 2. Esse procedimento foi realizado em triplicata e em cada análise o mesmo fluido contido dentro do capilar foi medido 5 vezes o seu tempo de escoamento entre 1 e 2.

Figura 21. Viscosímetro de Ubbelohde



Fonte: STAFF, 2017.

Houve necessidade de se realizar a calibração do viscosímetro de Ubbelohde. Para isto, utilizou-se um fluido padrão (água) com viscosidade conhecida na temperatura de teste para determinação da constante, k. A Equação 3 é utilizada para determinação do valor da constante (*Viscosity capillary methods*, 2012).

Equação 3

Equação 4

Onde:

η = Viscosidade conhecida do líquido selecionado (mPa·s);

 ρ = Densidade do líquido (g/mL);

t = Tempo(s) de escoamento entre os níveis 1 e 2 aferidos no viscosímetro Ubbelohde.

De posse dos resultados do tempo de escoamento das amostras, uma média aritmética foi calculada e inserida na Equação 4 para determinação dos valores de viscosidade dos fluidos estudados.

$$v = k \cdot t \in \eta = v \cdot \rho$$

 η = Viscosidade newtoniana, mPa.s;

v = Viscosidade cinemática, mm²/s;

 ρ = densidade do fluido (g/mL).

4.3.3 Avaliação da corrosividade das microemulsões ácidas

Uma das implicações causadas pela utilização de ácidos é a corrosão dos materiais metálicos que compõem a arquitetura dos poços de petróleo e todo o processo de exploração e produção. A corrosão está diretamente ligada a saúde e segurança nesses ambientes e além disso, pode acarretar a sérios acidentes e prejuízos desde financeiros até com a vida dos trabalhadores. Sendo assim, o estudo da corrosão causada pelos fluidos desenvolvidos é de fundamental importância e foram realizados dois testes que estão descritos a seguir.

4.3.3.1 Teste qualitativo – análise em microscópio óptico

Para os testes qualitativos de corrosão por microscopia óptica foram usados corpos de prova de aço carbono 1018 cuja composição está descrita na Tabela 11.

(%)	Aço-carbono 1018
С	0,15 - 0,20
Si	-
Mn	0,60 - 0,90
Р	0,030
S	0,050
Cr	-
Ni	-
Cu	-
Мо	-
V	-

Tabela 11. Composição química do cupom de aço-carbono 1018.

Fonte: KMIEĆ et al., 2016; ACOVISA, 2017.

Os cupons metálicos receberam um tratamento químico conforme descrito na norma ASTM G1-03 (2011), de acordo com a seguinte sequência de operações:

- Os corpos de prova foram decapados na solução salina, conhecida por solução de Clark por 1 minuto;
- 2) Lavagem com água corrente;

- 3) Imersão em acetona e passagem por um banho de ultrassom por 10 minutos;
- 4) Secagem com ar quente.

Após esta sequência de operações, os corpos de prova metálicos foram levados para análise da superfície no microscópio digital 3D Hirox KH-8700. Em seguida, uma gota da microemulsão ácida foi adicionada na superfície do corpo de prova e este foi armazenado em placa de petri vedada com fita adesiva, por um período de 48 horas à temperatura ambiente. Após este período, os corpos de prova foram levados novamente ao microscópio para a visualização e comprovação da corrosão ocorrida na superfície metálica, caso ocorresse.

Através desta técnica é possível identificar o tipo de corrosão formado. As formas (ou tipos) de corrosão podem ser identificadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. A Figura 22 apresenta de maneira esquemática, algumas dessas formas.



Figura 22. Formas de corrosão.

Fonte: GENTIL, 1994.

Corrosão uniforme: A corrosão se processa em toda a extensão da superfície do corpo de prova, ocorrendo perda uniforme de espessura.

Corrosão por placas: a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações.

<u>Corrosão alveolar</u>: a corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.

Corrosão puntiforme ou por pite: a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro. (GENTIL, 1994)

4.3.3.2 Teste quantitativo – perda de massa

Para os testes quantitativos de perda de massa, foram usados corpos de prova de aço carbono API P110, ilustrado na Figura 23 e com composição química descrita na Tabela 12, os quais foram submetidos ao mesmo tratamento descrito no teste anterior (item 4.3.3.1), acrescendo-se as etapas descritas abaixo:

- Pesagem dos corpos de prova em balança analítica 5 medições com 4 casas significativas;
- Medição das dimensões com auxílio de um paquímetro digital (comprimento, largura, espessura e diâmetro do furo) dos corpos de prova – 5 medições com 2 casas significativas.

Figura 23. Corpo de prova de aço carbono API P110 utilizado no teste qualitativo de corrosão por perda de massa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

(%)	Aço-carbono API P110
С	0.26 - 0.35
Si	0.17 - 0.37
Mn	0.40 - 0.70
Р	≤ 0.020
S	≤ 0.010
Cr	0.80 - 1.10
Ni	≤ 0.20
Cu	≤ 0.20
Мо	0.15 - 0.25
V	≤ 0.08

Tabela 12. Composição química do cupom de aço-carbono API P110.

Fonte: ARCELORMITTAL, 2013; GERDAU, 2003.

Após as operações de tratamento, pesagem e medições, os corpos de prova metálicos foram emergidos nos fluidos e os sistemas foram acondicionados à temperatura ambiente por aproximadamente 72 horas, para que seja possível a detecção da diferença de perda de massa via pesagem em balança analítica. Ao final deste período, as amostras metálicas foram retiradas dos fluidos, novamente tratadas, para remoção dos produtos do processo de corrosão, conforme etapas descritas anteriormente. De posse de todos os valores mensurados, utilizou-se a Equação 5, de acordo com a norma ASTM G1-03, para determinação da taxa de corrosão correspondente à cada fluido

$$CR = \frac{K.W}{A.T.D}$$
 Equação (5)

Onde, CR = Taxa de corrosão; K (constante) = 8,76x104 para CR em mm/ano; W = perda de massa em gramas; A = Área em cm²; T = Tempo de exposição em horas; D = Densidade do em aço carbono API 110 g/cm³.

Para calcular os valores de W (perda de massa em gramas), foi necessário calcular a média aritmética dos valores de massa inicial e final, para então calcular a diferença que corresponde no valor de perda de massa de cada cupom metálico. Os valores da constante K e da densidade D são tabelados e foram retirados da norma

ASTM G1-03. O valor de A (área em cm²) foi calculado medindo-se os valores representados na Figura 24.





Utilizando-se as equações (6), (7), (8), (9), determinou-se a área superficial total (Equação 10) de cada cupom metálico.

Equação (6)
Equação (7)
Equação (8)
Equação (9)

Área superficial total = Área₁ + Área₂ + Área₃ - Área₀ Equação (10)

4.3.4 Caracterização físico-química da rocha carbonática

A amostra de rocha utilizada é proveniente da formação de Purbeck, localizada na Bacia de '*Weald*' no sul da Inglaterra, e foi doada por uma empresa do segmento de produção e exploração de petróleo. O grupo de rochas calcárias de Purbeck é definido por Westhead e Mather (1996) como uma sequência de calcários, grãos finos compostos por minerais de argila, calcita ou aragonita, sedimentos e depósitos que não evaporaram (tais como: gesso, anidrita, sais de potássio e magnésio, entre outros) sob condições semiáridas em águas desde sem sal a hipersalinas (MATTHEWMAN *et al.*, 2012; *ENCYCLOPEDIA BRITANNICA*, 2017).

Para alguns testes houve a necessidade da confecção de plugues. Os plugues de rocha foram obtidos a partir de blocos rochosos, os quais foram confeccionados com dimensões de 10 cm de comprimento e 3,81 cm de diâmetro,

utilizando-se uma serra copo diamantada conectada à uma perfuratriz, ilustrada na Figura 25.



Figura 25. Perfuratriz com serra copo diamantada.

Fonte: CORDEIRO, 2017.

- Determinação da porosidade e permeabilidade dos plugues de rocha

As análises de porosidade foram feitas no equipamento DV 4000, Automated permeameter porosimeter system da Weatherford. Os plugues de rocha foram pesados, e com o auxílio de um paquímetro o comprimento e diâmetro das amostras foram medidos 5 vezes para cálculo do valor médio das dimensões. Esses valores foram inseridos no programa do equipamento para futuros cálculos. Para calcular a porosidade, primeiramente houve a necessidade da determinação do volume de grãos da rocha, para isso calibrou-se o equipamento com o auxílio de cilindros padrões de Titânio. Foram colocados 5 cilindros para preencher a célula metálica completamente e realizar a calibração. Em seguida adicionou-se a amostra rochosa na célula e inseriu o cilindro de titânio com volume necessário para completar o volume da mesma. O equipamento emprega o gás hélio para determinação do volume de grãos da amostra e posterior determinação do valor da densidade de grãos conforme Equação 11.

$\rho_{g} = \frac{Wt}{Vg}$	Equação (11)

 $\rho_{g:}$ Densidade dos grãos (g/mL)

Wt: Massa da rocha (g)

Vg: Volume de grãos (mL)

Em seguida cada amostra foi inserida em uma camisa de borracha apertada e colocada dentro da célula ilustrada na Figura 26, sob pressão de confinamento de 500 psi e temperatura de 25°C.

Figura 26. Célula de confinamento utilizada no equipamento DV 4000, Automated permeameter porosimeter system da Weatherford.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O equipamento DV 4000 utilizando o gás hélio determinou o volume de poros do *plug* e com base nas Equações 12 e 13 calculou-se a porosidade da rocha.

$$\Phi = \frac{Vp}{Vb}$$

Vb = Vp + Vg

Onde:

\$\$\phi\$: Porosidade (porcentagem)\$\$Vp: Volume de poros (mL)\$\$Vb: Volume *Bulk (*mL)

Com as amostras sob confinamento ainda foi possível determinar a permeabilidade da rocha, porém para essa análise o equipamento utiliza o gás

Equação (13)

Equação (12)



nitrogênio e essa propriedade é determinada a partir das leis de Darcy (Equação 14).

k={(14700μL/ΔPA} Q

Equação (14)

k: Permeabilidade (mD);

µ: Viscosidade (cP);

L: Comprimento do plug (cm);

ΔP: Diferença de pressão (psi);

A: Área da face do plugue (cm²);

Q: Vazão de gás nitrogênio (cm²/s)

- Difratometria de raios x (DRX)

A análise de difratometria de raios-X foi utilizada para identificação dos materiais cristalinos presentes na amostra de rocha carbonática do afloramento de *PURBECK*. Para tanto, uma amostragem de rocha foi macerada até atingir um valor de grãos abaixo de 100 micrometros. Na técnica de difração, uma onda incidente é direcionada sob a amostra a ser analisada e um detector é movido para registrar as direções e intensidades das ondas difratadas pela amostra. Existe uma relação geométrica entre as difrações sofridas pelas ondas e a estrutura cristalina da matéria, sendo assim possível fazer a caracterização da estrutura através da técnica de difratometria de raio X (FULTZ *et al.*, 2013).

Neste trabalho o difratograma de raios-X (DRX) foi obtido pelo método do pó e foram coletados em um Difratômetro de Raios X - Benchtop, da marca PROTO ManufacturingBruker-D4 nas seguintes condições de operação: radiação Co Kα (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 20 por passo com tempo de contagem de um segundo e coletados de 5 a 80° 20. As interpretações qualitativas do difratograma foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados em softwares JADE e o Mach. - Espectrometria de fluorescência de raio x (FRX)

A análise multielementar instrumental por fluorescência de raios X (FRX) se baseia na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos constituintes da amostra, quando devidamente excitado. Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou sequencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra (SANCHES et al., 2009). A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é um método para determinação precisa, rápida e não-destrutiva para análises elementares, tanto quantitativas quanto qualitativas usando o princípio de medida dos comprimentos de onda e intensidade das radiações emitidas pelos elementos. Os elementos que compõem a amostra são excitados por uma fonte primária de radiação, que passam a emitir uma radiação com comprimentos de onda característicos de cada elemento (raios-X fluorescentes). Através de um detector apropriado, pode-se medir este comprimento de onda, e consequentemente identificar os elementos (análise qualitativa). Como a intensidade dos raios-X fluorescentes é proporcional a concentração a cada desses elementos, pode-se, portanto, quantificar estes elementos (UNICAMP, 2017).

Nesta Dissertação, a técnica de fluorescência de raio X foi empregada para quantificação dos elementos constituintes da rocha carbonática estudada. Primeiramente, uma amostra de rocha carbonática foi macerada até atingir granulometria abaixo de 100 micrômetros. Logo após, foram preparadas em prensa automática VANEOX (molde de 20 mm, 20ton por 30s), utilizando como aglomerante ácido bórico (H₃BO₃) na proporção de 1:0,3 (0,6 g do ácido e 2,0 g da amostra seca à 100°C). Os teores apresentados, expressos em porcentagem foram determinados por análise semiquantitativa (*standardless*) em espectrômetro de fluorescência de raio-X (WDS-2).

-Perda por calcinação (PPC)

Outra análise realizada foi a determinação da perda por calcinação (PPC). A determinação de PPC das amostras foi feita em equipamento Leco TGA-701. Primeira rampa de aquecimento 10°C/min de 25-107°C, segunda rampa 40°C/min de 107-1000°C. O ensaio é finalizado após 3 pesagens sequenciais idênticas e o

valor é calculado através da diferença de massa inicial e final da amostra multiplicado por 100.

4.3.5 Avaliação da eficiência dos fluidos ácidos desenvolvidos

Após o desenvolvimento e a caracterização das microemulsões ácidas, estudou-se o desempenho dos fluidos quando em contato com a rocha carbonática.

O principal constituinte das rochas carbonáticas é o carbonato de cálcio, o qual reage com o ácido clorídrico segundo reação descrita abaixo:

 $CaCO_3 + 2HCI \leftrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_{2\uparrow}$ (GUO *et al.*, 2014)

Conforme exposto, há liberação de gás carbônico como produto da reação. Para a realização do teste de taxa de reação rocha-fluido colocou-se aproximadamente 30 gramas da rocha (m_{rochai}) em uma célula de pressão, ilustrada na Figura 27, acoplada a um manômetro com limite de detecção de 230 psi e adicionou-se ao sistema já fechado 60 mL dos fluidos. Conforme a reação foi se desenvolvendo aumentava-se a concentração de gás carbônico (CO₂) no interior da célula e essa variação era quantificada pelo manômetro governada pela lei dos gases ideais. O valor da pressão foi aferido durante 24 horas em intervalos de tempos fixos (0,1,3,5,10,15,30,60,1440 minutos) para avaliação do aumento da pressão com o tempo que é proporcional ao consumo de carbonato de cálcio pelo ácido clorídrico. Após esse período a célula foi aberta e o que sobrou na mesma foi filtrado e mantido em estufa à 45°C durante 1 dia. Depois da secagem o material foi pesado (m_{rochaf}) e esse valor foi utilizado para determinação da quantidade de rocha que foi reagida com o ácido.

$$CaCO_{3reg} = \left(\frac{mrochai + mrochaf}{mrochai}\right). 100$$



Figura 27. Célula de pressão com manômetro.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES E DOS FLUIDOS MICROEMULSIONADOS DESENVOLVIDOS

Para o preparo das microemulsões ácidas que serão estudadas nesta Dissertação os seguintes componentes foram selecionados: tensoativos não iônicos Ultrol L10, L20, L70 e L100 (para estabilizar as emulsões); cotensoativos butilglicol e propanol (para atuar na interface juntamente ao tensoativos na estabilização das microemulsões); querosene e Solbrax ECO 175/235 (como fase oleosa) e ácido clorídrico 32% m/m (como fase aquosa).

5.1.1 Caracterização química dos tensoativos não iônicos etoxilados Ultrol L10, L20, L70 e L100

5.1.1.1. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H)

Para a confirmação da estrutura dos tensoativos não iônicos, da linha Ultrol® informada pelo fabricante, foi realizada a análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H). As estruturas dos tensoativos não iônicos Ultrol L20, L70 e

L100 foram confirmadas em trabalhos anteriores por KOURNIATIS, 2008; SANTOS, 2017; e COSTA, 2009, respectivamente, nos quais foram confirmadas as estruturas destes materiais, constituídos por cadeias hidrocarbônicas contendo 12 átomos de carbono e por unidades de óxido de etileno (2 para o tensoativo L20; 6,5 para o L70 e 9,5 para o tensoativo L100).

Já para o tensoativo Ultrol L10, que foi utilizado nesta Dissertação, foi realizada a análise de RMN-¹H e a Figura 28 representa o espectro obtido e sua estrutura química.

No espectro, as regiões observadas foram: os hidrogênios metílicos (CH₃) (a) e os metilênicos (CH₂) (b), (c) e (d) da cadeia hidrocarbônica que estão localizados nas regiões 0,854, 1, 233, 1,540 e 1,973 ppm, respectivamente. E os hidrogênios metilênicos do óxido de etileno (e) estão em regiões próximas a 1,958 ppm. O deslocamento químico em 7,245 ppm é referente ao solvente utilizado. Sabendo-se que a região (a) corresponde aos hidrogênios metílicos (CH₃), pode-se atribuir que a área desta região (A_a) dividida por 3 unidades irá fornecer a área correspondente a 1 hidrogênio (A_H), Equação 15.



Figura 28. Espectroscopia por ressonância magnética nuclear do Ultrol L10 (RMN-1H).

Fonte: Elaborado pelo autor.

 $A_H = A_a (hidrogênios metílicos) / 3$ $A_H = 1 / 3 = 0,33$ Equação (15)

Em seguida, o número de unidades de óxido de etileno (N_{EO}) foi calculado usando o mesmo princípio de relação de áreas, utilizando a Equação 16, sendo A_e, a área da região (e) do espectro.

NEO = Ae /4A_H NEO = (1,68+0,56)/(4*0,33) NEO = 1,70

Por meio destas Equações (15 e 16) observou-se uma alteração na quantidade de unidades de óxido de etileno informada. De acordo com o teste estão presentes na molécula do Ultrol L10, 1,7 unidades de óxido de etileno, o qual seria um valor médio.

5.1.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Foram realizadas as análises termogravimétricas (TGA) dos tensoativos à base de álcool laurílico etoxilado com 1, 2, 7 e 10 unidades de óxido de etileno (Ultrol L10, L20, L70 e L100) para verificar a temperatura na qual estes seriam degradados, ou seja, ocorreria a perda de massa da molécula do tensoativo em função da temperatura. As Figuras 29, 30, 31 e 32 mostram os termogramas obtidos.

Equação (16)



Figura 29. Análise termogravimétrica do tensoativo Ultrol L10.





Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 31. Análise termogravimétrica do tensoativo Ultrol L70.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32. Análise termogravimétrica do tensoativo Ultrol L100.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os termogramas evidenciam (nas curvas pretas) que as decomposições do Ultrol L10, L20, L70 e L100 apresentaram um evento térmico bem definido representado por uma queda na curva de perda de massa (%) *versus* temperatura (°C). Nesses, foi observado que nas temperaturas de 128,29°C, 137,57°C, 285,87°C e 310,59°C foram iniciados os processos de degradação térmica dos tensoativos Ultrol L10, Ultrol L20, Ultrol L70 e Ultrol L100, respectivamente. Houve uma perda acima de 99,00% da massa de todos os tensoativos adicionados no teste ao atingir a temperatura final de análise de 700°C.

A curva na cor azul representa um arranjo matemático, onde calcula-se a derivada da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) registrada em função da temperatura (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Essa curva permite a visualização com clareza das temperaturas de início e término dos eventos térmicos sofridos pelas moléculas, além de indicar a temperatura em que a velocidade de degradação é máxima, a qual é representada pelo máximo do pico. O Ultrol L10, L20 e L70 sofreram somente um evento térmico indicado pela curva da derivada da perda de massa (%) com valores de temperatura iguais a 162,23°C, 182,06°C e 368,07°C, respectivamente. Nesses valores de temperatura a velocidade de perda de massa é a mais acentuada entre todo intervalo de temperatura de teste. Como na curva da derivada da perda de massa os eventos são exibidos com mais clareza, na Figura 29 que representa o Ultrol L100 observou-se 3 eventos térmicos em 37,54°C, 296,81°C e 376,08°C. O primeiro deles pode ser devido à perda de impurezas e contaminantes presentes nesse tensoativo e os demais representando o evento de degradação térmica propriamente dito do tensoativo.

A redução da massa dos tensoativos indica a quebra das ligações presentes nas moléculas e conforme observado nas Figuras de 29 a 32, quanto maior a quantidade de unidades de óxido de etileno inseridas nas moléculas, maiores são as suas massas molares e uma quantidade maior de energia térmica é requerida para romper as ligações entre os átomos das moléculas. Através destes resultados indica-se que as microemulsões ácidas formadas com os tensoativos Ultrol L10, L20, L70 e L100 não sejam submetidas a temperaturas maiores do que as temperaturas observadas nos termogramas (Figuras 29 a 32), pois próximo a estas temperaturas há o risco de degradação térmica da molécula do tensoativo e consequentemente perda das suas propriedades influenciando a estabilidade das microemulsões.

5.1.2 Obtenção dos diagramas pseudoternários

O procedimento empregado na construção dos diagramas pseudoternários, na maioria dos casos, consiste na preparação de misturas binárias com posterior adição de um terceiro componente (óleo ou água), avaliando-se a mistura a cada etapa (SILVA, 2009), cujos resultados são registrados e plotados em um triângulo equilátero, onde cada ponto da superfície corresponde às proporções definidas dos componentes da mistura (LAWRENCE; RESS, 2000). E cada eixo do gráfico representa um componente. Para a determinação da concentração de um ponto qualquer contido no diagrama utilizou-se a técnica descrita na Figura 33.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Cada vértice do diagrama pseudoternário representa 100% do componente indicado e para determinação da concentração de um ponto qualquer, utiliza-se as linhas secundárias paralelas ao vértice até o respectivo eixo do componente desejado de acordo com a figura acima (MOGHIMIPOUR *et al.*, 2013).

5.1.2.1 Estudo da influência da polaridade dos tensoativos não iônicos na obtenção de microemulsões líquidas ácida

Os diagramas pseudoternários deste item foram obtidos a partir da mistura ternária do tensoativo (L10, L20, L70 ou L100), fase oleosa (querosene) e ácido clorídrico 32%, cujos pontos experimentais foram coletados através das observações dos aspectos dos fluidos após a adição do ácido clorídrico, agitação magnética de 15 minutos e 24 de repouso sob temperatura ambiente.

Nestes diagramas podem ser observados vários tipos de dispersões, incluindo sistemas translúcidos, como as microemulsões líquidas e viscosas, e sistemas opacos, como as macroemulsões líquidas e viscosas.

Nesta Dissertação foram consideradas microemulsões os sistemas que apresentaram, durante o processo de construção do diagrama de fases, transparência e homogeneidade. As microemulsões líquidas foram aquelas que apresentaram transparência, homogeneidade e fluidez, o que foi observado através do movimento do frasco. Já as microemulsões viscosas foram consideradas aquelas que apresentaram transparência e homogeneidade, porém ao verter o frasco não foi verificado movimento do fluido ou o mesmo era lento. As Figuras 34, 35, 36 e 37 representam os diagramas pseudoternários obtidos.

Foi observada uma redução da região de microemulsão líquida (identificada pela cor lilás) com o aumento da polaridade dos tensoativos não iônicos. Para o diagrama obtido com o Ultrol L10 (Figura 34), duas regiões de microemulsões líquidas, foram observadas. Para a primeira região, os sistemas apresentavam baixa concentração de ácido clorídrico (menor do que 30%). De acordo com (NAJJAR, 2012), nesta região podem ser encontrados sistemas de microemulsões do tipo A/O ou sistemas micelares.



Figura 34. Gráfico pseudoternário com o tensoativo Ultrol L10/Querosene/Ácido clorídrico 32%.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35. Gráfico pseudoternário com o tensoativo Ultrol L20/Querosene/Ácido clorídrico 32%.



Fonte: Elaborado pelo autor.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37. Gráfico pseudoternário com o tensoativo Ultrol L100/Querosene/Ácido clorídrico 32% m/m.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma segunda região de microemulsões líquidas foi observada para os sistemas que apresentavam baixos teores de querosene (<10%) e teores de ácido

acima de 50%. Segundo NAJJAR (2012), nesta região se encontram sistemas de microemulsões do tipo O/A.

Conforme a polaridade dos tensoativos foi aumentando, por exemplo, com o Ultrol L20 (Figura 35) foi observada uma redução da região de microemulsões líquidas do tipo A/O e o desaparecimento da região de microemulsão do tipo O/A. E com os tensoativos não iônicos L70 e L100, não foi possível obter regiões de microemulsões líquidas nos diagramas (Figuras 36 e 37).

Estes resultados estão de acordo com a teoria de Griffin de 1954, que afirma que emulsões do tipo A/O são formadas quando tensoativos com valores de HLB entre 3 e 8 são utilizados. Como ocorreu com o Ultrol L10 (HLB = 3,6) e L20 (HLB = 6,2) que formaram microemulsões com teor de ácido clorídrico menor que 30% m/m, sugerindo a obtenção de emulsões de ácido em óleo.

Contudo, não só o valor do HLB influenciou a estabilidade do sistema emulsionado, mas também o tipo químico dos solventes utilizados para formação da emulsão e suas concentrações (SCHMIDTS, 2010). Além disso, a composição química dos surfactantes e as fases também influenciam na formação da emulsão, assim como a estrutura dos átomos que estão dispostos nas moléculas. Por exemplo, o aumento de ramificações e quantidades de átomos na cadeia da cauda (parte lipofílica) aumentam a hidrofobicidade, a solvatação da cauda e a adsorção do surfactante. Além disso, a área ocupada pelo surfactante é diretamente proporcional a quantidade dos fatores citados anteriormente e número de grupos EO presentes para aumentar o contato entre as fases. As unidades de óxido de etileno (EO) são importantes para assegurar a solubilidade em alguns solventes e aumentar o caráter hidrofílico da molécula (SCHMIDTS, 2010).

Ao analisar os resultados dos tensoativos (Figuras 36 e 37) de maior polaridade (L70 e L100) sugere-se que não houve afinidade suficiente com o solvente querosene para a obtenção de microemulsões líquidas do tipo O/A, que seria o tipo de emulsão que estes sistemas formariam (L70 HLB = 12,3 e L100 HLB 13,9), devido à baixa solubilidade e/ou estabilidade entre a parte apolar dos tensoativos e o querosene. Em relação ao Ultrol L 100, por não ter apresentado nenhuma região de microemulsão ou macroemulsão líquida, característica almejada para os fluidos desenvolvidos, o mesmo foi excluído dos testes posteriores. 5.1.2.2 Estudo da influência do cotensoativo no aumento da região de microemulsões líquidas nos diagramas pseudoternários

De modo a observar a influência do propanol e butilglicol (cotensoativos) no tamanho das gotas, na estabilidade das emulsões e no aumento da região de microemulsões líquidas e/ou aparecimento desta região (no caso do L70), novos diagramas foram obtidos com os seguintes componentes:

- L10 + butilglicol (2:1)/ ácido clorídrico 32%/querosene;
- > L10 + propanol (2:1)/ácido clorídrico 32%/querosene;
- L20 + butilglicol (2:1)/ ácido clorídrico 32%/querosene;
- L20 + propanol (2:1)/ ácido clorídrico 32%/querosene;
- L70 + butilglicol (2:1)/ ácido clorídrico 32%/querosene;
- L70 + propanol (2:1)/ ácido clorídrico 32%/querosene.

As Figuras 38 a 43 mostram os diagramas pseudo-ternários contendo as composições citadas anteriormente.



Figura 38. Gráfico pseudoternário com Ultrol L10/Propanol/Querosene/Ácido clorídrico 32%.

Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 39. Gráfico pseudoternário com Ultrol L10/Butilglicol/Querosene/Ácido clorídrico 32%.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40. Gráfico pseudoternário com Ultrol L20/Propanol/Querosene/Ácido clorídrico 32%.






Figura 41. Gráfico pseudoternário com Ultrol L20/Butilglicol/Querosene/Ácido clorídrico 32%.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42. Gráfico pseudoternário com Ultrol L70/Propanol/Querosene/Ácido clorídrico 32%.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 43. Gráfico pseudoternário com Ultrol L70/Butilglicol/Querosene/Ácido clorídrico 32%.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A região de microemulsão líquida aumentou significantemente ao adicionar o propanol ou o butilglicol nos sistemas (Figura 38 a 43) comparando-se estes resultados com os diagramas sem o cotensoativo (Figuras anteriores). Isso se deve, pois o cotensoativo é capaz de reduzir a energia livre na interface e a tensão interfacial através da penetração no filme de tensoativo e, portanto, criar um filme desordenado devido a ocupar o espaço vazio entre as moléculas do tensoativo. Eles atuam também modificando o valor do HLB do sistema de tensoativo para um valor ótimo e adequado para a formulação de microemulsões. Apesar dos álcoois de cadeia curta serem hidrofílicos, eles se localizam entre a fase aquosa e a micela diminuindo a tensão interfacial entre as fases, auxiliando o processo de estabilização (BIELAWSKA *et al.*, 2015; DAMASCENO *et al.*, 2011).

Também foi comprovada a redução da viscosidade dos sistemas, tendo em vista que não foi observada a formação de macroemulsões viscosas e em somente um sistema foi observada a formação de uma pequena região de microemulsão viscosa (Figura 39). Ainda, somente uma pequena região de alta viscosidade, semelhante a um gel, foi observada no diagrama mostrado na Figura 38, a qual pode ser devido ao excesso de tensoativo/cotensoativo presente nesta região. Esse comportamento indica que, quanto menores as micelas e menos polidispersos os

sistemas forem, menores são as viscosidades encontradas para estes sistemas. (ARAMAKI *et al.*, 2010).

O tensoativo Ultrol L10 apresentou melhor resultado quanto ao aumento da região de microemulsão líquida com a adição do cotensoativo propanol, já os outros tensoativos, Ultrol L20 e L70, exibiram maior região de microemulsão líquida com a adição do butilglicol. Isso indica que o cotensoativo propanol teve mais facilidade de se incorporar na camada micelar formada pelo tensoativo Ultrol L10. Já o butilglicol apresentou maior facilidade de incorporação nas camadas formadas pelos tensoativos Ultrol L20 e L70.

Após todas essas análises e avaliações, o tensoativo Ultrol L10 foi selecionado para os próximos estudos, por ter formado maiores regiões de microemulsões líquidas nos diagramas obtidos.

5.1.3 Seleção dos sistemas ácidos microemulsionados

A partir dos gráficos pseudoternários obtidos, algumas formulações foram selecionadas nas regiões de microemulsões líquidas. A Tabela 13 apresenta essas composições para a fase oleosa querosene.

	Composição (% m ∕ m)								
Sistema	Tensoativo (%)	Co-tensoativo (%)	Butilglicol	Propanol	Óleo (%)	Querosene	HCI32%		
1	16,8	8,4	х		58,8	х	16 (HCL=5,12%)		
2	16,8	8,4		х	58,8	х	16 (HCL=5,12%)		
7	14,9	7,5		х	5,6	х	72 (HCl=23,04%)		
8	14,9	7,5	х		5,6	х	72 (HCl=23,04%)		
9	18,6	9,6		х	7,8	х	64 (HCl=20,48%)		
10	18,6	9,6	х		7,8	х	64 (HCl=20,48%)		

 Tabela 13. Composições das microemulsões líquidas selecionadas a partir dos gráficos

 pseudoternários construídos com o guerosene como fase oleosa

Fonte: Elaborado pelo autor.

Alguns critérios foram utilizados para selecionar essas formulações. Primeiro optou-se pelas formulações compreendidas nas regiões de microemulsões líquidas com proporções de tensoativos menores que 20% m/m, visando uma aplicação

industrial, pois quanto menos tensoativo for empregado, menor será o custo final do fluido e menores impactos ambientais serão observados.

Posteriormente, fluidos com baixas e altas concentrações de ácido clorídrico foram selecionados com o objetivo de avaliar a influência da concentração de ácido na taxa de reação ácido-rocha.

Com a intenção de estudar a influência dos componentes da microemulsão, os fluidos selecionados continham diferentes cotensoativos e as mesmas formulações foram reproduzidas substituindo o querosene (como fase oleosa) pelo Solbrax Eco, conforme mostrado na Tabela 14. Essa substituição foi realizada, pois o Solbrax Eco possui propriedades semelhantes ao do querosene, tais como mencionados no item 4.1.3, porém é um solvente menos poluente. De posse das concentrações de todos os sistemas selecionados, os fluidos foram preparados conforme descrito na parte experimental dessa Dissertação.

	Composição (% m ∕ m)									
Sistema	Tensoativo (%)	Co-tensoativo (%)	Butilglicol	Propanol	Óleo (%)	Solbrax	HCI 32%			
3	16,8	8,4	х		58,8	х	16 (HCL=5,12%)			
4	16,8	8,4		х	58,8	х	16 (HCL=5,12%)			
5	14,9	7,5		х	5,6	х	72 (HCI=23,04%)			
6	14,9	7,5	х		5,6	х	72 (HCl=23,04%)			
11	18,6	9,6		х	7,8	х	64 (HCI=20,48%)			
12	18,6	9,6	х		7,8	х	64 (HCl=20,48%)			

Tabela 14. Composições das microemulsões líquidas selecionadas a partir dos gráficospseudoternários construídos com o Solbrax Eco como fase oleosa.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.4 Identificação do tipo de emulsão

As Figuras 44 a 55 mostram os testes de solubilidade que foram realizados para os sistemas indicados no item anterior logo após o seu preparo para uma melhor descrição do tipo de emulsão obtida com as composições selecionadas.



Figura 44. Teste de solubilidade do sistema 1 em (a) água e (b) querosene.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45. Teste de solubilidade do sistema 2 em (a) água e (b) querosene



Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 46. Teste de solubilidade do sistema 3 em (a) água e (b) Solbrax.



Figura 47. Teste de solubilidade do sistema 4 em (a) água e (b) Solbrax.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 48. Teste de solubilidade do sistema 5 em (a) água e (b) Solbrax.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49. Teste de solubilidade do sistema 6 em (a) água e (b) Solbrax.



a) Solvente aquoso Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 50. Teste de solubilidade do sistema 7 em (a) água e (b) querosene.

Figura 51. Teste de solubilidade do sistema 8 em (a) água e (b) querosene.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 52. Teste de solubilidade do sistema 9 em (a) água e (b) querosene.

a) Solvente aquoso b) Solvente oleoso Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 53. Teste de solubilidade do sistema 10 em (a) água e (b) querosene.

a) Solvente aquoso Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 54. Teste de solubilidade do sistema 11 em (a) água e (b) Solbrax.



a) Solvente aquoso b) Solvente oleoso Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 55. Teste de solubilidade do sistema 12 em (a) água e (b) Solbrax.



a) Solvente aquoso b) Solvente oleoso Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar as imagens referentes ao estudo de solubilidade (Figuras 44-55) nota-se que todos os sistemas apresentaram menor afinidade pelo solvente aquoso do que pelo solvente oleoso, mesmo os sistemas com maior quantidade de HCI (Sistemas 5 a 12). De acordo com estes resultados, sugere-se que a fase externa destes sistemas seja constituída principalmente por fase oleosa, pois substâncias similares se dissolvem.

Os sistemas de 1 a 4 eram constituídos de 16% m/m de ácido clorídrico (fase aquosa) e 58,8% m/m de fase oleosa. Como a quantidade de fase oleosa era significantemente maior do que a quantidade de fase aquosa e o tensoativo utilizado (Ultrol L10) apresentava baixo HLB, significa maior solubilidade na fase oleosa e tendência de formação de emulsão do tipo água em óleo (A/O). Esse tipo de emulsão A/O foi confirmado pelo teste de solubilidade, pois as gotas dos sistemas não foram solúveis na fase aquosa, cuja polaridade é contrária da fase contínua (externa) da emulsão.

Os sistemas 5 a 8 apresentam concentrações de fase aquosa de 72 %m/m e fase oleosa de 5,6 %m/m, já os sistemas 9 a 12 possuem concentrações de fase aquosa de 64 %m/m e fase oleosa de 7,8 %m/m. Apesar da concentração de fase aquosa ser superior, o teste de solubilidade da gota mostrou menor solubilidade no solvente aquoso do que no oleoso, podendo indicar que a fase externa da emulsão é oleosa. Sugere-se que esses sistemas sejam compostos por emulsões múltiplas, podendo estas serem do tipo A/O, O/A, A/O/A e/ou O/A/O por serem compostas com um elevado teor de fase aquosa (72% m/m e 64%m/m) e uma mistura entre componentes com valores de HLB's variados, Querosene: 9,0; Solbrax Eco: 9,5; Ultrol L10: 3,6; Butilglicol: 7,8; Propanol: 7,48, podendo essas misturas acarretarem na formação de gotas com diferentes graus de inchamento e com concentrações distintas de tensoativo/cotensoativo (SANTOS,2017; ALANY *et al.*, 2000; VESALA; ROSENHOLM, 1985).

Os sistemas 6 e 8, após 24 horas da realização do teste de solubilidade, apresentaram separação de fases e coloração diferenciada, conforme ilustra a Figura 56 e por isso foram excluídos dos testes seguintes.



Figura 56. Sistemas 6 e 8 após 24horas de preparo

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.5 Determinação do diâmetro das gotas e estabilidade das microemulsões

As formulações dos sistemas 1 a 12 foram preparadas conforme mostrado na parte experimental dessa Dissertação e ficaram durante 30 dias acondicionadas sob temperatura ambiente (25 °C) e a 45°C para uma avaliação do tamanho de gotas e estabilidade destes sistemas. A cada 7 dias uma amostra foi retirada do sistema acondicionado e analisada no equipamento Zetasizer Nano ZS, sob a mesma temperatura de armazenamento. As Figuras 57 e 58 representam os sistemas de 1 a 4 à temperatura ambiente e as Tabelas 15 e 16 as composições desses sistemas, os quais apresentam menores concentrações de fase aquosa.





Fonte: Elaborado pelo autor.

	Composição (% m ∕ m)								
Sistema	Tensoativo (%)	Co-tensoativo (%)	Butilglicol	Propanol	Óleo (%)	Querosene	HCI 32%		
1	16,8	8,4	х		58,8	Х	16 (HCL=5,12%)		
2	16,8	8,4		x	58,8	Х	16 (HCL=5,12%)		

Tabela 15. Composições dos sistemas 1 e 2.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 58. Curva de distribuição do tamanho de partículas dos (a) sistemas 3 e (b)4, T = 25 °C



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16. Composições dos sistemas 3 e 4	ŀ.
---	----

		Composição (% m/m)								
Sistema	Tensoativo (%)	Cotensoativo (%)	Butilglicol	Propanol	Óleo (%)	Solbrax	HCI 32%			
3	16,8	8,4	х		58,8	Х	16 (HCL=5,12%)			
4	16,8	8,4		х	58,8	Х	16 (HCL=5,12%)			

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os sistemas 1 – 4 possuem a mesma composição, porém apresentam fases oleosas distintas e cotensoativos diferentes. As curvas de distribuição de tamanho de gotas dos sistemas foram monomodais e os sistemas se mostraram estáveis, não apresentando variação significativa nos tamanhos de gotas dispersas e nas suas distribuições.

No sistema 1 houve uma ligeira redução na distribuição do tamanho de partículas ao longo do tempo e durante 30 dias as partículas se mantiveram com

distribuição de tamanho entre 5 – 40 nm. As gotas dispersas do sistema 2 se mantiveram na faixa de distribuição de tamanho entre 10 – 40 nm. Já os sistemas 3 e 4 apresentaram curvas monomodais nas regiões de menores tamanhos de gotas, entre 10 – 60 nm e 15 – 90 nm, respectivamente. Porém, foi observada a presença de pequeno volume de gotas dispersas maiores. O comportamento observado nessas curvas indica que a utilização do querosene, juntamente com o sistema de tensoativos constituído pelo cotensoativo de menor cadeia, pode ter favorecido a redução da distribuição do tamanho de gotículas, o que acarretou em uma maior estabilidade.

O mesmo teste foi realizado à temperatura de 45°C e as Figuras 59 e 60 ilustram os resultados obtidos.



Figura 59. Curva de distribuição do tamanho de partículas dos (a) sistemas 1 e (b) 2, T = 45°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Para temperatura de 45°C, os sistemas 2 e 3 apresentaram uma região com tamanho de gotas maiores do que 1000 nm, a partir da segunda semana para o sistema 2 e quarta semana para o sistema 3. Isso ocorre devido à desestabilização da microemulsão, que segundo Alvarado e colaboradores (2011) ocorre em algumas etapas até o sistema atingir duas fases separadamente.

Como o equipamento Zetasizer utiliza somente o espalhamento de luz dinâmica para determinar a distribuição de tamanho de partículas, não foi possível distinguir se a desestabilização dos sistemas 2 e 3 foi via floculação ou coalescência, porém sugere-se que um desses processos aconteceu, pois observou-se um aumento de tamanho das partículas, evidenciando um processo de floculação e/ou coalescência. Entretanto, no decorrer dos 30 dias de análise não houve observação de separação de fases, apesar do teste de estabilidade ter indicado a tendência dos fluidos 2 e 3 a formação de duas fases distintas com o tempo. Devido a isso, selecionou-se deste grupo (sistemas de 1 a 4) os fluidos mais estáveis 1 e 4 para dar seguimento aos estudos e serem analisados em novos testes.

A Figura 61 ilustra as formulações 1 a 4 após 30 dias, sob temperatura ambiente e sob temperatura de 45°C, e observa-se que todas elas se permaneceram estáveis e translúcidas.



Figura 61. Sistemas 1, 2, 3 e 4 após 30 dias sob (a) temperatura ambiente (25°C) e (b) 45°C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o objetivo de formar diferentes tipos de emulsões e avaliar a influência da concentração de ácido clorídrico, os sistemas 5 a 12 foram preparados e avaliados, porém diferentemente dos sistemas 1 a 4, estes não foram levados diretamente para a análise de distribuição de tamanho no equipamento Zetasizer. Primeiramente, foi realizado o teste descrito em 4.1.3.1 de identificação do tipo de emulsão e, como detalhado no subitem anterior, os sistemas 6 e 8 foram excluídos. Devido a isto, somente os sistemas 5 e 7 (dentre os fluidos 5 a 8) foram preparados. Já com relação aos fluidos 9 ao 12, todos seguiram para as análises de distribuição de tamanho. A Figura 62 representa os resultados dos sistemas 5 e 7 à temperatura ambiente e a Tabela 17 as composições estes sistemas.



Figura 62. Curva de distribuição do tamanho de partículas dos sistemas (a) 5 e (b) 7 sob temperatura ambiente.

Fonte: Elaborado pelo autor.

		Composição (% m / m)									
Sistema	Tensoativo (%)	Cotensoativo (%)	Butilglicol	Propanol	Óleo (%)	Querosene	Solbrax	HCI 32%			
5	14,9	7,5		х	5,6		Х	72 (HCl=23,04%)			
7	14,9	7,5		х	5,6	х		72 (HCl=23,04%)			

Tabela 17. Composições dos sistemas 5 e 7.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O sistema 5 apresentou um aumento significativo na distribuição de tamanho de partículas a partir da primeira semana, onde as partículas passaram de 2 - 12 nm para 50 - 300 nm e se mantiveram nesta faixa de tamanho até o final do teste (30 dias). Essa tendência também foi observada para o sistema 7, porém o aumento aconteceu a partir da segunda semana e foi de 1 - 15 nm para 50 - 300 nm. A única diferença entre os sistemas 5 e 7 está na fase oleosa, que no sistema 5 é o Solbrax Eco e no sistema 7 é o querosene. Apesar da distribuição de tamanho de partículas

de ambos estarem praticamente na mesma faixa, o sistema 5 apresentou curvas mais estreitas e estabilização do tamanho logo a partir da 1^ª semana. Tamanhos tão pequenos assim de gotas (menores do que 5 nm) indicam a presença de micelas vazias que podem estar tanto na fase oleosa quanto na fase aquosa, uma vez que esses sistemas são formados por microemulsões múltiplas. Pode ser sugerido que, como a concentração da fase aquosa (72% m/m) é muito elevada, comparada à fase oleosa (5,6% m/m), os sistemas múltiplos formados pelos fluidos 5 e 7 possuem as seções aquosas mais volumosas do que as oleosas. A Figura 63 representa esses sistemas após 30 dias, a 25°C.



Figura 63. Sistemas 5 e 7 após 30 dias sob temperatura ambiente.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A estabilidade em relação à distribuição do tamanho de gotas dos sistemas 5 e 7 também foi avaliada sob temperatura de 45°C, porém como pode ser observado na Figura 64, houve separação de fases de ambos os sistemas, após a primeira semana de preparo em que foram mantidos nessa temperatura. Além disso, constatou-se alteração na coloração dos fluidos. Esse comportamento indicou que os sistemas não são estáveis à temperatura de 45°C por mais de 7 dias e isso ocorre devido à instabilidade da composição (concentração dos componentes da mistura).



Figura 64. Sistemas 5 e 7 após 30 dias sob temperatura de 45°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com Perazzo e colaboradores (2015), os tensoativos não iônicos, que possuem grupos hidrofílicos de óxido de etileno (EO), a interação desses grupos com a água diminui quando a temperatura do sistema é aumentada devido ao rompimento das ligações hidrogênio (água e óxido de etileno) ocasionando uma modificação da configuração dos grupos de óxido de etileno, que geralmente induz uma alteração da área ocupada pelo tensoativo gerando insolubilidade do mesmo em uma das fases presentes e consequentemente a observação de um sistema bifásico.

Em relação à composição, como o tensoativo é lipofílico e a concentração de fase aquosa é muito elevada, para uma melhor estabilização, seria necessário um aumento na concentração do cotensoativo, para diminuir a lipofilicidade da mistura tensoativo/cotensoativo. Os fluidos 5 e 7 não foram excluídos dos testes seguintes, pois apesar da instabilidade a 45°C, apresentaram aspecto translúcido, fluidez elevada e total estabilidade à temperatura ambiente.

Os fluidos de 9 a 12 também foram preparados, conforme descrito no item 4.3.2 e suas composições foram retiradas das regiões de microemulsões líquidas presentes nos gráficos pseudoternários (Figuras 38 e 39). Ao preparar esses fluidos em uma quantidade maior do que a utilizada para construção dos gráficos pseudoternário, notou-se que os sistemas apresentavam consistência muito viscosa e turbidez, conforme ilustra a Figura 65. Os resultados das análises realizadas no Zetasizer estão mostrados nas Figuras 66 e 67 e as Tabelas 18 e 19 apresentam as composições dos sistemas.



Figura 65. Sistemas 9,10,11 e 12 após 30 dias sob temperatura de $25^{\circ}C$







Fonte: Elaborado pelo autor.

		Composição (% m ∕ m)									
Sistema	Tensoativo (%)	Cotensoativo (%)	Butilglicol	Propanol	Óleo (%)	Querosene	HCI 32%				
9	18,6	9,6		Х	7,8	х	64 (HCI=20,48%)				
10	18,6	9,6	х		7,8	Х	64 (HCI=20,48%)				

Tabela 18. Composições dos sistemas 9 e 10.

Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 67. Curva de distribuição do tamanho de partículas dos sistemas (a) 11 e (b) 12 sob temperatura ambiente

Fonte: Elaborado pelo autor.

	Tabela 19.	Composições	dos sistemas	11 e	12.
--	------------	-------------	--------------	------	-----

	Composição (% m ∕ m)								
Sistema	Tensoativo (%)	Cotensoativo (%)	Butilglicol	Propanol	Óleo (%)	Solbrax	HCI 32%		
11	18,6	9,6		Х	7,8	х	64 (HCI=20,48%)		
12	18,6	9,6	x		7,8	х	64 (HCI=20,48%)		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, o sistema 9 apresentou tamanhos entre 5 - 135 nm e na segunda e terceira semanas houve aparecimento de picos a partir de 3500 nm. O sistema 10 demonstrou tamanhos de partículas entre 10 e 70 nm e aparecimento de picos secundários a partir de 1000 nm, desde o primeiro dia de análise. Essas partículas maiores são indicadoras de que o sistema está desestabilizando e a tendência é a separação de fases, porém durante 30 dias os fluidos se mantiveram sem o aparecimento dessas fases distintas. Sugere-se que essas partículas representadas pelo segundo pico são aglomerados de tensoativos ou tensoativo/cotensoativo, que são formados devido à alta concentração desses componentes na formulação destes fluidos.

O sistema 11, Figura 67 (a), apresentou uma grande variação de tamanhos de gotículas com tamanhos menores, enquanto que o sistema 12, Figura 67 (b), demonstrou tamanhos maiores de partículas com menor distribuição entre elas. Ambos sistemas começaram a desestabilizar a partir da 1^a semana de análise,

apesar desta tendência, todos se mantiveram formando um fluido monofásico durante 30 dias.

Os fluidos 9 a 12 também foram acondicionados sob temperatura de 45°C, porém os sistemas 9 e 11 apresentaram separação de fases logo no primeiro dia a esta temperatura, conforme ilustra a Figura 68, impossibilitando as análises. Já os fluidos 10 e 12 foram analisados e os resultados estão mostrados na Figura 69.



Figura 68. Sistemas 9,10,11 e 12 após 30 dias sob temperatura de 45°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que os sistemas 10 e 12, à temperatura de 45°C mostraram variações significativas no tamanho das gotas durante o tempo total de análise, não sendo possível determinar a tendência de tamanho de gotas para esses sistemas. Comparando os dois sistemas, observa-se que o sistema 12 apresentou curvas mais estreitas e sistema multimodal somente na quarta semana, enquanto o sistema 10

se mostrou bimodal já no primeiro dia, devido a esses fatores o sistema 12 foi considerado mais estável que o sistema 10.

Assim, os fluidos 1, 4, 5, 7, 10 e 12 seguiram para os próximos testes. Os sistemas 5 e 7, apesar de terem apresentado separação de fases à temperatura de 45°C, foram os únicos que possuíam concentração de HCl igual 72%, por isso foram utilizados também nos próximos estudos desta Dissertação.

5.1.6 Densidade

Seguindo com a caracterização dos sistemas desenvolvidos, foram realizados os testes para determinação da densidade das microemulsões selecionadas através da análise no densímetro digital, DMA 4500 M, da Anton Paar. As análises foram executadas sob temperatura ambiente (25°C) e a 45°C. O valor da densidade a 45°C foi utilizado posteriormente para cálculo da viscosidade dos sistemas. A Tabela 20 descreve os valores encontrados nesta análise e a Tabela 21 as composições dos sistemas.

Sistemas	Densidade (25°C)	Densidade (45°C)
	(g/cm³)	(g/cm³)
Sistema 1	0,87	0,85
Sistema 4	0,86	0,85
Sistema 5	1,05	1,06
Sistema 7	1,04	1,03
Sistema 10	1,03	1,02
Sistema 12	1,03	1,02

Tabela 20. Densidade dos sistemas 1, 4, 5, 7, 10 e 12 a 25°C e a 45°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

<u> </u>	 Composição (% m ∕ m)										
Sistema	Tensoativo (%)	Cotensoativo (%)	Butilglicol	Propanol	Óleo (%)	Querosene	Solbrax	HCI 32%			
1	16,8	8,4	x		58,8	х		16 (HCL=5,12%)			
4	16,8	8,4		х	58,8		х	16 (HCL=5,12%)			
5	14,9	7,5		х	5,6		х	72 (HCI=23,04%)			
7	14,9	7,5		х	5,6	х		72 (HCI=23,04%)			
10	18,6	9,6	х		7,8	х		64 (HCI=20,48%)			
12	18,6	9,6	х		7,8		Х	64 (HCI=20,48%)			

Tabela 21. Composições dos sistemas 1, 4, 5, 7, 10 e 12.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se, ao analisar a Tabela 20, que não ocorreram mudanças significativas nos valores das densidades relativas dos sistemas ao se alterar a temperatura. Os sistemas 1 e 4 apresentaram densidades semelhantes ao do querosene (0,8 g/mL) e do Solbrax Eco (0,79 g/mL), que é o componente presente nas duas formulações em maior quantidade (58,8% m/m). Já os sistemas 5, 7, 10 e 12 exibiram densidades mais semelhantes ao do ácido clorídrico P.A (1,16 g/mL) e da água (1 g/mL) que também se encontram em maiores quantidades nas formulações desses sistemas específicos (64% m/m e 72% m/m) (SIGMA-ALDRICH, 2017; ISOFAR, 2013).

5.1.7 Viscosidade

Para o teste de viscosidade utilizou-se o capilar de Ubbelohde n° B A466 tamanho 2, no qual apresenta constante igual a 0,1 centistokes/segundos (Emaa, 2011). Todo o teste foi mantido à temperatura de 45°C, com o auxílio de um banho termostático transparente e foram medidos os tempos de escoamento entre duas aferições contidas no capilar. As medidas dos tempos medidos estão listadas na Tabela 22.

			Siste	ma 1			
	Tempo (s)		Tempo (s)		Tempo (s)		
	14,0030		14,0190		14,037		
1°	13,0720	2°	14,0060	3°	13,075		40.04000
Teste	12,0940	Teste	13,0220	Teste	13,072	iviedia (s)	13,24093
	13,0130		13,0070		13,075		
	13,0280		13,0380		13,053		
			Siste	ema 4			
	Tempo (s)		Tempo (s)		Tempo (s)		
	13,0470		11,0780		11,0930		
1°	12,0970	2°	11,0900	3°	11,0750	Módia (s)	11 1706
Teste	12,0970	Teste	11,0620	Teste	11,0910	ivieula (S)	11,4790
	12,0680		11,0870	-	11,0940		
	12,0530		11,0870		11,0750		
	<u>.</u>		Siste	ma 5	•		
	Tempo (s)		Tempo (s)		Tempo (s)		
	23,0150		20,0590		21,0820		
1°	22,0870	2°	20,0100	3°	21,0970	Média (s)	20 64893
Teste	22,0410	Teste	19,0090	Teste	20,0970		20,04000
	23,0120		18,0590	-	21,0090		
	22,0320		17,0380		20,0870		
	I		Siste	ma 7	I		
	Tempo (s)	-	Tempo (s)	-	Tempo (s)	Média (s)	21,39233
	24,0930		21,0690		22,0000		
_1°	23,0680	_2°	20,0310	_3°	23,0220		
Teste	21,0680	Teste	21,0750	Teste	23,0940		
	20,0400		21,0970		20,0750		
	19,0060		22,0590		20,0880		
	1		Siste	ma 10	1		1
	Tempo (s)		Tempo (s)		Tempo (s)		
	171,000		167,0000		163,0000		
_1°	170,000	_2°	168,0000	_3°	162,0000	Média (s)	164,4167
Teste	162,000	Teste	162,0000	Teste	160,0000		101,1101
	160,000		168,0000		160,0000		
			164,0000		161,0000		
	1		Siste	ma 12	1		1
	Tempo (s)		Tempo (s)		Tempo (s)		
	152		148		148	– Média (s)	
_1°	148	_2°	142	_3°	142		144 3333
Teste	146	Teste	137	Teste	139		,
	147		146		137		
	142		144		137		

Tabela 22. Resultados dos testes com os fluidos desenvolvidos à 45°C no capilar de Ubbelohde.

Água							
	Tempo (s)		Tempo (s)		Tempo (s)		
	2,096		2,04		2,053		
1°	2,05	2°	2,041	3°	2,053	Mádia (s)	2 0554
Teste	2,047	Teste	2,043	Teste	2,041	Media (3)	2,0004
	2,028		2,032		2,044		
	2,056		2,044		2,044		



Primeiramente determinou-se o valor da constante K relacionada com a água que foi calculada através da Equação 17.

$$k = \eta / (\rho \times t)$$
 Equação (17)

Onde:

 η = Viscosidade conhecida do líquido selecionado (mPa·s);

ρ = Densidade do líquido (g/mL);

t = Tempo (s) de escoamento entre os níveis 1 e 2 no aferidos no viscosímetro de Ubbelohde.

Os valores de η e ρ são tabelados, 0,5963 mPa.s e 0,9902 g/mL, respectivamente (Apêndice E., 2017). Todos os valores utilizados foram obtidos sob temperatura de 45°C. O valor de K alcançado através da média dos valores de t para água foi de 0,2941, constante que foi utilizada nos testes seguintes. As Equações 18 (a) e (b) foram empregadas para calcular os valores das viscosidades dos sistemas, que se encontram listadas na Tabela 23.

$$\nu = k \cdot t (a) e \eta = \nu \rho (b)$$

Equação 18 (a) e (b)

 η = Viscosidade newtoniana, mPa.s;

 $v = Viscosidade cinemática, mm^2/s;$

 ρ = densidade do fluido (g/mL).

		Sistema 1			
k	t (s)	v (mm2/s)	ρ (g/mL)	η (cP)	
0,2941	13,2409	3,8944	0,8494	3,3079	
		Sistema 4			
k	t (s)	v (mm2/s)	ρ (g/mL)	η (cP)	
0,2941	11,4796	3,3764	0,8495	2,8682	
	Sistema 5				
k	t (s)	v (mm2/s)	ρ (g/mL)	η (cP)	
0,2941	20,6489	6,0733	1,0561	6,4142	
		Sistema 7			
k	t (s)	v (mm2/s)	ρ (g/mL)	η (cP)	
0,2941	21,3923	6,2919	1,0305	6,4839	
		Sistema 10			
k	t (s)	v (mm2/s)	ρ (g/mL)	η (cP)	
0,2941	164,4167	48,3583	1,0196	49,3056	
	Sistema 12				
k	t (s)	v (mm2/s)	ρ (g/mL)	η (cP)	
0,2941	144,33	42,451340	1,01619	43,1386	

Tabela 23. Valores obtidos experimentalmente ou calculados para os sistemas desenvolvidos a

temperatura de 45°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os resultados na Tabela 23 observa-se que os sistemas 1 e 4 foram os que apresentaram menores viscosidades, 3,3079 e 2,8682 cP, respectivamente. Isso ocorreu, pois nesses fluidos houve a formação de microemulsões e uma das características dos sistemas microemulsionados é possuir baixa viscosidade. De acordo com Malvern (2015) a reologia das microemulsões depende fortemente do tamanho das gotas e da fração volumétrica da fase dispersa e os sistemas 1 e 4 foram justamente os que apresentaram tamanhos de gotas menores e monodispersos, além de concentração baixa concentração de fase dispersa, o que favorece a ocorrência de gotas menos inchadas e reduzidas viscosidades.

Já os sistemas 10 e 12 apresentaram as maiores viscosidades, pois possuíam as menores concentrações dos solventes, fases oleosas e aquosas (7,8% m/m e 64% m/m, respectivamente), comparado aos demais sistemas, além de alta concentração de tensoativo, gerando excesso do mesmo no meio. Dantin (2011) explicou que em altas concentrações de tensoativos em água, pode haver um

grande número de estruturas de agregação em equilíbrio e não somente a micela esférica. A Figura 70 ilustra um resumo desses possíveis equilíbrios citados.



Figura 70. Equilíbrios possíveis de um tensoativo em solução. As constantes desses equilíbrios são variáveis com a temperatura, composição dos sistemas, tipo de tensoativo etc.

Fonte: DANTIN, 2011.

Quando há mudanças na estrutura de agregação dos tensoativos em solução com o aumento da concentração, principalmente a transição de micelas esféricas para cilíndricas, ocorrem variações nas propriedades físico-químicas, especialmente em termos de viscosidade, pois agregados maiores possuem movimentação dificultada em solução além de interação com os tensoativos livres. Sugere-se que esses fenômenos acontecem nos sistemas 10 e 12, por isso, exibiram distinção elevada dos outros sistemas e altas viscosidades.

Os sistemas 1 e 4; 5 e 7 e 10 e 12 possuem as mesmas composições, porém apresentam alteração em pelo menos um dos seus componentes. Os sistemas 5 e 12 foram compostos por Solbrax como fase oleosa e os sistemas 7 e 10 por querosene. Já entre os sistemas 1 e 4 as diferenças foram em relação ao cotensoativo e a fase oleosa. Avaliando esses fluidos, foi possível verificar que essas alterações nas composições praticamente não alteraram a viscosidade final dos pares de fluidos mencionados. Isso ocorre, pois, os componentes substituídos exibem propriedades semelhantes com os anteriores e as concentrações eram as mesmas.

5.1.8 Análise do pH dos sistemas

Os sistemas selecionados 1, 4, 5, 7, 10 e 12 foram preparados e com um auxílio de uma fita de pH, seus valores foram medidos. A Figura 71 ilustra os fluidos e as fitas logo após análise.

Figura 71. Teste com fita de pH dos Sistemas (a) 1, (b) 4, (c) 5, (d) 7, (e) 10, (f) 12 e (g) HCL P.A.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando as fitas da Figura 71 com as colorações apresentadas na Figura 72 conclui-se que todos os sistemas possuem pH extremamente ácido e menor que 1. Por definição os valores de pH indicam a concentração de H⁺ presentes em solução aquosa e esta medida representa a acidez do meio (HACH, 2010). Como mencionado anteriormente na definição, para que seja possível a leitura do pH há necessidade de um meio aquoso, não sendo possível medir o pH em solventes oleosos (querosene ou Solbrax). Como foi possível identificar o pH de todos os sistemas desenvolvidos, isso indica que não há somente fase oleosa na parte externa das gotas e sim também há presença de fase aquosa (composta por ácido clorídrico 32%) que proporciona o caráter ácido aos sistemas. Esse teste confirma a teoria para os sistemas 5, 7, 10 e 12, que possuem concentrações elevadas de fase aquosa e são representados por sistemas microemulsionados múltiplos formados por uma mistura de gotas com fases externas mistas tanto óleo, quanto água (com ácido clorídrico). Devido a essa heterogeneidade das gotas que foi possível detectar o pH do fluido, indicando que não há somente óleo na fase externa das microemulsões

Já em relação aos sistemas 1 e 4, que possuem alta concentração de fase oleosa e são representados por microemulsões A/O, sugere-se haver a presença de gotículas de água (com ácido clorídrico) sem estar emulsionada, ou seja, livre.

Figura 72. Escala de coloração da fita de pH após análise.



Fonte: COLORPHAST, 2017

5.2 AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DOS SISTEMAS ÁCIDOS MICROEMULSIONADOS 1, 4, 5, 7 10 E 12.

5.2.1 Análise da corrosão em microscópio óptico

Inicialmente os cupons metálicos foram preparados conforme descrito no item 4.3.3.1 e para visualizar os efeitos dos fluidos desenvolvidos ao entrar em contato com as superfícies metálicas, uma gota do sistema foi adicionada no aço carbono 1018 e antes e após 48 horas essa superfície foi analisada em microscópio óptico com uma lente de aumento de 250x. A Figura 73 ilustra as imagens obtidas



Figura 73. Análise no microscópio da corrosão provocada pelos fluidos desenvolvidos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar a Figura 73 e comparando com a Figura 22 (Formas de corrosão), que representa algumas formas de corrosão, é possível destacar que todos os sistemas sofreram algum tipo de corrosão e estão listadas a seguir:

- Sistema 1: Corrosão uniforme;
- Sistema 4: Corrosão intergranular;
- Sistema 5: Corrosão alveolar;
- Sistema 7: Corrosão uniforme;
- Sistema 10: Corrosão uniforme;
- Sistema 12: Corrosão alveolar;
- Ácido clorídrico 15%: Corrosão intergranular.

É notório que mesmo os sistemas sendo emulsionados, não foi possível impedir o contato do ácido com o metal, o que acarreta nas corrosões observadas. Após a confirmação e observação do processo de corrosão, seguiu-se para o teste de perda de massa, com o objetivo de quantificar essa taxa de corrosão provocada pelos fluidos desenvolvidos.

5.2.2 Teste de perda de massa

Primeiramente realizou-se o processo de limpeza dos cupons de aço carbono API 110 descrito no subitem 4.3.3.2 e a aferição das medidas também descrita neste item (Página 60). Cada aço carbono recebeu uma numeração e suas massas e dimensões estão descritas nas Tabelas 24 e 25, respectivamente.

Cupom API 110	Massa 1	Massa 2	Massa 3	Massa 4	Massa 5	Média (g)
1	7,4770	7,4764	7,4767	7,4770	7,4771	7,4768
2	7,4873	7,4874	7,4877	7,4878	7,4879	7,4876
3	7,4468	7,4471	7,4470	7,4472	7,4469	7,4470
4	7,4397	7,4405	7,4402	7,4408	7,4402	7,4403
5	7,4727	7,4730	7,4730	7,4729	7,4730	7,4729
6	7,4602	7,4606	7,4604	7,4601	7,4603	7,4603

 Tabela 24. Massa dos cupons de aço carbono API 110 antes do teste de perda de massa.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 25. Dimensões dos cupons de aço carbono API 110 antes do teste de perda de massa.

Cupom API 110	L ⁱ (mm)	R ⁱⁱ (mm)	M ⁱⁱⁱ (mm)	RA ^{iv} (mm)	ÁREA LxR (2) (mm)	LxM (2) (mm)	RxM (2) (mm)
1	19,9500	9,9900	4,9600	2,9600	398,6010	197,9040	99,1008
2	19,9900	9,9900	4,9600	2,9800	399,4002	198,3008	99,1008
3	19,9600	10,0000	4,9700	3,0000	399,2000	198,4024	99,4000
4	19,9900	9,9800	4,9600	2,9700	399,0004	198,3008	99,0016
5	20,0300	9,9900	4,9800	3,0000	400,1994	199,4988	99,5004
6	19,9800	9,9700	4,9700	2,9800	398,4012	198,6012	99,1018

ⁱComprimento do cupom metálico;ⁱⁱ Largura do cupom metálico;ⁱⁱⁱAltura do cupom metálico;^{iv}Diâmetro orifício circular presente no cupom metálico

Fonte: Elaborado pelo autor.

As colunas que apresentam (2) indicam que o valor da medida aferida foi multiplicado por dois, pois como o cupom é retangular as faces se repetem. De posse das medidas da Tabela 25, as áreas das faces foram calculadas utilizando as Equações 6-10 e seguem listadas na Tabela 26.

Cupom API 110	Ao	A ₀ (2)	ÁREA LxR (2) - A ₀ (2)	Área superficial total (A) (mm)	Área superficial total (A) (cm)
1	27,5254	55,0508	343,5502	640,5550	64,0555
2	27,8986	55,7972	343,6030	641,0046	64,1005
3	28,2743	56,5487	342,6513	640,4537	64,0454
4	27,7117	55,4233	343,5771	640,8795	64,0879
5	28,2743	56,5487	343,6507	642,6499	64,2650
6	27,8986	55,7972	342,6040	640,3070	64,0307

Tabela 26. Áreas superficiais dos cupons de aço carbono API 110 antes do teste de perda de massa.

Fonte: Elaborado pelo autor

Como todas as medidas da Tabela 26 estão em milímetros (mm) foi necessária a conversão para centímetros (cm). O cupom de aço carbono API 110 possui um furo de diâmetro de aproximadamente 2,9 mm, conforme ilustra a Figura 23, por isso, a área dessa circunferência (A₀) foi subtraída da área total da face em que estão presentes.

Após a coleta de todas as medidas necessárias, os cupons de aço foram submersos nos fluidos 1, 4, 5, 7, 10 e 12, conforme ilustra a Figura 74 (a) que representa o tempo 0. O teste foi realizado à temperatura ambiente e após 72 horas e 36 minutos (valor de T), Figura 74 (b), os aços foram retirados dos fluidos, lavados e secos de acordo com o procedimento 3.3.2.1 e foram novamente pesados. Os valores das massas após o tempo de imersão nos fluidos estão listados na Tabela 27.



Figura 74. Teste de perda de massa (a) tempo 0 e (b) tempo final



Fonte: Elaborado pelo autor.

Sistema	Cupom	Massa 1	Massa 2	Massa 3	Massa 4	Massa 5	Média (g)
HCI 15%	7	7,2178	7,2183	7,2180	7,2289	7,2177	7,2201
1	1	7,1442	7,1442	7,1439	7,1438	7,1441	7,1440
4	2	7,1883	7,8860	7,1879	7,1882	7,1884	7,3278
5	3	6,4600	6,4596	6,4596	6,4598	6 <i>,</i> 4598	6,4598
7	4	6,4894	6,4893	6,4886	6,4893	6,4891	6,4891
10	5	7,0662	7,0669	7,0669	7,0667	7,0665	7,0666
12	6	7,1328	7,1330	7,1331	7,1330	7,1331	7,1330

Tabela 27. Massa dos cupons de aço carbono API 110 após o teste de perda de massa.

Fonte: Elaborado pelo autor

Utilizando a Equação 19 calculou-se a taxa de corrosão que cada fluido provocava no aço carbono API 110 que estão listadas na Tabela 28.

$$CR = \frac{K.W}{A.T.D}$$
 Equação 19

Onde, CR = Taxa de corrosão; K (constante) = 8,76x104 para CR em mm/ano; W = perda de massa em gramas; A = Área em cm²; T = Tempo de exposição em horas; D = Densidade do em aço carbono API 110 (g/cm³). O valor de W foi obtido ao subtrair o valor médio da Tabela 27 pelo valor médio da Tabela 24 e a densidade do aço carbono API 110 foi retirada da norma G1 – 03, igual a 2,71 g/cm³.

Sistema	Taxa de corrosão (mm/ano)	Concentração de HCl (%)
HCI	1,6958	15
1	2,3133	5,12
4	1,1104	5,12
5	6,8633	23,04
7	6,6079	23,04
10	2,8148	20,48
12	2,2761	20,48

Tabela 28. Taxa de corrosão provocada pelos fluidos desenvolvidos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar os dados da Tabela 28 foi possível constatar que a taxa de corrosão foi proporcional à concentração de ácido clorídrico final no fluido desenvolvido, ou seja, quanto maior a concentração do ácido maior foi a corrosão provocada. Devido a esse comportamento verificou-se que, de uma maneira geral, os sistemas emulsionados não foram eficientes no controle da corrosão, permitindo o contato entre o ácido clorídrico e a superfície metálica. Cabe destacar o comportamento não esperado do sistema 1, o qual mesmo apresentando menor concentração de ácido clorídrico comparado ao sistema aquoso HCI 15% exibiu maior taxa de corrosão. Isto pode ter ocorrido devido a algum erro e/ou contaminação na limpeza deste cupom, o que provocou uma aceleração na taxa de corrosão.

O aço carbono é uma liga metálica que é formado como um resultado da combinação de ferro e carbono (MESQUITA, 2016). O ferro reage com o ácido clorídrico conforme reação abaixo (FOGAÇA, 2017):

$$Fe_{(s)}\text{+} 6HCI_{(aq)} \rightarrow 2FeCI_{3(aq)} + 3H_{2(g)}$$

O gás observado na Figura 68 é o gás hidrogênio liberado pela reação e em alguns sistemas o Cloreto de ferro III formou um precipitado.

5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ROCHA CARBONÁTICA

5.3.1 Determinação da porosidade e permeabilidade dos plugues de rocha

Antes de introduzir os plugues no aparelho DV 4000, *Automated permeameter porosimeter system da Weatherford*, os mesmos foram pesados e os seus diâmetros e comprimento foram medidos com auxílio de um paquímetro e uma régua. A Tabela 29 lista as medidas encontradas para cada plugue, que foram nomeados de R1 a R7.

Amostra	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)
R1	270,91	9,4964	3,7692
R2	275,50	9,8030	3,7814
R3	294,09	10,1542	3,7774
R4	249,64	9,6134	3,7854
R5	253,31	10,1246	3,7874
R6	275,71	9,9006	3,7832
R7	265,23	9,7772	3,7692
R8	234,43	9,0906	3,7856
R9	272,08	10,016	3,7848
R10	260,05	9,8334	3,7826
R11	281,43	10,0290	3,7848

Tabela 29. Medidas da massa, altura e diâmetro de cada plugue de rocha carbonática.

Fonte: Elaborado pelo autor

Após as aferições da Tabela 29, cada amostra foi inserida no equipamento e, utilizando gás hélio, determinou-se o volume de grãos da amostra que foi adicionado na Equação 20, resultando no valor de densidade de grãos:

Equação (20)

ρ_{g:} Densidade do grãos (g∕mL) Wt: Massa da rocha (g) Vg: Volume do grãos (mL)

 $\rho_g = \frac{Wt}{Vg}$

O valor da massa da rocha Wt (g) foi retirado da Tabela 29 e utilizando a Equação 20 chegou-se aos resultados listados na Tabela 30.

Amostra	Volume de grãos (cm ³)	Densidade de grãos (g/cm ³)
R1	100,7505	2,6889
R2	102,8157	2,6796
R3	109,6760	2,6814
R4	93,3999	2,6728
R5	95,2661	2,6590
R6	102,7890	2,6823
R7	99,2414	2,6726
R8	87,7855	2,6705
R9	102,0066	2,6673
R10	97,4850	2,6676
R11	105,1550	2,6763

Tabela 30. Volume de grãos e densidade de grãos de cada plugue de rocha carbonática.

Fonte: Elaborado pelo autor

O equipamento DV 4000 utilizando o gás hélio determinou o volume de poros do plugue e com base nas Equações 21 e 22 calculou-se a porosidade da rocha, esses valores se encontram na Tabela 31.

 Tabela 31.
 Valores encontrados de volume de poros, volume Bulk e porosidade.

Amostra	Volume de poros (cm ³)	Volume Bulk (cm ³)	Porosidade Hélio (%)
R1	2,5468	103,2973	2,4655
R2	4,5814	107,3971	4,2659
R3	1,6614	111,3374	1,4923
R4	12,4603	105,8602	11,7705
R5	13,4764	108,7425	12,3930
R6	6,1617	108,9507	5,6555
R7	8,4741	107,7155	7,8671
R8	11,6010	99 <i>,</i> 3865	11,6726
R9	10,8230	112,8296	9,5923
R10	10,7234	108,2084	9,9100

Fonte: Elaborado pelo autor

$\Phi = \frac{Vp}{Vb}$	Equação (21)
Vb=Vp+Vg	Equação (22)

φ: Porosidade (porcentagem)
Vp: Volume de poros (mL)
Vb: Volume *Bulk (*mL)
Vg: Volume de grãos (mL)

Onde:

Em seguida foi determinada automaticamente pelo equipamento a permeabilidade da rocha com gás nitrogênio e auxílio da lei de Darcy (Equação 23), conforme listados na Tabela 32.

k={(14700μL/ΔPA)} Q

Equação (23)

- k: Permeabilidade (mD);
- μ: Viscosidade do nitrogênio (cP);
- L: Comprimento do plugue (cm);
- ΔP: Diferença de pressão (psi);
- A: Área da face do plugue (cm²);
- Q: Vazão de gás nitrogênio (cm²/s)

Amostra	Permeabilidade (mD)
R1	2,3056E-03
R2	8,3581E-03
R3	1,9264E-03
R4	1,6959E+02
R5	2,9309E+04
R6	3,6404E-02
R7	6,0572E-03
R8	1,8865E+02
R9	2,8760E+02
R10	2,6764E+03
R11	2,6852E-03

Tabela 32. Permeabilidade de cada plugue de rocha carbonática.

Fonte: Elaborado pelo autor.
Como os plugues apresentaram grande heterogeneidade nos valores de permeabilidade e isso se deve as imperfeições do bloco de rocha, onde sugere-se haver fraturas e wormholes, selecionou-se as amostras com valores mais próximos, que foram os R1, R2, R3, R7 e R11 para dar seguimento aos testes de taxa de reação fluido-rocha.

5.3.2 Difratometria de raios X (DRX)

A análise de difratometria foi realizada para identificação mineral através da caracterização da estrutura cristalina presente na amostra de rocha. Após macerar a rocha, a mesma foi inserida no Difratômetro de Raios X, o qual gerou um gráfico de intensidade (cps – contagem por segundo) por angulação (20 em graus). Após a obtenção do difratograma da amostra, os softwares JADE e Mach compararam com os difratogramas de alguns padrões para identificação das semelhanças dos picos e consequentemente dos componentes presentes na amostra. A Figura 75 ilustra o gráfico obtido para amostra e a comparação com os padrões presentes na mesma.



Figura 75. Gráfico de DRX obtido para amostra rochosa carbonática do afloramento de Purbeck.

Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 75 é possível identificar que os picos rosas são referentes à amostra rochosa carbonática, em vermelho estão representados os picos do padrão de quartzo (uma das formas cristalinas do SiO₂) e em azul os picos característicos

da calcita (uma das formas cristalinas do CaCO₃). Nesta análise também é possível obter concentrações de cada componente presente na amostra, conforme ilustra a Figura 76, através de um método matemático que realiza o refinamento da amostra conhecido como método de refinamento Rietveld, o qual faz uma aproximação da análise experimental com uma análise teórica utilizando o método matemático dos mínimos quadrados e a razão de intensidade dos picos. O difratograma, que está com intensidade entre 350 cps, indica a diferença entre os valores reais e teóricos, onde R é o fator padrão ponderado. Tanto as intensidades observadas guanto as calculadas são estaticamente encontradas utilizando uma constante wi e E é o fator esperado (Objetivo) e está relacionado aos parâmetros experimental calculados a partir da intensidade observada, número de pontos do difratograma, número de parâmetros refinados e números de equações vinculadas aos parâmetros. Ao dividir um pelo outro (E/R) encontra-se o valor de qualidade de ajuste, onde haverá um melhor ajuste dos cálculos, quando o resultado for menor que 1,5. Porém, tudo isso pode ser observado no gráfico que faz a diferença entre o calculado e experimental (presente em torno de 350 cps): quanto mais próximo de uma linha reta melhor são os ajustes.



Figura 76. Porcentagem de cada componente presente na amostra de rocha carbonática do afloramento de Purbeck determinada pelo DRX.

Fonte: Elaborado pelo autor

Essa análise confirma que o principal componente presente na amostra de rocha é o carbonato de cálcio com 92,9% m/m, comprovando ser uma amostra de rocha carbonática.

5.3.3 Fluorescência de raios x (FRX)

A fluorescência de raios X foi empregada para identificar a composição química (análise qualitativa), assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra. Também foi realizado o teste de perda por calcinação (PPC), que é uma análise de termogravimetria que quantifica a massa de matéria volátil contida na amostra e está relacionada com os carbonatos presentes no material, associados ao cálcio, e são maiores onde os teores de cal são mais representativos (KUO et al., 2016). Os resultados nos testes estão descritos na Tabela 33.

 Tabela 33. Resultados do teste de fluorescência de raios X e perda por calcinação da amostra de rocha

Identificação	MgO (%)	Al₂O₃(%)	SiO₂(%)	SO₃(%)	CaO(%)	PPC(%)*
Amostra de rocha carbonática	0,42	0,14	3,8	0,22	54,7	40,4

*Perda por calcinação

Fonte: Elaborado pelo autor

Ao observar a Tabela 36 contata-se que 40,4% da massa total da amostra foi perdida devido ao aquecimento, indicando a presença de contaminantes e materiais voláteis. A calcinação da calcita (CaCO₃) é o principal fenômeno, porém não o único, que ocorre na PPC e gera como produtos o óxido de cálcio e o gás carbônico (CO₂) (SOKIĆ *et al.*, 2014), por isso a elevada concentração no teste de PPC.

A análise de espetroscopia de fluorescência de raios X detectou os elementos químicos (Ca, S, Si, Mg, Al) e os resultados semiquantitativos são expressos em porcentagem, calculados como óxidos normalizados a 100%. Além do quartzo e da calcita detectados pelo DRX, na análise de fluorescência, outros elementos também foram identificados: MgO, Al₂O₃, SO₃, porém em concentrações baixas e não relevantes. Em relação ao quartzo (SiO₂) e a calcita (CaCO₃) se considerarmos em

termos somente dos elementos, os valores encontrados para o Cálcio (Ca) foram de 37,16% no DRX e 39,07% no FRX, valores próximos. Para o Silício (Si) foi encontrado 3,3% no DRX e 1,77% no FRX discrepância de aproximadamente 53% em relação ao componente, porém em relação absoluta essa divergência foi de apenas 3%.

É importante ressaltar que esta técnica utilizada não é quantitativa e não se pode afirmar que esses teores correspondam exatamente aos presentes na amostra e tão pouco que a amostra seja composta apenas por óxidos (esta é apenas a forma como os elementos são reportados após a quantificação). Porém, os resultados retratam o perfil de concentração dos elementos presentes focando na avaliação comparativa dos teores dos elementos dentro da própria amostra. Isto é, o perfil de concentração dos elemento não sendo quantitativa esta técnica tem apresentado resultados muito próximos de técnicas quantitativas, principalmente quando os elementos da matriz são de fato óxidos ou semelhantes a esses.

5.4 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS FLUIDOS ÁCIDOS DESENVOLVIDOS -TAXA DE REAÇÃO ROCHA-FLUIDO

Este teste foi adaptado de AUM *et al.*, 2016 e realizado para avaliar a velocidade de reação dos fluidos com a rocha carbonática. Para tanto, adicionou-se 60 mL de cada fluido separadamente em uma célula de pressão que continha aproximadamente 30 gramas da rocha carbonática proveniente do afloramento de *Purbeck*. Durante 24 horas e em intervalos de tempos pré-determinados foi realizado o acompanhamento do aumento de pressão proveniente da liberação do gás carbônico oriundo da reação principalmente do carbonato de cálcio com o ácido clorídrico. Para cada sistema realizou-se uma triplicata e os dados estão descritos nas Figuras de 77 a 82 e as Tabela 34, 35 e 36 listam as composições dos sistemas estudados e desenvolvidos.



Figura 77. Curva de pressão (psi) versus tempo (min) para o sistema 1.



Figura 78. Curva de pressão (psi) versus tempo (min) para o sistema 4.

Fonte: Elaborado pelo autor

Sistema	Composição (% m ∕ m)									
	Tensoativo (%)	Cotensoativo (%)	Butilglicol	Propanol	Óleo (%)	Querosene	Solbrax	HCI 32%		
1	16,8	8,4	х		58,8	х		16 (HCL=5,12%)		
4	16,8	8,4		х	58,8		х	16 (HCL=5,12%)		

Tabela 34. Composições dos sistemas 1 e 4.

Fonte: Elaborado pelo autor

Nas Figuras 77, 78, 80, 81, 83 e 84 a curva azul representa uma solução aquosa de ácido clorídrico 15%, que é o fluido usualmente utilizado para o processo de acidificação da matriz. As curvas verdes representam uma solução aquosa de

ácido clorídrico na mesma concentração contida no fluido avaliado e as curvas em amarelo representam os fluidos desenvolvidos nesta Dissertação.

Relacionando a pressão do sistema, que aumentou devido à geração do produto gás carbônico oriundo da reação ácido-rocha com o tempo, é possível avaliar a taxa de reação ácido-rocha, pois quanto mais acelerada for esta reação, maior será a pressão obtida em um curto intervalo de tempo. Em contrapartida, quanto mais lenta for a reação menor será a pressão observada.

Nas Figuras 77 e 78, que representam os sistemas 1 e 4, verifica-se que os fluidos apresentaram reações mais lentas do que as soluções aquosas de ácido clorídrico. Em relação à solução aquosa de ácido clorídrico 15% (m/m) já era de se esperar, visto que a concentração de ácido nos fluidos 1 e 4 é menor. Porém, o retardo da reação em relação à solução aquosa de 5,12% (m/m) nos indica que o contato do ácido clorídrico presente nos sistemas foi prejudicado de alguma forma. Esse impedimento pode ter ocorrido pela presença das microemulsões nestes sistemas, onde o ácido clorídrico se encontra na parte interna da emulsão e o querosene na fase externa (emulsão A/O). Em relação à composição, apesar do sistema 1 ser composto por butilglicol e querosene e o 4 por propanol e Solbrax não houveram grandes diferenças de pressão resultante: a pressão máxima de ambos os sistemas ficou em torno de 20 psi.

No que se refere à porcentagem de massa de rocha reagida, a Figura 79 ilustra que o fluido 4 foi capaz de consumir mais rocha do que o sistema 1, indicando que as microemulsões do sistema 4 se rompem mais e liberaram mais ácido clorídrico no meio do que no sistema 1, porém nota-se que nem todo ácido foi liberado, pois não foi atingida a porcentagem de massa consumida pelo ácido clorídrico 5,12%.



Figura 79. Porcentagem de massa de rocha reagida após 24 horas em contato com os fluidos 1 e 4.

Fonte: Elaborado pelo autor

Ao analisar as Figuras 80 e 81, que representam os resultados obtidos com os sistemas 5 e 7, observa-se que as curvas amarela e verde estão acima da curva azul. Isso ocorre porque estes sistemas possuem concentrações de ácido clorídrico superiores a 15% (m/m), conforme descrito na Tabela 35. É notório também que as curvas dos sistemas não atingiram as pressões superiores resultantes da solução aquosa de 23,04% (m/m), que representa a concentrações maiores de 15% de HCl as pressões só foram maiores após 20 minutos de teste, comprovando a obtenção de um atraso na taxa de reação, facilitando assim a penetração do ácido na rocha, enquanto vai reagindo e não somente um consumo total na superfície da rocha.



Figura 80. Curva de pressão (psi) versus tempo (min) para o sistema 5.

Fonte: Elaborado pelo autor



Figura 81. Curva de pressão (psi) versus tempo (min) para o sistema 7.

Fonte: Elaborado pelo autor

	Composição (% m∕m)								
Sistema	Tensoativo (%)	Co- tensoativo (%)	Butilglicol	Propanol	Óleo (%)	Querosene	Solbrax	HCI 32%	
5	14,9	7,5		х	5,6		x	72 (HCl=23,04%)	
7	14,9	7,5		х	5,6	х		72 (HCl=23,04%)	

Tabela 35. Composições dos sistemas 5 e 7.

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 82 retrata que o sistema 5 foi capaz de reagir mais com a rocha do que o 7 e estes foram eficientes quanto consumo mais lento do ácido.



Figura 82. Porcentagem de massa de rocha reagida após 24 horas em contato com os fluidos 5 e 7.

Fonte: Elaborado pelo autor

O sistema 10, Figura 83, por apresentar alta viscosidade, proporcionou ótimo resultado ao retardar a taxa de reação até 50 minutos, alcançando o HCI 15% aquoso a partir deste tempo. Já com sistema 12, Figura 84, essa tendência não ocorreu, de modo que mesmo com uma concentração de ácido de 20,48%, o mesmo não foi liberado durante o tempo de teste ou foi formada uma barreira de tensoativo, cotensoativo e fase oleosa sob a superfície rochosa impedindo o contato com o ácido. Todos os testes foram realizados até 1440 minutos, porém nos gráficos apenas estão ilustrados até 100 minutos, pois a tendência das curvas permaneceu constante. A Figura 85 demonstra que novamente nem todo ácido presente nos sistemas reagiu com a rocha devido à presença das microemulsões.



Figura 83. Curva de pressão (psi) versus tempo (min) para o sistema 10.

Fonte: Elaborado pelo autor



Figura 84. Curva de pressão (psi) versus tempo (min) para o sistema 12.

Fonte: Elaborado pelo autor

Sistema	Composição (% m ∕ m)								
	Tensoativo (%)	Cotensoativo (%)	Butilglicol	Propanol	Óleo (%)	Querosene	Solbrax	HCI 32%	
10	18,6	9,6	х		7,8	х		64 (HCl=20,48%)	
12	18,6	9,6	х		7,8		х	64 (HCl=20,48%)	

Tabela 36. Composições dos sistemas 10 e 12.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 85. Porcentagem de massa de rocha reagida após 24 horas em contato com os fluidos 10 e 12.





6. CONCLUÇÕES

- Muitas dificuldades foram encontradas para realização desta dissertação visto que se trabalhou com sistemas ácidos, sendo assim, diversas técnicas de caracterização não foram utilizadas devido a possibilidade de causar danos nos mesmos, já que o ácido é corrosivo. Outro desafio encontrado foi ao utilizar especificamente o ácido clorídrico, que alterou o comportamento de todos os tensoativos. Contudo, apesar dos contratempos, foram desenvolvidos fluidos microemulsionados estáveis e eficientes com base nos testes realizados, mas que devem ser aprimorados para aplicação em escala real de campo.
- Microemulsões do tipo A/O e múltiplas foram obtidas em presença dos componentes: querosene ou Solbrax, Ácido clorídrico P.A, tensoativo do tipo álcool laurílico etoxilado e cotensoativo Propanol (ou Butilglicol).

- Dentre os tensoativos não iônicos etoxilados, Ultrol L10, L20, L70 e L100, o Ultrol L10 com 1 unidade de óxido de etileno e HLB=3,6 foi o que apresentou melhor resultado para formação de microemulsões líquidas.
- Houve o aumento significativo da região de microemulsão líquida ao adicionar-se os cotensoativos: Propanol e Butilglicol na proporção 1:2 em relação ao tensoativo Ultrol L10 nos sistemas para a construção dos gráficos pseudoternários.
- Os sistemas com 16,8% de Ultrol L10, 8,4% de Butilglicol, 58,8% de querosene, 16 % ácido clorídrico P.A (Sistema 1) e 16,8% de Ultrol L10, 8,4% de Propanol, 58,8% de querosene, 16 % ácido clorídrico P.A (Sistema 4) apresentaram aspecto líquido e translúcido e estabilidade à temperatura ambiente e a 45°C durante 30 dias. Além de baixa viscosidade (3,3079 cP e 2,8682 cP) e distribuição de tamanho de gotas entre 5 40 nm para o Sistema 1 e 15 90 nm para o sistema 4 à temperatura ambiente.
- Os sistemas com 14,9% de Ultrol L10, 7,5% de Propanol, 5,6% de Solbrax, 72 % ácido clorídrico P.A (Sistema 5) e 14,9% de Ultrol L10, 7,5% de Propanol, 5,6% de Querosene, 72 % ácido clorídrico P.A (Sistema 7) apresentaram aspecto líquido e translúcido e estabilidade apenas à temperatura ambiente durante 30 dias. Houve separação de fases em temperatura de 45°C. Esses sistemas apresentaram viscosidades intermediárias (6,4142 cP e 6,4839 cP) e aumento da distribuição de gotas a partir de algumas semanas até a estabilização com tamanhos entre 50 300 nm até o final de 30 dias de teste (T=25°).
- Os sistemas com 18,6% de Ultrol L10, 9,6% de Butilglicol, 7,8% de Querosene, 64 % ácido clorídrico P.A (Sistema 10) e 18,6% de Ultrol L10, 9,6% de Butilglicol, 7,8% de Solbrax, 64 % ácido clorídrico P.A (Sistema 12) apresentaram consistência de gel fluido e turbidez e estabilidade à temperatura ambiente e a 45°C durante 30 dias. Exibiram viscosidades elevadas (49,3056 cP e 43,1386 cP) e curvas de distribuição de tamanho de gotas em diferentes e distantes intervalos indicando uma tendência de desestabilização, porém a separação de fases não foi observada durante 30 dias.
- Todos os sistemas 1, 4, 5, 7, 10 e 12 foram corrosivos por apresentarem pH baixo (<1) e presença de gotículas de ácido clorídrico fora da microemulsão e dispersas na fase contínua dos sistemas.

- Através da análise de difratometria de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX) determinou-se que a amostra de rocha da formação de Purbeck é uma rocha carbonática por possuir elevado teor de calcita, acima de 90%m/m, em sua composição (CaCO₃).
- Os sistemas 5 (14,9% de Ultrol L10, 7,5% de Propanol, 5,6% de Solbrax, 72 % ácido clorídrico P.A), 7 (14,9% de Ultrol L10, 7,5% de Propanol, 5,6% de Querosene, 72 % ácido clorídrico P.A) e 10 (18,6% de Ultrol L10, 9,6% de Butilglicol, 7,8% de Querosene, 64 % ácido clorídrico P.A) apresentaram ótimos resultados e eficiência quanto à desaceleração na taxa de reação fluido-rocha, atingindo valores maiores de pressão em maiores tempos (e consequentemente de massa de rocha reagida) quando comparados ao ácido clorídrico à 15%.

7. SUGESTÕES

- Avaliar os fluidos desenvolvidos no teste de eluição de meio poroso com e sem petróleo bruto.
- Avaliar os sistemas desenvolvidos estáveis a temperaturas mais elevadas e refazer os testes de corrosão utilizando mais corpos de provas sob diferentes tempos e temperaturas.
- Avaliar a eficiência de inibidores de corrosão em presença dos fluidos desenvolvidos.
- Desenvolver sistemas com ácido encapsulado ao invés de microemulsionados.
- Utilizar microdispositivos de vidro para fabricar gotas com tamanhos iguais e monodispersas.
- Desenvolver microemulsões multifuncionais O/A para comparar os resultados obtidos com as microemulsões do tipo A/O.
- Estudar a interação de outros cotensoativos com o Ultrol L20 e Ultrol L70 na influência para formação de regiões de microemulsões líquidas contidas nos gráficos pseudoternários.
- Avaliar outros tensoativos, como por exemplo: moléculas do tipo nonil fenol etoxilado, por apresentarem grupamentos aromáticos que poderiam proporcionar e facilitar as interações com a fase oleosa querosene que foi utilizada nesta Dissertação.

REFERÊNCIAS

ABOOFAZELI, R. Nanometric-Scaled Emulsions (Nanoemulsions), **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, Autumn, v. 9, n. 4, p. 325–326, 2010. Disponível em: < https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3870055/>. Acesso em: 19 out. 2017.

AÇOVISA, 2017. Disponível em:< http://www.acovisa.com.br/aco/acos-carbono/>. Acesso em: 22 abr. 2017.

ALANY, G. R.; RADES, T.; AGATONOVIC-KUSTRIN, S.; DAVIES, M. N.; TUCKER, G. I. Effects of alcohols and diols on the phase behaviour of quaternary systems. International Journal of Pharmaceutics, Elsevier, New Zealand, v. 196, p. 141-145, 2000. Disponível em:<

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517399004081>. Acesso em: 13. set. 2017.

ALFAYA, S. A. A; KUBOTA, T. L. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, Campinas, SP, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002. DOI: 10.1590/S0100-40422002000500020. Disponível em:< http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422002000500020&script=sci_abstract&tlng=es>. Acesso em: 20 jun. 2017.

ALKHALDI, M.H., NASR-EL-DIN, H.A., SARMA, H.K. 2009. Application of Citric Acid in Acid Stimulation Treatments. In: **Conferência canadense internacional de petróleo**, Calgary, Alberta, 2009. DOI: 10.2118/2009-015. Disponível em:< https://www.onepetro.org/conference-paper/PETSOC-2009-015>. Acesso em: 14 jul. 2017.

AL-MUTAIRI, S. H.; HILL, A. D.; NASR-EL-DIN, H. A. Effect of Droplet Size, Emulsifier Concentration, and Acid-Volume Fraction on the Rheological Properties and Stability of Emulsified Acids. **Society of Petroleum Engineers** - Production and Operations, [S.I], v.23, p. 484–497, 2008. DOI:10.2118/107741-PA. Disponível em:< https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-107741-PA>. Acesso em: 20 mar.2017.

ALVARADO, V.; WANG, X., MORADI, M. Stability Proxies for Water-in-Oil Emulsions and Implications in Aqueous-based Enhanced Oil Recovery. **Energies**, University of Wyoming, USA, v.4, p. 1058-1086, 11. Jul. 2011. DOI: 10.3390/en4071058. Disponível em:< http://www.mdpi.com/1996-1073/4/7/1058>. Acesso em: 15 fev. 2017. ALVARADO, V.; WANG, X.; MORADI, M. Stability proxies for water-in-oil emulsions and implications in aqueous-based enhanced oil recovery. **Energies**, [S.I], v. 4, p.1058–1086, 18 jul. 2011. DOI:https://doi.org/10.3390/en407105. Disponível em: . Acesso em: 6 out. 2017.

AL-YAARI, M.; AL-SARKHI, A.; HUSSEIN A. I.; CHANG, F.; ABBAD, M. Flow characteristics of surfactant stabilized water-in-oil emulsions, **Elsevier- Chemical Engineering Research and Design**, [S.I], v. 92, p. 405-412, mai./set. 2013. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.09.001. Disponível em:< https://www.researchgate.net/publication/260340585_Flow_characteristics_of_surfactant_stabilized_water-in-oil_emulsions>. Acesso em: 18 abril 2017.

AL-YAARI, M.; HUSSEIN, A. I.; AL-SARKHI, A.; ABBAD, M. CHANG, F. Effect of water salinity on surfactant-stabilized water–oil emulsions flow characteristics, **Elsevier - Experimental Thermal and Fluid Science**, [S.I], v.64, p. 54-61, 1 fev. 2015. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2015.02.001. Disponível em:< https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-e03f6516-fca5-3e80-b2ea-50df2488b199>. Acesso em: 17 maio 2017.

ANTON PAAR. Densímetro digital, [S.I.: s.n.], 2017. Disponível em:< https://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/grupo/densimetro-digital/>. Acesso em: 17 jul. 2017.

ARAMAKI, K.; HOSHIDA, S.; ARIMA, S. Effect of carbon chain length of cosurfactant on the rheological properties of nonionic wormlike micellar solutions formed by a sugar surfactant and monohydroxy alcohols. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, [S.I], v.366(1–3), p. 58–62, 16 mai. 2010. DOI:http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.05.011. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775710003080>. Acesso em: 2 out. 2017.

ARAÚJO, C. A. Inversão de Fases em Emulsões Usando Protocolo de Agitação no Estado Estacionário Variando Salinidade, Tamanho da Cadeia Hidrofílica do Surfatante e Concentração do Cosurfatante. 2013. 136 f. Dissertação (Mestrado) -Programa de pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos, Universidade federal do rio de janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em:< http://186.202.79.107/download/inversao-de-fases-usando-protocolo-deagitacao.pdf>. Acesso em: 24 julho 2017. ARCELORMITTAL., Guia do aço. [S.I. : s.n.], mar. 2013. Disponível em:<http://www.arcelormi-ttal. com.br/pdf/quem-somos/guia-aco.pdf>. Acesso em: 28 mar. 2017.

AUM, P. T. P. **Aplicação de sistemas microemulsionados ácidos em acidificação de poços**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e engenharia de petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do norte. 2011. Disponível em:< http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/123456789/12948>. Acesso em: 20 mar. 2016.

AUM, P. T. P.; SOUZA, N. T.; AUM, G. P. K. Y.; DANTAS, C. N. T.; NETO, D. A. A. New Acid O/W Microemulsion Systems for Application in Carbonate Acidizing, International Journal of Advanced Scientific and Technical Research, Rio Grande do Norte, v.1, p.181-196, jan./fev. 2016. Disponível em:< https://www.researchgate.net/publication/301286616_New_Acid_OW_Microemulsion _Systems_for_Application_in_Carbonate_Acidizing>. Acesso em: 23 abr. 2016.

BIELAWSKA, M.; ZDZIENNICKA, A. Behavior of hexadecyltrimethylammonium bromide and Triton X-100 mixture in the bulk phase of aqueous solution in the presence of methanol and propanol, **Journal of Molecular Liquids journal**, Elsevier, [S.I], v. *211*, p. 324–331, 25 jul. 2015. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.036. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215 302 427?via%3Dihub>. Acesso em: 3 out. 2017.

BOONEN, R.; ROEVEN, E. Magnetite Nanoparticles, [S.I.: s.n.], 2011. Disponível em:< http://members.home.nl/lboonen/nanoparticles.html>. Acesso em: 5 jun. 2017.

CALLENDER, S. P.; MATHEWS, J. A.; KOBERNYK, K.; WETTIG, S. D. Microemulsion utility in pharmaceuticals: Implications for multi-drug delivery. International Journal of Pharmaceutics, [S.I], v. 526, p. 425–442, 7 mai. 2017. DOI: https://doi.org/10.1016/j. ijpharm.2017.05.005. Disponível em< http://www.sciencedirect.com/science/article/pii /S0378517317303988?via%3Dihub>. Acesso em: 20 set. 2017.

CASTRO, S. O. A; FILHO, F. M. J. V. Sistema de Inferência Fuzzy para Seleção de Poços de Petróleo para a Operação de Fraturamento Hidráulico. In: **Simpósio brasileiro de pesquisa operacional**, 34., 2002, Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro, 2002.p 2. Disponível em:< http://www.din.uem.br/sbpo/sbpo2002/pdf/ arq0029.pdf>. Acesso em: 21 mar. 2017.

CHENNAMSETTY, N.; BOCK, H.; SCANU, F. L.; SIPERSTEIN, R. F.; GUBBINS, E, K. Cosurfactant and cosolvent effects on surfactant self-assembly in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Chemical Physics**, North Carolina, v.122, p. 094710-1 - 094710-11, 28. Fev. 2005. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.1855291. Disponível em:< http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1855291>. Acesso em: 5 out. 2017.

COLORPHAST, pH test strips – single box, [S.I.: s.n.], 2017.Disponível em: http://www.testkitcentral.com/pH-Strips-Single-Box-Prodview.html. Acesso em: 19 set. 2017.

CORDEIRO MÁQUINAS E FERRAMENTAS LTDA, [S.I.: s.n.], 2017. Disponível em:< www.cordeiromaquinas.com.br/loja/produto-219075-70402 perfuratriz_de_concreto_z1z_cf02_205_220v_merax. Acesso em: 19 out. 2018.

COSTA, J. A. **Preparo e avaliação da estabilidade de nanoemulsões à base de solbrax e polióxidos**. 2009. 192 f. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em:<http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action =&co_obra=196985>. Acesso em: 18 jul.2017.

CROWE, W. C; Martin, C. R; Michaelis, M. A. Evaluation of Acid-Gelling Agents for Use in Well Stimulation. **Society of petroleum engineers jornal**, Dalla, n..25, p. 415-424, abri./jul. 1981. DOI: 10.2118/9384-PA. Disponível em:< https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-9384-PA>. Acesso em: 11 mai. 2017.

CRUZ, E. M. A. **Fraturamento hidráulico para a exploração de gás nãoconvencional**. [Carta de notificação] 18 nov. 2013, Brasília [para] CHAMBRIARD, M., 17f. Disponível em:< https://www.socioambiental.org/sites/blog.socioambiental. org/files/nsa/arquivos/notificacao_extrajudicial_sobre_fraturamento_hidraulico_vf_k_ e_at_vs_am.pdf>. Acesso em: 19 jul. 2017.

DACCORD, G.; TOUBOUL, E.; LENORMAND, R. Carbonate Acidizing: Toward a Quantitative Model of the Wormholing Phenomenon. **SPE Production & Operations**, [S.I], v. 4, p. 63–68, 1989. DOI: 10.2118/16887-PA. Disponível em:< https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-16887-PA>. Acesso em: 17 jun.2017.

DAGAUT, P.; CATHONNET, M. The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S.I.], v. 32, n. 1, p.48–92, 28 out. 2005. DOI: 10.1016/j.pecs.2005. 10.003. Disponível em:< http://www.cerfacs .fr/cantera/docs/mechanisms/keroseneair/Dagaut/HighP/dagaut_cathonnet_PECS_2006.pdf>. Acesso em: 13. Out. 2017.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Edgard Blucher, 2011. 327 p.

ECONOMIDES, M.J.; NOLTE, K.G. Reservoir stimulation. **Schlumberger Educational Services**, Seatle, 1989. Disponível em:< https://www.abebooks.com/ book-search/title/reservoir-stimulation/first-edition/>. Acesso em: 21 mar. 2017.

ELIAS, S. C. E. Desenvolvimento de produtos a partir da aplicação de modelagem de misturas de componentes associada a propriedades físicoquímicas. estudo de caso: formulação de inibidores de corrosão para processos de acidificação de poços de petróleo. 2010. 188f. Dissertação (mestrado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: < http://186.202.79.107/download/ processos-de-acidificação-de-pocos-de-petroleo.pdf>. Acesso em: 24 maio 2017.

ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. Evaporite, geology, 2017, [S.I.], Disponível em:<https://www.britannica.com/science/evaporite>. Acesso em: 16 jul.2017.

FAYZI, P.;MIRVAKILI, A.;RAHIMPOU, R. M.;FARSI, M.;JAHANMIRI, A. Experimental study of alcoholic retarded acid systems for high temperature gas wells acidizing process. **Elsevier, chemical engineering research and design**, Shiraz, v. 93, p. 576–583, 10 jun. 2014. DOI: 10.1016/j.cherd.2014.06.003. Disponível em:< http://www.oarsijournal.com/article/S0263-8762(14)00260-3/abstract>. Acesso em: 22 abr. 2017.

Fernandes, P. D. Técnicas de Estimulação: aumentando a produtividade de poços de petróleo, **Boletim BVEP**, [S.I.: s.n.], Ano I, nº 17, 2006.

FILHO, F. M. J. V; CASTRO, S. O. A. Selecting Oil Wells for Hydraulic Fracturing: A Comparison between Genetic-Fuzzy and Neuro Fuzzy Systems. **American Journal of Operations Research**, Rio de Janeiro, v. 4, p. 202-2016, 29 jun. 2014. DOI: 10.4236/ajor.2014.44020. Disponível em:< http://file.scirp.org/Html/3-1040317_47678.htm>. Acesso em: 17 fev. 2017.

FOGAÇA, R. J. Reações de Simples Troca, **Química Inorgânica**, [S.I], 2017. Disponível em:< http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/reacoes-simplestroca.htm>. Acesso em: 7 Out. 2017.

FRACFOCUS, **Chemical Disclosure Registry. Hydraulic Fracturing: The Process**. EUA, 2014. Disponível em: http://fracfocus.org/hydraulic-fracturing-how-itworks/hydraulic-fracturing-process. Acesso em 20 abr. 2016.

FULTZ, B.; HOWE, J. M. Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer. **Transmission electron microscopy and diffractometry of materials**, [S.I], 2013. DOI: http://doi.org/10.1007/978-3-540-73886-2. Disponível em: https://link.springer. com/content/pdf/10.1007/978-3-642-29761-8_1.pdf. Acesso em: 7 out. 2017.

G1. Banco mundial eleva projeção para preço do petróleo. São Paulo, 26 abr.2016. Disponível em: http://g1.globo.com/economia/noticia/2016/04/banco-mundial-eleva-projecao-para-preco-do-petroleo.html. Acesso em 30. abr.2016.

GENTIL, V. Corrosão, 4ª Edição, LTC Editora S.A, Rio de Janeiro, 2003.

GIDLEY, J.L., HOLDITCH, S.A., NIERODE, D.E. Fracturing Fluids and Additives. In: **Recent Advances in Hydraulic Fracturing**, Texas, Monograph Series, SPE, 461 f, 1989. Disponível em:< https://pt.scribd.com/document/277089287/Recent-Advances-in-Hydraulic-Fracturing>. Acesso em: 4 fev. 2017.

GOMES, A. A. D.; NÓBREGA, S. A. G.; PEGADO, M. R.; BARROS NETO, L. E.; DANTAS NETO, A. A.; CASTRO DANTAS, N. T. Formulação de gel de fraturamento utilizando tensoativos não iônicos. In: **Congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica**, 6., 2010, Rio grande do norte. Anais...Natal, Rio grande do norte, 2010. Disponível em:<

http://www.ebah.com.br/content/ABAAAA4yYAG/formulacao-gel-fraturamentoutilizando-tensoativosnao-ionicos#>. Acesso em: 10 mar. 2017.

HACH COMPANY. What is pH, and how is it measured. **A Technical Handbook for Industry**, [S.I.: s.n.], 2010. DOI: https://doi.org/10.1016/S0031-9406(05)61211-4. Disponível em:< http://www.physiotherapyjournal.com/article/S0031-9406(05)61211-4/fulltext>. Acesso em: 10 out. 2017.

HALLIBURTON. Acidizing-Treatment in Oil and Gas Operators, **Briefing paper**. American Petroleum Institute (API), [S.I.: s.n.], 2014. Disponível em:< http://www.api.org/oil-and-natural-gas/wells-to-consumer/exploration-andproduction/hydraulic-fracturing/acidizing-treatment-in-oil-and-gas-opera>. Acesso em: 10 jan. 2017.

HAMILTON, S. **The fracking truth about hydraulic fracturing**. [S.I.: s.n.], 2014. Disponível em: < http://aquaticinformatics.com/blog/hydrology/fracking-hydraulic-fracturing/>. Acesso em: 23 abri. 2016.

HENRÍQUEZ, M. J. C. W/O Emulsions: Formulation, Characterization and Destabilization. 2009. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs, Venezuela, Caracas, 2009. Disponível em:< https://www.google.com.br/ url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjvtuT yw5vYAhVJDZAKHb1bAAwQFggrMAA&url=https%3A%2F%2Fopus4.kobv.de%2Fo pus4-btu%2Ffiles%2F471%2Fgenehmigte_Diss_Morales.pdf&usg=AOvVaw0jdj CQ00siyC_zg7AilEaf>. Acesso em: 20 mar. 2017.

HOEFNER, M. L.; FOGLER, H. S. Effective matrix acid stimulation of carbonates using microemulsions. **Chemical engineering progress**, [S.I.], v. 81, n. 5, p. 40–44, 1985. Disponível em:< https://experts.umich.edu/en/publications/effective-matrix-acidizing-in-carbonates-using-microemulsions>. Acesso em: 24 mar. 2017.

HOEFNER, M. L.; FOGLER, H. S. Pore Evolution and Channel Formation during Flow and Reaction in Porous Media. **AIChE Journal**, [S.I.], v. 34, n. 1, p. 45–54, 1988. DOI: 10.1002/aic.690340107. Disponível em:< http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690340107/full>. Acesso em: 29 abr. 2017.

JACOBS, I. C. Encapsulated breaker for crosslinked acid gel, fracture acidizing fluid containing same and method of use thereof, [S.I.], US. Pat 0275624, 27 set. 1988. 7p. Disponível em:< https://www.google.com/patents/EP0275624A1?cl=en>. Acesso em: 21 set. 2017.

JIMTAISONG, A. Skin care cosmetic emulsions, **School of cosmetic science**, Mae Fah Luang University, 19 dez. 2009. Disponível em:< http://cosmetic-sci.mfu.ac.th//download/skin/Emulsions_and_Emulsion_Stability-Dec-19-09.pdf>. Acesso em: 19 out. 2017.

KALAITZAKI, A.; POULOPOULOU, M.; XENAKIS, A.; PAPADIMITRIOU, V. Surfactant-rich biocompatible microemulsions as effective carriers of methylxanthine drugs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.I.], v. 442, p.80–87, 23 mai. 2014. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013. 05.055. Disponível em:< http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0927775713004 38X?via%3Dihub>. Acesso em: 02. Set. 2017.

KALE, S. N.; DEORE, S. L. Emulsion Micro Emulsion and Nano Emulsion : A Review, **Systematic Reviews in Pharmacy**, [S.I.], v. 8, n. 1, p.39–47, 1 jan. 2017. Disponível em:< http://www.sysrevpharm.org/sites/default/files/10.5530srp. 2017.1.8.pdf>. Acesso em: 19 out. 2017.

KANICKY, R. J.; MONTILLA, L. C. J.; PANDEY, S.; SHAH, O. D. Surface Chemistry in the Petroleum Industry. In: **Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry**. Edited by Krister Holmberg, 2001, John Wiley & Sons, Ltd. Florida, 2011. p. 251- 267. Disponível em:< http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi= 10.1.1.703.1254&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 7 jul. 2017.

KELLAND, A. M. **Production chemicals for the oil and gas industry**.2^a edição. New York: CRC PressTaylor & Francis Group, 2014. 432 p.

KHARISOV, Y. R; FOLOMEEV, E. A; SHARIFULLIN, R. A; BULGAKOVA, T. G; TELIN, G. A. Integrated approach to acid treatment optimization in carbonate reservoirs. **Energy Fuels**, Rússia, v. 26, p. 2621–2630, set./nov. 2011. DOI: 10.1021/ef201388p. Disponível em:< http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef20 1388p>. Acesso em: 10 jun. 2017.

KING, E. G. Acidizing Concepts - Matrix vs. Fracture Acidizing. **Journal of Petroleum Technology**, [S.I.], p. 2, Mai 1986. DOI: 10.2118/15279-PA. Disponível em:< https://www.onepetro.org/ journal-paper/SPE-15279-PA>. Acesso em: 24 mar. 2017.

KMIEĆ, M.; KARPIŃSKI, B.; SZKODO, M. Cavitation Erosion of P110 Steel in Different Drilling Muds. **Advances in Materials Science**, [S.I.], v. 16, n. 2, p. 57-67, jun. 2016. DOI: 10.1515/adms-2016-0009. Disponível em:< https://www.degruyter. com/view/j/adms.2016.16.issue-2/adms-2016-0009/adms-2016-0009.xml>. Acesso em: 25 mai. 2017.

KOURNIATIS, R. L. **Avaliação de nanoemulsões preparadas em homogeneizador de alta pressão**. 2008. 193 f. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em:< http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm. do?select_action=&co_obra=136604>. Acesso em: 10 set. 2017.

KRAHNSTÖVER, T.; PLATTNER, J.; WINTGENS, T. Quantitative detection of powdered activated carbon in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (TGA), **Water Research**, [S.I.], 3 jun. 2016. DOI: 10.1016/j.watres.2016.06.008. Disponível em:< http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0043135416304444?via%3Dihub>. Acesso em: 18 out. 2017.

KUO, E. E.; TAVARES, M. M.; AROUCA, A.; MORAIS, A. W. Análises químicas e físicas para investigação estrutural do solo da ilha dos arvoredos, SP – BRASIL. **Unisanta Bioscience**, [S.I.], v. 5, n. 2, p. 161-168, 2016. Disponível em:< http://periodicos.unisanta.br/index.php/bio/article/download/659/717>. Acesso em: 23 jul. 2017.

KUO, E. E.; TAVARES, M. M.; AROUCA, A.; MORAIS, A. W. análises químicas e físicas para investigação estrutural do solo da ilha dos arvoredos, **Unisanta Bioscience**, São Paulo, v. 5, n. 2, p.161-168, 2016. Disponível em:< http://periodicos.unisanta.br/index.php/bio/article/view/659>. Acesso em: 28 jun. 2017.

LARM, G. M.; HARDING, R.; JOHNSTON. M.; VIJAYAKUMAR, P.; SUN, P.; ABRAM, Z. A. **Composições e processo de microemulsão e emulsão submícron**, Ministério do desenvolvimento, indústria e do comércio exterior. Instituto nacional da propriedade industrial. BR n. PI 0514806-5 A, 30 set. 2005, 24 jun. 2008.

LAWRENCE, J. M.; REES, D.G. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems, **Advanced Drug Delivery Reviews**, Londres, v. 64, p175–193, 13. set. 2012. DOI: 10.1016/j.addr.2012.09.018. Disponível em: https://www.deepdyve.com/lp/elsevier/microemulsion-based-media-as-novel-drug-delivery-systems-GGSXXmlhEq>. Acesso em: 04.04.17.

LAWRENCE, M. J.; REES, G. D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [S.I.], v. 45, p. 89–121, 13 set. 2012. DOI:doi.org/10.1016/S0169-409X(00)00103-4. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X12002785?via%3Dihub. Acesso em: 07 set. 2017.

LAWRENCE, M.J; REES, D.G. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. **Adv. Drug Delivery Rev.** [S.I] v. 45 p. 89-121, 2000. DOI: . http://dx.doi.org/10.1016/S0169-409X(00)00103-4. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X00001034>. Acesso em: 24 mar. 2017.

LI, L.; LIU, S.; LIU, J. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal, Elsevier - **Journal of Hazardous Materials**, [S.I.], v. 192, p. 683-690, mai.2011.DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.05.069. Disponível em:< https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21683520>. Acesso em: 06 set. 2017.

LI, Y.; HUANG, Z.; LIN, S.; WU, W. **Composition and Method for Producing an Ultra-lightweight Ceramic Proppant**, [S.I.], US 8,727,003 B2, 23 jul. 2010, 20 mai. 2014.Disponível em:< http://www.google.ch/patents/US8727003?hl=de&cl=en>. Acesso em: 24 jul. 2017.

LI, Y.; SONG, J.; TIAN, N.; CAI, J.; HUANG, M.; XING, Q.; WANG, Y.; WU, C.; HU, H. Improving oral bioavailability of metformin hydrochloride using water-in-oil microemulsions and analysis of phase behavior after dilution. **International Journal of Pharmaceutics**, Elsevier, Guangzhou, China, v. 473, p. 316-325, 8. Jul. 2014. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2014.07.011. Disponível em:< http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0378517314005018?via%3Dihub>. Acesso em: 7 set. 2017.

LI, Y.; SONG, J.; TIAN, N.; CAI, J.; HUANG, M.; XING, XING, Q.; WANG, Y. Improving oral bioavailability of metformin hydrochloride using water- in-oil microemulsions and analysis of phase behavior after dilution. **International Journal of Pharmaceutics**, [S.I.], v. 473, p. 316–325. 8 jul. 2014. DOI: 10.1016/j.ijpharm. 2014.07.011. Disponível em:< http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378 517314005018?via%3Dihub>. Acesso em: 25 set. 2017.

LIM, H. J.; LEE, D. J.; YOON, U. B.; HONG, K.C. **Chemical mechanical polishing (CMP) slurries and cmp methods using and making the same**. US Pat. 2006/0124594 A1, 28 nov. 205, 15 jun. 2006. 13p. Disponível em:< https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US2 0060124594.pdf>. Acesso em: 14 jul. 2017.

MACHADO, C. A.; TELES, P.A.; PEPIN, A.; BIZE-FOREST, N.; LIMA, I.; LOPES, T.R. Porous media investigation before and after hydrochloric acid injection on a presalt carbonate coquinas sample. **Jornal Elsevier**, Applied Radiation and Isotopes, [S.I.],v. 110, p.160–163, 6 jan. 2016. DOI: 10.1016/j.apradiso.2016.01.005. Disponível emhttps://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804316300057. Acesso em: 07 mai. 2017. MALVERN INSTRUMENTS Ltd. **Emulsion Viscosity and the Effect of Droplet Concentration**, **[S.I.: s.n.]**, p. 1–7, 22 mai. 2015. Disponível em:< https://www.azom. com/article.aspx?ArticleID=12057 P>. Acesso em: 14 set. 2017.

MATTHEWMAN, R.; COTTON, L. J.; MARTINS, Z.; SEPHTON, M. A. Organic geochemistry of late Jurassic paleosols (Dirt Beds) of Dorset. **Marine and Petroleum Geology**, Elsevier, [S.I.], v. 37, p. 41–52, 6 jun. 2012. DOI: https://doi.org/10. 1016/jmarpetgeo.2012.05.009. Disponível em:< https://www.researchgate.net/ publication/271616429_Organic_geochemistry_of_late_Jurassic_paleosols_Dirt_Bed s_of_Dorset_UK>. Acesso em: 07 jul. 2017.

MESQUITA, C. **Aço carbono e Aço Inox**. Fique por dentro das diferenças. Ambiental, Institucional, Marketing, Variedades, [S.I.], PALMETAL, 16 set. 2016. Disponível em:< https://blog.palmetal.com.br/aco-carbono-e-aco-inox-fique-pordentro-das-diferencas/#.WeiJoGhSzIV>. Acesso em: 28 set. 2017.

MILLIGAN, M.; SHELL, L. Well Stimulation Using Acids. **Journal of Canadian Petroleum Tecnology**, [S.I.], jan. 1994. DOI: 10.2118/94-01-01. Disponível em:< https://www.onepetro.org/journal-paper/PETSOC-94-01-01>. Acesso em: 21 set. 2017.

MOGHIMIPOUR, E., SALIMI, A., KARAMI, M., & ISAZADEH, S. Preparation and characterization of dexamethasone microemulsion based on pseudoternary phase diagram. **Jundishapur Journal of Natural Pharmaceutical Products**, [S.I.], v. 8, n. 3, p. 105–112, 20 jul. 2013. DOI: http://doi.org/10.5681/apb.2012.022. Disponível em:< http://journals.tbzmed.ac.ir/PDF/APB/Manuscript/APB-2-141.pdf>. Acesso em: 17 set. 2017.

MONTGOMERY, C. Fracturing Fluid Components. In: **Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing**. NSI Technologies, Tulsa, Oklahoma, USA, 2013. DOI: dx.doi.org/10.5772/56422. Disponível em:< https://cdn.intechopen.com/pdfswm/44660.pdf>. Acesso em: 09 mai. 2017.

MORAIS, P. L.; NETO, C. P. M. Modelagem Numérica para o problema de Fraturamento Hidráulico aplicado à Reservatórios. In: Simpósio brasileiro de mecânica das rochas – Conferência Especializada ISRM, 6., 2014, Goiás. **Anais**...Goiás, 2014. p 1-2.

NAJJAR, R. **Microemulsions - A Brief Introduction, Microemulsions** - An Introduction to Properties and Applications, [S.I.], Dr. Reza Najjar (Ed.), ISBN: 978-953-51-0247-2, InTech, 2012. Disponível em: http://www.intechopen.com/books/microemulsions-an-introduction-to-properties-andapplications/microemulsions-a-brief-introduction. Acesso em: 7 out. 2017. NAVARRETE, R. C.; HOLMS, B. A.; MCCONNELL, S. B.; LINTON, D. E. Emulsified Acid Enhances Well Production in High-Temperature Carbonate Formations. **European Petroleum Conference**, The Hague, The Netherlands, 22 out.1998; SPE 50612. DOI: 10.2118/50612-MS. Disponível em:< https://www.onepetro.org/ conference-paper/SPE-50612-MS>. Acesso em: 05 ago. 2017.

NIRAULA, B. B.; SENG, N. T.; MISRAN, M. Vesicles in fatty acid salt–fatty acid stabilized o/w emulsion—emulsion structure and rheology. **Colloids and Surfaces A**: Physicochem. Eng. Aspects, Elsevier, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Malaya, Kuala Lumpur, Malaysia, v. 236, p. 7-22, 12. Jan. 2004. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.01.002. Disponível em:< https://www.researchgate.net/publication/235906767_Vesicles_in_fatty_acid_salt-fatty_acid_stabilized_ow_emulsion_-_Emulsion_structure_and_rheology>. Acesso em: 21 jun. 2017.

NOOR, E.; AL-MOUBARAKI, A.H. Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption process in mild steel/1-methyl-4[4'(-x)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems. **Materials Chemistry and Physics**, [S.I.], v. 110, p. 145-154, 2008. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.01.028. Disponível em:< https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058408000369>. Acesso em: 07 set. 2017.

O'DRISCOLL, K.P.; STOLYAROV, S.; KALFAYAN, L. A Review of Matrix Aciding Sandstones in Western Siberia Russia. In: **SPE European Formation Damage Conference**, Sheveningen, The Netherlands, 27 mai. 2005. DOI: 10.2118/94790-MS. Disponível em:< https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-94790-MS>. Acesso em: 06 jun. 2017.

PANGILINAN, D. K; LEON, C. C. A.; ADVINCULA, C. R. Polymers for proppants used in hydraulic fracturing. Elsevier - **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], v. 145, p. 154-160, jan./mar. 2016. DOI: 10.1016/j.petrol.2016.03.022. Disponível em:< http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0920410516301061>. Acesso em: 12 agos. 2017.

PARMER INSTRUMENT. **Ubbelohde Viscometers**, [S.I.: s.n.], 2017. Disponível em:< https://www.coleparmer.com/p/ubbelohde-viscometers/7143>. Acesso em: 13 abr. 2017.

PERAZZO, A.; PREZIOSI, V.; GUIDO, S. Phase inversion emulsification:Current understanding and applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.I.], p. 581–599, 2015. DOI:10.1016/j.cis.2015.01.001. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868615000020?via%3Dihub. Acesso em: 23 set. 2017.

PETROBRAS, **Solbrax Eco** 175/235. 2016. Disponível em:< www.br.com.br/ quimicos>. Acesso em: 8 jul.2017.

PETSEV, N. D. Mechanisms of emulsion flocculation. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, Marcel Dekker, University of Alabama in Huntsville, Huntsville, Alabama, p. 3192-3207, jan. 2002. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/236972441>. Acessado em: 13 jun. 2017.

ROBINS, M. M. Emulsions - creaming phenomena. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, Elsevier, Nonvich, UK, v.5, p. 265-272, 2000. DOI: 10.1016/S1359-0294(00)00065-0. Disponível em< http://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S1359029400000650>. Acesso em: 3 mai. 2017.

ROHINDRA, D. R.; LATA, R. A.; COLL, R. K. A simple experiment to determine the activation energy of the viscous flow of polymer solutions using a glass capillary viscometer. **European Journal of Physics,** [S.I.], v. 33, p.1457–1464. 3 ag. 2012. DOI:http://doi.org/10.1088/0143-0807/33/5/1457. Disponível em: http://iopscience.iop. org/article/10.1088/0143-0807/33/5/1457/meta;jsessionid=789A0530CD702627E7C8A 112BC963B41.c3.iopscience.cld.iop.org. Acesso em: 06 mai. 2017.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. de S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**, Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2006.

ROZIERES, J.; CHANG, F. F.; SULLIVAN, R. B. Measuring Diffusion Coefficients in Acid Fracturing Fluids and Their Application to Gelled and Emulsified Acids. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, New Orleans, LA, SPE 28552, set. 1994. DOI: 10.2118/28552-MS. Disponível em:< https://www.onepetro.org/ conference-paper/SPE-28552-MS>. Acesso em: 10 jul. 2017.

SANCHES, R. P.; CARLOS, A.; CARVALHO, B. DE, NICOLAU, A.; MARIA, A.; EDUARDO, L.; SOARES, S. Estudo por fluorescência de raios-x dos efeitos da erosão ácida sobre o esmalte dental, XIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e IX Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, p. 1–5, 2009. Disponível em:<http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC _2009/anais/ arquivos/0579_1395_02.pdf>. Acesso em: 10 out. 2017.

SANTOS, M. V. C. I. **Desenvolvimento e avaliação de microemulsões para aplicação como redutores de viscosidade de emulsões de petróleo**. 2017. 117 f. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017. SCHMIDTS, T.; DOBLER, D.; GULDAN, A. C.; PAULUS, N.; RUNKEL, F. Multiple W/O/W emulsions-Using the required HLB for emulsifier evaluation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.I.], v. 372, n. 1–3, p. 48–54. 25 set. 2010. DOI:http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.025. Disponível: . Acesso em: 2 out. 2017.

SENTURK, U.; LANCI, P. M.; JACKSON, R.; LAU, W. J. **High refractive index glass beads for high retroreflectivity surfaces**. US 7,045,475 B2, 28 abril 2004, 16 maio 2006. Disponível em< https://docs.google.com/viewer?url=patentimages. storage.googleapis.com/pdfs/US7045475.pdf>. Acesso em: 20 out. 2017.

SILVA, A. J.;Damasceno, L. P. B.;BORBA, C. F. V. EGITO, T. S. E.;SANTANA, P. D. Uso de diagramas de fase pseudoternários como ferramenta de obtenção de nanoemulsões transdérmicas. **Rev. Bras. Farm**, v. 90, n. 3, p. 245-249, 2009. Disponível em:<

http://www.rbfarma.org.br/files/pag_245a249_fase_pseudo_ternarios_213.pdf>. Acesso em: 10 maio. 2017.

SINGH, A.; QURAISHI, A. M. Acidizing Corrosion Inhibitors: A Review. **Journal of Materials and Environmental Science**, Phagwara, v.6, p. 224-235, set. 2014. Disponível em:< https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol6 /vol6_N1/28-JMES-564-2014-Ambrish.pdf>. Acesso em: 13 set. 2017.

SOKIĆ, M.; MATKOVIĆ, V.; MARKOVIĆ, B.; GULIŠIJA, Z.; PATARIĆ, A.; MIHAILOVIĆ, M.; JANJUŠEVIĆ, Z. The possibilities of obtaining metallic calcium from serbian carbonate mineral raw materials. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, [S.I.], v. 20, n.3, p. 397–405, 18 jun 2013. DOI:https://doi.org/10.2298/CICEQ120817022S. Disponível em:< http://www.doiser bia.nb.rs/Article.aspx?ID=1451-93721300022S>. Acesso em: 23 set. 2017.

STAFF. Viscosity measurements with an Ubbelohde viscometer, [S.I.: s.n.], 2017. Disponível em:< http://www.staff.amu.edu.pl/~chemfiz/pliki/vis.pdf>. Acesso em: 24 set. 2017.

SUN, J. B.; SHUM, C. H.; HOLTZE, C.; WEITZ, A. D. Microfluidic Melt Emulsification for Encapsulation and Release of Actives, **ACS Applied materials and surfaces**, [S.I.], v.2, n.12, p. 3411–3416, nov. 2010. DOI: 10.1021/am100860b. Disponível em:< http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am100860b>. Acesso em: 17 jun. 2017.

THOMAS, E. J. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: **Interciência: PETROBRAS**, p. 163-168, 2001.

THOMAS, R.L.; NASR-EL-DIN, H.A.; MEHTA, S.; HILAB, V.; LYNN, J.D. The Impact of HCI to HF Ratio on Hydrated Silica Formation During the Acidizing of a High Temperature Sandstone Gas Reservoir in Saudi Arabia. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, San Antonio, Texas, out. 2002. DOI: 10.2118/77370-MS. Disponível em:< https://www.researchgate.net/publication/254512870_ The_Impact_of_HCI_to_HF_Ratio_on_Hydrated_Silica_Formation_During_the_Acidi zing_of_a_High_Temperature_Sandstone_Gas_Reservoir_in_Saudi_Arabia>. Acesso em: 08 agos. 2017.

TRABELSI, S.; HUTIN, A.; ARGILLIER, F. J.; DALMAZZONE, C.; BAZIN, B.; LANGEVIN, D. Effect of Added Surfactants on the Dynamic Interfacial Tension Behaviour of Alkaline/Diluted Heavy Crude Oil System. **Oil and Gas Science and Technology**, Institut Français du Pétrole, v. 67, p. 963-968, 2012. DOI: 10.2516/ogst/2012033. Disponível em:< https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00815900/document>. Acesso em: 05 abr. 2017.

TSUNEDA, S.; AIKAWA, H.; HAYASHI, H.; YUASA, A.; HIRATA, A. Extracellular polymeric substances responsible for bacterial adhesion onto solid surface, Elsevier - **FEMS Microbiology Letters**, Tokyo, v. 223, p. 287-292, fev./mai. 2003. DOI: 10.1016/S0378-1097(03)00399-9. Disponível em:< https://pdfs.semanticscholar.org/7347/965291624d7ea31e63ecb326310e27cc8577.pdf>. Acesso em: 6 set. 2017.

TYOWUA, A. T., YIASE, S. G., BINKS, B. P. Double oil-in-oil-in-oil emulsions stabilised solely by particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I], v. 488, p.127–134, nov. 2016. DOI:http://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.089. Disponível em:http://www.science direct.com/science/article/pii/S0021979716308566?via%3 Dihub. Acesso em: 18 jun. 2017.

UNICAMP. **Difração e espectrometria de raios-x**, [S.I.: s.n.]. Disponível em:< http://www.fem.unicamp.br/~liqcqits/disciplinas/00-em662/EM662-Experim02_DRX-FRX.doc>. Acesso em: 22 set. 2017.

VESALA, A. M.; ROSENHOLM, J. B.; LAIHO, S. Increasing the stability of vegetable oil solutions with the aid of monoglycerides and a cosurfactant. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [S.I.], v. 62, n. 9, p. 1379–1385, 9 set. 1985. DOI:http://doi.org/10.1007/BF02545963. Disponível em: < https://link.springer.com/ article/10.1007%2FBF02545963>. Acesso em: 1 out. 2017.

VICENTE, G. Corrosão, LTC – Livros técnicos e científicos editora S.A, 3.ed. Rio de Janeiro, 1994.

VISCOSITY CAPILLARY METHODS, **The United States Pharmacopeial Convention**, [S.I.], 2012. Disponível em: < http://www.drugfuture.com/ Pharmacopoeia/usp35/PDF/5649-5651%20[911]%20Viscosity%20-%20Capillary%20Viscometer%20 Methods.pdf>. Acesso em: 13 jan. 2017.

WATANABE, T. Wettability of ceramic surfaces-A wide range control of surface wettability from super hydrophilicity to super hydrophobicity, **Journal of ceramic society of Japan**, Japão, v. 117, n. 12, p. 1285-1292, jun. 2009. Disponível em< https://www.researchgate.net/publication/250080370_Wettability_of_ceramic_surface s_-A_wide_range_control_of_surface_wettability_from_super_hydrophilicity_to_ super_hydrophobicity_from_static_wettability_to_dynamic_wettability>. Acesso em: 7 jul. 2017.

WEIDNER, L. J. **Chemical additive selection in matrix acidizing**. 2011. 95 f. Dissertação (Mestrado em ciências) - Office of Graduate Studies of Texas A&M University, Texas, 2011. Disponível em< http://oaktrust.library.tamu.edu/handle /1969.1/150930>. Acesso em: 14 abr. 2017.

WINSOR, A. P. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. **Trans. Faraday Soc**, [S.I.], v. 44, p. 376-398, 1948. DOI: 10.1039/TF9484400376. Disponível emhttp://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/1948/TF/tf948440 0376#!divAbstract. Acesso em: 24 ag. 2017.

YALAVARTHI, R.P.; VADLAMUDI, C. H. Insights of Microemulsions – A Thermodynamic Comprehension. The University of Jordan: **Jordan Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 10, n.1, 18.abr.2017. Disponível em:< https://www. researchgate.net/publication/316189027>. Acesso em: 06 mar. 17.

YANG, J. Viscoelastic wormlike micelles and their applications. **Elsevier-Current Opinion in Colloid & Interface Science**, New Jersey, v. 7, n. 5-6, p. 276-281, 2002. DOI: 10.1016/S1359-0294(02)00071-7. Disponível em:< https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S1359029402000717>. Acesso em: 12 jun. 2017.

ZAKARIA, S. A.; NASR-EL-DIN, A. H.; ZIAUDDIN, M. Flow of Emulsified Acid in Carbonate Rocks. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, American Chemical Society. Estados Unidos, p. 4190–4202, 15 Jan. 2015. DOI: 10.1021/ie504167y. Disponível emhttps://www.researchgate.net/publication/ 273309734_Flow_of_Emulsified_Acid_in_Carbonate_Rocks. Acesso em: 17 set. 2017. ZOVEIDAVIANPOOR, M.; GHARIBI, A. Application of polymers for coating of proppant in hydraulic fracturing of subterraneous formations: A comprehensive review, **Elsevier - Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [S.I.], v. 24, p. 197-209, mar. 2015. DOI: 10.1016/j.jngse. 2015.03.024. Disponível emhttps://www.researchgate.net/publication/274405648_Application_of_polymers_fo r_coating_of_proppant_in_hydraulic_fracturing_of_subterraneous_formations_A_co mprehensive_review. Acesso em: 16 jul. 2016.