

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA QUÍMICA DE BIOCOMBUSTÍVEIS E PETROQUÍMICA

TPQB – EQ/UFRJ

MAÍSA PABIS

ENCAPSULAMENTO DE ÁCIDO PARA O AUMENTO DA TAXA DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

RIO DE JANEIRO

2015

Maísa Pabis

ENCAPSULAMENTO DE ÁCIDO PARA O AUMENTO DA TAXA DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Orientador: Márcio Nele de Souza

Coorientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

RIO DE JANEIRO

2015

Pabis, Maísa P111e Encapsulamento de Ácido para o Aumento da Taxa de Perfuração de Poços de Petróleo/ Maísa Pabis. – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015. 150 f. Orientador: Márcio Nele de Souza. Coorientador: José Carlos Costa da Silva Pinto. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, 2015. 1. Encapsulamento. 2. Perfuração. 3. Liberação sob cisalhamento. 4. Ácido Metanossulfônico. 5. Ácido Clorídrico. I. Souza, Márcio Nele de, orient. II. Pinto, José Carlos Costa da Silva, coorient. III. Título

Maísa Pabis

ENCAPSULAMENTO DE ÁCIDO PARA O AUMENTO DA TAXA DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Aprovada em: 18/11/2015.

Márcio Nele de Souza, D.Sc., TPQB/UFRJ

José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc., COPPE/ UFRJ

Rosana Fátima Teixeira Lomba, D.Sc., Cenpes-Petrobrás

Fernando Gomes de Souza Júnior, D.Sc., IMA/ UFRJ

Luciana Spinelli Ferreira, D.Sc., IMA/ UFRJ

Maria Helena Miguez Rocha Leão, D.Sc., TPQB/UFRJ

Carla Napoli Barbato, D.Sc., EQ/UFRJ

Rio de Janeiro 2015

Agradecimentos

Este trabalho marca a conclusão de mais uma etapa da minha vida e eu não teria chegado até aqui sem o apoio de algumas pessoas. Dedico este espaço para agradecer aqueles que foram fundamentais para que mais esta realização se tornasse possível.

Em primeiro lugar, agradeço ao meu irmão Jonatas, que amo tanto. Nunca vou conseguir agradecer o suficiente tudo que faz por mim, por todo apoio, incentivo, tantos momentos bons, conselhos e conversas. Você é a verdadeira sorte da minha vida!

Agradeço a minha mãe, Mariza, que foi o grande suporte em meus anos de estudo e com quem aprendi grandes lições de vida. Agradeço pelas privações que passou e por ter me apoiado mesmo quando não concordou com as minhas decisões.

Agradeço a toda minha família, em especial minha avó Tereza e minhas tias Angela, Luci, Isa e Simone, por sempre terem estado presentes e terem enchido minha vida de amor e alegria. Não tenho palavras para descrever tudo o que significam para mim.

Agradeço ao meu querido André, por ter dividido comigo todos os dias do mestrado. Por tantas vezes ter acreditado mais em mim do que eu mesma. Obrigada por me ouvir nos dias difíceis e pelos tantos sorrisos.

A vocês, muito obrigada! Durante este tempo de mestrado não passei um dia sequer sem sentir saudades de cada um, amo todos imensamente!

Agradeço aos meus orientadores, Márcio Nele de Souza e José Carlos Costa da Silva Pinto, pela oportunidade, por terem confiado em mim, por todas as orientações e contribuições científicas e por toda atenção com meu trabalho. Não é possível traduzir em palavras o tamanho da minha gratidão e admiração.

Agradeço a Carla Napoli Barbato, por todo tempo que dedicou a discutir meus resultados, os próximos passos do meu trabalho e por tornar meus dias mais animados. Obrigada por todo incentivo, reconhecimento e pelas tantas conversas. Tenho certeza que sentirei a influência de tudo que aprendi com você durante toda minha vida.

Agradeço ao pessoal do LMSCP, que entre brincadeiras e discussões científicas enriqueceram meu conhecimento.

A todos, muito obrigada! Existe um pouco de cada um de vocês neste trabalho!

"Nobody said it was easy No one ever said it would be this hard."

Will Champion

"In God we trust; all others must bring data."

William Edwards Deming



Resumo da Dissertação apresentada à Escola de Química da UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ENCAPSULAMENTO DE ÁCIDO PARA O AUMENTO DA TAXA DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Maísa Pabis

2015

Orientador: Márcio Nele de Souza Co-orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

A crescente demanda mundial de petróleo requer a utilização de técnicas que propiciem o aumento da taxa de perfuração das rochas, ao mesmo tempo em que se reduzam os custos de produção. Desta forma, neste trabalho propõe-se a utilização de ácidos encapsulados durante a etapa de perfuração de poços de petróleo, e avalia-se a viabilidade do encapsulamento dos ácidos metanossulfônico e clorídrico em cápsulas de parafina. As cápsulas contendo ácido são carregadas pelo fluido de perfuração até as proximidades da rocha, onde pela ação de cisalhamento da broca a partícula irá se romper liberando o ácido. Acredita-se que a reação entre o ácido e a rocha contribuirá para a redução do tempo da operação de perfuração, reduzindo também o seu custo. Os resultados indicaram que é possível preparar partículas contendo ácido com eficiências de encapsulamento e liberação sob cisalhamento dos ácidos metanossulfônico e clorídrico satisfatórias. Foram obtidas taxas de encapsulamento de aproximadamente 80 % para os dois ácidos. Porém, as partículas apresentaram uma elevada taxa de liberação do ácido nas condições de armazenamento. Os métodos de produção estudados permitiram a formação de partículas dentro da faixa de tamanhos desejada, ou seja, de no máximo 800 µm.

Abstract of Dissertation presented to UFRJ School of Chemistry as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ACID ENCAPSULATION TO INCREASE OIL WELL DRILLING RATE

Maísa Pabis

2015

Advisor: Márcio Nele de Souza Co-advisor: José Carlos Costa da Silva Pinto

Program: Technologies of Chemical and Biochemical Processes

The growing global demand for oil requires the use of techniques that can provide the increase of drilling rate, simultaneously reducing production costs. For this reason, this work proposes the use of encapsulated acids during oil well drilling step, and assesses the viability of methanesulfonic and hydrochloric acids encapsulation in paraffin capsules. Capsules containing acid are charged by the drilling fluid to the vicinity of the rock, where the drill shearing action will break particles releasing the acid. It is believed that the reaction between the acid and the rock will contribute to reduce the time of drilling operation, also reducing its costs. The results indicated that it is possible to prepare particles containing acid with great encapsulation efficiencies and satisfactory release on shearing of methanesulfonic and hydrochloric acids. Encapsulation rates were reached to approximately 80% for both acids. However, the particles showed a high release rate of the acid at storage conditions. Production methods studied allowed the formation of particles within desired size range, with maximum 800 µm.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	22
2.	OBJETIVOS	25
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1.	OPERAÇÃO DE PERFURAÇÃO	26
3.1.1.	Sonda de Perfuração	26
3.1.2.	Brocas de Perfuração	30
3.1.3.	Coluna de Perfuração	31
3.1.4.	Fluido de Perfuração	32
3.1.5.	Coluna de revestimento	34
3.1.6.	Cimentação	35
3.2.	PROPRIEDADE DAS ROCHAS	35
3.2.1.	Reações ácido-formação para rochas carbonáceas	37
3.2.2.	Reação ácido-formação para arenitos	37
3.3.	ENCAPSULAMENTO	41
3.4.	COMENTÁRIOS FINAIS	55
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1.	REAGENTES	57
4.2.	ESTUDO PRELIMINAR	61
4.2.1.	Preparo das Partículas	61
4.2.2.	Estabilidade das Emulsões	63
4.3.	ESTUDO QUANTITATIVO	64
4.3.1.	Preparo das Partículas	64
4.3.2.	Estabilidade das Emulsões	66
4.3.3.	Liberação sob Cisalhamento	67
4.3.3.7	1. Quantidade de Ácido Encapsulado	67
4.3.3.2	2. Quantidade de Ácido Adicionado	70
4.3.4.	Liberação em Água	71
4.3.4.	1. Quantidade de Ácido Liberado	72

REFE	RÊNCI	IAS BIBLIOGRÁFICAS1	141
7.	TRAB	ALHOS FUTUROS1	40
6.	CONC	CLUSÕES1	139
5.2.4.	CONC	CLUSÕES: RESULTADOS QUANTITATIVOS1	36
5.2.3.	TAMA	NHO DAS PARTÍCULAS: MÉTODO LÍQUIDO1	21
5.2.2.2	1.3.	Liberação em Água1	16
5.2.2.2	1.2.	Liberação Instantânea sob Cisalhamento1	15
5.2.2.2	1.1.	Tempo de Estabilidade1	14
5.2.2.2	1.	Span 80, PBP 575 e PBP 8751	14
5.2.2.	ÁCIDO	D CLORÍDRICO: 15 % (v/v)1	14
5.2.1.2	2.3.	Liberação em Água1	09
5.2.1.2	2.2.	Liberação Instantânea sob Cisalhamento1	07
5.2.1.2	2.1.	Tempo de Estabilidade1	06
5.2.1.2	2.	PBP 575 e PBP 8751	06
5.2.1.	1.3.	Liberação em Água	.94
5.2.1.1	1.2.	Liberação Instantânea sob Cisalhamento	.91
5.2.1.	1.1.	Tempo de Estabilidade	90
5.2.1.	1.	Span 80	.90
5.2.1.	ÁCIDO	D METANOSSULFÔNICO: 15 % (v/v)	.90
5.2.	ESTU	DO QUANTITATIVO	89
5.1.3.	Conclu	usão: Estudo Preliminar	.87
5.1.2.2	2.	Estabilidade das Emulsões Contendo Ácido	87
5.1.2.2	1.	Formato das Partículas	.85
5.1.2.	Ácido	Clorídrico	.83
5.1.1.	Ácido	Metanosulfônico	.77
5.1.	ESTU	DO PRELIMINAR	.77
5.	RESU	LTADOS E DISCUSSÕES	.77
4.3.8.	Micros	scopias	.77
4.3.7.	Calori	metria Diferencial de Varredura	.76
4.3.6.	Distrib	ouição de Tamanho das Partículas	.76
4.3.5.	Contro	ole do Tamanho de Partícula	.74

APÊNDICE A	145
APÊNDICE B	146
APÊNDICE C	148
APÊNDICE D	149
APÊNDICE E	150
APÊNDICE F	151

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo de uma sonda rotativa. Adaptado de THOMAS (2001)
Figura 2: Brocas sem partes móveis. (A) e (B) Brocas de diamante natural; (C) e (D) brocas de diamante artificial. Fonte: PLÁCIDO e PINHO, 2009
Figura 3 : Brocas Cônicas. (A) Broca monocônica de insertos, (B) broca bicônica de insertos, (C) broca tricônica de inserto e (D) broca tricônica de dente de aço. Adaptado de PLÁCIDO e PINHO, 2009
Figura 4: Esquema do revestimento de poços. Fonte: THOMAS (2001)33
Figura 5 : Representação esquemática do efeito de "labirinto" da cera. (A) Estrutura formada pelos óleos, (B) estrutura formada pelas gorduras e (C) estrutura formada pelas ceras. Adaptado de MELLEMA <i>et al.</i> (2006)41
Figura 6: Representação esquemática dos métodos de encapsulamento. Fonte: UMER <i>et al.</i> (2011)43
Figura 7: Representação esquemática dos métodos de produção utilizados por MELLEMA, <i>et al.</i> (2006). Fonte: MELLEMA, <i>et al.</i> (2006)
Figura 8 : (A) Formação das cápsulas no dispositivo microfluido capilar. (B) Esquema representativo do dispositivo microfluido capilar. (C) Esquema representativo do encapsulamento e da liberação do material ativo. Adaptado de SUN <i>et al.</i> (2010)46
Figura 9: Fórmula estrutural do Span 8057
Figura 10: Fórmula estrutural do Span 6058
Figura 11: Fórmula estrutural do Hesterquat BKC – 5058
Figura 12: Fórmula estrutural genérica do poli(etileno-bloco-etilenoglicol)59
Figura 13: Esquema das operações realizadas para o preparo das partículas no estudo preliminar

Figura 14: Esquema representativo do procedimento de preparo das partículas para Figura 15: Esquema do procedimento de medição de pH para determinação da quantidade de ácido encapsulado.67 Figura 16: Esquema do procedimento de medição de pH para determinação da quantidade de ácido liberado em água.....71 Figura 17: Esquema representativo do método líquido usado para obtenção de partículas de tamanho reduzido.....74 Figura 18: Colorações: (A) ácido metanossulfônico 99,5% (v/v), (B) Span 80 e (C) emulsão formada por parafina, ácido metanossulfônico 99,5% (v/v) e Span 80.77 Figura 20: Aparência das partículas da A: amostra 3, B: amostra 4, C: amostra 5, D: amostra 6 e E: amostra 7......79 Figura 21: Aparência das partículas da (A): amostra 3 após 24 horas de armazenamento, (B): amostra 6 após 72 horas e (C): amostra 1 após 20 dias de armazenamento......80 Figura 22: Emulsão e partículas formadas com parafina, ácido metanossulfônico e Figura 23: Emulsão e partículas formadas com parafina, ácido metanossulfônico, Hesterquat BKC 50 e n-pentanol.82 Figura 24: Emulsão e partículas formadas com parafina, ácido clorídrico e Span 60. Figura 25: Indicador de pH comprovando a saída do ácido clorídrico das amostras Figura 26: Formato de lentilha das partículas produzidas, evidenciando a obtenção

Figura 28: Liberação instantânea de ácido metanossulfônico sob cisalhamento das partículas produzidas em t2 para os agitadores magnético, haste mecânica e turrax com erro padrão......91

Figura 38: Comportamento das partículas produzidas com agitação magnética quando armazenadas na água. (A) No dia de produção. Após a produção: (B) 9 dias, (C) 16 dias, (D) 22 dias, (E) 23 dias e (F) 25 dias......102

Figura 39: Microscopia óptica de uma partícula produzida com ácido metanossulfônico 15 % (v/v), surfatante Span 80 e agitação magnética......104

Figura 40: Microscopia óptica de uma partícula produzida com ácido metanossulfônico 15 % (v/v), surfatante Span 80 e agitação com haste mecânica.104

Figura 55: Dispersão formada. (A) sob agitação e (B) após cessada a agitação....121

Figura 58: (A) Partículas obtidas vertendo apenas parafina na solução de PVA e (B) partículas obtidas quando parafina e ácido são vertidos na solução de PVA......126

Figura 61: Partículas com diferentes tamanhos obtidas em função da variação agitação. (A) 700 rpm e (B) 680 rpm......134

Figura 62: Microscopia óptica das amostras produzidas pelo método líquido. (A) amostra 2 apresentada na Tabela 13 e (B) amostra 2 apresentada na Tabela 16..135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 : Taxa de corrosão do aço submetido a HCI e MSA (90 min, 75 ° C).Adaptado de BASF SE. (2009)
Tabela 2: Taxa de dissolução de CaCO3. Adaptado de BASF SE. (2009). 39
Tabela 3: Condições das soluções de SDS em que as amostras 3 a 7 foram gotejadas
Tabela 4 : Tempo de estabilidade da emulsão de ácido metanossulfônico, parafina eSpan 80 a 70°Cem função do tipo de agitação usada
Tabela 5: Erro experimental padrão médio da porcentagem de ácidometanossulfônico liberado em água para os três agitadores em t 197
Tabela 6: Erro experimental padrão médio da porcentagem de ácidometanossulfônico liberado em água para os três agitadores em t2 e t3.100
Tabela 7 : Tempo de estabilidade das emulsões de ácido metanossulfônico para ostrês surfatantes estudados nas temperaturas de utilização de cada um.106
Tabela 8 : Média dos erros experimentais padrão da porcentagem de liberação deácido metanossulfônico em água para os três surfatantes estudados
Tabela 9 : Tempo de estabilidade das emulsões de ácido clorídrico para os três surfatantes estudados
Tabela 10 : Média dos erros padrão da porcentagem de liberação de ácido clorídricoem água para os três surfatantes estudados118
Tabela 11 : Avaliação da influência da concentração da solução de PVA na formaçãodas partículas.120
Tabela 12: Avaliação da influência das temperaturas da emulsão e da solução dePVA na formação das partículas
Tabela 13 : Avaliação da influência do modo de adição da emulsão na solução dePVA na formação das partículas

Tabela 14: Avaliação da influência da rotação da solução de PVA, da presença de chicanas e da agitação com duas hélices na formação das partículas......124

Tabela 15: Dimensões médias de amostras produzidas com 2,0 % (v/v) desurfatante nas corridas 1 e 2.125

 Tabela 17: Avaliação da influência da porcentagem de surfatante na emulsão na formação das partículas.

 127

 Tabela 18: Variação do pH da solução de PVA durante a produção de partículas

 pelo método líquido.
 129

Tabela 20: Avaliação da influência das temperaturas da emulsão e da solução dePVA na formação das partículas a partir de emulsões com 0,75 % (v/v) desurfatante.131

Tabela 21: Avaliação da influência do modo de adição da emulsão na solução dePVA na formação das partículas a partir de emulsões com 0,75 % (v/v) desurfatante.132

LISTA DE AREVIATURAS E SIGLAS

- BOP Blowout Preventer (sistema de prevenção de erupções)
- CMC Concentração micelar crítica
- DSC Calorimetria diferencial de varredura
- M_n Massa molar média
- MSA Ácido metanossulfônico
- PBP Poli(etileno-bloco-etilenoglicol)
- PVA Poli(álcool vinílico)
- SDS Dodecil sulfato de sódio ou lauril sulfato de sódio

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por petróleo e as recentes descobertas de reservatórios na região do pré-sal fazem com que seja necessário o desenvolvimento de técnicas e compostos que aumentem a produtividade dos poços. A otimização da extração de petróleo visa ao aumento da eficiência e a redução dos custos operacionais.

Durante a operação de perfuração dos poços de petróleo são utilizados fluidos de perfuração. Os fluidos são introduzidos para: faci

litar a fragmentação das rochas e a remoção dos cascalhos formados; reduzir o atrito entre a broca de perfuração e a parede do poço; limpar e lubrificar a broca; impedir a entrada de outros fluidos no poço; formar uma camada fina e pouco permeável com os sólidos presentes no fluido e os restos da formação rochosa removidos, de modo a manter a estabilidade do poço (CAENN e CHILLINGAR, 1996).

Nos últimos anos muitas pesquisas (BARRETO, 2006; SADEGHALVAAD e SABBAGHI, 2015) foram realizadas com o intuito de desenvolver aditivos que possam potencializar a ação destes fluidos de perfuração. A presente dissertação propõe a adição de ácido encapsulado no fluido de perfuração visando acelerar e melhorar o processo de perfuração.

Atualmente, são adicionados ácidos durante a operação de estimulação de poços. Nestes casos, os ácidos agem principalmente de três maneiras. A primeira é a reação com os contaminantes ou com o entorno da formação, facilitando a remoção de materiais que podem obstruir os poros ou fraturas já existentes. A segunda é o aumento do tamanho de poros ou fraturas que ocorrem naturalmente. A terceira é a criação de novas fraturas. Todos esses efeitos são benéficos para a operação (HALLIBURTON COMPANY, 1967). Porém, o ácido não deve ser diretamente adicionado ao fluido de perfuração, pois pode causar a corrosão das partes metálicas dos equipamentos.

A descoberta das reservas do pré-sal colocou o Brasil em uma posição estratégica frente à grande demanda de energia mundial. Segundo a Petrobras, desde que as reservas do pré-sal passaram a ser exploradas, em 2008, foram produzidos mais de 100 milhões de barris de petróleo. De acordo com dados da Petrobras, são produzidos diariamente mais de 400 mil barris de óleo nas bacias de Santos e Campos. A projeção para 2018 é de que 52% da produção total de óleo no Brasil seja proveniente de reservas do pré-sal (PETROBRAS, 2014).

A exploração eficiente das reservas do pré-sal trouxe alguns desafios importantes. Estas reservas estão localizadas em leitos de rochas calcárias, que reagem facilmente com ácidos durante o processo de perfuração, o que poderia reduzir o tempo desta operação. Contudo, como já informado, a injeção direta de ácidos no fluido de perfuração pode causar a deterioração dos equipamentos de perfuração.

Por isso, a presente dissertação estuda o encapsulamento de ácidos para uso na perfuração de poços de petróleo. De modo que o ácido seja liberado apenas durante a operação de perfuração, nas proximidades da rocha reservatório. Os principais benefícios potenciais pretendidos com este trabalho são o aumento na taxa de perfuração de formações rochosas e a redução dos custos de aluguel de sondas, por conta da redução do tempo de perfuração.

A presente dissertação está dividida em sete capítulos e seis apêndices, inclusive esta breve introdução ao tema. No capítulo 2 estão descritos os objetivos deste trabalho. O capítulo 3 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o tema e os conceitos fundamentais para a compreensão deste trabalho. No capítulo 4 são descritos os materiais e métodos empregados nesta pesquisa. Os métodos estão divididos nos estudos preliminar e quantitativo realizados. O capítulo 5 é dedicado a apresentação dos resultados e suas discussões. Este capítulo subdivide-se em estudo preliminar, estudo quantitativo e tamanho das partículas. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões deste trabalho. Finalmente, no capítulo 7 são apresentadas sugestões de trabalhos futuros. seguidas das referências bibliográficas utilizadas. Nos Apêndices são apresentados alguns dados experimentais de forma detalhada, para fins de documentação e uso em trabalhos futuros. Os trabalhos da presente dissertação foram conduzidos nas dependências do Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) e do Laboratório de Engenharia de Polimerização (EngePol) da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é a avaliação do potencial encapsulamento de ácido. As cápsulas contendo ácido produzidas serão utilizadas em fluidos de perfuração para aumentar a taxa de perfuração de poços de petróleo.

Os objetivos específicos perseguidos pelo presente trabalho incluem:

 desenvolvimento de metodologias e tecnologias para a produção em escala laboratorial de microcápsulas contendo ácido para uso em fluido de perfuração de poços de petróleo;

síntese de microcápsulas contendo ácido e apresentando:

dimensões máximas de 800 µm, para que as partículas possam passar por todos os equipamentos da coluna de perfuração. A limitação mais restritiva de tamanho é do *FILTER SUB*, um dispositivo usado para proteger as ferramentas na perfuração de poços direcionais;

mínima liberação do ácido durante o período de armazenamento, manipulação e no caminho até a rocha reservatório, onde o ácido deve ser liberado. De modo a evitar perdas e garantir que a maior quantidade de ácido encapsulado na partícula seja utilizada na operação de perfuração e não liberado antes do tempo desejado;

máxima liberação do ácido por ação de cisalhamento da broca de perfuração nas proximidades da rocha reservatório, para promover a reação entre o ácido e a rocha reservatório garantindo a eficiência da ação do ácido na operação de perfuração;

caracterização das microcápsulas produzidas;

 avaliação das características de liberação do ácido das microcápsulas sob condições de alto cisalhamento, para simular a ação da broca sobre as partículas;

 avaliação da liberação do ácido nas condições de armazenamento das microcápsulas produzidas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. OPERAÇÃO DE PERFURAÇÃO

Existem basicamente dois métodos de perfuração de poços de petróleo: o método percussivo e o método rotativo. No primeiro, a fragmentação da rocha é realizada por esmagamento, por meio de golpes de uma broca. Os cascalhos formados são então removidos por um equipamento chamado caçamba (THOMAS, 2001).

Na perfuração rotativa, a ação da rotação e o peso aplicados à broca localizada na extremidade de uma coluna de perfuração transferem para a rocha a energia aplicada, promovendo a ruptura e o desprendimento de cascalhos, que são carreados do fundo do poço até a superfície com auxílio do fluido de perfuração. Ao atingir uma determinada profundidade, a coluna de perfuração é retirada do poço e uma coluna de revestimento de aço, de diâmetro inferior ao da broca é acomodada no poço. Em seguida, é realizada a cimentação da região anular formada entre os tubos do revestimento e as paredes do poço. Esta operação visa isolar as rochas atravessadas, viabilizando o avanço da perfuração. Após a conclusão da operação de cimentação, a coluna de perfuração é descida novamente, desta vez com uma broca com diâmetro menor do que o revestimento. Portanto, pode-se perceber que a perfuração é realizada em etapas, utilizando diferentes diâmetros de brocas (THOMAS, 2001).

3.1.1. Sonda de Perfuração

Os equipamentos associados a uma sonda de perfuração podem ser agrupados em sistemas, sendo que cada sistema exerce uma função específica. Os principais sistemas são (CHIPALAVEDA, 2013): Sistema de sustentação de cargas: Esse sistema tem a função de suportar e transferir as cargas a serem içadas durante a perfuração. A coluna de perfuração é formada pela junção de muitos tubos de perfuração, totalizando uma massa de mais de 100 kg. Portanto, ao movimentar a coluna de perfuração nas operações de descida ou retirada, o peso a ser suportado é enorme. Este sistema é basicamente composto pelos seguintes equipamentos: mastro, subestrutura e estaleiro. O mastro tem a função de sustentar o peso das colunas de perfuração e revestimento e permitir o manuseio dos tubos içados. A subestrutura apoia o mastro e recebe as cargas, permitindo o espaçamento para que o sistema de segurança de superfície possa ser instalado. Na parte superior da subestrutura são conectados os tubos utilizados ou substituídos durante a perfuração.

Sistema de movimentação de cargas: Esse sistema possui a função de movimentar as cargas dos tubos de perfuração e demais acessórios durante o processo de perfuração. Com a broca atingindo níveis mais baixos, a coluna de perfuração deve também movimentar-se para baixo. Durante a remoção da broca, é necessário que a coluna de perfuração seja movimentada para cima. Este sistema é formado pelos seguintes acessórios: cabo de perfuração, guincho, bloco de coroamento, catarina, gancho e *swivel.* O cabo de perfuração é o cabo de aço que permite a movimentação dos equipamentos móveis. O guincho enrola ou desenrola o cabo de perfuração e pode controlar a velocidade dessas operações. O bloco de coroamento é o conjunto de polias por onde passa o cabo de perfuração. A catarina sustenta os tubos que serão descidos no poço e permite a movimentação no mastro. O gancho liga as cargas a serem sustentadas à catarina e possui a função de absorver eventuais choques que possam ocorrer. O *swivel* realiza a ligação entre a catarina e os tubos de perfuração descidos no poço.

• Sistema de rotação: Esse sistema é responsável pela rotação da broca, e pode ser do tipo mesa rotativa ou *top drive*. O sistema de mesa rotativa, comum nas sondas de terra, é composto pelos seguintes equipamentos: mesa rotativa, *kelly* e *swivel*. A mesa rotativa é o equipamento responsável por gerar e transmitir o movimento de rotação. O *kelly* é um tubo de seção quadrada ou hexagonal responsável por transmitir o movimento de rotação gerado pela mesa rotativa para os tubos de perfuração. O *swivel* é o equipamento responsável pela conexão das partes submetidas a rotação (*kelly*) com as partes não submetidas a rotação (catarina). O *top drive* é um motor que gera a rotação e se localiza logo abaixo do *swivel* convencional.

• Sistema de circulação: Esse sistema possui a função de fazer circular o fluido de perfuração. É formado pelos seguintes equipamentos: tanques de lama, bombas de lama, tubo bengala, *swivel* e subsistema de tratamento. Os tanques de lama são utilizados para o armazenamento do fluido de perfuração que deve ser injetado na coluna de perfuração. As bombas de lama são as responsáveis pelo bombeamento do fluido de perfuração. O tubo bengala conduz o fluido de perfuração até a altura do mastro da sonda. O *swivel* permite a injeção de lama na coluna de perfuração e o subsistema de tratamento é responsável por tratar o fluido de perfuração que retorna misturado com os cascalhos removidos. Este sistema de tratamento é composto por peneira vibratória, equipamentos de remoção de sedimentos e centrífugas.

 Sistema de monitoramento: Esse sistema é composto basicamente pelo painel do sondador, que apresenta informações dos parâmetros de perfuração, como o peso da broca, rotação da mesa rotativa, torques, pressão de bombeio, vazão das bombas, dentre outros.

• Sistema de segurança de superfície: Esse sistema tem a função de proteger a superfície contra eventuais erupções durante a perfuração. O sistema é composto pelos conjuntos da cabeça de poço e do BOP (*blowout*¹ *preventer*), ou sistema de prevenção de erupções. A cabeça de poço é o sistema localizado logo acima da superfície, sendo composto por diversos equipamentos que possuem a função de ancorar e vedar as colunas de revestimento de superfície. O BOP possui a função de permitir o fechamento do poço em situações de emergência, como em *kicks*² ou *blowouts*.

¹ O blowout ocorre quando os líquidos que retornam para o poço devido a um kick estouram na superfície.

² O kick ocorre quando a pressão do poço é maior que a da cabeça hidrostática, podendo resultar em retorno incontrolável de fluidos pelo tubo de perfuração.

• Sistema de geração e transmissão de energia: Esse sistema tem a função de gerar e transmitir a energia requerida para o funcionamento dos equipamentos. Geralmente o fornecimento é feito por motores a diesel; porém, no caso de sondas terrestres pode ser feito pela rede elétrica local. Na Figura 1 são apresentados os principais elementos de uma sonda rotativa.



Figura 1: Esquema representativo de uma sonda rotativa. Adaptado de THOMAS (2001).

3.1.2. Brocas de Perfuração

As brocas de perfuração estão localizadas no final da coluna de perfuração e atuam por cisalhamento, acunhamento, esmerilhamento e/ou esmagamento, dependendo do tipo da broca. As brocas mais utilizadas na perfuração de poços de petróleo são divididas entre aquelas que possuem partes móveis e as que não possuem partes móveis.

As brocas sem partes móveis apresentam menor possibilidade de falhas e operação mais robusta. Os principais tipos de brocas sem partes móveis são constituídos por lâminas de aço, diamantes naturais e diamantes artificiais (PLÁCIDO e PINHO, 2009). A Figura 2 apresenta exemplos de brocas de diamante natural e artificial.



Figura 2: Brocas sem partes móveis. (A) e (B) Brocas de diamante natural; (C) e (D) brocas de diamante artificial. Fonte: PLÁCIDO e PINHO (2009).

As brocas com partes móveis são formadas pela estrutura cortante e pelos rolamentos, podendo apresentar de um a quatro cones (PLÁCIDO e PINHO, 2009). A Figura 3 apresenta alguns tipos de brocas com partes móveis.



Figura 3: Brocas Cônicas. (A) Broca monocônica de insertos, (B) broca bicônica de insertos, (C) broca tricônica de inserto e (D) broca tricônica de dente de aço. Adaptado de PLÁCIDO e PINHO (2009).

3.1.3. Coluna de Perfuração

A coluna de perfuração é formada, basicamente, por:

 Comandos: Comandos são tubos de alto peso linear devido às paredes espessas. Esses equipamentos possuem a função de fornecer peso sobre a broca, dar rigidez à coluna e permitir melhor controle da trajetória do poço. Externamente, podem ser lisos ou espiralados, sendo que a especificação deve considerar os diâmetros externo e interno, o tipo da união, o acabamento externo e a existência ou não de ressalto para o elevador (THOMAS, 2001).

• Tubos pesados: Os tubos pesados tem a função de promover a transição de rigidez entre os comandos e os tubos de perfuração, diminuindo a possibilidade de falhas por fadiga. As principais características destes equipamentos são a maior espessura das paredes e as uniões resistentes e revestidas por um metal duro e por um reforço central (THOMAS, 2001).

• Tubos de perfuração: Os tubos de perfuração são tubos de paredes finas, que possuem resinas aplicadas internamente para diminuição do desgaste interno e da corrosão. As extremidades desses tubos apresentam conexões cônicas,

chamadas de *tool joints*. Para a especificação destes equipamentos são levados em consideração o diâmetro, o peso e o comprimento nominais, o tipo de reforço, o tipo ou grau do aço e o tipo de rosca. O comprimento nominal pode variar de 5,49 a 16,50 m (THOMAS, 2001).

A coluna de perfuração normalmente apresenta ainda alguns acessórios de perfuração, como substitutos, estabilizadores, alargadores e amortecedores de vibração. São empregadas também ferramentas para conectar e desconectar elementos, como chaves flutuantes, cunhas e colares de segurança (THOMAS, 2001).

3.1.4. Fluido de Perfuração

O fluido de perfuração é bombeado para o interior da coluna de perfuração pela cabeça de injeção, também chamada *swivel*, e retorna à superfície pelo espaço anular que se forma entre as paredes do poço e a coluna (THOMAS, 2001).

Os fluidos de perfuração são constituídos por uma fase líquida, dispersante, e uma fase sólida (disperso). Os fluidos são classificados em função da fase líquida. Em termos gerais, os fluidos são classificados em termos da constituição à base de água e à base de óleo (SILVA, 2013).

As principais funções do fluido de perfuração são (SILVA, 2013):

remover os cascalhos formados, para limpar o fundo do poço;

• resfriar e lubrificar a broca de perfuração, como parte da energia da broca é perdida na forma de calor, é necessário o resfriamento;

• exercer pressão hidrostática às rochas perfuradas; como os fluidos contidos nas rochas perfuradas estão a uma pressão elevada, chamada pressão de poro, criam-se caminhos que favorecem a migração destes fluidos para o interior do poço, podendo causar a ocorrência de um *kick* e de um *blowout*. Portanto, a pressão hidrostática exercida pelo fluido é responsável por evitar estes dois fenômenos e o desmoronamento das paredes.

As principais características que o fluido de perfuração, também chamado de lama, deve possuir são (SILVA, 2013):

• ser bombeável;

 ser capaz de manter os cascalhos em suspensão, mesmo se o bombeamento for suspenso;

• estabilizar as paredes do poço, possuindo massa específica suficiente para evitar fluxos de fluidos nativos para o interior do poço;

não danificar as rochas produtoras, nem reagir com as formações atravessadas;

• não ser corrosivo;

• permitir a separação dos cascalhos levados até a superfície.

Para desempenhar de maneira satisfatória as suas funções e apresentar as características necessárias, o fluido de perfuração deve possuir as seguintes propriedades (SILVA, 2013):

 Massa específica: A massa específica é responsável por evitar a entrada de fluidos indesejáveis no interior do poço. O valor deve estar dentro de uma faixa característica, que tem limite inferior definido pela pressão de poros, de maneira a impedir os *kicks*. O limite superior é definido pela pressão de ruptura da formação;

 Reologia e força gel: Ao ser colocado em movimento, o fluido deve apresentar a menor resistência possível ao movimento, para evitar o desgaste das bombas. Porém, ao ser deixado em repouso, deve apresentar a maior resistência ao movimento possível, para que os cascalhos permaneçam em suspensão. Portanto, os fluidos de perfuração devem ser idealmente do tipo tixotrópicos, que possuem a característica de se liquefazer quando em movimento e se tornarem rígidos quando em repouso;

 Parâmetros de filtração: Com o diferencial de pressão positivo gerado no sentido poço – formação e também com a diferença de concentração de sais, ocorre um processo de filtração de fluido para o interior das rochas. Como alguns sólidos em suspensão possuem diâmetros maiores que os poros das rochas, eles não conseguem entrar, formando uma camada de sólidos na parede do poço. Esta camada é denominada reboco. A parte líquida que consegue atingir o interior das rochas pode causar danos, diminuindo a permeabilidade, obstruindo os poros e comprometendo a capacidade produtiva.

3.1.5. Coluna de revestimento

O número de fases em que o revestimento deve ser realizado e o comprimento das colunas são determinados em função das pressões de poros e de fraturas previstas. Estes parâmetros indicam o risco de prisão da coluna por diferencial de pressão, ocorrência de *kicks*, desmoronamento das paredes do poço ou perda do fluido de perfuração para as formações (THOMAS, 2001).

As principais características das colunas de revestimento são a de apresentar estanqueidade; possuir resistência para as operações, corrosão e abrasão; apresentar facilidade de conexão; e possuir a menor espessura possível. As colunas de revestimento podem ser classificadas como condutores, revestimento de superfície, revestimento intermediário, revestimento de produção, *liner* e *tie-back*. O esquema em que se baseiam as diferentes classificações da coluna de revestimento é mostrado na Figura 4 (THOMAS, 2001).



Figura 4: Esquema do revestimento de poços. Fonte: THOMAS (2001).

Algumas das funções das colunas de revestimento são prevenir o desmoronamento das paredes do poço, permitir o retorno do fluido de perfuração à superfície, controlar a pressão dos fluidos e impedir a migração de fluidos das formações (THOMAS, 2001).

3.1.6. Cimentação

A cimentação é a operação de preenchimento com cimento do espaço anular entre a tubulação de revestimento e as paredes do poço. A cimentação tem como finalidade fixar a tubulação e evitar a migração de fluidos entre as zonas permeáveis atravessadas pelo poço. É a operação realizada pelo bombeamento de pasta de cimento e água através da tubulação de revestimento, em uma etapa primária e uma etapa secundária, que visa corrigir os possíveis defeitos ou falta de preenchimento da operação primária (THOMAS, 2001).

3.2. PROPRIEDADE DAS ROCHAS

O petróleo é produzido em uma rocha, denominada rocha fonte ou geradora, desloca-se para outra rocha, denominada rocha reservatório, onde se acumula. A rocha reservatório pode ter qualquer natureza, mas para constituir um reservatório ela deve apresentar espaços vazios que lhe confiram porosidade e permeabilidade. A maioria dos depósitos de petróleo ocorre em reservatórios formados por rochas sedimentares. Vários tipos de rochas podem apresentar porosidade suficiente para formarem importantes reservatórios, embora arenitos e calcários sejam as principais (ROSA, et al., 2006).

Os arenitos são a rocha-reservatório mais encontrada no mundo, podendo atingir centenas de metros de espessura e grande continuidade lateral. Provavelmente, a maioria dos arenitos é constituída por grãos de areia provenientes da erosão de arenitos mais velhos. As rochas carbonatadas são os calcários, as dolomitas e as intermediárias entre eles (ROSA, et al., 2006).

Outras rochas também podem apresentar porosidade suficiente para se tornarem reservatórios. Dentre estas, destacam-se os folhelhos fraturados, os siltes, os arcósios e as rochas ígneas ou metamórficas fraturadas (ROSA, et al., 2006).

As principais propriedades das rochas que influenciam o comportamento dos reservatórios são (ROSA, et al., 2006):

 Porosidade: A porosidade define a capacidade de armazenamento de fluidos. É definida como a relação entre o volume de vazios de uma rocha e o volume total da rocha.

 Compressibilidade: A compressibilidade é definida como a variação fracional 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: A permeabilidade é a medida da capacidade da rocha se deixar atravessar por fluidos; ou seja, é o inverso da resistência à passagem de um fluxo. A permeabilidade absoluta é definida quando apenas um fluido satura o meio poroso. Como dito anteriormente, no reservatório sempre estão contidos dois ou mais fluidos; então, neste caso a capacidade de transmissão de um desses fluidos é denominada permeabilidade efetiva. A razão entre a permeabilidade absoluta e a efetiva é denominada permeabilidade relativa. Saturação: A saturação é definida como o volume percentual poroso ocupado por cada fluido. Quando o reservatório é descoberto, ele apresenta certa saturação de água, que se denomina água conata.

O acúmulo de petróleo ocorre quando há uma barreira que interrompe o seu caminho. A rocha que exerce essa função é denominada selante, sendo que sua principal característica é a baixa permeabilidade. Além disso, a rocha selante deve apresentar plasticidade, que é a capacidade de manter a sua característica selante mesmo após ser submetida a esforços de deformação. A eficiência de uma rocha selante está relacionada não apenas com a sua espessura, mas também com a sua extensão. Duas classes de rochas são as selantes mais comuns: os folhelhos e os evaporitos (THOMAS, 2001).

3.2.1. Reações ácido-formação para rochas carbonáceas

As reações que ocorrem entre o ácido e as formações carbonáceas produzem água, dióxido de carbono e um sal de cálcio ou magnésio. As reações típicas são (WILLIAMS, 1979):

$$2 HCl + CaCO_3 \rightleftharpoons CaCl_2 + H_2O + CO_2 \tag{1}$$

$$2 HF + CaCO_3 \rightleftharpoons CaF_2 + H_2O + CO_2 \tag{2}$$

$$4 HCl + CaMg(CO_3)_2 \rightleftharpoons CaCl_2 + MgCl_2 + 2 H_2O + 2 CO_2$$
(3)

3.2.2. Reação ácido-formação para arenitos

Os arenitos geralmente são tratados com uma combinação dos ácidos clorídrico e fluorídrico. As reações típicas que ocorrem com a sílica são mostradas nas Equações 4 e 5. As reações típicas que ocorrem com os silicatos são apresentadas nas Equações 6, 7 e 8 (WILLIAMS, 1979):
$$SiO_2 + 4 HF \rightleftharpoons SiF_4 + 2 H_2 0 \tag{4}$$

$$SiF_4 + 2 HF \rightleftharpoons H_2 SiF_6$$
 (5)

$$Na_4SiO_4 + 8 HF \rightleftharpoons SiF_4 + 4 NaF + 4 H_2O \tag{6}$$

$$2 NaF + SiF_4 \rightleftharpoons Na_2 SiF_6 \tag{7}$$

$$2 HF + SiF_4 \rightleftharpoons H_2 SiF_6 \tag{8}$$

Os ácidos utilizados para o tratamento são escolhidos em função da rocha reservatório. Ácido fluorídrico (HF) é comumente utilizado para tratar silicatos, enquanto o ácido clorídrico é usado especialmente para tratar formações carbonáceas. No entanto, a utilização de ácidos orgânicos já foi reportada. Devido à alta pressão de vapor, o HCI não é muito adequado para uso a temperaturas relativamente elevadas, que prevalecem em grandes profundidades em rochas carbonáceas. Além disso, o HCI é altamente corrosivo para o aço, apresentando uma forte tendência à corrosão localizada (*pitting*), especialmente a temperaturas elevadas. Além disso, o ácido clorídrico aquecido que não reagiu com a rocha reservatório danifica severamente as cordas metálicas de subida, por meio de corrosão localizada, durante a fase de recuperação (BASF SE., 2012).

A fim de evitar as desvantagens mencionadas provocadas pelo HCI, a patente WO 2006/092438 propõe a utilização de ácidos alcanosulfônicos, de preferência o ácido metanossulfônico (MSA), para aumentar a permeabilidade de minerais carbonatados de formações de óleo e/ou gás natural, e para dissolver carbonatos e/ou impurezas carbonatadas, especialmente a uma temperatura de pelo menos 100 °C (BASF SE., 2012).

A patente U.S. 7,638,469 B2 descreve métodos para aumentar a permeabilidade em formações de rochas carbonáceas. Um dos exemplos apresentados é uma comparação entre as taxas de corrosão dos ácidos clorídrico e metanossulfônico. A determinação foi realizada pela ação dos ácidos sobre corpos de prova de aço (número 1.0425, da *European Standard Steel Number*). O material

removido por unidade de área foi determinado pesando-se o corpo de prova antes e depois da ação do ácido. Os dados destes testes são apresentados na Tabela 1 (BASF SE., 2009).

Ácido (Concentração m/m)	Material Removido (g.cm ⁻²)		
HCI (26,55 %)	1,6		
MSA (70,00 %)	0,08		

Tabela 1: Taxa de corrosão do aço submetido a HCI e MSA (90 min, 75 ° C). Adaptado de BASF SE.(2009).

Outro exemplo apresentado na patente U.S. 7,638,469 B2 propõe a análise da taxa de dissolução do CaCO₃. Para isso, 10 ml de ácido foram adicionados a 240 ml de uma suspensão de CaCO₃ com concentração 0,104 M e o tempo para a completa dissolução do CaCO₃ foi medido. Os ácidos foram utilizados em uma proporção equimolar. Os dados da taxa de dissolução de CaCO₃ são apresentados na Tabela 2 como função das temperaturas empregadas (23°C, 40°C e 68°C) para os ácidos metanossulfônico, HCI e fórmico (HCOOH). Os casos foram estudados com e sem agitação. A Tabela 2 apresenta ainda uma comparação entre as taxas de dissolução dos ácidos clorídrico e fórmico em relação às do ácido metanossulfônico (BASF SE., 2009).

	Quantidade	Tempo de Dissolução (min)		Tempo relativo de dissolução [M S A = 100%]			
Ácido	[% m/m] em água	sem agitação	com agitação	sem agitação	com agitação		
	Temperatura = 23 °C						
M S A	70	1086	23,2	100%	100%		
HCI	26,5	1058	36	97,40%	155%		
нсоон	33,5	>5760	47,3	>530%	204%		
		Temperatura = 40 °C					
M S A	70	162	11,7	100%	100%		
HCI	26,5	239	33,3	148%	285%		
нсоон	33,5	>540	28,1	>333%	240%		
	Temperatura = 68 °C						
M S A	70	57	4,5	100%	100%		
HCI	26,5	81	13,1	142%	291%		
НСООН	33,5	378	37,2	663%	827%		

Tabela 2: Taxa de dissolução de CaCO₃. Adaptado de BASF SE. (2009).

Taxa de Dissolução de CaCO₃

Os resultados destes dois exemplos apresentados na patente U.S. 7,638,469 B2 mostram que o ácido metanossulfônico apresenta propriedades consideravelmente melhores para dissolução de materiais carbonáceos em alta temperatura, quando comparado com o ácido clorídrico (HCI) e o ácido fórmico (CH₂O₂). Embora as diferenças a temperatura ambiente não sejam muito grandes, a 68 °C, que é a temperatura típica das formações rochosas, a diferença é significativa (BASF SE., 2009). Sob ação prolongada do ácido clorídrico, a corrosão não pode ser contida, mesmo com a adição de inibidores de corrosão. O ácido metanossulfônico também é menos corrosivo que o ácido clorídrico, mesmo sem a adição de inibidores de corrosão, embora seja um ácido forte (BASF SE., 2009).

3.3. ENCAPSULAMENTO

Na literatura foi proposta a classificação das partículas formadas nos processos de encapsulamento como esferas e cápsulas. As esferas ou microesferas são partículas compactas, formadas usualmente por uma rede polimérica em que a substância ativa se encontra distribuída. As cápsulas ou microcápsulas são definidas como partículas formadas por um núcleo, que contém a substância ativa, e recobertas por uma camada de espessura variável (SUAVE *et al.*, 2006). Porém, ainda que essa classificação seja bem estabelecida, a maioria dos autores utiliza os termos esfera e cápsula indistintamente, empregando as duas formas para descrever a mesma partícula. Portanto, neste trabalho também não será realizada a diferenciação do tipo de partícula a que os autores fazem referência.

O encapsulamento de moléculas solúveis em água requer diferentes características dos revestimentos. O principal desafio é encontrar um material com capacidade de liberar o composto ativo no local e no tempo em que este deve atuar e que não apresente defeitos texturais.

As ceras são frequentemente mencionadas como excelentes barreiras de umidade e são conhecidas por sua hidrofobicidade. (MELLEMA *et al.*, 2006). A reologia e microestrutura das ceras também são interessantes. (MELLEMA *et al.*, 2006). Na temperatura ambiente as partículas de ceras são dúcteis, sem apresentar rachaduras (DONHOWE e FENNEMA, 1993; SCHEIBER e RIEDERER, 1996; MCMILLAN e DARVELL, 2000). Há também indícios de que os cristais das ceras são eficientes para dificultar a difusão de compostos pequenos (DONHOWE e FENNEMA, 1993; SCHEIBER e RIEDERER, 1996). Todas estas propriedades sugerem o elevado potencial para a utilização das ceras para o

encapsulamento de compostos solúveis em água e para utilização em alimentos. A hipótese de que as ceras dificultam a saída de compostos pequenos é explicada esquematicamente na Figura 5, em que se pode ver que as ceras formam uma estrutura em formato de labirinto (Figura 5 C), enquanto óleos (Figura 5 A) e gorduras (Figura 5 B) formam estruturas que facilitam a passagem dos compostos (MELLEMA *et al.*, 2006).



Figura 5: Representação esquemática do efeito de "labirinto" da cera. (A) Estrutura formada pelos óleos, (B) estrutura formada pelas gorduras e (C) estrutura formada pelas ceras. Adaptado de MELLEMA *et al.* (2006).

Sistemas de encapsulamento que utilizam lipídios, como cera de abelha ou de carnaúba, são promissores e podem ser usados para encapsular e liberar compostos de baixo peso molecular e nutrientes solúveis em água (LEONEL *et al.*, 2009). Gorduras vegetais e ceras também podem ser misturadas para serem utilizadas como material de parede e formação de cápsulas (MELLEMA *et al.*, 2006). Estudos realizados por MEHNERT *et al.* (1997, *apud* ASUMADU-MENSAH *et al.*, 2013) mostraram que a utilização de lipídios mais complexos (ou seja, uma mistura de lipídios com diferentes comprimentos de cadeia) apresentam melhores perspectivas para o encapsulamento de fármacos. Isto se deve ao fato de que diferentes lipídios levam a maiores distâncias entre as cadeias de ácidos graxos,

assim como imperfeições no cristal, proporcionando mais espaço para a incorporação de compostos ativos.

Triacilglicerídeos puros ou ceras dispersos como gotas exibem uma transição rápida em diferentes formas termodinamicamente estáveis, formando uma matriz cristalina perfeitamente empacotada. Isso pode ser devido à aceleração da transformação polimórfica e do recozimento (*annealing*) (ASUMADU-MENSAH *et al.*, 2013).

Os resultados apresentados por LEONEL *et al.* (2009) indicam que a utilização de ácido esteárico possibilita a obtenção de partículas esféricas, com superfície contínua, porém rugosa, mas úteis para o encapsulamento.

JENNING e GOHLA (2000) realizaram um estudo comparativo entre nanopartículas sólidas produzidas com ceras e com glicerídeos. Os resultados obtidos indicam que as partículas formadas pelas ceras possuem excelente distribuição de tamanhos e uma longa estabilidade física; contudo, as partículas de glicerídeos permitiram maiores taxas de encapsulamento. Isso pode ser explicado pelo fato de os glicerídeos apresentarem um elevado grau de polimorfismo, cristalizando em diferentes arranjos, como hexagonal, ortorrômbico ou triclínico, diferentemente das ceras, que apresentam baixo polimorfismo. A cristalização ordenada das ceras expulsa o composto a ser encapsulado durante a solidificação, o que não ocorre com os glicerídeos, fazendo com que estes apresentem melhor retenção dos ativos.

QUAGLIA *et al.* (2001) estudaram microesferas para encapsular *carbaryl*, um pesticida, em *Gelucire* 54/02, uma cera lipofílica que é formada por uma mistura de mono-, di- e tri-glicerídeos e ésteres de ácidos graxos. A presença de compostos hidrofílicos e hidrofóbicos resultou em uma ampla faixa de hidrofobicidade e de taxas de liberação do ativo.

O método empregado para o encapsulamento de materiais ativos depende de diferentes fatores, como a natureza do composto a ser encapsulado, o revestimento a ser utilizado e o tipo de cápsulas que devem ser obtidas. Na Figura 6 é apresentado um esquema dos principais métodos de encapsulamento utilizados. A

primeira classificação realizada na Figura 6 distingue os métodos em líquidos e sólidos (UMER, 2011).

Os métodos líquidos são baseados em dispersões e são subdivididos em líquido em ar e líquido em líquido. Os métodos líquido em ar são ainda divididos em *prilling* e *spraying*. Os métodos líquido em líquido são divididos em emulsões e microemulsões. Nestes métodos, a última etapa do processo, chamada de estabilização pode ser realizada de diferentes maneiras, como por exemplo, solidificação, geleificação e coacervação. Os métodos sólidos envolvem as técnicas de revestimento e aglomeração. Nestes casos, a estabilização é realizada por solidificação e evaporação (UMER, 2011).



Figura 6: Representação esquemática dos métodos de encapsulamento. Fonte: UMER et al. (2011).

A Figura 7 representa esquematicamente dois métodos de produção utilizados por MELLEMA *et al.* (2006). O primeiro método, denominado "sólido", envolve a deposição da cera quente com o ingrediente funcional em uma placa, produzindo partículas com tamanhos da ordem de 0,1 a 1 cm. O segundo método,

denominado "líquido", envolve a injeção da cera quente com um componente funcional em óleo frio, enquanto se agita com um misturador de alto cisalhamento, produzindo partículas com tamanhos que variam de 150 a 500 µm.



Figura 7: Representação esquemática dos métodos de produção utilizados por MELLEMA, *et al.* (2006). Fonte: MELLEMA, *et al.* (2006).

A técnica de preparo pelo método sólido apresenta algumas desvantagens. A fratura ou desprendimento da partícula em processo de solidificação da pipeta poderia causar imperfeições e fissuras na partícula. Mais importante ainda, partículas sólidas relativamente grandes são obtidas. Imperfeições locais poderiam ser evitadas, por exemplo, por meio da utilização de um óleo líquido em que as partículas pequenas são criadas sob corte elevado (MELLEMA *et al.*, 2006).

Uma das vantagens citadas do método líquido é a obtenção de partículas menores. Porém, as partículas obtidas por MELLEMA *et al.* (2006) apresentaram um tamanho maior do que o esperado. Aparentemente, o agitador de alto cisalhamento não quebra as partículas de cera antes que elas se solidifiquem. Especialmente mediante o uso de maior velocidade de agitação, o tamanho médio é reduzido (MELLEMA *et al.*, 2006).

Uma técnica empregada para o encapsulamento de compostos solúveis em água é a utilização de emulsões duplas, do tipo água-em-óleo-em-água (A/O/A). Esta técnica tem demonstrado grande potencial para a liberação controlada de fármacos (MELLEMA, 2007).

SUN *et al.* (2010) estudaram emulsões duplas monodispersas. O preparo das cápsulas foi realizado em um dispositivo microfluido capilar, à medida que a fase envoltória se solidifica por resfriamento. A Figura 8 A apresenta a formação das cápsulas no dispositivo microfluido capilar. Na Figura 8B é apresentado um esquema do dispositivo utilizado no trabalho, em que dois capilares cilíndricos foram alinhados coaxialmente em um capilar quadrado. O fluido da fase mais interna era bombeado através do primeiro capilar cilíndrico (ou tubo de injeção), a fase intermediária fluiu através dos interstícios (entre o capilar quadrado e o capilar através do qual o fluido mais interno era injetado) e a fase externa fluia para dentro do capilar quadrado a partir da extremidade oposta.

Na parte C da Figura 8 é apresentado um esquema representativo do encapsulamento e da liberação do material ativo. O quadro (C-1) mostra a gotícula de emulsão dupla preparada no dispositivo microfluido capilar. A fase externa sofre uma transição liquido-sólido após o resfriamento, para formar cápsulas sólidas mostradas no quadro (C-2). Ao aquecer as cápsulas acima do ponto de fusão da fase externa, as cápsulas podem ser descongeladas, propiciando a formação das gotículas de emulsão dupla mostradas no quadro (C-3). Como resultado, o material ativo pode mover-se livremente. Devido ao fato de não haver surfatante na fase intermediária, o material ativo é liberado quando ocorre a coalescência do interior com a fase contínua, como mostrado no quadro (C-4).

Para a formação de emulsões duplas, a fase intermediária fundida deve ser imiscível com os fluidos interno e externo. Para manter a fase intermediária fundida, o dispositivo é aquecido a 60°C. A fase externa encontra as fases interna e intermediária na entrada do segundo capilar. Assim, gotas de emulsão dupla são formadas no interior do tubo de recolhimento. As emulsões duplas são então rapidamente resfriadas em um banho de água-gelo, abaixo da temperatura de fusão da fase mais externa.



Figura 8: (A) Formação das cápsulas no dispositivo microfluido capilar. (B) Esquema representativo do dispositivo microfluido capilar. (C) Esquema representativo do encapsulamento e da liberação do material ativo. Adaptado de SUN *et al.* (2010).

SUN *et al.* (2010) utilizaram uma emulsão (A-O-A) para comprovar a eficiência do dispositivo apresentado na Figura 8 B. A Como fase contínua foi utilizada água com glicerol e poli(álcool vinílico) (PVA); como fase intermediária, foram usados ácidos graxos fundidos, com ponto de fusão na faixa de 33 a 35 °C; e como fase interna, foi usada uma mistura de água e glicerol que continha os componentes ativos. A viscosidade dos ácidos graxos fundidos é muito mais elevada do que a da água pura, de maneira que a faixa de vazão em que as emulsões duplas podem ser formadas é limitada. Para compensar, o glicerol é adicionado aos fluidos mais interno e externo, a fim de aumentar as suas viscosidades. O PVA foi adicionado na fase mais externa para estabilizar a emulsão dupla. Os resultados indicaram que a fase mais interna foi completamente encapsulada sem vazar para a fase contínua. As cápsulas permaneceram estáveis à temperatura ambiente durante pelo menos seis meses e não mostraram nenhum vazamento observável.

Utilizando uma emulsão do tipo óleo em água, MILANOVIC *et al.* (2011) estudaram o efeito das variáveis de processo (concentração inicial da fase óleo, velocidade de agitação, tempo de agitação e surfatantes) na esfericidade, tamanho

de partícula e propriedades morfológicas de micropartículas produzidas com cera de carnaúba pela técnica de dispersão fundida (*melt dispersion technique*). Os resultados obtidos indicaram que baixas relações da fase óleo produziram micropartículas com menor distribuição de tamanhos. Com o aumento da concentração da fase interna, foram obtidas partículas maiores e não-uniformes. Quando as partículas de cera foram produzidas contendo carbonato de lítio para a liberação controlada, formaram-se partículas maiores e irregulares quando o volume da fase externa diminuía. No regime turbulento, partículas estáveis são formadas pelo equilíbrio entre a flutuação da pressão hidrodinâmica da fase contínua, que atua na superfície da cápsula e induz a deformação, e a queda de pressão capilar, que se opõe à deformação da cápsula. As menores micropartículas foram produzidas com 3,6% de fase interna (MILANOVIC *et al*, 2011).

Os resultados obtidos sugerem que é necessário aplicar um tempo de agitação de até 4 minutos para obter uma distribuição estreita de tamanhos das partículas. Aumentando a velocidade de agitação, partículas menores foram formadas; porém, a relação entre o tamanho médio das microesferas e a velocidade de agitação não é linear. Como o tamanho das microesferas formadas é determinado pelo equilíbrio entre as forças interfaciais entre as fases, pode-se admitir que a força produzida pelo agitador em uma velocidade baixa não é suficiente para quebrar estas forças interfaciais, de maneira que partículas menores são produzidas¹. Em concentrações elevadas de surfatante (0,7% a 1%) pequenas partículas são formadas em grande proporção (MILANOVIC *et al,* 2011).

Com o objetivo de produzir partículas lipídicas que possam ser utilizadas como carreadores de grandes quantidades de compostos hidrofílicos e avaliar a influência da quantidade do material a ser carregado no desempenho das micropartículas, LEONEL *et al.* (2009) utilizaram a técnica de *spraycooling* para produzir micropartículas de ácidos graxos líquidos e sólidos, contendo solução de glicose em seu interior e usando lecitina de soja como surfatante.

¹ O autor afirma que partículas menores são obtidas, porém se a velocidade não é suficiente para quebrar as forças interfaciais, espera-se que partículas maiores sejam formadas.

Os resultados indicaram que, durante o encapsulamento, ocorre a migração das moléculas de *carbaryl* para a interface da cera fundida com a água. Essa migração é repentinamente interrompida pelo endurecimento das microesferas. O autor afirma que este fato está de acordo com a literatura e que a adição de um surfatante lipofílico na cera pode promover uma distribuição homogênea do ingrediente ativo (QUAGLIA *et al.*, 2001).

Um fenômeno reportado por muitos autores é o vazamento do composto ativo em um tempo curto após a produção da cápsula. Os parâmetros mais importantes para determinar o vazamento de uma microcápsula sólida são o coeficiente de partição do composto presente entre a parede da cápsula e a matriz que o circunda, o coeficiente de difusão do composto na parede da cápsula, o tamanho da cápsula (a espessura da parede da cápsula), a ductilidade da parede da cápsula, o mesh da parede da cápsula, a diferença osmótica entre o interior da cápsula e o meio externo e o tamanho molecular do composto. MELLEMA (2007) concluiu que as técnicas de encapsulamento existentes não podem ser utilizadas para a retenção a longo prazo de compostos solúveis, para aplicações em meios aquosos na indústria de alimentos. Isso requer o uso de um diferente tipo de material de parede (MELLEMA, 2007).

Os resultados obtidos por BODMEIER *et al.* (1992, *a*pud MELLEMA, 2007) indicaram que a liberação do composto encapsulado foi muito mais rápida em esferas de cera que em microesferas poliméricas tradicionais. Este fato provavelmente ocorreu porque a espessura da parede não era suficientemente grande. Em outras aplicações, encontrou-se que compostos hidrofílicos encapsulados por ceras apresentaram cerca de 25 a 50% de vazamento em meia hora.

Os três principais parâmetros que determinam o vazamento a partir das cápsulas foram estudados por MELLEMA *et al.* (2006). A pressão osmótica (utilizando diferentes concentrações dos compostos a serem encapsulados, variando o grau de solubilidade relativa no material da parede e na água), o coeficiente de difusão (empregando diferentes tipos de materiais de parede) e a espessura de parede (variando o tamanho da partícula). Utilizando o método sólido, apresentado na Figura 7, as cápsulas foram preparadas variando a composição. Os resultados encontrados indicam que o vazamento é consideravelmente mais rápido nas cápsulas produzidas com gorduras vegetais, quando comparadas com as partículas produzidas com cera. O aumento da concentração de sal na fase interna acelerou o vazamento. Isso provavelmente se deveu à diferença da pressão osmótica, que causa rachaduras no material da parede. O efeito do sal foi mais pronunciado para as gorduras vegetais, provavelmente por elas serem mais quebradiças que as ceras (MELLEMA *et al.*, 2006).

O tamanho das partículas exerce um efeito considerável no vazamento. As partículas menores (1 mm) apresentaram um vazamento tão intenso que não pode ser aceitável em um período de poucas semanas. As partículas de 2 mm apresentaram 30% de vazamento após 16 semanas de armazenamento em água à temperatura ambiente. Para formar estas cápsulas, é necessário que a massa mínima de cera seja de 40% em relação à massa total. As partículas maiores (até 7 mm) apresentaram maior estabilidade e uma significativa diminuição do vazamento; porém, foram gerados defeitos texturais que ainda permitiam o vazamento. Os resultados indicam que as cápsulas de cera não conseguem reter compostos solúveis em água quando colocadas em meio oleoso ao longo de um período de armazenamento de uma semana ou mais (MELLEMA *et al.*, 2006).

Os resultados obtidos por MELLEMA *et al.* (2006) indicam claramente que o equilíbrio da pressão osmótica pode reduzir o vazamento dos ácidos encapsulados por um fator de pelo menos 5. A razão para isto é que, provavelmente, um desbalanceamento da pressão osmótica aumenta as possibilidades de formação de fissuras. Os resultados confirmam que a incompatibilidade osmótica entre as fases interna e externa é uma das principais causas de vazamento e que ele ocorre mais rapidamente em concentrações elevadas de ácido na fase interior. Note-se que concentrações muito elevadas (50%) de ácido cítrico são necessárias para grandes diferenças de vazamento.

As melhores condições de operação produziram partículas com diâmetro de 100 µm. No entanto, o vazamento de tais partículas foi considerável: quase 25% em

4 h. MELLEMA *et al.* (2006) apontaram que em muitos casos o vazamento não continuava a aumentar neste mesmo ritmo. A explicação dos autores para isso é que provavelmente a quebra da cera não é ideal. Partículas corantes foram adicionadas para avaliar este comportamento e mostraram as heterogeneidades estruturais mais importantes da cera, sendo que a estrutura sólida é mais propensa a quebrar nas vizinhanças dessas heterogeneidades. A ocorrência deste fenômeno conduz a partículas de cera com uma porção principal da fase interna posicionada no exterior das partículas; ou seja, não encapsulada. Partículas de 250 mm apresentaram 40% de vazamento após 1 semana de armazenamento em água à temperatura ambiente. No método líquido, o vazamento foi parcialmente reduzido pelo ambiente oleoso em que as cápsulas de cera residem (MELLEMA *et al.*, 2006).

Durante a cristalização dos lipídios, o espaço disponível para o núcleo é reduzido, o que pode causar a sua expulsão. A cristalização ocorre com mais intensidade quando lipídios muito semelhantes ou homogêneos são usados, com cadeias carbônicas longas. Esta desvantagem propiciou o desenvolvimento de uma nova forma de partículas lipídicas chamadas carreadores lipídicos nanoestruturados (CNT), que são produzidos por uma mistura de lipídios sólidos e líquidos incompatíveis, produzindo matrizes lipídicas menos ordenadas e resultando em maior capacidade de encapsulamento e uma liberação mais controlada (LEONEL *et al.*, 2009).

Relatos descrevem que lipídios sólidos apresentam diferentes mecanismos de liberação de compostos encapsulados em função da estrutura das partículas formadas. WISSING *et al.* (2003) relataram que, se o composto ativo é incorporado principalmente na superfície das partículas, haverá uma explosão inicial seguida de uma liberação rápida. MEHNERT *et al.* (1997) relataram que, se o composto ativo está localizado no núcleo das partículas, ele será liberado de maneira controlada por meio da difusão regida pela lei de Fick (ASUMADU-MENSAH *et al.*, 2013).

MELLEMA *et al.* (2006) verificaram que a utilização de uma mistura de gorduras vegetais e ceras como material encapsulante aumenta o vazamento, quando comparado com as cápsulas puras, provavelmente porque os dois materiais não se misturam bem, impedindo a formação de uma estrutura cristalina. Além

disso, as cápsulas ficam mais quebradiças. MELLEMA, *et al.* (2006) concluíram ainda que os resultados não dependem muito da concentração do emulsificante. As concentrações dos emulsificantes podem ser diminuídas sem afetar muito o vazamento, embora o tipo de agente emulsificante utilizado seja importante.

ASUMADU-MENSAH *et al.* (2013) afirmaram que a formação de uma matriz cristalina perfeitamente empacotada promove a expulsão prematura do composto ativo se sua quantidade estiver acima da solubilidade na modificação cristalina estável. Dessa forma, pode não ocorrer uma liberação controlada dos compostos encapsulados.

Para quantificar a estabilidade durante o armazenamento e a liberação dos ativos, um ativo comercial (BASF) foi encapsulado por SUN *et al.* (2010). Após um mês, apenas 5,73% da substância ativa foi liberada a partir de cápsulas de sólidos de ácidos graxos, enquanto 2,93% foi liberada a partir de cápsulas de parafina. A liberação desta pequena quantidade de ativos pode ser devida à passagem através de pequenos poros e fissuras nas cápsulas sólidas, bem como pela difusão através da camada mais externa (SUN *et al.*, 2010).

QUAGLIA *et al.* (2001) obtiveram eficiências de encapsulamento abaixo de 100% em todas as amostras produzidas, por causa do vazamento do *carbaryl.* O vazamento das amostras foi caracterizado por uma explosão inicial, seguido por um período de vazamento constante. O vazamento em decorrência da explosão está relacionado com os componentes ativos que ficaram localizados na superfície ou nas proximidades dela. Entretanto, a quantidade de *carbaryl* absorvida nas microesferas não foi correlacionada com a quantidade liberada em 30 minutos, indicando que o vazamento pela explosão inicial está parcialmente relacionado com as moléculas absorvidas no interior da microesfera. O aumento da quantidade de *Gelucire* utilizada fez com que a liberação de *carbaryl* fosse mais lenta (QUAGLIA *et al.*, 2001).

LEONEL *et al.* (2009) obtiveram uma elevada eficiência de encapsulamento, tornando possível o encapsulamento de grandes quantidades de líquidos hidrofílicos. Para a amostra que apresentou a melhor eficiência de encapsulamento, 10% do líquido do núcleo foi liberado em 120 minutos. A relação entre lipídios e a

solução de glicose influenciou o perfil de liberação da glicose enquanto a quantidade de glicose liberada foi influenciada pela concentração da solução de glicose. A quantidade efetivamente encapsulada no núcleo da partícula se mostrou dependente da concentração da solução utilizada.

Os resultados encontrados por QUAGLIA *et al.* (2001) mostraram que, para uma quantidade fixa de *Gelucire*, o aumento da quantidade de *carbaryl* não alterava significativamente a eficiência de encapsulmanto, enquanto para quantidades fixas de *carbaryl* o aumento na quantidade de *Gelucire* aumentou a taxa de encapsulamento. O decréscimo da relação *carbaryl/ Gelucire*, quando se aumentou a quantidade de material da matriz, fez com que uma maior concentração de *carbaryl* fosse encapsulada no interior do *Gelucire*. A quantidade de *Gelucire* utilizada para preparar as microesferas afetou diretamente a eficiência de encapsulamento de *carbaryl* nas microesferas (QUAGLIA *et al.*, 2001).

A patente U.S. 3,179,170 propôs um método para o tratamento de poços de petróleo por meio da injeção de um material sólido que continha um ácido adsorvido em sua superfície, e que é liberado à medida que se desloca no interior da rocha. O sólido pode ser qualquer material inerte que possua capacidade de reter um líquido. O tamanho de partícula não se mostrou crítico, devendo ser pequeno para conseguir passar nas fraturas e ao mesmo tempo conseguir armazenar uma quantidade apreciável de ácido (DOW CHEMICAL CO.,1965).

A patente U.S. 2012/0222863 A1 descreve a produção de microcápsulas que contém em seu interior ácido alcanosulfônico, de fórmula genérica R1-SO₃H, em que R1 representa uma cadeia de 1 a 6 carbonos. Estas cápsulas foram utilizadas no tratamento de poços de petróleo, principalmente de rochas carbonáceas. O envoltório da partícula era constituído por uma cera sintética ou natural, ou uma mistura de duas ou mais ceras. A densidade da microcápsula usada era maior que 1,0 g/cm³ (BASF SE., 2012).

A patente U.S. 5,498,378 descreve a produção de cápsulas de cera que contém um agente de estruturação para o encapsulamento de um material ativo, em particular um surfatante. O processo descrito inicia-se com a mistura sob agitação da cera fundida e do agente de estruturação. Em seguida, o material ativo é adicionado

e fortemente agitado para formar a dispersão. A estabilidade da dispersão formada é controlada pela quantidade de agente de estruturação adicionado e deve representar menos de 8% em massa da mistura com a cera fundida. O agente de estruturação deve ser hidrofóbico e solúvel na cera. O material ativo a ser encapsulado pode ser sólido ou líquido e deve ser solúvel em água, normalmente correspondendo de 20 a 70% em massa da cápsula. A cera deve possuir ponto de fusão na faixa de 40 a 70 °C e pode ser de origem petroquímica, natural ou sintética. Contudo, as ceras derivadas de petróleo, como a parafina, são preferíveis (LEVER BROTHERS COMPANY, 1996).

A patente U.S. 3,161,602 descreve a formação de cápsulas a partir de três materiais imiscíveis entre si. Uma fase oleosa é a fase contínua e uma cera e o material que compõe o núcleo são duas fases descontínuas. A cera está no estado sólido a temperatura ambiente e a fase oleosa é mantida quente o suficiente para fundir a cera e mantê-la líquida. O sistema é mantido sob constante agitação durante todo o processo. Como fase oleosa podem ser utilizados silicones, que devem ser aquecidos sem sofrer degradação. Como ceras, podem ser utilizados o polietileno, a cera de carnaúba, parafinas, dentre outros. Não há uma regra para a ordem de adição dos materiais. Após as paredes de cera líquida terem sido formadas, adiciona-se um metal, que se torna aderente às paredes e é mantido na superfície após o resfriamento e endurecimento. Este metal pode atuar como isolante, material eletrostático ou possuir funções químicas. Para isto, utiliza-se tipicamente pó de alumínio (NCR CO.,1964).

A patente U.S. 5,589,194 descreve o preparo de microcápsulas por meio da dispersão ou dissolução de um componente ativo em uma matriz sólida, que foi fundida. Este método de encapsulamento pode utilizar tanto um componente ativo solúvel em água quanto solúvel em óleo, encapsulado em uma matriz solúvel em água ou óleo. O processo utilizado para a obtenção das cápsulas se inicia com a fusão da matriz, mantida a temperatura controlada. O componente ativo é disperso na matriz fundida com o auxílio de agitação. Esta dispersão é encaminhada para um vaso pressurizado, que tem a pressão e a temperatura controladas. Por um bico de injeção, a dispersão é injetada em um tanque de solidificação, que contém um

líquido de resfriamento. O tanque de solidificação possui três zonas separadas de controle de temperatura: zona de congelamento, de solidificação e de coleta, de onde as cápsulas formadas são removidas (MINNESOTA MINING AND MANUFACTORING COMPANY, 1996).

A patente U.S. 5,292,533 descreve a produção de microcápsulas preparadas pelo encapsulamento de um núcleo em uma parede de gelatina reticulada por glutaraldeído, contendo pelo menos um plastificante. Este plastificante deve ser solúvel em água, reduzindo a permeabilidade da parede. Ao serem expostas à água, o plastificante é removido, tornando a parede permeável e possibilitando a passagem do material do núcleo. Vários tipos de agentes plastificantes podem ser utilizados, de modo a permitir a liberação imediata do material do núcleo ou por um período mais longo de tempo. A quantidade de plastificante adicionada também influencia a taxa de liberação do material. Em geral os plastificantes são adicionados de 1% a 75% em massa de gelatina (MICRO FLO CO, 1994).

3.4. COMENTÁRIOS FINAIS

Na literatura são reportados estudos da adição de ácidos nas etapas de recuperação de poços de petróleo (NASR-EL-DIN et al., 2001; SAYED et al.,2012). Neste trabalho propõe-se a adição de ácido encapsulado na operação de perfuração de poços de petróleo. As cápsulas adicionadas no fluido de perfuração irão liberar o ácido pela ação de cisalhamento da broca, bem próximo da formação rochosa para promover a reação do ácido com a rocha.

Estudos anteriores da aplicação de ácidos em outras operações indicam que o ácido metanosulfônico apresenta melhor desempenho em temperaturas elevadas quando comparado com o ácido clorídrico e fórmico (BASF SE., 2009). Portanto, neste trabalho foi estudado o encapsulamento dos ácidos metanosulfônico e clorídrico. Para o encapsulamento dos ácidos foram comparados dois métodos de produção das partículas. Os dois são uma adaptação dos métodos sólido e líquido apresentados na literatura por MELLEMA *et al.* (2006).

No método sólido apresentado na literatura uma cera quente contendo o material ativo é gotejado sobre uma placa. Neste trabalho, a cera quente contendo o material ativo foi substituída por uma emulsão de parafina e ácido. O gotejamento foi realizado em uma solução aquosa de SDS, que tem a função de promover a formação de partículas esféricas, uma vez que o SDS atua para a diminuição da tensão interfacial da água, o que facilita a entrada das partículas no seio do fluido, e, portanto espera-se que partículas esféricas sejam formadas.

O método líquido utilizado por MELLEMA *et al.* (2006) foi realizado pela injeção de cera quente contendo o material ativo em um óleo. Sob resfriamento e agitação de alto cisalhamento as partículas foram formadas. Neste trabalho, o método líquido foi realizado substituindo-se a cera quente contendo o material ativo por uma emulsão de parafina e ácido. A emulsão foi adicionada em uma solução aquosa de PVA e não em um óleo conforme reportado pelos autores. Sob resfriamento e agitação as partículas foram formadas. A solução de PVA possui a função de antiaglomerante, evitando que após a formação das partículas no diâmetro desejado para a aplicação, se aglomerem. No método líquido, a adição da emulsão dupla, do tipo água em óleo em água (A/O/A). Este tipo de emulsão é empregada para produzir partículas também por outros métodos como reportado por SUN *et al.* (2010).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES

Nesta seção são descritos os principais reagentes utilizados para o preparo das partículas.

• Sólido Fundível

Como sólido fundível utilizou-se parafina, que é um derivado de petróleo composto por uma mistura de alcanos e possui a aparência de uma cera sólida branca. A parafina utilizada foi fornecida pela Vetec Química (Sigma Aldrich) e seu ponto de fusão está na faixa de 56 a 58°C.

• Ácidos

Ácido Metanossulfônico

O ácido metanossulfônico (MSA) é um ácido orgânico forte, de fórmula CH_4SO_3 . Foi fornecido pela Vetec Química (Sigma Aldrich) e possui pureza mínima de 99,5%, com peso molecular de 96,1 g.mol⁻¹.

Ácido Clorídrico

O ácido clorídrico (HCI) é um ácido forte e, portanto, ioniza-se completamente em solução aquosa. O ácido clorídrico utilizado foi fornecido pela Vetec Química (Sigma Aldrich) e possui pureza mínima de 37% em água, com peso molecular de 36,46 g.mol⁻¹.

Surfatantes

<u>Span 80</u>

Span é uma marca registrada da Croda International PLC. Span 80 é a denominação mais utilizada para o Monooleato de Sorbitan, um éster de ácido graxo de sorbitan, obtido na reação de sorbitol com um ácido graxo a temperaturas maiores que 200°C (TADROS, 2005). O Span 80 é um surfatante não iônico, que possui a fórmula molecular $C_{24}H_{44}O_6$, peso molecular de 428,62 g.mol⁻¹, é líquido a temperatura ambiente e possui coloração amarelo âmbar. Na Figura 9 é apresentada a fórmula estrutural do Span 80.



Figura 9: Fórmula estrutural do Span 80.

O Span 80 é um emulsificante com HLB de 4,7 e, portanto, pode ser utilizado para formar emulsões estáveis de água em óleo (TADROS, 2005). O Span 80 utilizado foi fornecido pela TCI.

<u>Span 60</u>

O Span 60 é um surfatante da mesma linha do Span 80. O Span 60 é o nome comercial do monoestearato de sorbitan, um surfatante não iônico e sólido a temperatura ambiente. O Span 60 é um emulsificante de HLB de 4,7 e, portanto, também pode ser utilizado para formar emulsões estáveis de água em óleo (TADROS, 2005). O Span 60 utilizado foi fornecido pela Vetec Química (Sigma Aldrich), com pureza na faixa de 45,0 a 55,0 %. Na Figura 10 é apresentada a fórmula estrutural do Span 60.



Figura 10: Fórmula estrutural do Span 60.

Hesterquat BKC 50

O Hesterquat BKC 50 é uma denominação comercial do cloreto de alquildimetilbenzil amônio, que é um sal quaternário de amônio, uma versão do cloreto de benzalcônio em solução aquosa. É obtido a partir de ácidos graxos do óleo de coco de alta pureza, a fim de seguir as rígidas especificações da farmacopéia internacional. À temperatura ambiente, o Hesterquat BKC 50 é um líquido viscoso incolor e levemente amarelado. Seu peso molecular médio é de 352,2 g.mol⁻¹. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 11, sendo que a cadeia representada por R varia de 12 a 14 carbonos. O Hesterquat BKC 50 willizado foi fornecido pela Hester Química, com pureza mínima de 50,0 %.



Figura 11: Fórmula estrutural do Hesterquat BKC – 50.

Como indicado na Figura 11, o Hesterquat BKC 50 possui carga elétrica positiva, sendo compatível com outros surfatantes catiônicos, surfatantes anfóteros (dentro do pH ácido), aminas e detergentes não-iônicos, porém incompatível com

detergentes aniônicos, alguns sais e sabões. O Hesterquat BKC 50 é estável em uma larga escala de pH, o que garante a sua atividade em qualquer valor de pH.

Poli(etileno-bloco-etilenoglicol)

O poli(etileno-bloco-etilenoglicol) (PBP) é um copolímero de bloco e pode ser encontrado com diferentes massas moleculares médias. Neste trabalho foram utilizados os copolímeros com massas moleculares médias (M_n) 575 e 875 g.mol⁻¹, denominados PBP 575 e PBP 875, respectivamente. Os dois tipos de PBP utilizados são sólidos granulares a temperatura ambiente e foram fornecidos pela Vetec Química (Sigma Aldrich). A unidade de repetição destes copolímeros é C₄H₁₀O₂, que tem peso molecular 90,12 g.mol⁻¹. A Figura 12 apresenta a fórmula estrutural genérica do poli(etileno-bloco-etilenoglicol).



Figura 12: Fórmula estrutural genérica do poli(etileno-bloco-etilenoglicol).

Dodecil Sulfato de Sódio

O dodecil sulfato de sódio ou lauril sulfato de sódio (SDS) é um surfatante aniônico e possui fórmula $C_{12}H_{25}SO_4Na$. O SDS foi fornecido pela Vetec Química (Sigma Aldrich) com teor mínimo de 90% em água. O SDS pertence à classe de surfatantes denominados de sulfatos (que é uma das subclassificações dos surfatantes aniônicos), a maior e mais importante classe de surfatantes sintéticos. Eles são obtidos pela reação de um álcool com ácido sulfúrico, sendo então classificados como ésteres de ácido sulfúrico.

À temperatura ambiente (25 °C) o SDS é muito solúvel em água, sendo que soluções aquosas a 30 % (m/m) são bastante fluidas (com baixa viscosidade). A

concentração micelar crítica (CMC) do SDS (concentração acima da qual formam-se as micelas e as propriedades da solução não apresentam mudanças abruptas) é igual a 8.10⁻³ mol.dm⁻³ (0,24 %(m/m)) (TADROS, 2005).

• Demais reagentes

n-Pentanol

O n-pentanol é um álcool de fórmula molecular $C_5H_{12}O$ e massa molar de 88,15 g.mol⁻¹. É um líquido a temperatura ambiente. O n-pentanol utilizado foi fornecido pela Vetec Química (Sigma Aldrich), com pureza mínima de 98,0%.

Poli(álcool vinílico)

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero sintético hidro-solúvel e biodegradável. Sua unidade de repetição é C_2H_4O e sua densidade é de 1,269 g.cm⁻³. Apresenta-se na forma de um pó cristalino levemente amarelado. O PVA utilizado foi fornecido pela Vetec Química (Sigma Aldrich), com grau de hidrólise na faixa de 86,5 a 89,5%.

4.2. ESTUDO PRELIMINAR

4.2.1. Preparo das Partículas

O processo de preparo das partículas foi realizado por uma adaptação do método sólido, definido por MELLEMA *et al.*, 2006 e apresentado na Figura 7. No seu estudo o autor formou as partículas através da deposição de uma cera contendo o material ativo sobre uma placa. Neste trabalho, uma emulsão foi gotejada em uma solução de SDS. O SDS tem a função de diminuir a tensão interfacial da água; portanto, espera-se que sua ação facilite a entrada da gota de emulsão no seio do fluido, proporcionando a formação de partículas esféricas. A Figura 13 apresenta um

esquema genérico do método de preparo das partículas utilizado no estudo preliminar.



Figura 13: Esquema das operações realizadas para o preparo das partículas no estudo preliminar.

O processo de preparo das partículas iniciou-se com a formação de uma emulsão. No estudo preliminar, a composição base das emulsões foi de aproximadamente 69% (v/v) de fase oleosa, 30% (v/v) de fase aquosa e 1% (v/v) de surfatante e para as emulsões em que se utilizou também um co-surfatante a composição aproximada foi de 70% (v/v) de fase oleosa, 25% (v/v) de fase aquosa, 2% (v/v) de surfatante e 3% (v/v) de co-surfatante.

Para o preparo da emulsão, parafina foi aquecida e fundida a 70 °C em béquer encamisado de 250 mL. O ácido foi aquecido em estufa em recipiente fechado até 60 °C, que é uma temperatura acima da faixa de temperaturas de fusão da parafina, que é de 56 a 58 °C. No estudo preliminar foram testados os ácidos metanossulfônico e clorídrico nas concentrações de 99,5 % e 37,0 %, respectivamente.

O ácido foi adicionado à parafina seguido do surfatante. No estudo preliminar, foram testados os surfatantes Span 80, Span 60 e Hesterquat BKC 50. Para a adição do Span 80 e do Hesterquat BKC 50 foi utilizada pipeta volumétrica automática de 500 a 5000 µL. O Span 60 foi pesado. Nas emulsões formadas com Hesterquat BKC 50 foi adicionado n-pentanol, com pipeta volumétrica automática de

500 a 5000 μL. O n-pentanol atua como co-surfatante, para aumentar a lipofilicidade do surfatante. Após a adição do surfatante foi empregada agitação magnética por 3 minutos. Para a agitação magnética, foi utilizada a velocidade de 500 rpm em uma placa de agitação IKA HS 7 S32. A haste magnética utilizada na agitação é do tipo cilíndrica lisa de 10 x 50 mm.

A emulsão formada foi gotejada com pipeta Pasteur de plástico de 3 mL em um béquer de 600 mL que continha aproximadamente 200 mL de solução de SDS, preparada previamente. Foi utilizada uma solução de SDS a temperatura ambiente e com concentração de 4,9 g.L⁻¹, que é o dobro da sua concentração micelar crítica. Durante o gotejamento, as emulsões foram mantidas sob agitação.

As partículas formadas foram removidas por filtração, em peneira plástica. O armazenamento das partículas foi realizado a temperatura ambiente e sob resfriamento na faixa de 0 a 1 °C.

4.2.2. Estabilidade das Emulsões

Para a análise da estabilidade das emulsões, o procedimento descrito na Seção 4.2.1. foi utilizado para o preparo da emulsão. Após finalizado o preparo das emulsões, a agitação foi desligada e foi contabilizado o tempo em que a emulsão permanecia estável. Considerou-se a emulsão estável até que fosse possível verificar a olho nu a separação das fases. As análises de estabilidade foram realizadas a 70 °C.

4.3. ESTUDO QUANTITATIVO

4.3.1. Preparo das Partículas

No estudo quantitativo o preparo das partículas foi realizado pelo mesmo método utilizado no estudo preliminar, ou seja, uma adaptação do método sólido. Porém, o procedimento foi aprimorado. A Figura 14 apresenta um esquema das operações realizadas.



Figura 14: Esquema representativo do procedimento de preparo das partículas para o estudo quantitativo.

No estudo quantitativo foram comparados 3 tipos de agitação da emulsão, são elas: magnética, haste mecânica e turrax. Foram comparados também 3 surfatantes na formação da emulsão, são eles: Span 80, PBP 575 e PBP 875. Para os 3 tipos de agitação o procedimento de preparo das partículas foi o mesmo, porém para os surfatantes as temperaturas empregadas foram alteradas em função da solubilização na parafina.

As emulsões foram preparadas com aproximadamente 68% (v/v) de fase oleosa, 30% (v/v) de fase aquosa e 2% (v/v) de surfatante. No estudo quantitativo os ácidos metanossulfônico e clorídrico, que constituem a fase aquosa da emulsão, foram utilizados em solução aquosa na concentração de 15% (v/v).

O preparo da emulsão iniciou-se com o aquecimento e fusão da parafina em béquer encamisado de 250 mL. A temperatura da parafina para as emulsões formadas com Span 80, PBP 575 e PBP 875 foram 70 °C, 90 °C e 120 °C, respectivamente. Para as emulsões formadas com o PBP 875, após a solubilização do surfatante a temperatura foi abaixada para 90 °C, para evitar a ebulição da solução ácida. O Span 80 foi adicionado com utilização de pipeta volumétrica automática de 500 a 5000 µL, o PBP 575 e o PBP 875 foram pesados.

Após o aquecimento e fusão da parafina até as temperaturas requeridas por cada surfatante, o surfatante foi adicionado e agitação magnética foi empregada por 3 minutos. Para a agitação magnética, foi utilizada a velocidade de 500 rpm em uma placa de agitação IKA HS 7 S32. A haste magnética utilizada na agitação é do tipo barra cilíndrica lisa de dimensões 10 x 50 mm.

O ácido foi aquecido em estufa em recipiente fechado até 60 °C, que é uma temperatura acima da faixa de temperaturas de fusão da parafina, que é de 56 a 58 °C. O ácido foi adicionado e nesta segunda etapa de agitação foram empregadas as agitações magnética, haste mecânica e turrax para comparação.

Para a agitação magnética, foi utilizada a velocidade de 500 rpm em uma placa de agitação IKA HS 7 S32. A haste magnética utilizada agitação é do tipo barra cilíndrica lisa de dimensões 10 x 50 mm. Para a agitação com a haste mecânica, foi empregada agitação de 450 rpm em um agitador IKA Euro ST PCV S32, com haste do tipo hélice de 50 mm. Para o turrax, foi utilizada a velocidade de 30 000 rpm em um equipamento de modelo IKA T-10 basic. Como turrax é um

instrumento de dispersão e não de homogeneização, optou-se por movimentá-lo manualmente para varrer todo o volume da emulsão.

A emulsão formada foi gotejada com pipeta Pasteur de plástico em um béquer de 600 mL que continha aproximadamente 200 mL de solução de SDS, preparada previamente. Foi utilizada uma solução de SDS com concentração de 4,9 g.L⁻¹, que é o dobro da concentração micelar crítica. Para as emulsões a 70 °C, a solução de SDS foi utilizada na temperatura ambiente. Para as emulsões acima dessa temperatura, a solução de SDS utilizada foi a 5 °C, para acelerar a solidificação das partículas. A partir de cada emulsão foram separadas tres amostras diferentes, a primeira, denominada t1, é constituída pelas partículas gotejadas de 0 a 5 minutos após o preparo da emulsão, a segunda, denominada t2, é formada pelas partículas gotejadas de 6 a 10 minutos e a terceira, denominada t3, é composta pelas partículas gotejadas de 11 a 15 minutos. As amostras t1, t2 e t3 foram produzidas a partir da mesma emulsão, porém foram gotejadas com diferentes tempos de agitação.

Durante o gotejamento, para as emulsões formadas com as agitações magnética e haste mecânica a agitação da emulsão foi mantida, apenas para as emulsões formadas com o turrax a agitação da emulsão foi desligada. As partículas formadas foram removidas por filtração, em peneira plástica. O armazenamento das partículas foi realizado a temperatura ambiente.

4.3.2. Estabilidade das Emulsões

As análises de estabilidade foram realizadas na temperatura de utilização de cada surfatante; ou seja, a 70 °C para as emulsões preparadas com Span 80 e a 90 °C para as emulsões preparadas com PBP 575 e PBP 875.

As emulsões foram preparadas conforme descrito na Seção 4.3.1.. Porém, deve-se ressaltar que as emulsões com Span 80 foram preparadas a 70 °C e as emulsões com PBP 575 a 90 °C, devido à solubilização do surfatante. As emulsões com PBP 875 foram preparadas a 90 °C, após a solubilização do surfatante a 120 °C, para evitar a ebulição da solução ácida.

Após finalizado o preparo das emulsões, a agitação foi desligada e foi contabilizado o tempo que a emulsão permanecia estável. Considerou-se a emulsão estável até que fosse possível verificar a olho nu a separação das fases.

4.3.3. Liberação sob Cisalhamento

Os ensaios de liberação de ácido sob cisalhamento tiveram a finalidade de simular a ação da broca sobre as partículas. A quantidade de ácido liberado sob cisalhamento pode ser também entendida como quantidade de ácido encapsulada nas partículas. A porcentagem de ácido liberado sob cisalhamento é definida como a relação entre a quantidade de ácido encapsulado nas partículas e a quantidade de ácido de ácido adicionado na emulsão, como mostra a Equação 9.

em que: *Quantidade de Ácido Encapsulado* ($m_{ácido}$) é a massa de ácido contida nas partículas utilizadas para a determinação do pH, expressa em gramas; e *Quantidade de Ácido Adicionado*(q) é a massa de ácido que teoricamente deveria ser encapsulada nas partículas utilizadas na determinação do pH.

4.3.3.1. Quantidade de Ácido Encapsulado

A quantidade de ácido encapsulado foi determinada por meio de medidas de pH em titulador potenciométrico da marca Methohm modelo Titrando 836.

Aproximadamente 0,5 g de partículas foram pesadas e maceradas com bastão de vidro. 20 mL de água deionizada foram adicionados e o pH foi determinado. Na Figura 15 é apresentado um esquema das operações realizadas.



Figura 15: Esquema do procedimento de medição de pH para determinação da quantidade de ácido encapsulado.

O conceito de pH está relacionado a atividade do íon hidrogênio, que é imensurável por qualquer método válido termodinamicamente, requerendo uma convenção para a sua avaliação. O pH foi originalmente definido por Sørensen em termos da concentração de íons hidrogênio, como mostrado na Equação 10 (LIDE, 2010).

$$pH = -\log(\frac{c_H}{c^\circ}) \tag{10}$$

em que c_H é a concentração de íons hidrogênio em mol.dm⁻³; e $c^o = 1$ mol.dm⁻³ é a concentração padrão adotada.

Mais tarde, o pH passou a ser definido em termos da atividade relativa dos íons hidrogênio na solução (LIDE, 2010):

$$pH = -\log a_H = -\log(\frac{m_H \gamma_H}{m^\circ})$$
(11)

em que a_H é a atividade relativa em base de molalidade; γ_H é o coeficiente de atividade molar do íon hidrogênio H^+ na molalidade m_H ; e m^o é a molalidade padrão.

O pH destina-se a ser uma medida da atividade dos íons hidrogênio na solução. No entanto, uma vez que é definido em termos de uma quantidade que não pode ser medida por um método válido termodinamicamente, a Equação 11 deve ser considerada como uma definição ideal de pH (LIDE, 2010).

A partir do pH medido e utilizando a Equação 12, foi determinada a concentração de íons H⁺ presente na água após as partículas serem maceradas na forma:

$$pH = -log [H^+] \tag{12}$$

$$[H^+] = 10^{-pH} \tag{13}$$

em que pH é o valor do pH medido experimentalmente; e $[H^+]$ é a concentração de íons H^+ dada em mol.dm⁻³ou mol.L⁻¹.

Com o valor da concentração calculada e conhecendo o volume de água utilizada para a medida do pH, encontra-se o número de mols de ácido presentes na solução e que haviam sido encapsulados nas partículas utilizadas para a determinação do pH.

$$[H^+] = \frac{M_{\acute{a}cido}}{V} \tag{14}$$

$$M_{\acute{a}cido} = [H^+] . V \tag{15}$$

em que $M_{\acute{a}cido}$ é o número de mols de ácido encapsulado nas partículas utilizadas para a determinação do pH; e V é o volume de água deionizada utilizada para realizar a medida de pH.

Com o número de mols calculado e a massa molar do ácido, encontra-se a massa de ácido encapsulada nas partículas utilizadas para realizar a medida de pH.

$$m_{\acute{a}cido} = M_{\acute{a}cido} M M_{\acute{a}cido}$$
(16)

em que $m_{\acute{a}cido}$ é a massa de ácido encapsulada nas partículas utilizadas para a determinação do pH, expressa em gramas; e $MM_{\acute{a}cido}$ é a massa molar do ácido expressa em g.mol⁻¹. A massa molar do ácido clorídrico é 36,46 g.mol⁻¹ e a massa molar do ácido metanossulfônico é 96,10 g.mol⁻¹.

4.3.3.2. Quantidade de Ácido Adicionado

A quantidade de ácido adicionado foi determinada pelo volume de solução ácida (fase aquosa) adicionada na emulsão e a concentração de ácido nesta solução, conforme mostra a Equação 17:

$$Q = V_{solução \, \acute{a}cida} \,. \, x \, \acute{a}cido_{solução \, \acute{a}cida} \tag{17}$$

em que Q é a quantidade total de ácido adicionada na emulsão, expressa em mL; $V_{fase \ aquosa}$ é o volume total de fase aquosa adicionada na emulsão, em mL; e $x \ ácido_{fase \ aquosa}$ é a fração de ácido na fase aquosa adicionada na emulsão.

Convertendo a quantidade total de ácido adicionada na emulsão para unidades mássicas, tem-se:

$$Q' = Q.\rho_{\acute{a}cido} \tag{18}$$

em que Q' é a quantidade total de ácido adicionada na emulsão, expressa em gramas; Q é a quantidade total de ácido adicionada na emulsão, expressa em mL; e $\rho_{ácido}$ é a densidade do ácido, em g.mL⁻¹.

A quantidade de ácido que teoricamente deve ser encapsulada na massa de partículas utilizadas na determinação do pH pode ser determinada por:

$$q = \frac{q'.m_{particulas}}{m_{total emulsão}}$$
(19)

em que q é a quantidade de ácido que teoricamente deveria ser encapsulada nas partículas utilizadas na determinação do pH, expressa em gramas; Q' é a quantidade total de ácido adicionada na emulsão, expressa em gramas; $m_{partículas}$ é a massa de partículas utilizada na determinação do pH; e $m_{total \ emulsão}$ é a massa total da emulsão.

Finalmente, a porcentagem de ácido liberado sob cisalhamento pode ser obtida pela relação apresentada anteriormente, e rescrita com as variáveis definidas:

Ácido liberado sob cisalhamento (%) =
$$\frac{m_{ácido}}{q}$$
.100 (20)

4.3.4. Liberação em Água

Os testes de liberação de ácido em água simulam as condições de armazenamento das partículas e representam o caso mais severo, uma vez que o ácido possui grande afinidade com a água. A porcentagem de ácido liberado é definida como a razão entre a massa de ácido liberado em água e a massa de ácido encapsulado nas partículas, como mostra a Equação 21.

% ácido liberado em água =
$$\frac{Quantidade de Ácido Liberado}{Quantidade de Ácido Encapsulado}$$
.100 (21)

A quantidade de ácido encapsulado pode ser determinada de duas maneiras, em função da quantidade de ácido liberada sob cisalhamento, que é considerada como sendo a quantidade de ácido encapsulada ou em função da quantidade teórica de ácido adicionado (q), definida anteriormente.

4.3.4.1. Quantidade de Ácido Liberado

A massa de ácido liberado foi determinada pela medida do pH de partículas armazenadas em água em função do tempo. Para as medidas de pH foi utilizado titulador potenciométrico da marca Methohm modelo Titrando 836. Aproximadamente 0,5 g de partículas foram pesadas e adicionadas a 20 mL de água deionizada em recipientes fechados e mantidos em ambiente climatizado a 21 °C. A Figura 16 apresenta um esquema das operações realizadas.



Figura 16: Esquema do procedimento de medição de pH para determinação da quantidade de ácido liberado em água.

A partir do pH medido e seguindo a metodologia de cálculo para determinação da quantidade de ácido encapsulado, foi determinada a concentração de íons H⁺ presentes na água após a adição das partículas. Com o valor da concentração calculada e conhecendo o volume de água utilizado para a medida do pH, encontra-se o número de mols de ácido presentes na solução e que foram liberados pelas partículas utilizadas para a determinação do pH, na forma:

$$[H^+] = \frac{N_{\acute{a}cido}}{V} \tag{22}$$

$$N_{\acute{a}cido} = [H^+]. V \tag{23}$$

em que: *N_{ácido}* é o número de mols de ácido liberado pelas partículas utilizadas para a determinação do pH; e *V* é o volume de água deionizada utilizado para realizar a medida de pH.

Com o número de mols calculado e a massa molar do ácido, encontra-se a massa de ácido liberada pelas partículas utilizadas para realizar a medida de pH, na forma:

$$n_{\acute{a}cido} = N_{\acute{a}cido}.MM_{\acute{a}cido}$$
(24)

em que: $n_{\acute{a}cido}$ é a massa de ácido liberada pelas partículas utilizadas para a determinação do pH, expressa em gramas; e $MM_{\acute{a}cido}$ é a massa molar do ácido expressa em g.mol⁻¹. A massa molar do ácido clorídrico é 36,46 g.mol⁻¹ e a massa molar do ácido metanossulfônico é 96,10 g.mol⁻¹.

Logo, a porcentagem de ácido liberado em água em função da quantidade encapsulada (liberada por cisalhamento) é determinada por:
% ácido liberado em água (encap) =
$$\frac{n_{ácido}}{m_{ácido}}$$
.100 (25)

Já a porcentagem de ácido liberado em água em função da quantidade de ácido teórica adicionada nas partículas é determinada por:

% ácido liberado em água (teorico) =
$$\frac{n_{ácido}}{q}$$
.100 (26)

4.3.5. Controle do Tamanho de Partícula

Para que as partículas contendo ácido sejam utilizadas na perfuração de poços, as suas dimensões não devem ultrapassar 800 µm, limitação do *FILTER SUB*, um dispositivo usado para proteger as ferramentas na perfuração de poços direcionais. Para atender a esta especificação, tornar possível o escalonamento do processo de produção das partículas e obter partículas com uma taxa de produção adequada, uma adaptação do método líquido reportado por MELLEMA *et al.* (2006) foi estudada.

O método líquido foi reportado na literatura (MELLEMA, *et al.*, 2006), como apresentado na Figura 7. Neste método, uma cera quente contendo o material ativo foi injetada em um óleo frio sob agitação de alto cisalhamento. Após o resfriamento as partículas eram formadas. Neste trabalho, estudou-se uma adaptação deste procedimento. Um esquema das operações realizadas é apresentado na Figura 17.



Figura 17: Esquema representativo do método líquido usado para obtenção de partículas de tamanho reduzido.

A emulsão preparada conforme descrito na Seção 4.3.1. foi adicionada a uma solução de PVA, previamente preparada, sob agitação, com pá do tipo hélice de 50 mm. Após o resfriamento ocorreu a formação das partículas. A solução de PVA, que atua como antiaglomerante das partículas formadas, estava contida em um béquer encamisado de 250 mL, ligado a um banho de aquecimento/ resfriamento. O resfriamento da solução de PVA foi realizado desligando-se o banho ou setando-o a uma temperatura inferior a faixa de fusão da parafina, que é de 56 a 58 °C, ou ainda pela adição de gelo.

As concentrações da solução de PVA estudadas foram 5 e 10 g.L⁻¹. Foi utilizada uma relação de 12:1 (v/v) de solução de PVA em relação à emulsão. Apenas nos testes realizados com a haste mecânica de dupla hélice, esta relação foi alterada para 24:1 para que as duas hélices fossem cobertas pela solução de PVA.

As partículas formadas foram removidas por filtração, em peneira plástica. O armazenamento das partículas foi realizado a temperatura ambiente. O método líquido foi testado para emulsões preparadas com aproximadamente 68% (v/v) de fase oleosa, 30% (v/v) de fase aquosa e 2% (v/v) de surfatante. A fase aquosa estudada foi o ácido metanossulfônico 15% (v/v) e o surfatante foi o PBP 575.

4.3.6. Distribuição de Tamanho das Partículas

A determinação da distribuição de tamanhos de partículas foi feita com auxílio dos analisadores da *marca Malvern Instruments,* modelo *Mastersizer 2000.* O *Mastersizer* 2000 utiliza a técnica de espalhamento de luz para medir o tamanho das partículas na faixa de 0,02 a 2000 µm (MALVERN, 2014). A determinação da distribuição de tamanhos das partículas é realizada por meio da medição da intensidade de luz espalhada quando um feixe de laser passa através de uma amostra de partículas dispersas.

4.3.7. Calorimetria Diferencial de Varredura

A técnica termoanalítica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) permite avaliar a diferença da quantidade de calor necessário para aumentar a temperatura de uma amostra em relação a uma amostra de referência. A análise é feita ao longo do tempo em função da temperatura. As análises de DSC foram realizadas em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo DSC 8500. As amostras foram submetidas a uma faixa de aquecimento de 0 a 80°C, a uma taxa de aquecimento de 0,5°C/min, sendo utilizada a primeira história térmica para obtenção dos resultados.

4.3.8. Microscopias

Para a caracterização, as partículas produzidas pelos métodos sólido e líquido foram submetidas a análises microscópicas. As partículas produzidas pelo método sólido foram gotejadas diretamente nas lamínulas utilizadas para a análise. Ou seja, a etapa de gotejamento na solução de SDS não ocorreu, mas sim, o gotejamento da emulsão depois de produzida na lamínula. Esta alteração no método deveu-se ao fato de não ser possível focalizar a partícula quando posicionada já pronta sobre a lamínula. As partículas produzidas pelo método líquido seguiram o mesmo procedimento descrito na Seção 4.3.5., pois devido ao tamanho reduzido não apresentaram problemas para a análise.

Para a obtenção das micrografias foi utilizado o microscópio óptico invertido Axiovert 40 MAT, equipado com uma câmera de 1,4 megapixels, modelo Axiocam MRc, da fabricante Carl Zeiss. A técnica utilizada foi luz polarizada refletida. O microscópio está associado a um computador que possui o software Axiovision, versão 4.8.1, da Carl Zeiss, utilizado para aquisição das imagens e indicação das escalas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1.ESTUDO PRELIMINAR

5.1.1. Ácido Metanossulfônico

Seguindo o procedimento descrito na Seção 4.2.1., partículas foram preparadas com ácido metanossulfônico, utilizando como surfatante o Span 80. As emulsões formadas possuíam aproximadamente 69% (v/v) de fase oleosa, 30% (v/v) de fase aquosa e 1% (v/v) de surfatante. Ao cessar a agitação da emulsão formada, imediatamente ocorreu a separação das fases, o que indica que a emulsão não era

estável. Verificou-se que a emulsão formada possuía uma coloração âmbar. O ácido metanossulfônico concentrado apresenta uma leve cor âmbar e o Span 80 também; porém, a cor da emulsão era muito mais acentuada, como pode ser visto na Figura 18. Essa alteração de cor possivelmente se deve à ocorrência de uma reação entre o ácido metanossulfônico e o Span 80, provavelmente ocasionando a oxidação da dupla ligação do Span 80.



Figura 18: Colorações: (A) ácido metanossulfônico 99,5% (v/v), (B) Span 80 e (C) emulsão formada por parafina, ácido metanossulfônico 99,5% (v/v) e Span 80.

As partículas obtidas não apresentaram homogeneidade de cor. Algumas partículas possuíam a cor âmbar, como na emulsão e algumas a cor branca, conforme pode ser visto na Figura 19, em que se apresenta a amostra 1.



Figura 19: Aparência das partículas da amostra 1.

Com a finalidade de avaliar a influência da solução em que a emulsão era gotejada, foram preparadas as amostras 3, 4, 5, 6 e 7 a partir da mesma emulsão. As condições da solução de SDS em que as amostras foram gotejadas são apresentadas na Tabela 3. Em todos os casos a concentração da solução de SDS foi de 4,9 g.L⁻¹.

Amostra	Temperatura	Agitação
3	15 °C	-
4	Ambiente	-
5	Ambiente	161 rpm
6	15 °C	-
7	Ambiente	-

Tabela 3: Condições das soluções de SDS em que as amostras 3 a 7 foram gotejadas.

Durante a produção destas partículas foi verificado que quanto maior era o tempo de agitação da emulsão mais homogênea era a amostra obtida. Por isso, para as amostras 6 e 7 foram repetidas as condições da solução de SDS já utilizadas anteriormente para as amostras 3 e 4, respectivamente, como pode ser visto na Tabela 3.

Espera-se que as partículas gotejadas em uma solução mantida a uma temperatura mais baixa, ou em uma solução sob agitação sejam mais esféricas, uma vez que a temperatura menor provoca o resfriamento mais rápido e a agitação força as partículas a se moverem em direção ao seio da solução. Porém, as partículas apresentaram o mesmo formato em todos os casos. Pode-se perceber que a homogeneidade de cor das amostras foi influenciada pelo tempo de agitação e independe das condições da solução de SDS em que a emulsão foi gotejada. As aparências das partículas das amostras 3, 4, 5, 6 e 7 são apresentadas na Figura 20.



Figura 20: Aparência das partículas da A: amostra 3, B: amostra 4, C: amostra 5, D: amostra 6 e E: amostra 7.

Após o armazenamento, as amostras apresentaram uma significativa mudança de cor. A Figura 21 apresenta a amostra 3 após 24 horas de armazenamento (Figura 21 A), a amostra 6 após 72 horas (Figura 21 B) e a amostra 1 após 20 dias de armazenamento (Figura 21 C). As três amostras foram mantidas sob refrigeração. Esta alteração pode indicar que provavelmente a reação de oxidação do Span 80 continua a ocorrer no interior das partículas.



Figura 21: Aparência das partículas da (A): amostra 3 após 24 horas de armazenamento, (B): amostra 6 após 72 horas e (C): amostra 1 após 20 dias de armazenamento.

Como a emulsão não apresentou estabilidade, acredita-se que ao coletar a emulsão para gotejá-la já ocorria uma separação de fases de maneira que frações muito diferentes foram gotejadas, dando origem a algumas partículas com colorações diferentes. Além da alteração de cor, verificou-se que durante o armazenamento ocorreu a saída de ácido das partículas. Esta liberação de ácido foi verificada tanto nas porções das amostras deixadas a temperatura ambiente quanto nas porções armazenadas sob resfriamento, por conta da formação de uma fase líquida extravasada.

Com o ácido metanossulfônico foram testados ainda os surfatantes Span 60 e Hesterquat BKC 50. Para o Span 60 as proporções entre as fases das emulsões foram mantidas iguais às das emulsões preparadas com Span 80. A emulsão formada com o Span 60 apresentou a mesma coloração da emulsão formada com Span 80, mas demorou mais tempo para adquirir esta coloração. O Span 60 possui a mesma estrutura do Span 80, porém sem a dupla ligação entre carbonos. Como nas duas emulsões a mesma cor foi observada, acredita-se que a ligação dupla do carbono com o oxigênio, presente nos dois compostos, também pode estar sendo oxidada pelo ácido.

Ao gotejar a emulsão, via-se na pipeta Pasteur uma clara separação entre o ácido e a parafina, como também verificado para a emulsão formada com Span 80. Por isso, formaram-se algumas partículas brancas, algumas rosas e gotas que se desfaziam. A amostra obtida é apresentada na Figura 22.



Figura 22: Emulsão e partículas formadas com parafina, ácido metanossulfônico e Span 60.

Na emulsão formada com o Hesterquat BKC 50, foi também adicionado npentanol, que atua como co-surfatante para aumentar a lipofilicidade do surfatante. A adição do n-pentanol foi realizada em seguida à adição do Hesterquat BKC 50. Neste caso, a emulsão formada possui aproximadamente 70% (v/v) de fase oleosa, 25% (v/v) de fase aquosa, 2% (v/v) de surfatante e 3% (v/v) de n-pentanol. As partículas diferiram claramente entre amarelas, que era a cor da emulsão, e brancas. As partículas amarelas eram menores e, quando gotejadas, iam para o fundo do béquer. As partículas brancas eram maiores e permaneciam na superfície, indicando claramente as diferentes composições e o acoplamento existente entre cor e composição. A Figura 23 apresenta a emulsão e as partículas obtidas.



Figura 23: Emulsão e partículas formadas com parafina, ácido metanossulfônico, Hesterquat BKC 50 e n-pentanol.

5.1.2. Ácido Clorídrico

Seguindo o procedimento descrito na Seção 4.2.1., partículas foram preparadas para o encapsulamento do ácido clorídrico. Inicialmente, preparou-se uma emulsão mantendo-se a mesma proporção entre as fases utilizada para o ácido metanossulfônico; ou seja, de aproximadamente 69% (v/v) de fase oleosa, 30% (v/v) de fase aquosa e 1% (v/v) de surfatante, produzindo a amostra 17. Span 60 foi utilizado como surfatante e o ácido clorídrico foi utilizado conforme fornecido, sem diluição. Nestas condições, o ácido clorídrico possui concentração de 37 % (v/v) ou 12 M. Na Figura 24 são apresentadas a emulsão e as partículas formadas na amostra 17. As demais amostras preparadas com ácido clorídrico apresentaram morfologia similar.



Figura 24: Emulsão e partículas formadas com parafina, ácido clorídrico e Span 60.

O vazamento de ácido foi comprovado visualmente e também com auxílio da fita indicadora de pH. Nos recipientes que continham as partículas foi possível ver o ácido entre as partículas e também uma névoa na tampa. Na Figura 25 são apresentadas as amostras e a fita indicadora de pH, comprovando o pH ácido na tampa do recipiente que continha as partículas após 24 horas.



Figura 25: Indicador de pH comprovando a saída do ácido clorídrico das amostras 24 e 17.

Como nesta amostra também verificou-se a saída de ácido, foram estudadas emulsões com menores porcentagens de fase aquosa. Amostras foram preparadas com 25%, 20% e 15% (v/v) de fase aquosa, respectivamente. Em todas estas amostras também verificou-se o vazamento de ácido. Por isso, foram ainda preparadas emulsões com menores concentrações de ácido clorídrico, com 31 % (v/v) ou 10 M, 25 % (v/v) ou 8 M, 18,5 % (v/v) ou 6 M e 12,5 % (v/v) ou 4 M. Nestas amostras, também verificou-se o vazamento do ácido.

5.1.2.1. Formato das Partículas

As partículas obtidas em todas as amostras não apresentaram o formato esférico, possuindo aspecto de lentilha, com um lado esférico e outro aproximadamente plano, conforme apresentado na Figura 26.



Figura 26: Formato de lentilha das partículas produzidas, evidenciando a obtenção de partículas com um lado esférico e o outro aproximadamente plano.

Visando à obtenção de partículas esféricas, foram gotejadas parafina pura, uma emulsão formada por parafina, Span 60 e água, e emulsões formadas com ácido clorídrico 37% (v/v) e cada um dos surfatantes estudados, mantendo-se as mesmas proporções entre as fases definidas anteriormente, nos seguintes líquidos, a temperatura ambiente, com e sem agitação mecânica:

1. Solução aquosa de SDS (Solução 1), com concentração 4,9 g.L⁻¹, o que corresponde a aproximadamente duas vezes a sua CMC;

- 2. Etanol;
- 3. Metanol;
- 4. Solução 1 e etanol, na proporção 3:2, em volume;

Espera-se que se ao ser gotejada e entrar no seio do fluido, uma partícula esférica será obtida. Para que as partículas entrem no seio do fluido, podem ser alteradas duas variáveis principais: a tensão superficial do fluido em que a emulsão é gotejada e a diferença de densidade entre a partícula e o fluido. O SDS em solução é utilizado para diminuir a tensão superficial da água, porém os resultados anteriores indicaram que apenas a ação do SDS não propicia a entrada da gota de emulsão na solução de SDS e portanto, partículas não esféricas são obtidas. Por este motivo, tentou-se alterar a relação entre as densidades da partícula e do líquido. Como o material mais denso afunda, gotejando-se a emulsão ($\rho = 0.95$ g.cm⁻³) em etanol ($\rho = 0.78$ g.cm⁻³) ou em metanol ($\rho = 0.79$ g.cm⁻³), espera-se que a emulsão gotejada entre no seio do fluido tendendo a formar uma partícula esférica.

Espera-se que o emprego da agitação force as gotas da emulsão a entrarem no seio do fluido e, portanto, partículas esféricas sejam obtidas. O líquido 1 estudado repete as condições dos experimentos realizados anteriormente. Nos líquidos 2 e 3 tentou-se alterar a relação entre as densidades da partícula e do fluido em que a emulsão foi gotejada. No líquido 4 tentou-se combinar os efeitos da tensão superficial e da densidade. Em todos os líquidos gotejados as partículas apresentaram o mesmo formato de lentilha anteriormente obtido; ou seja, com um lado esférico e outro aproximadamente plano. Portanto, a forma da partícula dependeu muito pouco da composição ou da forma de agitação do meio em que foram gotejadas as partículas, sendo possível admitir que o choque com a superfície e a velocidade de resfriamento controlam a forma da partícula.

5.1.2.2. Estabilidade das Emulsões Contendo Ácido

A fim de estudar a estabilidade das emulsões, foram preparadas as amostras 18, 19 e 20, em que se manteve a proporção de 69% (v/v) de fase oleosa, 30% (v/v) de fase aquosa e 1% (v/v) de surfatante. Span 60 foi utilizado como surfatante e o ácido clorídrico na concentração de 37% (v/v). Estudou-se também a estabilidade e o efeito da porcentagem do surfatante (Span 60), preparando-se as amostras 21 e 22, ambas com 30% (v/v) de fase aquosa (ácido clorídrico com concentração de 37% (v/v)) e 0,5 % (v/v) de surfatante e 2,0% (v/v) de surfatante, respectivamente.

Seguindo o procedimento descrito na Seção 4.3.2., as amostras 18 e 19 apresentaram estabilidade de 1 minuto e 30 segundos. A amostra 20 apresentou estabilidade de 2 minutos; porém neste caso foi utilizada uma quantidade maior de amostra, o que provavelmente afetou o resultado. O tempo de 1 minuto e 30 segundos é suficiente para que a emulsão seja gotejada, podendo ser considerado bom.

A estabilidade da amostra 21 foi de 1 minuto e a estabilidade da amostra 22 foi de 2 minutos. Com estes resultados percebe-se, como esperado, que a estabilidade está diretamente relacionada com a quantidade de surfatante utilizada na emulsão. Como esperado, aumentando-se a quantidade de surfatante, aumentou-se a estabilidade; diminuindo a porcentagem de surfatante, diminuiu-se também a estabilidade.

5.1.3. CONCLUSÕES: ESTUDO PRELIMINAR

No estudo preliminar foram estudadas emulsões formadas por 69% (v/v) de fase oleosa, 30% (v/v) de fase aquosa e 1% (v/v) de surfatante. Como fase oleosa foi utilizada parafina, como fase aquosa foram utilizados os ácidos metanosulfônico

99,5 % (v/v) e clorídrico 37,0 % (v/v). Os surfatantes estudados foram Span 80, Span 60 e Hesterquat BKC 50.

As partículas produzidas com ácido metanossulfônico 99,5 % (v/v) apresentaram grande heterogeneidade de cor, para emulsões formadas com os três surfatantes estudados. Acredita-se que isto esteja relacionado com o fato da emulsão formada não ser estável e, portanto frações com composição muito diferentes sejam gotejadas.

Nas emulsões preparadas com ácido metanossulfônico 99,5 % (v/v) e os surfatantes Span 80 e Span 60 foram verificadas alterações de cor ao longo do tempo. Este fenômeno também foi verificado nas partículas produzidas a partir dessas emulsões. Estas alterações de cor provavelmente indicam a ocorrência de uma reação, possivelmente de oxidação do surfatante. Nas amostras produzidas com ácido metanossulfônico 99,5 % (v/v), verificou-se ainda a saída do ácido durante o armazenamento das partículas.

As emulsões preparadas com ácido clorídrico concentrado 37 % (v/v) apresentaram estabilidade de 1 minuto e 30 segundos, o que é suficiente para a obtenção das partículas. Nas partículas produzidas com ácido clorídrico concentrado 37 % (v/v), também verificou-se a saída do ácido durante o armazenamento. Por este motivo, foram testadas emulsões com menores porcentagens de fase aquosa e menores concentrações da solução ácida, porém em todas elas o vazamento do ácido foi observado.

As partículas produzidas com os ácidos metanossulfônico e clorídrico não foram esféricas, mesmo alterando-se as condições de gotejamento e os líquidos em que a emulsão foi gotejada.

5.2. ESTUDO QUANTITATIVO

Após a obtenção e análise dos resultados preliminares, optou-se por trabalhar com os ácidos metanossulfônico e clorídrico diluídos em solução aquosa. Estudos desenvolvidos para a adição de ácidos para a estimulação de poços de petróleo recomendam a utilização de ácido clorídrico com concentrações de 15 a 28 % (m/m) (NASR-EL-DIN et al., 2001; SAYED et al.,2012). Portanto, optou-se por trabalhar com os ácidos metanossulfônico e clorídrico na concentração de 15 % (v/v), que corresponde a 24,5 % (m/m) para o ácido clorídrico e 20,5 % (m/m) para o ácido metanossulfônico.

Na Seção 5.2.1. são apresentados e discutidos os resultados obtidos para o ácido metanossulfônico. Os resultados obtidos para o ácido clorídrico são apresentados na Seção 5.2.2.

Os resultados preliminares indicaram que nas emulsões formadas com Span 80 e Span 60 ocorreu a oxidação das duplas ligações presentes nas estruturas destes dois surfatantes. Portanto, foram estudados os surfatantes PBP 575 e PBP 875, que são copolímeros de bloco com estrutura linear, como apresentado na Figura 12 e resistem à oxidação.

Neste estudo, foram analisados o tempo de estabilidade da emulsão, a porcentagem de ácido liberado sob cisalhamento logo após a produção das partículas e a porcentagem de ácido liberado em água ao longo do tempo. Para isso, foram comparados resultados obtidos com três tipos de agitação para a formação da emulsão: magnética, haste mecânica e turrax. Foram utilizadas emulsões com aproximadamente 68 % (v/v) de fase oleosa (parafina), 30 % (v/v) de fase aquosa (solução aquosa de ácido 15% (v/v) ou 2,3 M para o ácido metanossulfônico e 4,8 M para o ácido clorídrico) e 2 % (v/v) de surfatante. As condições de temperatura e velocidade de agitação para um mesmo agitador foram mantidas constantes em todos os experimentos.

5.2.1. ÁCIDO METANOSSULFÔNICO: 15 % (v/v)

5.2.1.1. Span 80

5.2.1.1.1. Tempo de Estabilidade

Emulsões de parafina, ácido metanossulfônico 15% (v/v) e Span 80 foram preparadas empregando-se agitação magnética, haste mecânica e turrax. Finalizada a agitação, os agitadores foram removidos e o tempo de estabilidade foi determinado. Resultados obtidos com cada agitador foram analisados em duplicata, a 70°C. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Tem	po de estabilidad	e da emulsão	de ácido	metanossu	lfônico,	parafina e	e Span	80 a	70°(С
	(em função do	tipo de a	gitação usa	da.					

Agitação	Estabilidade
Magnética	< 1 minuto
Haste Mecânica	< 1 minuto
Turrax	25 a 30 minutos

Os dados apresentados na Tabela 4 mostram que a estabilidade das emulsões formadas com a utilização do turrax foi muito superior à estabilidade das emulsões obtidas com as agitações magnética e da haste mecânica. Este resultado está em conformidade com o esperado, uma vez que o turrax apresenta grande poder de dispersão, produzindo emulsões com menor diâmetro de gota, e que, portanto, demoram mais para se separar e desestabilizar a emulsão.

5.2.1.1.2. Liberação Instantânea sob Cisalhamento

A liberação instantânea do ácido metanossulfônico sob cisalhamento foi determinada em função do agitador utilizado e dos tempos de gotejamento t1, t2 e t3, que são intervalos de tempo de 5 minutos cada, logo após a formação da emulsão, totalizando 15 minutos de gotejamento da emulsão. Os dados obtidos para t1, t2 e t3 são apresentados no Apêndice A e apresentados nas Figuras 27, 28 e 29. Os erros padrões apresentados neste trabalho foram calculados como o coeficiente de variação, que é uma medida de dispersão, obtido pela razão entre o desvio padrão da média e a média aritmética dos valores considerados. A vantagem da utilização do coeficiente de variação é a possibilidade de comparação de distribuições diferentes (PIANA *et al.*, 2009).



Figura 27: Liberação instantânea de ácido metanossulfônico sob cisalhamento das partículas produzidas em t1 para os agitadores magnético, haste mecânica e turrax com erro padrão.

Os dados apresentados na Figura 27, detalhados no Apêndice A, indicam que em t1 a liberação instantânea do ácido metanossulfônico sob cisalhamento pelas partículas produzidas com o agitador magnético foi a maior. Em t1 a liberação instantânea sob cisalhamento das partículas produzidas com as agitações magnética e turrax apresentaram o menor e o maior erro experimental, respectivamente.



Figura 28: Liberação instantânea de ácido metanossulfônico sob cisalhamento das partículas produzidas em t2 para os agitadores magnético, haste mecânica e turrax com erro padrão.

Os dados apresentados na Figura 28 permitem afirmar que em t2 a liberação instantânea do ácido metanossulfônico para as partículas produzidas pelo agitador magnético, assim como em t1 foi a maior; porém, muito próxima da liberação do ácido metanossulfônico pelas partículas produzidas com a haste mecânica. Considerando-se o erro experimental, a liberação instantânea de ácido sob cisalhamento das partículas formadas com estes dois tipos de agitação foram equivalentes. Neste caso, o procedimento com agitador magnético apresentou o maior erro experimental e as agitações produzidas com haste mecânica e com o turrax apresentaram erros experimentais muito próximos.



Figura 29: Liberação instantânea de ácido metanossulfônico sob cisalhamento das partículas produzidas em t3 para os agitadores magnético, haste mecânica e turrax com erro padrão.

Os dados apresentados na Figura 29 indicam que em t3 a liberação instantânea de ácido metanossulfônico sob cisalhamento pelas partículas produzidas pela haste mecânica foi levemente superior à porcentagem alcançada pelo agitador magnético. Considerando-se o erro experimental, novamente a liberação do ácido sob cisalhamento das partículas produzidas com esses agitadores foi equivalente. Porém, deve-se ressaltar que a agitação com a haste mecânica apresentou um erro experimental consideravelmente menor que o da agitação magnética. O procedimento de agitação com o turrax apresentou a menor média de encapsulamento e o maior erro experimental.

Comparando-se os dados apresentados nas Figuras 27, 28 e 29 pode-se afirmar que o agitador magnético apresentou porcentagens de liberação instantânea de ácido sob cisalhamento muito semelhantes em t1, t2 e t3. Porém, o menor erro experimental foi obtido em t1 e o maior em t2. A haste mecânica apresentou porcentagens semelhantes para t1 e t2 e um pouco superior em t3, quando o procedimento apresentou o menor erro experimental. Já em t2 o erro experimental foi o maior. O turrax apresentou a maior média de liberação mássica de ácido em t1 e a menor em t2. Porém, em t1 o erro experimental foi maior, de aproximadamente 90%, enquanto em t2 o erro experimental foi o menor, embora ainda muito alto.

Portanto, pode-se concluir que as maiores porcentagens de liberação instantânea de ácido metanossulfônico sob cisalhamento foram obtidas com os agitadores magnético, principalmente em t1, e haste mecânica, especialmente em t3. Nestas condições, os erros experimentais foram de aproximadamente 10% e os encapsulamentos de aproximadamente 20% em massa. A agitação com o turrax apresentou os maiores erros experimentais e as menores porcentagens de encapsulamento. Esse resultado pode espelhar a distribuição mais uniforme das gotas de ácido junto a superfície promovida pelo turrax, o que facilita o extravasamento do fluido ácido imediatamente após a sua produção, não sendo detectada nas medidas de liberação sob cisalhamento. Como o turrax, sabidamente, quebra a emulsão em gotas menores, as gotas de ácido contidas no interior da partícula são tão pequenas que não é possível liberá-las com o bastão de vidro.

5.2.1.1.3. Liberação em Água

A porcentagem de ácido liberado em água foi determinada como função do tempo, para os agitadores magnético, haste mecânica e turrax e para os tempos de gotejamento t1, t2 e t3, que equivalem a intervalos de 5 minutos cada, após a produção da emulsão. Na Figura 30 são apresentadas as porcentagens mássicas de ácido liberado em água em função da quantidade encapsulada (liberada por cisalhamento) e na Figura 31 em função da quantidade de ácido teórica adicionada nas partículas produzidas, utilizando os três tipos de agitação para t1. As Figuras 32 e 33 apresentam estes dados para t2, as Figuras 34 e 35 os dados para t3. No Apêndice B são detalhados estes dados. A diferenciação entre essas duas bases de cálculo é importante uma vez que, além da porcentagem de ácido liberada em água, que é a mesma para os dois cálculos, a porcentagem de ácido liberada em função da quantidade encapsulada considera os dados experimentais das determinações

da quantidade de ácido liberada por cisalhamento. Caso todo o ácido contido na partícula não seja extraído no teste de liberação sob cisalhamento, o cálculo da porcentagem de ácido liberada em função da quantidade de ácido encapsulada seria afetado. Por sua vez, o cálculo da porcentagem de ácido liberada em água em função da quantidade teórica adicionada não está sujeita a este erro. Porém, está baseada na hipótese de que todo o ácido está sendo encapsulado, o que representa a situação ideal do encapsulamento e não a situação real.



Figura 30: Porcentagens mássicas de ácido metanossulfônico liberado em água, em função da quantidade de ácido encapsulada, pelas partículas produzidas em t1 pelos agitadores magnético, haste mecânica e turrax.



Figura 31: Porcentagens mássicas de ácido metanossulfônico liberado em água, em função da quantidade de ácido teórica, pelas partículas produzidas em t1 pelos agitadores magnético, haste mecânica e turrax.

Os dados apresentados nas Figuras 30 e 31 mostram que em t1 a porcentagem mássica de ácido liberado em água pelas partículas produzidas com os agitadores magnético e haste mecânica foram muito próximas. Para os dados apresentados na Figura 30, nas 4 primeiras horas os valores coincidiram e nos demais tempos a haste mecânica manteve porcentagens de liberação de ácido ligeiramente superiores em comparação ao desempenho das partículas produzidas com agitador magnético. Para os dados apresentados na Figura 31, a haste mecânica apresentou em todos os tempos, porcentagens de liberação de ácido superiores em comparação ao desempenho das partículas com agitador magnético.

Já as partículas obtidas com o turrax apresentaram liberação de ácido em água em função da quantidade encapsulada, apresentada na Figura 30, maiores nas 4 primeiras horas e em seguida menores que os demais agitadores até 192 horas,

voltando a apresentar porcentagens maiores em 216 horas. Deve-se destacar que após 100 horas o turrax apresentou uma liberação muito mais rápida do ácido se comparado com as primeiras 100 horas. Para a porcentagem de ácido liberado em água em função da quantidade de ácido teórica adicionada, apresentada na Figura 31, as partículas obtidas com o turrax mantiveram as menores porcentagens de liberação. Os resultados apresentados nas Figuras 30 e 31 parecem indicar que os perfis de liberação são similares em todos os casos, diferindo essencialmente em relação à quantidade total encapsulada.

As porcentagens mássicas de ácido liberado em água em função da quantidade encapsulada a partir das partículas produzidas com os três agitadores apresentaram comportamento polinomial. As partículas obtidas com os agitadores magnético e haste mecânica apresentaram curvaturas negativas, enquanto as produzidas com o turrax apresentaram curvatura positiva. Já para as porcentagens mássicas de ácido liberado em água como função da quantidade de ácido teórica, as partículas produzidas com os agitadores magnético e haste mecânica novamente apresentaram comportamento polinomial com curvaturas negativas, enquanto as partículas produzidas com o turrax apresentaram comportamento mais próximo do linear. A curvatura negativa sugere o controle de troca pelas resistências à transferência de massa, enquanto a curvatura positiva sugere a existência de um processo difusivo que controla a transferência de massa. Isso está de acordo com a ideia de que a distribuição mais homogênea e de gotas menores obtida com o turrax resulta na perda de solução ácida nas regiões mais próximas da superfície, sendo que essa quantidade é liberada imediatamente após a produção das partículas e não é possível detecta-la nas medidas de liberação sob cisalhamento e em água. Esta liberação inicial do ácido provoca a formação de uma camada de cera que impede a remoção do ácido e, portanto o processo difusivo do ácido nesta camada de cera é verificado.

Optou-se por não apresentar os erros padrão devido a dificuldade de leitura do gráfico. Na Tabela 5 são apresentadas as médias dos erros experimentais das partículas produzidas com os agitadores magnético e haste mecânica para t1. Devese ressaltar que a primeira leitura da liberação das partículas produzidas com estes dois agitadores apresentou erros consideravelmente maiores que os demais para a porcentagem de ácido liberado em relação ao encapsulado. O erro das partículas produzidas com o turrax foi de aproximadamente 65% e se manteve acima de 50% em todos os pontos.

Erro Experimental Médio (%)				
	Encapsulado	Teórico		
Agitador	t1	t1		
Magnético	12,0	44,2		
Haste Mecânica	19,2	17,0		
Turrax	65,3	42,8		

Tabela 5: Erro experimental padrão médio da porcentagem de ácido metanossulfônico liberado emágua para os três agitadores em t 1.

Nas Figuras 32 e 33 são apresentados os dados de liberação do ácido em t2 em função da quantidade de ácido encapsulada e em função da quantidade teórica de ácido adicionada, respectivamente. As Figuras 34 e 35 apresentam estes dados para t3.



Figura 32: Porcentagens mássicas de ácido metanossulfônico liberado em água, em função da quantidade de ácido encapsulada, pelas partículas produzidas em t2 pelos agitadores magnético, haste mecânica e turrax.



Figura 33: Porcentagens mássicas de ácido metanossulfônico liberado em água, em função da quantidade de ácido teórica, pelas partículas produzidas em t2 pelos agitadores magnético, haste mecânica e turrax.



Figura 34: Porcentagens mássicas de ácido metanossulfônico liberado em água, em função da quantidade de ácido encapsulada, pelas partículas produzidas em t3 pelos agitadores magnético, haste mecânica e turrax.



Figura 35: Porcentagens mássicas de ácido metanossulfônico liberado em água, em função da quantidade de ácido teórica, pelas partículas produzidas em t3 pelos agitadores magnético, haste mecânica e turrax.

Os dados apresentados nas Figuras 32 e 33 para t2 e nas Figuras 34 e 35 para t3 mostram um comportamento semelhante ao apresentado em t1; portanto, os comentários pertinentes ao comportamento de liberação em água para t2 e t3 são os mesmos apresentados anteriormente para t1.

Alguns pontos apresentados nas Figuras 30, 32 e 34 estão acima de 100% de ácido liberado. Isto deve-se ao fato de a determinação da porcentagem de ácido liberado em função da quantidade encapsulada considerar as porcentagens de ácido liberadas em água e sob cisalhamento, sendo que estas duas medidas são realizadas com partículas diferentes da mesma amostra, refletindo o erro experimental. Assim como para t,1 também optou-se por não apresentar os erros experimentais devido à dificuldade de leitura do gráfico. As médias dos erros experimentais das partículas produzidas com cada agitador para t2 e t3 são apresentadas na Tabela 6.

Erro Experimental Médio (%)				
	Encap	sulado	Teóri	ico
Agitador	t2	t3	t2	t3
Magnético	31,4	20,6	49,1	37,7
Haste Mecânica	16,6	10,3	16,7	15,6
Turrax	33,8	29,7	30,8	44,3

Tabela 6: Erro experimental padrão médio da porcentagem de ácido metanossulfônico liberado emágua para os três agitadores em t2 e t3.

A comparação das porcentagens de liberação de ácido em água apresentadas para t1, t2 e t3 indica que as partículas produzidas com o agitador magnético apresentam aproximadamente a mesma média de liberação para os três intervalos de tempo, apresentando apenas um leve aumento em t3. Para as partículas produzidas com a haste mecânica, verificou-se um aumento progressivo na porcentagem de ácido liberada de t1 até t3. Para as partículas produzidas com o turrax verifica-se o inverso do comportamento da haste mecânica; ou seja, ocorreu uma diminuição da porcentagem de ácido liberada e de t1 até t3.

Para a determinação da porcentagem de ácido liberado, as partículas foram adicionadas na água, conforme o procedimento experimental descrito na Seção 4.3.4.. No primeiro dia após a produção e adição das partículas preparadas com o turrax na água foi possível se observar uma alteração na água do entorno das partículas. Alterações mais significativas nas partículas foram observadas a partir do 4º dia em que as partículas estavam na água. Com o tempo, verificou-se que elas começaram a inchar até que se desfizeram, como mostrado na Figura 36.



Figura 36: Inchamento das partículas produzidas com o turrax quando armazenadas na água. (A) No dia de produção. Após a produção: (B) 2 dias, (C) 4 dias, (D) 8 dias, (E) 10 dias, (F) 14 dias e (G) 16 dias.

As partículas produzidas pelas agitações com haste mecânica e magnética não apresentaram alterações significativas até 15 dias e 22 dias após a produção e adição na água, respectivamente. Após estes tempos, foram verificadas rachaduras nas faces expostas à água e as partículas começaram a se desfazer. A Figura 37 mostra o comportamento das partículas produzidas pela haste mecânica e a Figura 38 mostra o comportamento das partículas produzidas com o agitador magnético.



Figura 37: Comportamento das partículas produzidas com a haste mecânica quando armazenadas na água. (A) No dia de produção. Após a produção: (B) 9 dias, (C) 15 dias, (D) 20 dias, (E) 22 dias e (F) 24 dias.



Figura 38: Comportamento das partículas produzidas com agitação magnética quando armazenadas na água. (A) No dia de produção. Após a produção: (B) 9 dias, (C) 16 dias, (D) 22 dias, (E) 23 dias e (F) 25 dias.

Esse comportamento pode ser explicado pela existência de um potencial químico entre a solução ácida contida no interior da partícula e a água presente no meio externo. Como a solução de ácido no interior das partículas está mais concentrada, a água do meio externo tende a migrar para o interior das partículas para igualar as concentrações interna e externa. Isso provoca o aumento da pressão interna e promove a degradação da partícula. As partículas formadas com o turrax apresentam um diâmetro de gota menor e, portanto, maior área interfacial, o que facilita a entrada da água, justificando a degradação mais acelerada do que das partículas formadas com as agitações magnética e da haste mecânica.

Este fenômeno pode ser visto nos dados apresentados nas Figuras 30, 32 e 34, uma vez que a partir de aproximadamente 100 horas, ou 4 dias, o turrax apresentou uma liberação de ácido em água muito superior a das 100 horas iniciais. Ou seja, quando a partícula começa a se desfazer, verifica-se uma acentuada liberação do ácido. As partículas produzidas com aplicação das agitações magnética e da haste mecânica apresentaram um aumento progressivo da porcentagem de ácido liberado em água em função do tempo, comprovando que está ocorrendo em sua maioria a liberação do ácido contido no interior da partícula.

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam as microscopias das partículas produzidas com ácido metanossulfônico 15 % (v/v) e surfatante Span 80 e as agitações magnética, haste mecânica e turrax, respectivamente. Para a obtenção das micrografias a emulsão foi gotejada diretamente sobre a lamínula.



Figura 39: Microscopia óptica de uma partícula produzida com ácido metanossulfônico 15 % (v/v), surfatante Span 80 e agitação magnética.



Figura 40: Microscopia óptica de uma partícula produzida com ácido metanossulfônico 15 % (v/v), surfatante Span 80 e agitação com haste mecânica.



Figura 41: Microscopia óptica de uma partícula produzida com ácido metanossulfônico 15 % (v/v), surfatante Span 80 e agitação do turrax.

Nas Figuras 39, 40 e 41 é possível identificar três regiões. A região mais escura é a parafina, enquanto as partes mais claras devem-se ao descolamento da parafina da lamínula, uma vez que a emulsão foi gotejada diretamente sobre a lamínula. Quando a parafina se solidifica ocorre uma contração volumétrica, provocando o seu descolamento. No interior das partes mais claras é possível identificar formas aproximadamente circulares, que correspondem as gotas de solução do ácido, uma vez que tais soluções possuem mais afinidade com a lamínula do que com a parafina. Observa-se maior homogeneidade das gotas formadas com o turrax, como já poderia ser esperado. As gotas são também menores se produzidas com o turrax.

Com estes dados é possível concluir que os agitadores magnético em t1 e haste mecânica em t3 apresentaram os melhores desempenhos para a liberação de ácido em água. Os dados obtidos para as emulsões formadas com parafina, ácido metanossulfônico e Span 80 indicam que as melhores condições de agitação ocorreram para o agitador magnético em t1 e para a haste mecânica em t3. Portanto, para as próximas etapas deste estudo estas serão as condições utilizadas.

As proporções das fases da emulsão foram mantidas em aproximadamente 68 % (v/v) de fase oleosa (parafina), 30 % (v/v) de fase aquosa (solução aquosa de ácido 15% v/v ou 2,3 M), e 2 % (v/v) de surfatante. As condições de temperatura e velocidade de agitação para um mesmo agitador foram mantidas constantes em todos os experimentos.

5.2.1.2. PBP 575 e PBP 875

5.2.1.2.1. Tempo de Estabilidade

De maneira análoga à realizada para a determinação do tempo de estabilidade das emulsões formadas com Span 80, as emulsões formadas pelos surfatantes PBP 575 e PBP 875 foram analisadas. A Tabela 7 apresenta estes resultados e também os dados anteriormente obtidos com o Span 80, para fins de

comparação. Deve-se ressaltar que a análise do tempo de estabilidade foi realizada para cada surfatante em sua temperatura de utilização. Os dados da Tabela 7 indicam que ainda que a estabilidade do surfatante PBP 875 seja baixa, ela é consideravelmente superior quando comparada com as estabilidades do Span 80 e do PBP 575.

	Span 80	PBP 575	PBP 875
	70 °C	90 °C	90°C
Magnético	< 1 min	1 min	12 min
Haste Mecânica	< 1 min	1 min	12 min

 Tabela 7: Tempo de estabilidade das emulsões de ácido metanossulfônico para os três surfatantes estudados nas temperaturas de utilização de cada um.

5.2.1.2.2. Liberação Instantânea sob Cisalhamento

A liberação instantânea sob cisalhamento do ácido metanossulfônico foi determinada em função do agitador utilizado, para os dois novos surfatantes estudados. Os dados obtidos com Span 80, apresentados anteriormente, foram plotados novamente para comparação. A Figura 42 e o Apêndice C apresentam estes dados.



Figura 42: Liberação instantânea do ácido metanossulfônico sob cisalhamento em t1 para o agitador magnético e em t 3 para a haste mecânica para os surfatantes Span 80, PBP 575 e PBP 875.

A análise dos dados apresentados na Figura 42 indica que a maior porcentagem de liberação instantânea de ácido metanossulfônico sob cisalhamento foi obtida com a utilização do PBP 575 como surfatante para as partículas produzidas com o agitador magnético e com o PBP 875 para as partículas produzidas pela agitação com haste mecânica. As partículas obtidas a partir de emulsões produzidas com Span 80 apresentaram as menores taxas de liberação instantânea de ácido metanossulfônico sob cisalhamento para as emulsões preparadas com os dois agitadores.

Com exceção do Span 80 em que os erros experimentais das partículas produzidas com os dois agitadores estão próximos, os erros experimentais das partículas obtidas com a agitação da haste mecânica foram menores. Isto se deve ao fato do agitador magnético promover menor homogeneização da emulsão. Logo, parcelas contendo quantidades de ácido diferentes são coletadas e consequentemente partículas diferentes são produzidas.

Portanto, os dados de liberação instantânea sob cisalhamento do ácido metanossulfônico indicam que as partículas formadas com a agitação da haste

mecânica constituem como a melhor opção, uma vez que os resultados obtidos para os três surfatantes são mais constantes. O surfatante PBP 575 apresentou-se como a melhor opção, pois apresentou elevadas taxas de liberação sob cisalhamento e erros experimentais menores. É provável que esse resultado se deva à menor interação do ácido com o surfatante, que no caso do PBP não apresenta insaturação. A diferença de desempenho do PBP em relação ao Span é marcante.

5.2.1.1.3. Liberação em Água

A porcentagem de ácido liberado em água foi determinada em função do tempo, para os agitadores magnético em t1 e haste mecânica em t3. Nas Figuras 43 e 44 são apresentados os dados das partículas obtidas com a agitação magnética, em função da quantidade de ácido encapsulada e em função da quantidade de ácido teoricamente adicionada nas partículas, respectivamente. As Figuras 45 e 46 apresentam estes para as partículas produzidas com a agitação mecânica. No Apêndice D são detalhados estes dados.



Figura 43: Porcentagens (m/m) de ácido metanossulfônico, em função da quantidade de ácido encapsulada, liberado em água pelas partículas produzidas pelo agitador magnético em t1, com os três surfatantes estudados.


Figura 44: Porcentagens (m/m) de ácido metanossulfônico, em função da quantidade de ácido teórica, liberado em água pelas partículas produzidas pelo agitador magnético em t1, com os três surfatantes estudados.



Figura 45: Porcentagens (m/m) de ácido metanossulfônico, em função da quantidade de ácido encapsulada, liberado em água pelas partículas produzidas pela haste mecânica em t3, com os três surfatantes estudados.



Figura 46: Porcentagens (m/m) de ácido metanossulfônico, em função da quantidade de ácido teórica, liberado em água pelas partículas produzidas pela haste mecânica em t3, com os três surfatantes estudados.

Os dados obtidos indicam que as partículas produzidas com os surfatantes PBP 575 e PBP 875 liberaram em água aproximadamente 100% do ácido encapsulado em 24 horas, tanto para as partículas produzidas com o agitador magnético quanto com a haste mecânica, nas duas bases de cálculo. Esta liberação mais rápida, se comparada com a liberação das partículas obtidas com Span 80, pode ser explicada pelo fato de estes dois surfatantes terem apresentado uma liberação sob cisalhamento muito mais alta, o que indica que uma maior quantidade de ácido foi encapsulada. Espera-se que quanto maior seja a quantidade ácido encapsulado, mais rápida seja a sua liberação.

De maneira análoga à apresentada para os dados de liberação de ácido metanossulfônico em água pelas partículas produzidas com Span 80, nas Figuras 43 e 45 alguns pontos apresentam liberação de ácido acima de 100%. Isto se deve ao fato da determinação da porcentagem de ácido liberado em água considerar a porcentagem de ácido liberada sob cisalhamento e das duas medidas serem

realizadas com partículas diferentes da mesma amostra, refletindo o erro experimental.

Os erros experimentais não foram apresentados nos gráficos devido à dificuldade de leitura. Os dados obtidos com cada surfatante foram analisados em triplicata, sendo que as médias dos erros experimentais obtidos com cada surfatante utilizados com cada agitador são apresentadas na Tabela 8.

	Erro Experimental Médio (%)									
	Encapsulado Teórico									
	Magnético t1	Haste Mecânica t3	Magnético t1	Haste Mecânica t3						
Span 80	14,1	20,6	44,2	37,7						
PBP 575	22,2	5,4	24,3	5,9						
PBP 875	38,7	11,9	26,0	19,8						

 Tabela 8: Média dos erros experimentais padrão da porcentagem de liberação de ácido metanossulfônico em água para os três surfatantes estudados.

Os dados da Tabela 8 mostram que as partículas produzidas com Span 80 apresentaram erros próximos para o emprego dos dois agitadores para as duas bases de cálculo. Já para as partículas produzidas com os surfatantes PBP 575 e PBP 875 os erros foram consideravelmente menores para a utilização da haste mecânica para as duas bases de cálculo. Isto possivelmente deve-se ao fato de o Span 80 ser atacado pelo ácido, levando à formação de partículas heterogêneas e com quantidades de ácido encapsulado muito diferentes. Neste caso, mesmo a agitação com haste mecânica não consegue promover uma boa homogenização. Logo, maiores erros experimentais são obtidos quando se utilizam parcelas muito diferentes para as análises. Para os surfatantes PBP 575 e PBP 875, a agitação com haste mecânica promove melhor homogenização da emulsão; portanto, menores erros são obtidos.

Os dados de liberação de ácido metanossulfônico sob cisalhamento indicaram que a agitação com haste mecânica e o surfatante PBP 575 se constituem como as melhores opções. Os dados de liberação de ácido metanossulfônico em água confirmaram a haste mecânica e o surfatante PBP 575 como as melhores opções. Apesar das partículas produzidas com Span 80 terem apresentado uma liberação retardada do ácido, a eficiência de encapsulamento é baixa e o erro experimental é maior.

As Figuras 47 e 48 apresentam as microscopias das partículas produzidas com ácido metanossulfônico 15% (v/v) e PBP 575. A Figura 47 apresenta a emulsão imediatamente após o seu gotejamento sobre a lamínula, sendo possível identificar a parafina e o ácido em sua superfície. A Figura 48 apresenta a mesma emulsão minutos após o seu gotejamento sobre a lamínula. Neste caso, é possível verificar a parafina com espaços vazios, possivelmente criados devido à saída do ácido.



Figura 47: Microscopia óptica das partículas produzidas com ácido metanossulfônico 15% (v/v) e PBP 575, imediatamente após o gotejamento da emulsão sobre a lamínula.



Figura 48: Microscopia óptica das partículas produzidas com ácido metanossulfônico 15% (v/v) e PBP 575, minutos após o gotejamento da emulsão sobre a lamínula.

- 5.2.2. ÁCIDO CLORÍDRICO: 15 % (v/v)
 - 5.2.2.1. Span 80, PBP 575 e PBP 875
 - 5.2.2.1.1. Tempo de Estabilidade

De maneira análoga à realizada para a determinação do tempo de estabilidade das emulsões formadas com ácido metanossulfônico, a estabilidade das emulsões de ácido clorídrico foram analisadas. Na Tabela 9 são apresentados estes resultados. De maneira análoga à obtida na análise de estabilidade das emulsões de ácido metanossulfônico, o surfatante PBP 875 apresentou a melhor estabilidade nas emulsões de ácido clorídrico. Os desempenhos foram similares para os dois ácidos em todas as condições.

	Span 80	PBP 575	PBP 875
	70 °C	90 °C	90 °C
Magnético	< 1 min	2 min	10 min
Haste Mecânica	< 1 min	2 min	10 min

Tabela 9: Tempo de estabilidade das emulsões de ácido clorídrico para os três surfatantesestudados.

5.2.2.1.2. Liberação Instantânea sob Cisalhamento

A liberação instantânea do ácido clorídrico sob cisalhamento, assim como realizado para o ácido metanossulfônico, foi determinada em função do agitador utilizado, para os três surfatantes estudados. Na Figura 49 e no Apêndice E são apresentados estes dados.



Figura 49: Liberação instantânea do ácido clorídrico sob cisalhamento em t1 para o agitador magnético e em t3 para a haste mecânica para os surfatantes Span 80, PBP 575 e PBP 875.

Assim como para o ácido metanossulfônico, os dados apresentados na Figura 49 indicam que a maior porcentagem de liberação instantânea de ácido sob cisalhamento foi obtida com a utilização do PBP 575 como surfatante para as partículas produzidas com o agitador magnético, e com o PBP 875 para as partículas produzidas pela haste mecânica. Uma vez mais, os resultados foram muito similares aos obtidos com o ácido metanossulfônico, o que sugere que o ácido não parece ser determinante para o desenvolvimento da aplicação.

As conclusões a respeito dos erros experimentais são similares às obtidas para o ácido metanossulfônico; ou seja, as partículas produzidas com a haste mecânica apresentam erros experimentais menores por este tipo de agitação promover uma homogeneização mais eficiente das emulsões.

Portanto, o uso da haste mecânica se apresenta como a melhor opção, pois com este tipo de agitação são formadas partículas que apresentam elevadas taxas de liberação de ácido sob cisalhamento e resultados mais uniformes. Para a agitação com a haste mecânica o surfatante PBP 875 teve o melhor desempenho na liberação instantânea de ácido sob cisalhamento.

5.2.2.1.3. Liberação em Água

A porcentagem de ácido liberado em água foi determinada em função do tempo, para os agitadores magnético em t1 e para a haste mecânica em t3. Na Figura 50 são representados os dados para o agitador magnético em função da quantidade de ácido encapsulada (liberada por cisalhamento) e na Figura 51 são apresentados os dados para a liberação de ácido em água em função da quantidade de ácido teórica adicionada. Nas Figuras 52 e 53 são apresentados os dados para a agitação com haste mecânica, respectivamente. O Apêndice F apresenta estes dados.



Figura 50: Porcentagens (m/m) de ácido clorídrico, em função da quantidade de ácido encapsulada, liberado em água pelas partículas produzidas pelo agitador magnético em t1, com os três surfatantes estudados.



Figura 51: Porcentagens (m/m) de ácido clorídrico, em função da quantidade de ácido teórica, liberado em água pelas partículas produzidas pelo agitador magnético em t1, com os três surfatantes estudados.



Figura 52: Porcentagens (m/m) de ácido clorídrico, em função da quantidade de ácido encapsulada, liberado em água pelas partículas produzidas pelo agitador magnético em t3, com os três surfatantes estudados.



Figura 53: Porcentagens (m/m) de ácido clorídrico, em função da quantidade de ácido teórica, liberado em água pelas partículas produzidas pelo agitador magnético em t3, com os três surfatantes estudados.

Os dados apresentados nas Figuras 50 a 53 mostram que, diferentemente do resultado obtido para o agitador magnético, as partículas produzidas com a haste mecânica e o surfatante PBP 575 apresentaram a maior liberação em água, atingindo 100% em 24 horas, tanto para a liberação de ácido em função da quantidade encapsulada quanto em função da quantidade de ácido teórica adicionada. Para a haste mecânica, o Span 80 apresentou as menores porcentagens de liberação para as duas bases de cálculo.

Conforme explicado anteriormente, as Figuras 50 e 52 apresentam pontos com liberação de ácido acima de 100% devido à determinação da porcentagem de ácido liberado em água considerar a porcentagem de ácido liberada sob cisalhamento, e estas duas medidas serem realizadas com partículas diferentes da mesma amostra, refletindo o erro experimental.

Os erros experimentais não foram apresentados nos gráficos devido à dificuldade de leitura. As médias dos erros para as partículas obtidas com cada surfatante utilizado com cada agitador são apresentadas na Tabela 10. Os erros experimentais relacionados à liberação de ácido clorídrico em água novamente foram menores para as partículas obtidas com a haste mecânica, como visto para o ácido metanossulfônico, ainda que, para os surfatantes PBP 575 e PBP 875 os erros para os agitadores magnético e haste mecânica estejam próximos.

Erro Experimental Médio (%)									
Encapsulado Teórico									
	Magnético t1	Haste Mecânica t3	Magnético t1	Haste Mecânica t3					
Span 80	34,9	14,8	13	11,7					
PBP 575	21,8	10,5	16,9	8,2					
PBP 875	38,5	23,1	18,0	22,9					

Tabela 10: Média dos erros padrão da porcentagem de liberação de ácido clorídrico em água para os
três surfatantes estudados.

Os dados obtidos para a liberação de ácido clorídrico sob cisalhamento indicam que a agitação com haste mecânica e o surfatante PBP 875 constituem as melhores opções. Apesar das partículas formadas com PBP 875 terem apresentado maior erro experimental na liberação do ácido clorídrico em água, a liberação foi muito mais lenta para as partículas formadas com a haste mecânica.

As emulsões de ácido clorídrico e agitação com haste mecânica formadas com os três surfatantes estudados apresentaram uma coloração esverdeada. Logo após a produção, as partículas apresentaram a coloração branca; porém, com o tempo adquiriram a coloração verde, como a da emulsão. Na Figura 54 é apresentada a emulsão produzida com PBP 575. As emulsões obtidas com os surfatantes Span 80 e PBP 875 apresentaram morfologia semelhante. Isso indica a ocorrência de interação do ácido clorídrico com os componentes da emulsão.



Figura 54: Emulsão de parafina, ácido clorídrico e PBP 575 produzida com agitação da haste mecânica.

As partículas formadas com Span 80, tanto com a agitação magnética como com a haste mecânica, incharam na água, assim como ocorreu com as partículas produzidas com ácido metanossulfônico e o turrax.

5.2.3. TAMANHO DAS PARTÍCULAS: MÉTODO LÍQUIDO

O estudo do método líquido tem o objetivo de produzir partículas com as dimensões desejadas para a finalidade proposta neste trabalho, com uma taxa de produção adequada e para tornar possível o escalonamento do processo de produção das partículas.

Para o preparo das partículas utilizando o método líquido foram realizadas as operações descritas na Seção 4.3.5.. Foram utilizadas emulsões de ácido metanossulfônico 15 % (v/v) e PBP 575, na proporção de aproximadamente 68% (v/v) de fase oleosa, 30% (v/v) de fase aquosa e 2% (v/v) de surfatante.

Um estudo da influência das variáveis do processo na formação das partículas foi realizado. Inicialmente, avaliou-se a influência da concentração da solução de PVA na formação das partículas. Na Tabela 11 são apresentados esses dados.

Corrida	T emulsão (°C)	Adição	[PVA] (g.L ⁻¹)	T PVA (°C)	N PVA (rpm)	Morfologia Partícula Formada
1	80	Contínua	10	70	750	Pó
2	80	Contínua	5	70	750	Pó

 Tabela 11: Avaliação da influência da concentração da solução de PVA na formação das partículas.

A comparação das corridas apresentadas na Tabela 11 indica que a variação da concentração da solução de PVA em que a emulsão foi adicionada não proporcionou a formação de partículas na faixa de tamanhos desejada; portanto, para os demais experimentos foi utilizada a concentração de 5 g.L⁻¹. Nas corridas em que se formou pó, foram obtidas partículas muito pequenas formando uma dispersão, como mostrado na Figura 55.



Figura 55: Dispersão formada. (A) sob agitação e (B) após cessada a agitação.

Foram avaliadas as temperaturas da emulsão e da solução de PVA. Na Tabela 12 são apresentados os dados para esta comparação.

Corrida	T emulsão (°C)	Adição	[PVA] (g.L ⁻¹)	T PVA (°C)	N PVA (rpm)	Morfologia Partícula Formada
1	100	Contínua	5	90	750	Pó
2	90	Contínua	5	80	750	Pó
3	80	Contínua	5	70	750	Pó
4	70	Contínua	5	60	750	Pó
5	70	Contínua	5	50	750	Lascas

Tabela 12: Avaliação da influência das temperaturas da emulsão e da solução de PVA na formaçãodas partículas.

Nas corridas 1, 2, 3 e 4 apresentadas na Tabela 12, a temperatura da emulsão foi variada, sendo mantida uma diferença de 10°C entre as temperaturas da emulsão e da solução de PVA. Em todos estes casos, obteve-se um pó, com características similares às apresentadas na Figura 55. Na corrida 5, a solução de

PVA foi resfriada a uma temperatura abaixo da faixa de solidificação da parafina. Neste caso, verificou-se a formação de lascas, como mostrado na Figura 56. A obtenção deste formato deve-se à rápida solidificação da emulsão gotejada em uma solução com temperatura abaixo do seu ponto de fusão. Portanto, para a obtenção de esferas pode ser necessário que a temperatura da solução de PVA esteja acima da faixa de temperatura de solidificação da parafina.





Figura 56: Lascas formadas quando a temperatura da solução de PVA está abaixo da faixa de temperatura de solidificação da parafina. (A) sob agitação e (B) após a filtração.

Foi avaliada também a forma de adição da emulsão na solução de PVA. Foram analisados a adição contínua e o gotejamento. Os dados destas corridas são apresentados na Tabela 13.

Corrida	T emulsão (°C)	Adição	[PVA] (g.L ⁻¹)	T PVA (°C)	N PVA (rpm)	Morfologia Partícula Formada
1	80	Contínua	5	70	750	Pó
2	80	Gotejamento	5	70	750	Pó
3	70	Gotejamento	5	50	750	Lascas maiores
4	70	Contínua	5	50	750	Lascas menores

Tabela 13: Avaliação da influência do modo de adição da emulsão na solução de PVA na formaçãodas partículas.

Os dados apresentados na Tabela 13 mostram que, nos casos em que a temperatura da solução de PVA estava acima da faixa de temperatura de fusão da parafina, o modo de adição da emulsão parece não influenciar a formação das partículas. Quando a temperatura da solução de PVA estava abaixo da faixa de temperatura de fusão da parafina, novamente ocorreu a formação de lascas, com morfologia similar à apresentada na Figura 56, embora o gotejamento propicie a formação de lascas maiores.

A velocidade de agitação da solução de PVA, a presença de chicanas no reator e a utilização de um agitador com duas hélices foram também avaliadas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 14. A Figura 57 apresenta as chicanas utilizadas e o agitador de dupla hélice empregado.

Corrida	T emulsão (°C)	Adição	[PVA] (g.L ⁻¹)	T PVA (°C)	N PVA (rpm)	Morfologia Partícula Formada
1	80	Contínua	5	70	950	Pó
2	80	Contínua	5	70	750	Pó
3	80	Contínua	5	70	550	Pó
4 Chicanas	80	Contínua	5	70	550	Pó
5 Dupla hélice	80	Contínua	5	70	550	Pó

Tabela 14: Avaliação da influência da rotação da solução de PVA, da presença de chicanas e daagitação com duas hélices na formação das partículas.



Figura 57: (A) Agitador de dupla hélice e (B) tampa do reator com chicanas, utilizados na etapa de resfriamento.

Nas corridas 1, 2 e 3, apresentadas na Tabela 14, foi variada a velocidade de agitação da solução de PVA e em todas obteve-se uma dispersão de partículas finas. Portanto, para os próximos testes, foi empregada a rotação de 550 rpm.

Foram utilizadas as chicanas e o agitador com duas hélices, apresentados na Figura 57 nas corridas 4 e 5, respectivamente. A presença tanto das chicanas como do agitador com dupla hélice não alterou o tamanho das partículas obtidas.

As amostras das corridas 1 e 2 apresentadas na Tabela 12 tiveram as suas distribuições de tamanhos determinadas por meio da técnica de espalhamento de luz, no Mastersizer 2000. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 15.



Tabela 15: Dimensões médias de amostras produzidas com 2,0 % (v/v) de surfatante nas corridas 1 e

A variação dos parâmetros estudados até o momento proporcionou a formação de partículas com dimensões muito menores que as desejadas, conforme apresentado na Tabela 15. Portanto, optou-se por estudar a influência da composição da emulsão no processo. Primeiro, foi estudada a adição de uma emulsão em que a fase aquosa era composta apenas por água, e não pela solução ácida. Nesta condição, foram avaliadas duas temperaturas de adição da emulsão, 70 e 80 °C.

As demais condições estudadas foram emulsões com 5 % e 15 % (v/v) de fase aquosa; ou seja, menores proporções de fase aquosa. Foram estudadas a adição de parafina pura, uma mistura apenas de parafina e surfatante e uma mistura apenas de parafina e ácido. A adição contínua e a concentração de PVA em 5 g.L⁻¹ foram utilizadas em todos os testes. Os dados são apresentados na Tabela 16.

Corrida	Mistura adicionada	T emulsão (°C)	T PVA (°C)	N PVA (rpm)	Morfologia Partícula Formada
1	Fase aquosa: água	70	50	550	Pó
2	Fase aquosa: água	80	70	550	Pó
3	5% de fase aquosa	80	70	550	Pó
4	15% de fase aquosa	80	70	550	Pó
5	Parafina Pura	80	70	550	Esfera
6	Parafina + Surfatante	80	70	550	Pó
7	Parafina + Ácido	80	70	550	Esfera

 Tabela 16:
 Avaliação da influência da composição da emulsão na formação das partículas.

Os dados das corridas apresentadas na Tabela 16 mostram que houve a formação de esferas apenas quando parafina pura e uma mistura de parafina e ácido foram adicionados na solução de PVA, indicando que a presença do surfatante dificulta a formação de partículas na faixa de tamanhos desejada. Na Figura 58 são mostradas as partículas obtidas nas corridas 5 e 7.



Figura 58: (A) Partículas obtidas vertendo apenas parafina na solução de PVA e (B) partículas obtidas quando parafina e ácido são vertidos na solução de PVA.

Portanto, como a presença do surfatante foi determinante para a formação das partículas. Emulsões contendo menores porcentagens de surfatante foram avaliadas, mantendo-se constante a porcentagem da fase aquosa. As amostras obtidas foram analisadas no Mastersizer 2000 para a determinação das distribuições de tamanhos por meio da técnica de espalhamento de luz. Estes dados são apresentados na Tabela 17.

	partículas.										
Corrida	% surfatante (v/v)	T emulsão (°C)	T PVA (°C)	N PVA (rpm)	Dimensão Mínima	Dimensão Máxima	Dimensão Média				
1	0,5	80	70	550	1,0 mm	1,0 cm	-				
2	0,75	80	70	550	0,6 µm	724 µm	150 µm				
3	1	80	70	550	0,7 µm	724 µm	221 µm				

Tabela 17: Avaliação da influência da porcentagem de surfatante na emulsão na formação das

Os dados apresentados na Tabela 17 indicam que a diminuição da porcentagem de surfatante na emulsão permite a formação de esferas na faixa de tamanhos desejada apenas em concentrações de 0,75% e 1% (v/v). A Figura 59 apresenta as partículas obtidas nas condições da corrida 1 da Tabela 17.



Figura 59: Partículas formadas pelo método líquido a partir de uma emulsão com 0,5% do surfatante PBP 575.

Conforme apresentado na Tabela 17, apenas emulsões contendo 0,75% (v/v) e 1% (v/v) de surfatante propiciaram a obtenção de partículas dentro da faixa de tamanhos desejada. Amostras de parafina pura, condição em que foram obtidas partículas dentro da faixa de tamanhos desejada, e uma mistura de parafina e 2% (v/v) de surfatante, condição em que foram obtidas partículas com tamanhos inferiores aos desejados, foram analisadas pela técnica de DSC. Na Figura 60 são apresentados os resultados destas análises para as duas amostras avaliadas.



Figura 60: Termograma de DSC de parafina pura e de uma mistura de parafina e 2,0 % (v/v) de surfatante.

A partir das análises de DSC, é possível obter a temperatura de fusão das amostras e o comportamento na faixa de temperaturas analisada. Os resultados indicaram que as fusões da parafina pura e da mistura de parafina e surfatante ocorreram aproximadamente nas temperaturas de 56,9 °C e de 57,5 °C, respectivamente. O comportamento das duas amostras na faixa de temperatura estudada não apresentou diferenças significativas; portanto, a temperatura e consequentemente a viscosidade do meio não podem ser indicadas como as variáveis responsáveis pela obtenção de partículas de tamanhos tão diferentes.

Os principais fatores que influenciam o tamanho das partículas formadas são a tensão interfacial, a turbulência provocada pela agitação e as viscosidades das fases contínua e dispersa. As duas variáveis que exercem maior influência são a tensão interfacial e a viscosidade.

Ao gotejar a emulsão são formadas partículas grandes, que posteriormente são quebradas formando partículas menores. Essa quebra ocorre devido a uma ação de cisalhamento. A taxa de cisalhamento é função do volume, da velocidade de rotação, do tipo e posição da pá e da relação entre o diâmetro da partícula e o diâmetro da pá.

As forças que oferecem resistência ao cisalhamento são a viscosidade, se a partícula for grande, e a tensão interfacial, se a partícula for pequena. A quebra em partículas menores provoca alterações na tensão interfacial, pois são criadas interfaces em um processo termodinamicamente desfavorável.

A tensão interfacial pode ser variada em função da concentração de surfatante. À medida que a concentração de surfatante aumenta, reduz-se a tensão interfacial, propiciando a redução do tamanho das partículas formadas. A viscosidade pode ser manipulada por variações de temperatura, uma vez que a viscosidade é significativamente alterada em função da temperatura.

Porém, apesar de ocorrer a formação de esferas grandes, parte do ácido não é encapsulada. Verifica-se que a solução de PVA de onde elas são filtradas apresenta um abaixamento de pH, indicando que o ácido encontra-se na solução de PVA e não encapsulado nas partículas. A Tabela 18 apresenta dois exemplos dessa variação de pH da solução de PVA.

pH antes	pH depois
5,7	1,5
5,7	1,4

 Tabela 18:
 Variação do pH da solução de PVA durante a produção de partículas pelo método líquido.

A fim de aumentar a taxa de encapsulamento e ajustar o tamanho das partículas, foram estudadas emulsões com 0,75 % (v/v) de surfatante, repetindo-se as condições anteriormente estudadas para as emulsões formadas com 2,0 % (v/v) de surfatante. As amostras produzidas tiveram suas distribuições de tamanhos determinadas no *Mastersizer 2000* por meio da técnica de espalhamento de luz e os resultados obtidos são apresentados a seguir. Todas as medidas de tamanho das

partículas foram realizadas em duplicata, sendo apresentadas as médias dos valores obtidos.

A Tabela 19 apresenta a comparação do efeito da concentração da solução de PVA sobre o tamanho das partículas formadas.

Tabela 19: Avaliação da influência da concentração da solução de PVA na formação das partículas apartir de emulsões com 0,75 % (v/v) de surfatante.

Corrida	T emulsão (°C)	Adição	[PVA] (g.L⁻¹)	T PVA (°C)	N PVA (rpm)	Dimensão Mínima (µm)	Dimensão Máxima (µm)	Dimensão Média (µm)
1	80	Contínua	10	70	750	0,6	479	147
2	80	Contínua	5	70	750	0,7	724	235

Os resultados apresentados na Tabela 19 mostram que as partículas formadas com a utilização da solução de PVA com concentração de 10 g.L⁻¹ apresentaram dimensões menores que as partículas formadas com o emprego da solução de PVA com concentração de 5 g.L⁻¹. Este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que o PVA atua como agente antiaglomerante e, portanto, uma solução mais concentrada deveria exercer um efeito mais pronunciado, propiciando a formação de partículas menores.

Na Tabela 20 é apresentada a comparação da influência das temperaturas da emulsão e da solução de PVA na formação das partículas a partir de emulsões com 0,75 % (v/v) de surfatante. As medidas das dimensões das partículas foram realizadas no *Mastersizer 2000*.

Corrida	T emulsão (°C)	Adição	[PVA] (g.L ⁻¹)	T PVA (°C)	N PVA (rpm)	Dimensão Mínima (µm)	Dimensão Máxima (µm)	Dimensão Média (µm)
1	100	Contínua	5	90	750	0,6	631	189
2	90	Contínua	5	80	750	0,6	549	196
3	80	Contínua	5	70	750	0,7	724	235
4	70	Contínua	5	50	750	< 1 mm	> 1 cm	-

Tabela 20: Avaliação da influência das temperaturas da emulsão e da solução de PVA na formaçãodas partículas a partir de emulsões com 0,75 % (v/v) de surfatante.

A corrida 4 apresentada na Tabela 20 mostra que, como obtido para as emulsões formadas com 2,0 % (v/v) de surfatante, ao verter a emulsão em uma solução de PVA com temperatura abaixo da temperatura de solidificação da parafina são formadas lascas, devido à rápida solidificação da parafina sob o efeito da agitação, como explicado anteriormente. Os resultados das corridas 2 e 3 apresentadas na Tabela 20, indicam que o aumento das temperaturas da emulsão e da solução de PVA leva a uma diminuição do tamanho das partículas. Porém, a diferença de temperatura entre as corridas 1 e 2 não causou grandes alterações no diâmetro das partículas formadas. Este resultado pode indicar que o tamanho das partículas formadas é influenciado pelas temperaturas da emulsão e da solução de PVA até determinados valores, a partir dos quais não são verificadas alterações significativas.

Na Tabela 21 é apresentada a comparação da influência do modo de adição da emulsão na PVA na formação das partículas a partir de emulsões com 0,75 % (v/v) de surfatante. As medidas das dimensões das partículas foram realizadas no *Mastersizer 2000.*

Corrida	T emulsão (°C)	Adição	[PVA] (g.L ⁻¹)	T PVA (°C)	N PVA (rpm)	Dimensão Mínima (µm)	Dimensão Máxima (µm)	Dimensão Média (µm)
1	80	Contínua	5	70	750	0,7	724	235
2	80	Gotejamento	5	70	750	0,7	724	222
3	70	Gotejamento	5	50	750	< 3 mm	> 1 cm	-
4	70	Contínua	5	50	750	< 2 mm	> 1 cm	-

Tabela 21: Avaliação da influência do modo de adição da emulsão na solução de PVA na formaçãodas partículas a partir de emulsões com 0,75 % (v/v) de surfatante.

Os resultados apresentados na Tabela 21 novamente mostram a formação de lascas quando a temperatura da solução de PVA está abaixo da temperatura de solidificação da parafina, como verificado anteriormente. Também conforme verificado para as partículas produzidas a partir de emulsões contendo 2,0 % (v/v) de surfatante, nestas condições a adição por gotejamento propiciou a formação de partículas ligeiramente maiores, quando comparadas com as partículas formadas pela adição contínua. Já para os casos em que a temperatura da solução de PVA foi maior que a temperatura de solidificação da parafina, não foram verificadas alterações significativas com a alteração do modo de adição.

Na Tabela 22 é apresentada a avaliação da influência da velocidade de agitação da solução de PVA, da presença de chicanas e da agitação com duas hélices na formação das partículas a partir de emulsões com 0,75 % (v/v) de surfatante. As medidas das dimensões das partículas foram realizadas no *Mastersizer 2000.*

Corrida	T emulsão (°C)	Adição	[PVA] (g.L ⁻¹)	T PVA (°C)	N PVA (rpm)	Dimensão Mínima (µm)	Dimensão Máxima (µm)	Dimensão Média (µm)
1	80	Contínua	5	70	950	0,6	549	182
2	80	Contínua	5	70	750	0,7	724	235
3	80	Contínua	5	70	700	< 1 mm	> 1 cm	-
4	80	Contínua	5	70	680	< 1 mm	> 3 mm	-
5	80	Contínua	5	70	550	0,7	832	275
6 Chicanas	80	Contínua	5	70	550	0,83	955	295
7 Dupla Hélice	80	Contínua	5	70	550	10	479	152

Tabela 22: Avaliação da influência da rotação da solução de PVA, da presença de chicanas e da agitação com duas hélices na formação das partículas a partir de emulsões com 0,75 % (v/v) de surfatante.

A comparação dos resultados das corridas 5, 6 e 7 apresentados na Tabela 22 mostram que a utilização de chicanas e do agitador de dupla hélice levou à formação de partículas maiores, se comparadas com partículas produzidas nas mesmas condições sem a utilização destes aparatos. Estes resultados não estão em acordo com o esperado, uma vez que o emprego de chicanas e do agitador de dupla hélice causa maior turbulência no sistema, o que deveria resultar na formação de partículas menores. Isso indica que o tamanho das partículas não é definido pela dissipação turbulenta no meio, sendo controlado por aspectos físico-químicos de dispersão.

As corridas 1 a 5 apresentadas na Tabela 22 indicam que o tamanho das partículas formadas sofre grande influencia da variação da velocidade de agitação empregada na solução de PVA; porém, não é possível estabelecer um padrão de comportamento para a influência desta variável sobre o tamanho das partículas formadas.

A Figura 61 apresenta as partículas obtidas nas corridas 3 e 4 da Tabela 22. Pode-se perceber que as partículas produzidas com 680 rpm possuem este tamanho devido a aglomeração de partículas menores. Portanto, uma solução de PVA com concentração 10 g.L⁻¹ foi testada. Neste caso, foram obtidas partículas muito pequenas, com morfologia semelhante às das partículas apresentadas na Figura 61 A.



Figura 61: Partículas com diferentes tamanhos obtidas em função da variação agitação. (A) 700 rpm e (B) 680 rpm.

A Figura 62 apresenta as imagens obtidas por microscopia optica das amostras identificadas como 2, apresentadas nas Tabela 17 e Tabela 20, respectivamente. Nas imagens pode-se ver a grande aglomeração das partículas e a grande distribuição de tamanhos das partículas em uma mesma amostra.



Figura 62: Microscopia óptica das amostras produzidas pelo método líquido. (A) amostra 2 apresentada na Tabela 13 e (B) amostra 2 apresentada na Tabela 16.

Os resultados da determinação do tamanho das partículas produzidas pelo método líquido mostram que não é possível obter um controle preciso do tamanho das partículas formadas. Verifica-se que em uma mesma condição são obtidas partículas com grande distribuição de tamanhos. Além disso, pequenas variações em determinados parâmetros causam grandes alterações no tamanho das partículas obtidas.

O processo apresenta ainda uma elevada taxa de aglomeração, fator que contribui para a grande dispersão de tamanhos das partículas formadas. Verificou-se ainda que a solução de PVA apresenta pH ácido, indicando problemas no encapsulamento do ácido.

5.2.4. CONCLUSÕES: RESULTADOS QUANTITATIVOS

No estudo quantitativo foram comparados os desempenhos de estabilidade da emulsão, liberação de ácido sob cisalhamento e liberação de ácido em água para três tipos de agitação da emulsão e três surfatantes. As agitações estudadas foram: magnética, haste mecânica e turrax. Os surfatantes estudados foram Span 80, PBP 575 e PBP 875. Foram analisados três intervalos de tempo de gotejamento, denominados t1, t2 e t3, sequenciais após a formação da emulsão.

Foram utilizadas emulsões com aproximadamente 68 % (v/v) de fase oleosa, 30 % (v/v) de fase aquosa e 2 % (v/v) de surfatante. Sendo que, no estudo quantitativo a fase aquosa era uma solução aquosa 15% (v/v) dos ácidos metanossulfônico e clorídrico.

As partículas produzidas com a utilização do Span 80 como surfatante indicaram que os melhores resultados foram obtidos para as emulsões preparadas com os agitadores magnético e haste mecânica em t1 e t3, respectivamente. A estabilidade das emulsões preparadas com o turrax foi bastante superior, se comparada com as estabilidades das emulsões preparadas com a haste mecânica e o agitador magnético; porém, quando adicionadas na água, as partículas produzidas com o turrax incharam e mantiveram-se íntegras por apenas alguns dias, enquanto as partículas produzidas com os agitadores magnético e com a haste mecânica permaneceram íntegras por aproximadamente 20 dias.

O estudo da estabilidade das emulsões em função do surfatante indicou que o PBP 875 promoveu a maior estabilidade para as emulsões de ácido metanossulfônico e para as emulsões de ácido clorídrico, tanto para as partículas preparadas com o agitador magnético como com a haste mecânica.

As partículas contendo ácido metanossulfônico que apresentaram o melhor desempenho em relação à liberação do ácido em água e sob cisalhamento foram produzidas com a agitação da haste mecânica e com o surfatante PBP 575. Nestas condições, a taxa de encapsulamento foi de aproximadamente 80 %, com erro de aproximadamente 0,5 %. A liberação de ácido em água indicou que em 24 horas, 100% do ácido foi liberado.

As partículas contendo ácido clorídrico apresentaram melhor desempenho quando produzidas com a agitação da haste mecânica e com o surfatante PBP 875. Nestas condições, a taxa de encapsulamento foi acima de 80 %, com erro de aproximadamente 7,9 %. A liberação de ácido em água indicou que em 48 horas, 100% do ácido foi liberado. O estudo do método líquido de produção das partículas visou a diminuição do tamanho das partículas para no máximo 800 µm, conforme a aplicação das partículas contendo ácido demanda. A concentração do surfatante na emulsão influenciou diretamente a formação de partículas pelo método líquido. Verificou-se que apenas abaixo da concentração de 1,0 % (v/v) de surfatante na emulsão foi possível obter partículas com tamanhos dentro da faixa desejada. Porém, o método líquido não permitiu um controle preciso do tamanho das partículas, formando amostras com uma larga faixa de tamanhos. Os tamanhos de uma mesma amostra chegaram a variar de 0,6 µm a 724 µm, isto deve-se à elevada taxa de aglomeração das partículas.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que foi possível encapsular os ácidos metanosulfônico e clorídrico em cápsulas de parafina. Foram obtidas taxas de encapsulamento de aproximadamente 80 % para os dois ácidos, com eficiente liberação sob cisalhamento para as partículas produzidas a partir de emulsões formadas com agitação magnética e mecânica. Os testes de liberação de ácido sob cisalhamento simulam a ação da broca sobre as partículas.

As partículas apresentaram uma elevada taxa de liberação do ácido em água. Este estudo simula as condições de armazenamento das partículas, em seu caso mais extremo, uma vez que o ácido possui elevada afinidade com a água. Nas melhores condições obtidas para o ácido metanossulfônico, 100% do ácido encapsulado foi liberado em 24 horas. Para o ácido clorídrico, 100% foi liberado em 48 horas.

Os métodos de produção estudados permitiram a formação de partículas dentro da faixa de tamanhos desejada, ou seja, de no máximo 800 µm. Esta necessidade de tamanho deve-se a limitação dos equipamentos da coluna de perfuração. Uma grande distribuição de tamanhos foi verificada em uma mesma amostra, o que indica a ocorrência de aglomeração das partículas.

7. TRABALHOS FUTUROS

Em trabalhos futuros, sugere-se que sejam realizados testes para minimizar a saída de ácido, estudando possíveis revestimentos para as partículas ou a utilização de uma mistura de parafinas com diferentes pontos de fusão, permitindo que as partículas sejam armazenadas por maior período de tempo, evitando a perda do ácido e potencializando a ação das partículas. Recomenda-se que sejam estudadas partículas produzidas com maiores concentrações e frações de ácido, de modo a aumentar a eficiência das partículas durante a sua aplicação na operação de perfuração.

Propõe-se que seja aprimorado o método líquido, bem como desenvolvidos novos métodos de produção das partículas, buscando a formação de partículas esféricas e dando início aos testes de escalonamento do processo de produção das partículas dopadas com ácido.

- ASUMADU-MENSAH, A.; SMITH, K. W.; RIBEIRO, H. S. Solid lipid dispersions: potential delivery system for functional ingredients in foods. **Journal of Food Science**, v. 78, nr.7, p. 1000-1008. 2013.
- BARRETO, L. R. Desenvolvimento de aditivos com propriedades lubrificantes para aplicação em fluidos de perfuração de base aquosa. 2006. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- BASF SE (Ludwlgshafen). Thomas Heidenfelder, Marcus Guzmann Helmut Witteler, Uwe Ossmer. Methods of increasing permeability in carbonatic rock formations with alkanesulfonic acids. US 7,638,469 B2, 3 Mar. 2006, 29 Dez. 2009.
- BASF SE (Ludwlgshafen). Walter Bertkau, Norbert Steidl. Alkanesulfonic acid microcapsules and use thereof in deep wells. US 2012/0222863 A1, 2 Mar. 2012, 6 Set. 2012.
- CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Drilling fluids: state of the art. Journal of **Petroleum Science and Engineering**, n.14, p.221-230, 1996.
- CHIPALAVEDA, A. F. Análise e Discussão das Operações de Perfuração e Completação em Poços Petrolíferos. Dissertação (Mestrado Engenharia Geológica e de Minas), 2013.
- DONHOWE, I.G.; FENNEMA, O. 1993. Water vapour and oxygen permeability of wax films. Journal of the American Oil Chemists Society. 70:867–873.
- DOW CHEMICAL CO (Midland). Fred W. Burtch, Surtherlin Jack.Method of treating wells. US 3179170 A, 11 Mai.1960, 20 Abr. 1965.
- HALLIBURTON COMPANY (Duncan). John A. Well Acidizing Methods. U.S. 3,319,714, 25 set. 1964, 16 Mai. 1967.
- JENNING, V.; GOHLA, S. Comparison of wax and glyceride solid lipid nanoparticles (SLN®). International Journal of Pharmaceutics, n.196 p. 219 222, 2000.
- LEONEL, A. J.; CHAMBI, H. N. M.; BARRERA-ARELLANO, D.; PASTORE, H. O.; GROSSO, C. R. F. Production and characterization of lipid microparticles

produced by spray cooling encapsulating a low molar mass hydrophilic compound. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 2009.

- LEVER BROTHERS COMPANY, DIVISION OF CONOPCO INC (New York). Liang S. Tsaur, Michael Slayton, Michael P. Aronson. **Process for preparing capsules with structuring agentes.** US 5498378 A, 12 Nov. 1993, 12 Mar. 1996.
- LIDE, R. D. CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed.90 (Internet Version 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2010.
- MALVERN. MasterSizer 2000. Disponível em:< <u>http://www.malvern.com/br/support/product-support/mastersizer</u> range/mastersizer-2000/>. Acesso em: 09 nov. 2014.
- MCMILLAN, L.C.; DARVELL, B.W. Rheology of dental waxes. Dental Materials 16:337–350, 200.
- MELLEMA, M.; VAN BENTHUM, W. A. J.; BOER, B.; VON HARRAS, J.; VISSER, A. Wax encapsulation of water-soluble compounds for application in foods. **Journal of Microencapsulation**. n.23(7): p. 729–740, 2006.
- MELLEMA, M. Food Colloids Self Assembly and Material Science. In: DICKINSON, E.; LESER, M. E. (Org.). Scope and Limitations of Using Wax to Encapsulate Water-Soluble Compounds. Royal Society of Chemistry Publishing. p. 103-115, 2007.
- MICRO FLO CO (Mulberry). Thomas Heidenfelder, Marcus Guzmann Helmut Witteler, Uwe Ossmer. **Controlled release microcapsules.** US 5,292,533, 27 Mar. 1992, 8 Mar. 1994.
- MILANOVIC, J.; LEVIC, S.; MANOJLOVIC, V.; NEDOVIC, V.; BUGARSKI, B. Carnauba wax microparticles produced by melt dispersion technique. **Chemical Papers**, n.65 (2), p. 213–220, 2011.
- MINNESOTA MINING AND MANUFACTORING COMPANY (St.Paul). Alexander C. Tsuei, Lorenz Kogl III, Daniel B. Pendergrass Jr. Dispersion of active material in matrix and solidification. US 5589194 A, 20 Set. 1993, 31 Dez. 1996.
- NASR-EL-DIN, H. A.; SOLARES, J. R.; AL- MUTAIRI, S. H.; MAHONEY, M. D. Field application of emulsified acid based system to stimulate deep, sour gas reservoirs in Saudi Arabia. SPE 71693. 2001.

- NCR CO. Franklin Hanny John, Herbig James A (Ohio). **Process for making** capsules. US 3161602 A, 5 Set. 1961, 15 Dez. 1964.
- PETROBRAS. **Pré-sal.** Disponível em: Acesso em: 04 abr. 2014.
- PIANA, C. F. de B.; MACHADO, A. de A.; SELAU, L. P. R. **Estatística Básica.** Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 2009.
- PLÁCIDO, J. C. R.; PINHO, R. **Brocas de Perfuração de Poços de Petróleo**. Apostila de Brocas. Rio de Janeiro, 2009
- QUAGLIA, F.; BARBATO, F.; DE ROSA, G.; GRANATA, E.; MIRO, A.; LA ROTONDA, M. I. Reduction of environmental impact of pesticides: waxy microspheres encapsulating the insecticide Carbaryl. Journal of Agricultural and Food Chemistry, p.4808-4812, 2001.
- REDL, A.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Determination of sorbic acid diffusivity in edible wheat gluten and lipid based films. Journal of Food Science. 61:116– 120, 1996.
- ROSA, A. J.; CARVALHO, R. de S.; XAVIER, J. A. D. Engenharia de Reservatórios de Petróleo, Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2006.
- SADEGHALVAAD, M.; SABBAGHI, S. The effect of the TiO2/polyacrylamide nanocomposite on water-based drilling fluid properties. **Powder Technology** n.272, p.113–119, 2015.
- SAYED, M. A.; ZAKARIA, A. S.; NASR-EL-DIN, H. A.; HOLT, S.; AL-MALKI, H. C. Flood Study of a New Emulsified Acid with Resevoir Cores. SPE 157310. 2012.
- SCHEIBER, L.; RIEDERER, M. Determination of diffusion coefficients of octadecanoic acid in isolated cuticular waxes and their relationship to cuticular water permeabilities. Plant Cell Environment. 19:1075–1082, 1996.
- SILVA, C. T. da. Desenvolvimento de fluidos de perfuração a base de óleos vegetais. Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-24). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- SUAVE, J.; DALL'AGNOL, E. C.; PEZZIN, A. P. T.; SILVA, D. A. K.; MEIER, M. M.; SOLDI, V. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. Revista Saúde e Ambiente / Health and Environment Journal, v. 7, n. 2, 2006.

- SUN B. J.; SHUM, H. C.; HOLTZE, C.; WEITZ, D. A. Microfluidic melt emulsification for encapsulation and release of actives. ACS Appl. Mater. Interfaces, n.2 (12), p. 3411–3416, 2010.
- THOMAS, J. E. (Org.). Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2001.
- TADROS, T. F. **Applied Surfactants**: Principles and Applications. Weinheim: WILEY-VCH, 2005.
- UMER, H.; NIGAM, H.; TAMBOLI, A. M.; NAINA, M. S. M. Microencapsulation: Process, Techniques and Applications. International **Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences**, n. 2, 2011.
- WILLIAMS, B. B.; GIDLEY, J. L.; SCHWCHTER, R. S. Acidizing Fundamentals. New York: SPE, 1979.

APÊNDICE A - Porcentagens mássicas de ácido metanossulfônico liberado sob cisalhamento das partículas produzidas em t1, t 2 e t3 com os agitadores magnético, haste mecânica e turrax com desvio padrão.

% (m/m) Liberação MSA sob cisalhamento									
Agitador	Média Desvio Padrão		Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão			
	t 1			t 2	t 3				
Magnético	19,0	1,4	17,2	4,3	16,8	3,2			
Haste Mecânica	14,8	1,7	14,5	2,3	17,2	1,6			
Turrax	6,1	5,4	4,4	2,1	5,4	3,9			
APÊNDICE B - Porcentagens mássicas de ácido metanossulfônico liberado em água pelas partículas produzidas em t1, t 2 e t3 com os agitadores magnético, haste mecânica e turrax, em função da quantidade de ácido encapsulada e em função da quantidade de ácido teórica adicionada.

% (m/m) Liberação M S A em água								
t1								
Tempo (h)	Magnético (encap)	Magnético (teórico)	Haste Mecânica (encap)	Haste Mecânica (teórico)	Turrax (encap)	Turrax (teórico)		
0	4,6	1,4	4,6	2,1	18,9	0,6		
4	16,9	5,5	15,3	6,9	17,8	0,6		
24	32,8	10,9	34,5	15,6	21,1	0,7		
48	42,8	14,0	49,0	22,1	32,3	1,0		
72	55,4	18,0	57,1	25,8	27,8	0,9		
96		18,8			33,7	1,1		
168				31,3		2,2		
192	57,4	22,2	69,4	32,0	64,8	2,7		
216	69,7	24,2	70,9		80,9	3,3		
240	79,3				105,1	1,2		
			t 2					
Tempo (h)	Magnético (encap)	Magnético (teórico)	Haste Mecânica (encap)	Haste Mecânica (teórico)	Turrax (encap)	Turrax (teórico)		
0	4,1	1,5	9,9	3,1	12,3	0,5		
4	17,2	6,2	26,6	8,2	11,7	0,5		
24	35,2	12,8	62,0	19,3	14,8	0,6		
48	47,3	17,2	84,0	26,1	22,1	0,9		
72	58,0	21,0	94,9	29,5	19,6	0,8		
96	61,0	22,0			23,7	0,9		

144				23,6					
168		17,2		34,1		2,0			
192		24,7	109,7	33,9	53,3	2,4			
216	69,3	26,5	109,0		63,2	3,0			
240	75,7				77,9				
	t 3								
Tempo (h)	Magnético (encap)	Magnético (teórico)	Haste Mecânica (encap)	Haste Mecânica (teórico)	Turrax (encap)	Turrax (teórico)			
0	5,4	2,1	8,5	3,6	5,8	0,3			
4	21,2	8,1	19,1	7,9	7,3	0,4			
24	43,4	16,9	42,2	17,6	9,0	0,5			
48	58,3	22,9	60,6	25,3	13,0	0,8			
72	73,6	28,5	71,1	29,5	13,7	0,8			
96	75,5	29,2			15,7	0,9			
144									
168				34,8	53,6	2,0			
192		30,1	83,7	34,3		2,5			
216	77,6	33,1	82,4	2,7		3,1			
240	88,3								

APÊNDICE C - Liberação do ácido metanossulfônico sob cisalhamento em t1 com o agitador magnético e em t3 com a haste mecânica para os surfatantes Span 80, PBP 575 e PBP 875.

% (m/m) Liberação M S A sob cisalhamento							
Agitador/ SurfatanteSpan 80PBP 575PBP 875							
Magnético t 1	19,0	75,6	62,6				
Haste Mecânica t 3	17,2	58,3	79,8				

% (m/m) Liberação M S A em água							
t1							
Tempo (h)	Magnético (encap)	Magnético (teórico)	Haste Mecânica (encap)	Haste Mecânica (teórico)	Turrax (encap)	Turrax (teórico)	
0	4,6		3,5	2,6	3,8	2,3	
4	16,9	1,4	85,5	65,2	122,2	74,0	
24	32,8	5,5	92,1	70,2		85,0	
48	42,8	10,9	120,7	91,3			
72	55,4	14,0					
96		18,0					
144							
168							
192	57,4	18,8					
216	69,7						
240	79,3						
			t3				
Tempo (h)	Magnético (encap)	Magnético (teórico)	Haste Mecânica (encap)	Haste Mecânica (teórico)	Turrax (encap)	Turrax (teórico)	
0	8,5	3,6	15,2	8,9	2,5	2,0	
4	19,1	7,9	122,3	71,3	84,9	67,9	
24	42,2	17,6	133,2	77,7	103,4	82,0	
48	60,6	25,3	127,4				
72	71,1	29,5					
96							
144							
168			34,8				
192	83,7		34,3				
216	82.4						

APÊNDICE D - Porcentagens (m/m) de ácido metanossulfônico liberado em água pelas partículas produzidas com o agitador magnético em t1 e com a haste mecânica em t3, para os três surfatantes estudados.

APÊNDICE E - Liberação do ácido clorídrico sob cisalhamento em t1 com o agitador magnético e em t3 com a haste mecânica para os surfatantes Span 80, PBP 575 e PBP 875.

% (m/m) Liberação HCI sob cisalhamento							
Agitador/ SurfatanteSpan 80PBP 575PBP 875							
Magnético t1	17,6	71,4	55,7				
Haste Mecânica t3	30,8	57,7	81,9				

APÊNDICE F - Porcentagens (m/m) de ácido clorídrico liberado em água pelas partículas produzidas com o agitador magnético em t1 e pela haste mecânica em t3, com os três surfatantes estudados, em função da quantidade de ácido encapsulada e em função da quantidade de ácido teórica adicionada.

% (m/m) Liberação M S A em água							
t1							
Tempo (h)	Magnético (encap)	Magnético (teórico)	Haste Mecânica (encap)	Haste Mecânica (teórico)	Turrax (encap)	Turrax (teórico)	
0	12,6	2,1	5,0	3,6	2,2	1,4	
24	65,6	10,9	38,0	26,8	93,5	60,6	
48	103,8	17,2	48,9	34,8	118,0	76,2	
72		26,3	93,6	65,1			
t3							
Tempo (h)	Magnético (encap)	Magnético (teórico)	Haste Mecânica (encap)	Haste Mecânica (teórico)	Turrax (encap)	Turrax (teórico)	
0	1,4	0,4	6,7	3,9	1,9	1,6	
24	27,5	8,4	129,5	74,5	47,0	38,5	
48	44,2	13,6	132,4	76,2	68,1	55,8	
72		23,1	125,6				