

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE GOMA DIUTANA

Guilherme Pereira Mota¹, guilherme_mota@id.uff.br
Roberto Guimarães Pereira¹, temrobe@vm.uff.br
João Pedro B.M. Gutierrez¹, joaopgutierrez@gmail.com
João Crisóstomo de Queiroz Neto², jcqneto@id.uff.br
Ithamar Ribeiro Rangel³, rangelithamar@gmail.com

¹Universidade Federal Fluminense, PGMEC, Rua Passo da Pátria, 156, Niterói-RJ

²Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia de Petróleo, Rua Passo da Pátria, 156, Niterói-RJ

³Centro Universitário Geraldo Di Biase, Rua Dep. Geraldo Di Biase, 81, Volta Redonda-RJ

Resumo: A goma diutana é um polissacarídeo obtido através da fermentação de bactérias do gênero *Sphingomonas*, sendo classificada assim como um biopolímero, possuindo diversas aplicações de interesse industrial, como nos setores de alimentos, de fármacos e de prospecção de petróleo, neste último, sendo objeto importante em fluidos de perfuração. No presente artigo, soluções aquosas de goma diutana (4300 ppm) foram ensaiadas em um reômetro rotativo, determinando-se várias propriedades reológicas, tais como: viscosidade; módulo elástico; módulo viscoso; módulo complexo e viscosidade complexa. Em conjunto com a goma, foram realizados ensaios com adição de cátions inorgânicos, visando simular o ambiente no qual o fluido visa se inserir. O NaCl (40000 ppm) foi utilizado para simular o ambiente marinho e os cátions de cálcio (300 ppm) e magnésio (300 ppm) foram inseridos para simular contaminação pelo cimento existente nos poços de petróleo. Todas as propriedades foram obtidas através dos ensaios de curva de fluxo e rampa de frequência.

Palavras-chave: goma diutana, propriedades reológicas, cátions inorgânicos, aplicações industriais.

1. INTRODUÇÃO

As gomas podem ser definidas em termos práticos como moléculas de alto peso molecular com características hidrofílicas ou hidrofóbicas que, usualmente, têm propriedades coloidais com capacidade de produzir géis ao combinar-se com o solvente apropriado. Possuem diversas origens, dentre elas destacam-se as provenientes de plantas, algas, animal e microbianas. Deste modo, o termo goma se aplica a uma extensa cadeia de substâncias com características gomosas.

As gomas de origem microbiana ganham cada vez mais espaço em diversas aplicações industriais. Estes hidrocoloides são amplamente utilizados no setor alimentício devido à suas propriedades hidrofílicas, sendo utilizados como aditivos alimentares. As gomas, também, estão sendo utilizadas, com mais frequência no setor petrolífero, devido à sua alta viscosidade, parâmetro indispensável em poços de petróleo, pois são elementos fundamentais na formação de fluidos de perfuração, responsáveis pela retirada de partículas em suspensão.

Thomas (2001) ressalta que dentre as propriedades mais importantes para fluidos de perfuração, estão os parâmetros reológicos.

De acordo com Thomas (2001), a definição de um fluido à base de água considera principalmente a natureza da água e dos aditivos químicos empregados no preparo do fluido. A proporção entre os componentes básicos e as interações entre eles provoca sensíveis modificações nas propriedades físico-químicas do fluido. Consequentemente, a composição é o principal fator a considerar no controle das suas propriedades.

A água é a fase contínua e o principal componente de qualquer fluido à base de água, podendo ser doce, dura ou salgada. A água doce, por definição, apresenta salinidade inferior a 1000 ppm de NaCl equivalente. Do ponto de vista industrial para aplicação em fluidos de perfuração, a água doce não necessita de pré-tratamento químico porque praticamente não afeta o desempenho dos aditivos empregados no preparo do fluido. A água dura tem como característica principal a presença de sais de cálcio e de magnésio dissolvidos, em concentração suficiente para alterar o desempenho dos aditivos químicos. A água salgada é aquela com salinidade superior 1000 ppm de NaCl equivalente e pode ser natural, como a água natural, ou pode ser salgada com a adição de NaCl, KCl ou CaCl₂. As gomas podem ser à base de água, óleo, dentre outros. (Thomas, 2001)

Os polissacarídeos de origem microbiana são largamente empregados em termos de espessamento, emulsão, estabilização e gelificação, devido a suas propriedades físico-químicas especiais (Xu et.al, 2015)

Dessa forma, torna-se necessária a exploração de técnicas que visem suplementar a energia dos seus poços através da injeção de soluções especiais a fim de incrementar a produção do petróleo (Marques et.al, 2013).

Paralelamente, com a injeção de polímeros, ocorre a redução da produção de água nos poços de petróleo, tendo como consequência a redução de custos de descarte de água com efeitos ambientais positivos (Diniz *et al.*, 2012).

A goma diutana é obtida a partir da bactéria *Sphingomonas* sp. É um biopolímero aniônico e consiste de uma repetição com β -1,3-D-glucopyranosyl, β -1,4-D-glucuronopyranosyl, β -1,4-D-glucopyranosyl, e α -1,4-L-rhamnopyranosyl, e duas cadeias de sacarídeos L-rhamnopyranosyl acopladas ao resíduo glucopyranosyl (Xu *et al.*, 2015).

2. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

A caracterização reológica de um material consiste em encontrar a relação que existe entre a tensão aplicada e a deformação ou taxa de deformação resultante. Esta relação é uma propriedade única do material a uma determinada temperatura (Freitas, 2002).

Em cisalhamento simples, os materiais podem ser classificados reologicamente em diferentes classes de acordo com as curvas de escoamento que representam a resposta da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) à uma tensão de cisalhamento (σ) aplicada ou vice-versa (Freitas, 2002).

Em função do comportamento reológico, os fluidos basicamente podem ser classificados como Newtonianos e não-Newtonianos (Freitas, 2002).

2.1. Fluidos Newtonianos

Para descrever o comportamento de um material, a tensão de cisalhamento deve estar relacionada à taxa de deformação. Muitos fluidos podem ser descritos através do modelo de Newton (Steffe, 2006), como mostrado na Eq. (1):

$$\sigma = \mu \dot{\gamma} \quad (1)$$

Sendo μ é a viscosidade do material

Os fluidos Newtonianos além de apresentarem a viscosidade independente da taxa de deformação (cisalhamento) para uma dada temperatura, não exibem efeitos elásticos.

2.2. Fluidos Não Newtonianos

Segundo (Steffe, 2006), fluidos que não obedecem ao modelo de Newton são chamados de fluidos não Newtonianos. A maioria dos fluidos não Newtonianos podem ser descritos através da Eq. (2):

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

Sendo K o coeficiente de consistência (Pa.s^n) e n o índice de comportamento do fluxo. Quando $n=1$, a Eq. (2) recai no caso Newtoniano, Eq.(1). Entretanto, quando $0 < n < 1$, o fluido apresenta comportamento pseudoplástico (a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento). Sendo $n > 1$, o fluido apresenta comportamento dilatante (a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento).

Os fluidos não Newtonianos pseudoplásticos caracterizam-se por sofrer uma queda na viscosidade de acordo com o incremento da taxa de deformação.

A equação 2.1 é conhecida como equação de potência (Power Law) e constitui-se de um dos modelos que visam descrever o comportamento dos parâmetros reológicos de um fluido não Newtoniano. Segundo Steffe (2006), a viscosidade aparente (η) pode ser descrita através da Eq. (3):

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{K \dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3)$$

A viscosidade aparente varia de acordo com os valores numéricos de K e n . Se o fluido for Newtoniano, a viscosidade aparente se equipara a viscosidade da Eq. (1) (Steffe, 2006). Estes parâmetros são obtidos através de métodos matemáticos ou reológicos obtendo, assim, curvas que ajustam os dados obtidos experimentalmente.

2.3. Ensaios de curva de fluxo

As curvas de fluxo podem ser utilizadas para classificar os fluidos como Newtoniano ou não-Newtoniano e as subclasses desse grupo. Esses ensaios, também, avaliam os efeitos de fatores tais como: temperatura, concentração e etc (Neto,2006).

Para uma geometria cone e placa, conforme os parâmetros mostrados na Fig. 1, consegue-se estimar a deformação resultante nos ensaios através da Eq. 4 (Gunaserakam e Mehmet Ak, 2003):

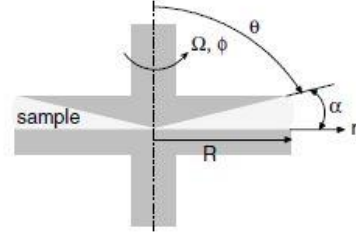


Fig. 1. Geometria Cone-Placa. (Gunaserakam e Mehmet Ak, 2003)

$$\gamma = \frac{\phi}{\tan \alpha} \quad (4)$$

Sendo: ϕ o ângulo de rotação e α o ângulo do cone. Para pequenos ângulos de cone, $\tan \alpha \equiv \alpha$, sendo assim, a Eq.4 se reduz a Eq.5

$$\gamma = \frac{\phi}{\alpha} \quad (5)$$

Para um determinado ângulo de cone, a deformação é homogêneo tornando-se independente da posição da amostra. A taxa de deformação pode ser descrita através da Eq. 6, para ângulos pequenos:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \frac{d\phi}{dt} \frac{1}{\alpha} = \frac{\Omega}{\alpha} \quad (6)$$

Sendo Ω é a velocidade angular. A equação (6) corresponde a taxa de deformação no caso de uma geometria cone-placa e mostra que um cisalhamento uniforme é obtido.

A tensão de cisalhamento para a geometria cone-placa pode ser obtida através da Eq.7:

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (7)$$

Sendo: M o torque

2.4. Ensaios em Regime Oscilatório

Uma das formas de se caracterizar a conformação macromolecular e as interações intermoleculares das suspensões polimérica é através dos ensaios oscilatórios.

No ensaio oscilatório ou dinâmico a amostra de material é submetida a uma deformação ou a uma tensão oscilatória senoidal de amplitude constante τ_0 e frequência ω , de modo que a deformação varia com o tempo, de acordo com a Eq. 8 (Neto,2006).

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (8)$$

Quando a amplitude de deformação é suficientemente pequena, a resposta da tensão irá também oscilar com a mesma frequência ω , mas apresentará uma defasagem δ com a deformação (Neto,2006), de acordo com a Eq.9

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (9)$$

Ou:

$$\tau(t) = \tau_0 [\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \sin(\delta)] \quad (10)$$

Ou ainda:

$$\tau(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (11)$$

Sendo: γ_0 a amplitude de deformação, G' o módulo de armazenamento ou elástico e G'' o módulo de perda ou viscoso, que são dados pelas Eq. 12 e 13

$$G'(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (12)$$

$$G''(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (13)$$

O módulo complexo G^* é dado pela Eq. 14:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (14)$$

Um outro modo de se apresentar resultados experimentais dinâmicos é através do uso da viscosidade complexa η^* . A viscosidade complexa é relacionada com o módulo complexo G^* , através da Eq.15:

$$|\eta^*| = \frac{1}{\omega} |G^*| \quad (15)$$

A varredura de frequência é certamente o teste reológico mais versátil para a caracterização da viscoelasticidade de um material. Com ele, também, é possível fazer caracterizações de suspensões poliméricas e de géis. Esse ensaio consiste na imposição ao material de uma deformação (ou tensão) senoidal de amplitude fixa e os módulos dinâmicos são determinados no intervalo de frequência considerado. (Neto,2006)

A amplitude de tensão deve ser selecionada cuidadosamente e deve ser menor que o valor do limite de viscoelasticidade linear do material. Normalmente, o valor é escolhido na região de viscoelasticidade linear do material, obtido no ensaio de varredura de tensão (Neto,2006).

3. METODOLOGIA

3.1. Ensaios no reômetro

Os ensaios foram realizados em um reômetro rotativo Haake RS50, utilizando-se a geometria cone-placa (sensor C35/2°Ti, com diâmetro de 35 milímetros e conicidade de 2°). Ensaios dinâmicos e oscilatórios foram realizados nas temperaturas de 20°C; 40°C e 60°C, obtendo-se as seguintes propriedades reológicas: viscosidade; módulo de armazenamento (elástico); módulo de perda (viscoso); módulo complexo e viscosidade complexa.

A geometria cone-placa consiste em um cone rotativo e uma placa com a amostra contida entre eles. O ápice do cone está essencialmente em contato com a placa, como demonstrado na Fig.1. A principal vantagem de usar a geometria cone-placa é que a taxa de cisalhamento é aproximadamente constante (isto é, independente da posição radial) em toda a amostra, desde que o ângulo do cone não excede alguns graus (por exemplo, $\leq 4^\circ$). Este recurso de uma taxa de cisalhamento constante é o motivo pelo qual a geometria cone-placa é bastante adequada para fluidos não Newtonianos (Gunasekaran e Mehmet Ak,2003).

3.2. Preparo das amostras

Soluções aquosas de goma diutana (4300 ppm) foram ensaiadas em um reômetro rotativo. Em conjunto com a goma, foram realizados ensaios com adição de cátions inorgânicos, visando simular o ambiente no qual o fluido visa se inserir. O NaCl (40000ppm) foi utilizado para simular o ambiente marinho e os cátions de cálcio (300 ppm) e magnésio (300 ppm) foram inseridos para simular contaminação pelo cimento existente nos poços de petróleo.

A Tabela 1 e a Tabela 2 exemplificam o modo e o tempo de preparo da goma diutana.

Tabela 1: Metodologia de Preparo da Goma Diutana

Metodologia de preparo da Goma Diutana	
1º Passo	Adicionar 350 ml de água deionizada (com ou sem sal marinho) ao béquer.
2º Passo	Pesagem da goma e, posteriormente, dos cátions inorgânicos através de uma balança com precisão de três casas decimais. Adição das gomas e, posteriormente, de seus aditivos à água deionizada.
3º Passo	Submeter a amostra a um misturador mecânico de pás giratórias à uma velocidade média variando entre 500 e 1000 rpm.

Tabela 2: Tempo de mistura

Tempo de mistura dos componentes das goma	
Goma	600 s
Cátions Inorgânicos (cálcio e magnésio)	600 s
Solução final	300 s

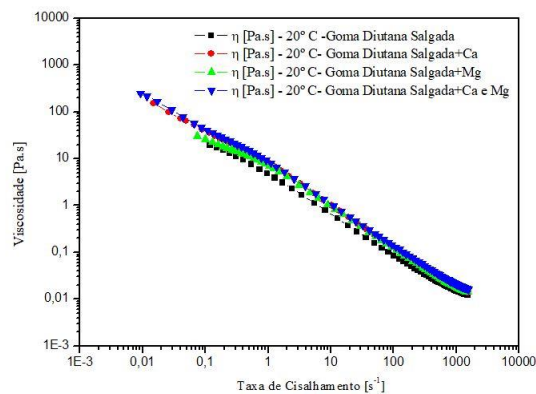
Após a fabricação da goma, a solução permaneceu em repouso, por tempo suficiente para evitar a presença de bolhas de ar, sendo possível, assim, o início dos ensaios.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam as curvas de fluxo, à 20°C, 40°C e 60°C, comparando o comportamento da viscosidade em relação à taxa de deformação. As amostras de goma diutana (4300 ppm) foram submetidas a um intervalo de tensão variando de 0,5- 30 Pa.

Fica evidente o comportamento pseudoplástico apresentado pelas amostras, caracterizado pelo decréscimo da viscosidade em relação à taxa de deformação.

A adição dos cátions inorgânicos provocou uma leve alteração na curva, houve um aumento da viscosidade em relação à goma sem cálcio e/ou magnésio.

**Figura 2. Comparação de curvas de Fluxo a 20°C**

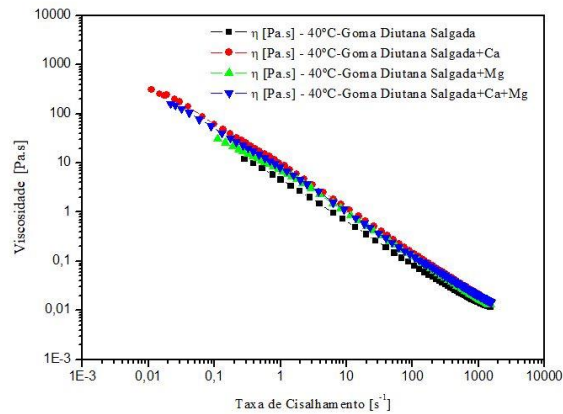


Figura 3. Comparação de curvas de Fluxo a 40°C

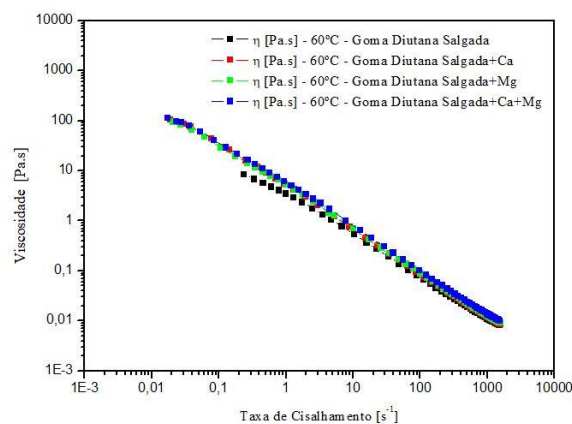


Figura 4. Comparação de curvas de Fluxo a 60°C

As Figuras 5 a 8 apresentam o resultado dos ensaios de oscilação (rampa de frequência no intervalo de 0,01 a 1Hz) com tensão constante de 1 Pa (dentro da faixa de viscoelasticidade linear) da solução aquosa de goma diutana (4300 ppm) a temperaturas de 20°C e 60°C. O módulo complexo (G^*), que é uma composição entre os módulos elástico e viscoso, aumenta com o aumento da frequência. O módulo da viscosidade complexa (η^*) diminui com o aumento da frequência.

A adição dos cátions modificou a configuração das curvas provocando um aumento nos valores do módulo complexo e da viscosidade complexa em relação à goma diutana salgada (sem a adição de cátions)

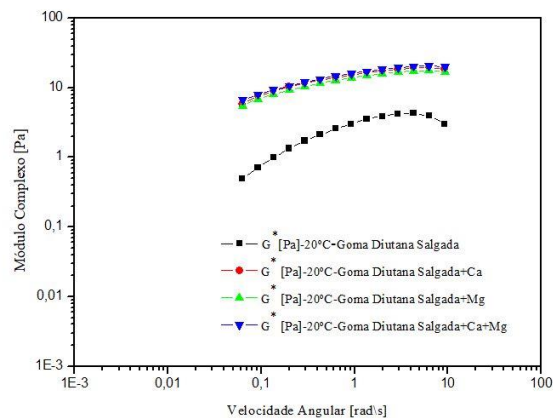


Figura 5. Módulo complexo em função da velocidade angular da solução aquosa de goma diutana (4300 ppm) a 20°C e tensão de 1 Pa.

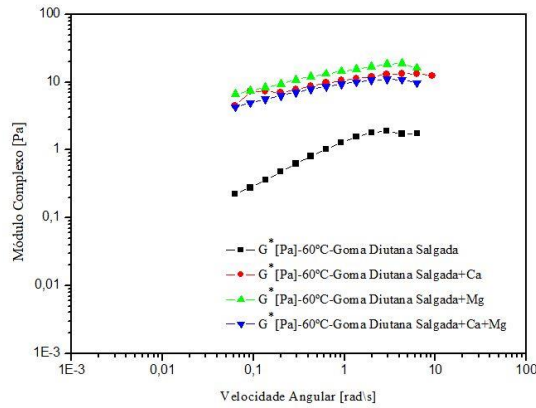


Figura 6. Módulo complexo em função da velocidade angular da solução aquosa de goma diutana (4300 ppm) a 60°C e tensão de 1 Pa.

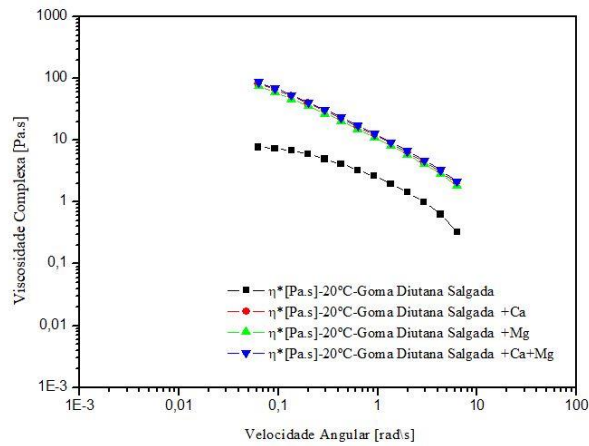


Figura 7. Viscosidade complexa em função da velocidade angular da solução aquosa de goma diutana (4300 ppm) a 20°C e tensão de 1 Pa.

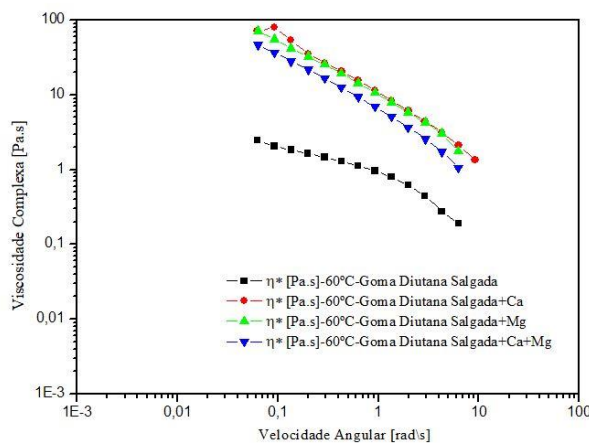


Figura 8. Viscosidade complexa em função da velocidade angular da solução aquosa de goma diutana (4300 ppm) a 60°C e tensão de 1 Pa.

As Figuras 9 a 11 mostram os valores dos módulos elástico, viscoso e complexo e da viscosidade complexa da solução aquosa de goma diutana salgada na presença dos cátions de cálcio, magnésio e cálcio e magnésio juntos na temperatura de 20°C, respectivamente. Evidencia-se um comportamento de gel das soluções ($G' > G''$) para todos os casos, na faixa de velocidade angular investigada.

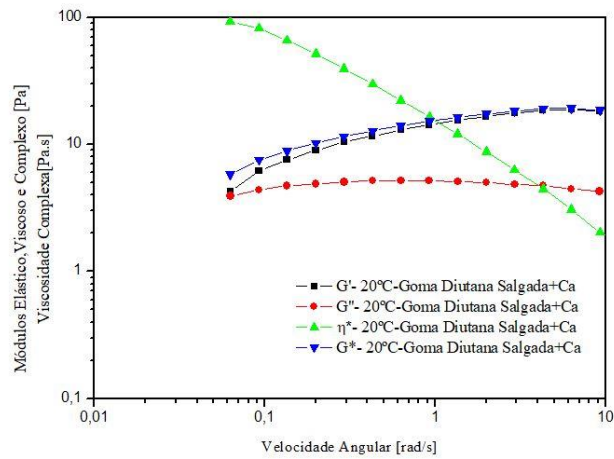


Fig. 9. Rampa de frequência da solução aquosa de goma diutana salgada (4300 ppm) com cálcio a 20°C e tensão de 1 Pa (300ppm de cálcio e 40000 ppm de NaCl)

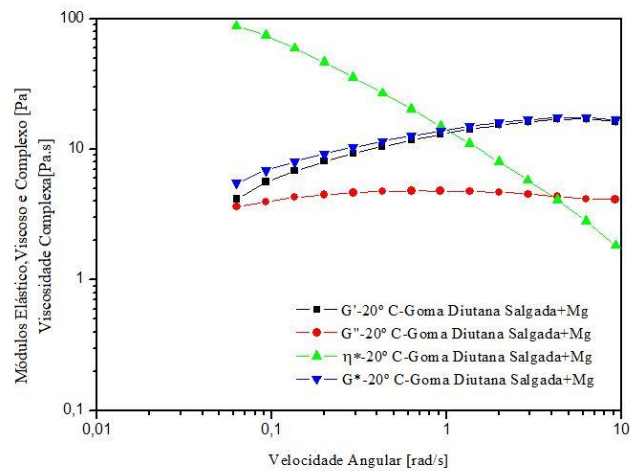


Fig. 10. Rampa de frequência da solução aquosa de goma diutana salgada (4300 ppm) com magnésio a 20°C e tensão de 1 Pa (300ppm de magnésio e 40000 ppm de NaCl)

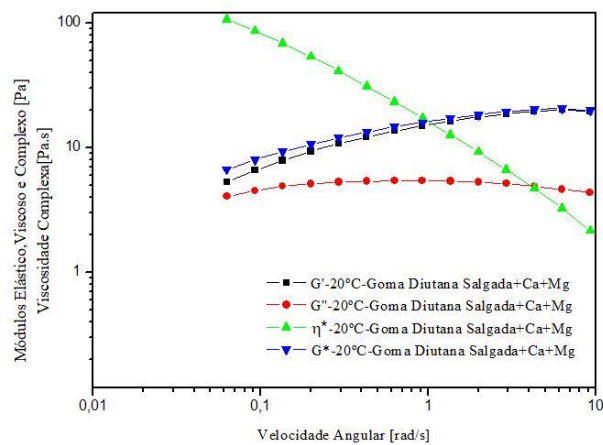


Fig. 11. Rampa de frequência da solução aquosa de goma diutana salgada (4300 ppm) com cálcio e magnésio a 20°C e tensão de 1 Pa (300ppm de cálcio, 300ppm de magnésio e 40000 ppm de NaCl)

A Fig. 12 mostra os valores dos módulos elástico, viscoso e complexo e da viscosidade complexa da solução aquosa de goma diutana salgada na ausência dos cátions de cálcio e magnésio na temperatura de 20°C. Neste caso, a predominância dos efeitos elásticos ($G' > G''$) só ocorre para valores de velocidade angular superior a 0,7 rad/s.

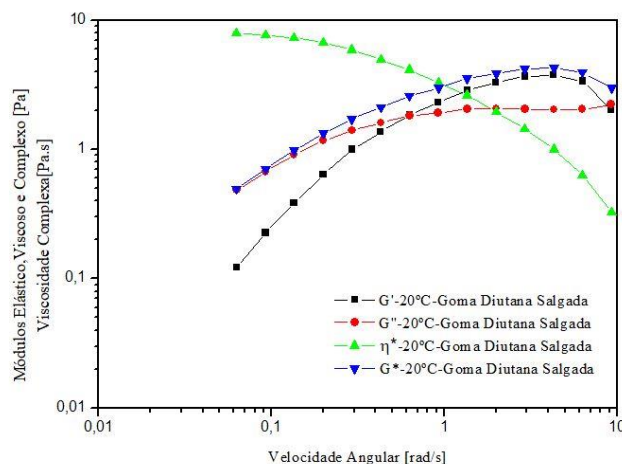


Fig. 12. Rampa de frequência da solução aquosa de goma diutana salgada (4300 ppm) a 20°C e tensão de 1Pa (40000 ppm de NaCl)

5. CONCLUSÃO

A goma diutana ensaiada apresentou um comportamento pseudoplástico e viscoelástico. A adição dos cátions modificou os parâmetros reológicos da goma. Houve um aumento da viscosidade em relação à goma sem cálcio e/ou magnésio. Ocorreu um aumento nos valores do módulo complexo e da viscosidade complexa em relação à goma diutana salgada (sem a adição de cátions) na faixa de velocidade angular investigada. A adição de cátions de cálcio e magnésio leva a um comportamento de gel das soluções ($G' > G''$) para todos os casos, na faixa de velocidade angular investigada.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Diniz, D. M., Druzian, J.I. and Audibert, S., 2012, "Produção de Goma Xantana por Cepas Nativas de *Xanthomonas campestris* a Partir de Casca de Cacau ou Soro de Leite". *Polímeros*, v. 22, n. 3, p. 278- 281.
- Freitas, I.C., 2002, "Estudo das Interações entre Biopolímeros e polpas de fruta tropicais em cisalhamento estacionário e oscilatório", D.Sc. Thesis, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Gunasekaran, S. and Mehmet Ak, M., 2003, "Cheese Rheology and Texture", Ed. CRC PRESS, Boca Raton, United States, 434 p.
- Marques, L.S., Quintella, C. M; Neto, Guilherme João Musse., Cavalcanti, David Falcão., Santos, Lauro Tiago Souza., 2013, "Polímeros como Métodos para Recuperação Avançada de Petróleo". *Cadernos de Prospecção*, v. 6, n.4, p.534-542.
- Neto, J. C. Q., 2006, "Redução na pressão de rompimento da torta de filtração através de melhorias na composição do fluido de perfuração à base de polímeros", D.Sc. Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Steffe, J. F and Daubert, C.R., 2006. "Bioprocessing Pipelines: Rheology and Analysis", Ed. Freeman Press, East, Michigan, United States, 159 p.
- Thomas, J. E., 2001, "Fundamentos de Engenharia de Petróleo", Ed. Interciência, Rio de Janeiro, Brazil, 270 p.
- Xu, L., Gong, H., Dong, M., Li, Y., 2015, "Rheological properties and thickening mechanism of aqueous diutan gum solution: Effects of temperature and salts", *Carbohydrate Polymers*, 132, pp. 620-629.

Xu, L., Dong, M., Gong, H., Sun, M., Li, Y., 2015, "Effects of inorganic cations on the rheology of aqueous welan, xanthan, gellan solutions and their mixtures", Carbohydrate Polymers, v. 21, pp. 147-154.

8. RESPONSABILIDADE AUTORAL

"Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho".

RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF DIUTAN GUM

Guilherme Pereira Mota, guilherme_mota@id.uff.br¹

Roberto Guimarães Pereira, temrobe@vm.uff.br¹

João Pedro B.M. Gutierrez, joaopgutierrez@gmail.com¹

João Crisóstomo de Queiroz Neto, jcqneto@id.uff.br²

Ithamar Ribeiro Rangel, rangelithamar@gmail.com³

¹Universidade Federal Fluminense, PGMEC, Rua Passo da Pátria,156,Niterói-RJ

²Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia de Petróleo, Rua Passo da Pátria,156,Niterói-RJ

³Centro Universitário Geraldo Di Biase, Rua Dep.Geraldo Di Biase,81, Volta Redonda-RJ

Abstract. The diutan gum is a polysaccharide obtained through the fermentation of bacteria of the genus *Sphingomonas*, being classified as a biopolymer. It has several industrial applications, as in the sectors of food, of drugs and oil prospecting, in the latter, being important object in drilling fluids. In the present article, aqueous solutions of diutan gum (4300 ppm) were tested on a rotating rheometer, determining many rheological properties, such as: viscosity; elastic modulus; viscous module; complex modulus and complex viscosity. In conjunction with the gum, tests were performed with addition of inorganic cations, in order to simulate and investigate the influence of the environment in which the fluid is inserted on rheological properties. NaCl (40,000 ppm) was used to simulate the marine environment and cations of calcium (300 ppm) and magnesium (300 ppm) were inserted to simulate contamination by the existing cement in the oil wells. All properties were obtained through the flow curve and frequency ramp tests.

Keywords: diutan gum, rheological properties, inorganic cations, industrial applications,