



ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA-EM-ÓLEO NA PRESENÇA DE CAMPO ELÉTRICO EXTERNO

Monique Lombardo de Almeida

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
Márcio Nele de Souza

Rio de Janeiro
Março de 2014

ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA-EM-ÓLEO NA PRESENÇA
DE CAMPO ELÉTRICO EXTERNO

Monique Lombardo de Almeida

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, DSc.

Prof. Marcio Nele de Souza, DSc.

Prof^a. Rosana Janot Martins, DSc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, DSc.

RIO DE JANEIRO – RJ - BRASIL

MARÇO DE 2014

Almeida, Monique Lombardo de

Estabilidade de Emulsões de Água-em-Óleo na Presença de Campo Elétrico Externo/ Monique Lombardo de Almeida. – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2014.

XIV, 90 p.: il.; 29,7 cm

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Marcio Nele de Souza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 85-90.

1. Estabilidade de emulsões 2. Campo elétrico crítico I. Tavares, Frederico Wanderley *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

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

ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA-EM-ÓLEO NA PRESENÇA DE CAMPO ELÉTRICO EXTERNO

Monique Lombardo de Almeida

Março/2014

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Márcio Nele de Souza

Programa: Engenharia Química

A utilização de campo elétrico para desestabilizar emulsões e separar a fase aquosa da fase óleo é um processo bastante utilizado industrialmente, principalmente na indústria do petróleo, devido a sua alta eficiência. Nesta dissertação, foram produzidas doze emulsões modelos do tipo água-em-óleo. Estas foram caracterizadas segundo o tamanho de gotas da fase dispersa e reologia e, posteriormente, submetidas às análises de estabilidade sob campo elétrico e centrífugo. Para os experimentos sob campo elétrico, foi projetada e confeccionada uma célula de eletrocoalescência que permite a aplicação de campo elétrico uniforme em um pequeno volume de emulsão. A célula, juntamente com a fonte geradora de tensão e um computador com software de comando, constituíram o aparato experimental desenvolvido especialmente para as medidas de campo elétrico crítico.

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

STABILITY OF WATER-IN-OIL EMULSIONS UNDER APPLIED
ELECTRIC FIELD

Monique Lombardo de Almeida

March/2014

Advisors: Frederico Wanderley Tavares

Márcio Nele de Souza

Department: Chemical Engineering

The use of electric field to destabilize emulsions by separating the aqueous phase from the oil phase is a process widely used industrially, particularly in the oil industry, due to its high efficiency. In this dissertation, twelve water-in-oil model emulsions were produced. They were characterized according to their dispersed phase behavior and its rheology and, subsequently, subjected to the analysis of stability in electrical and centrifugal fields. For the electric field experiments, an electrocoalesce cell was designed and fabricated that permits to use an uniform electric field. This cell, along with a source of tension and a computer with a control software constituted the experimental apparatus specially developed for the measurement of critical electric field.

Índice

Capítulo I - Introdução	1
1 – Objetivos específicos da dissertação	2
2 – Estrutura da dissertação	3
Capítulo II – Revisão Bibliográfica	4
1 – Emulsões: Aspectos Gerais	4
1.1– O preparo das emulsões e a importância da formulação	5
1.2 – O importante papel dos agentes emulsificantes	7
1.3 - A Regra de Bancroft e o Balanço Lipofílico-Hidrofílico (HLB)	10
1.4 - A Temperatura de Inversão de Fases (PIT)	12
2 – Características e propriedades das emulsões	14
2.1 – Tipo de emulsão e sua condutividade	14
2.2 – Tamanho de gotas	15
2.3 – Viscosidade	16
2.4 – Estabilidade	18
3 – A desestabilização de emulsões utilizando campo elétrico externo	22
3.1 – Forças atuantes na fase dispersa sob campo elétrico	24
3.2 – Fatores que afetam a coalescência	29
Capítulo III – Metodologia Experimental	34
Parte 1: Desenvolvimento das emulsões modelo	34
1 – Reagentes	34
2 - Materiais e Equipamentos	35
3 - Procedimento Experimental	35

Parte 2: Caracterização das emulsões	38
1 – Caracterização quanto ao tipo	38
2 – Caracterização quanto ao tamanho de gotas da fase dispersa	40
3 – Caracterização quanto à estabilidade em campo centrífugo	44
4 – Caracterização quanto à reologia	46
Parte 3: Determinação do Campo Elétrico Crítico (CEC)	51
1 - Materiais e Equipamentos	55
2 - Procedimento Experimental	55
Capítulo IV – Resultados e Discussões	57
Parte 1: Caracterização das emulsões modelo	57
1 – Caracterização quanto ao tipo de emulsão	57
2 – Caracterização quanto ao tamanho de gotas da fase dispersa	60
3 – Caracterização quanto à estabilidade em campo centrífugo	63
4 – Caracterização quanto à reologia	70
Parte 2: Determinação do Campo Elétrico Crítico (CEC)	77
Capítulo V – Conclusões e Sugestões	83
Capítulo VI – Bibliografia	85

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema simplificado dos tipos de emulsões existentes.....	5
Figura 2: Seção transversal de um agitador do tipo rotor-estator.	6
Figura 3: Mecanismos de estabilização de emulsões: presença de (a) íons adsorvidos, (b) partículas sólidas, (c) moléculas de polímeros adsorvidas e (d) moléculas de surfactantes adsorvidas.....	7
Figura 4: Esquema da molécula de surfactante.....	9
Figura 5: Tipos de micela.....	9
Figura 6: Tipos de distribuição de tamanho de gotas.....	16
Figura 7: Mecanismos de desestabilização de emulsões. Note que processos diferentes podem ocorrer simultaneamente.....	20
Figura 8: Comportamento de uma emulsão w/o na presença de campo elétrico.Em (1) não há aplicação de campo, em (2) as gotas de água encontram-se polarizadas.....	23
Figura 9: Comportamento de uma gota de água na presença de campo elétrico.Em (a) o campo é uniforme e em (b) o campo é não-uniforme.....	25

Figura 10: Duas gotas de tamanhos diferentes distantes de R_1+R_2+s , em um campo elétrico homogêneo E_0 , de ângulo θ	27
Figura 11: Ilustração do mecanismo de <i>drop breakup</i> : (a) ejeção de gotas isoladas; (b) ejeção de uma nuvem de gotas; (c) ejeção de uma nuvem de gotículas.....	30
Figura 12: Fórmulas estruturais de (a) Span 80 e (b) Tween 80.	36
Figura 13: Diagrama de blocos com as emulsões modelo confeccionadas e estudadas.	37
Figura 14: Representação esquemática de uma aparelhagem de vídeo-microscopia.Em (a) temos o microscópio ótico, em (b) a câmera de vídeo e em (c) o computador com o software de análise de imagens capturadas.	41
Figura 15: Esquema de desemulsificação no campo centrífugo. O tamanho das gotas é meramente ilustrativo.	44
Figura 16: Representação do cilindro externo (Searle) em (a) e do cilindro interno (Couette) em (b) da geometria de cilindros concêntricos.....	46
Figura 17: Representação dos vórtices de Taylor formados pela rotação dos cilindros concêntricos.	47
Figura 18: Geometria placa-cone.	48
Figura 19: Representação da geometria de placas paralelas.	49

Figura 20: Esquema da célula original para a determinação do CEC.....	51
Figura 21: Esquema de montagem da célula confeccionada. Em (a) temos a placa de Teflon da base. Esta é coberta por um dos eletrodos de cobre (b). Coloca-se então a folha de Teflon com o espaço para a amostra (c). Por cima, coloca-se o segundo eletrodo de cobre (d) e a placa de Teflon (e) superiores contendo os orifícios para a alimentação de amostra.	52
Figura 22: O sistema de eletrocoalescência, contendo a célula, a fonte de tensão e o computador de controle.	53
Figura 23: Tela inicial do software que controla a fonte geradora de tensão, representando a linha de base do gráfico em patamar (a) e em rampa (b).	54
Figura 24: Fluxograma das análises de campo elétrico crítico. Tem-se que: V_i = tensão inicial; V_f = tensão final; t = tempo de experimento; d = distância intereletrodos.	56
Figura 25: Aspecto das emulsões produzidas.	57
Figura 26: Teste de solubilidade. No béquer da esquerda temos uma gota de emulsão em óleo mineral. No da direita, temos uma gota de emulsão em água deionizada.	58
Figura 27: Teste de molhabilidade realizado na membrana de nitrato de celulose. Tem-se que: A = gota de água, O = gota de óleo mineral e E = gota de emulsão.	60
Figura 28: Axiovert 40 MAT Inverted Microscope, utilizado para observar o comportamento das emulsões.....	61

Figura 29: Cartuchocontendo o filtro DIC para a observação em contraste interferencial.	61
Figura 30: Visualização das gotas de fase dispersa de uma das emulsões produzidas. .	63
Figura 31: Centrífuga com aquecimento NT870, da Nova TécnicaEquipamentos para Laboratório.	64
Figura 32: Gráficos de percentual de água decantada vs. tempo para a taxa de mistura de 10 mil rpm.....	65
Figura 33: Gráficos de percentual de água decantada vs. tempo para a taxa de mistura de 15 mil rpm.....	66
Figura 34: Gráficos de percentual de água decantada vs. tempo para a taxa de mistura de 20 mil rpm.....	67
Figura 35: Gráfico de percentual de água decantada vs. tempo para as emulsões com 3% de surfactante.....	68
Figura 36: Gráfico de percentual de água decantada vs. tempo para as emulsões com 2% de surfactante.....	69
Figura 37: Gráfico de percentual de água decantada vs. tempo para as emulsões com 1% de surfactante.....	69
Figura 38: Gráfico de percentual de água decantada vs. tempo para as emulsões com 0,5% de surfactante.....	70

Figura 39: Reômetro AR-G2, da TA Instruments, acoplado a um banho térmico.	71
Figura 40: Curva de viscosidade do óleo mineral puro.....	71
Figura 41: Curva de viscosidade das emulsões contendo 3% de surfactante.....	72
Figura 42: Curva de viscosidade das emulsões contendo 2% de surfactante.....	73
Figura 43: Curva de viscosidade das emulsões contendo 1% de surfactante.....	73
Figura 44: Curva de viscosidade das emulsões contendo 0,5% de surfactante.....	74
Figura 45: Curva de η_0 vs. taxa de mistura para os percentuais de surfactante estudados.	75
Figura 46: Curva de η_0 vs. percentual de surfactante para as taxas de mistura estudadas.	76
Figura 47: Gráfico obtido em uma das análises de CEC. Envolvida em vermelho, encontra-se a região atribuída à polarização e alinhamento das gotas de água.	79
Figura 48: Curva típica de corrente vs. campo elétrico, construído com os dados dos arquivos de saída fornecido pelo software de comando. Em verde, o primeiro pico de corrente, relacionado ao CEC.....	79
Figura 49: Foto de um eletrodo desgastado após uma das análises de CEC. Nele podemos encontrar manchas pretas de óxido de cobre (II).	82

Índice de Tabelas

Tabela 1: Aplicação do conceito de HLB de Griffin.....	12
Tabela 2:: Algumas condições utilizadas para teste de estabilidade de emulsões.	19
Tabela 3: Valores de viscosidade à taxa nula de cisalhamento (Pa.s) das emulsões estudadas.....	74
Tabela 4: Valores de CEC para as análises de 1200 s e distância intereletrodos de 0,59 mm.....	80
Tabela 5: Valores de CEC para as análises de 1200 s e distância intereletrodos de 0,68 mm.....	80
Tabela 6: Valores de CEC para as análises de 2400 s e distância intereletrodos de 0,59 mm.....	80
Tabela 7: Valores de CEC para as análises de 2400 s e distância intereletrodos de 0,68 mm.....	80

Capítulo I - Introdução

Dentre os contaminantes mais indesejáveis da indústria do petróleo, a água é o que causa maiores problemas para ser retirada, quer devido à quantidade ou ao fato de encontrar-se emulsificada ao óleo. Essa água pode ser proveniente do próprio poço – também chamada de água de formação – ou ser introduzida ao sistema por algum processo de recuperação, como injeção de água ou vapor (UNIVERSIDADE PETROBRÁS, 2007).

No poço, água e óleo bruto encontram-se separados. Porém, em função da forte agitação durante a extração e do cisalhamento causado pela despressurização da válvula choke, formam-se emulsões do tipo água-em-óleo. A separação da água é necessária, pois esta pode causar uma série de problemas como corrosão e formação de depósitos inorgânicos, também chamados de incrustações. Além disso, a presença de água emulsificada aumenta a viscosidade do óleo, aumentando assim a perda de carga e podendo comprometer a eficiência do sistema de bombeio e transferência (UNIVERSIDADE PETROBRÁS, 2007).

A separação de fases usando campo elétrico tem sido utilizada, na indústria do petróleo, há décadas para separar água dispersa em óleo bruto (EOW *et al.*, 2001). A primeira instalação industrial a utilizar a técnica de desidratação elétrica foi desenvolvida pela Petreco, na Califórnia/EUA, em 1911. Os primeiros eletrocoalescedores utilizados na indústria do petróleo eram compostos por grandes tanques contendo eletrodos, divididos em duas partes: uma responsável por promover o aumento de tamanho das gotas de água e outra responsável por separar a fase água da fase óleo sob fluxo laminar. Além de serem superdimensionados, possuíam eficiência baixa e longos tempos de residência (LESS E VILAGINES, 2012).

Atualmente, os eletrocoalescedores comerciais são compostos por um tanque equipado com eletrodos, onde pelo menos um deles é aterrado e outro é isolado. O potencial elétrico é justamente aplicado através do eletrodo isolado (LESS E VILAGINES, 2012).

Há também alguns aparatos que combinam eletrocoalescência e força centrífuga para separar as gotas dispersas de água da fase óleo, evitando assim o uso de produtos químicos e tratamento térmico para diminuir a viscosidade do fluido. Neste caso, o campo elétrico é aplicado para provocar a coalescência e aumentar o diâmetro de gotas suficientemente para as forças centrífugas separarem as gotas sem produzir cisalhamento suficiente para quebrá-las (LESS E VILAGINES, 2012).

Não obstante, a importância da estabilidade de emulsões de água-em-óleo, existem poucos estudos sistemáticos de estabilidade em presença de campo elétrico.

Assim sendo, o foco desta dissertação é desenvolver, caracterizar e estudar a separação eletrostática de emulsões modelo do tipo água-em-óleo. As emulsões serão caracterizadas pela sua fase dispersa e sua reologia, além de serem submetidas ao estudo de estabilidade em campo elétrico e centrífugo.

1 – Objetivos específicos da dissertação

- ✓ Desenvolvimento de emulsões modelo estáveis do tipo água-em-óleo contendo óleo mineral como fase contínua e água como fase dispersa;
- ✓ Realização de testes qualitativos para confirmação do tipo de emulsão;
- ✓ Caracterização do tamanho e forma das gotas da fase dispersa utilizando-se a técnica de microscopia ótica;
- ✓ Caracterização das emulsões modelo quanto ao seu comportamento reológico, utilizando-se o reômetro AR-G2 acoplado a um banho térmico;
- ✓ Idealização/confecção do aparato necessário para as análises em campo elétrico;
- ✓ Estudo da estabilidade das emulsões modelo na presença de campo centrífugo;
- ✓ Avaliar a influência da taxa de mistura e do percentual de surfactante na estabilidade das emulsões sob a ação de campo centrífugo;

- ✓ Caracterização da estabilidade das emulsões na presença de campo elétrico através da determinação do campo elétrico crítico;
- ✓ Avaliar o influência da taxa de mistura e do percentual de surfactante na determinação do campo elétrico crítico;
- ✓ Avaliar o influência do gradiente de tensão e da distância intereletrodos na determinação do campo elétrico crítico.

2 – Estrutura da dissertação

Esta dissertação está dividida em seis capítulos. O Capítulo II apresenta a revisão bibliográfica referente aos aspectos gerais de uma emulsão, suas características e propriedades, e os princípios da desestabilização por campo elétrico.

O Capítulo III descreve a metodologia experimental usada para produzir, caracterizar e estudar a estabilidade das emulsões modelo produzidas. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no Capítulo IV.

A dissertação é encerrada com o Capítulo V, que contém as principais conclusões e sugestões para dar continuidade ao trabalho ora desenvolvido.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

Esta revisão bibliográfica representa um apanhado contendo os principais tópicos estudados para o entendimento e desenvolvimento da dissertação. Primeiramente, são abordados os aspectos gerais das emulsões, como suas estruturas, nomenclaturas, formulação e a importância dos agentes estabilizantes. A segunda parte deste capítulo apresenta as variáveis que caracterizam as emulsões, sendo elas o tipo e a condutividade, o tamanho de gotas de fase dispersa, a viscosidade e a estabilidade. Abordando o foco deste trabalho, a terceira e última parte apresenta um detalhamento da desestabilização das emulsões através da aplicação de campo elétrico.

1 – Emulsões: Aspectos Gerais

Denomina-se emulsão uma dispersão coloidal de um líquido em outro, onde estes apresentam certo grau de imiscibilidade entre si. Tal sistema é composto por uma fase apolar, geralmente composta por hidrocarbonetos - também chamada de “óleo” ou fase oleosa - e uma fase polar, geralmente composta por água - chamada de fase aquosa.

Existem dois principais tipos de emulsões: as chamadas óleo-em-água (o/w), onde a fase apolar encontra-se dispersa na fase aquosa; e as chamadas água-em-óleo (w/o), onde a fase aquosa encontra-se dispersa na fase apolar. Porém, as situações nem sempre são tão simples assim e podemos encontrar emulsões múltiplas do tipo água-em-óleo-em-água ($w_1/o/w_2$) ou óleo-em-água-em-óleo ($o_1/w/o_2$) (SCHRAMM, 2005).

Além destas, SALAGER (2000) relata a existência das chamadas emulsões duplas, em que estas contêm dois tipos diferentes de fase dispersa, podendo ser elas de mesma natureza (mas formando gotas de tamanhos diferentes) ou de natureza diferentes (independente do tamanho de suas gotas).

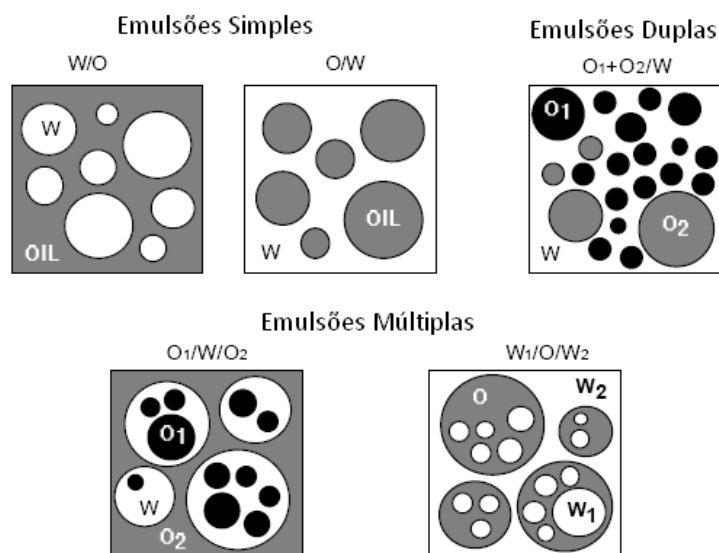


Figura 1: Esquema simplificado dos tipos de emulsões existentes.

Adaptada de SALAGER (2000) .

1.1 – O preparo das emulsões e a importância da formulação

Segundo SALAGER (2000), fazer um sistema emulsionado implica algumas escolhas e ações que podem ser classificadas em três categorias de acordo com o tipo de variáveis que estejam envolvidas. As duas primeiras escolhas estão relacionadas a quais compostos utilizar para fazer a emulsão e à quantidade de cada um deles. A terceira está relacionada à metodologia de preparo da emulsão.

A primeira escolha a ser feita envolve a natureza das substâncias que irão compor a emulsão, ou seja, do óleo, da água e do estabilizante. Estas variáveis de formulação são, juntamente com a temperatura e a pressão, as variáveis físico-químicas intensivas que definem as condições termodinâmicas de equilíbrio do sistema através da igualdade dos potenciais químicos (SALAGER, 2000).

A segunda escolha lida com as chamadas variáveis de composição, que define as quantidades relativas das diferentes substâncias presentes no sistema. Num sistema ternário estabilizante-óleo-água, duas variáveis de composição independentes são suficientes, já que a terceira é a que complementa ao 100%. Geralmente, a concentração de estabilizante e a razão óleo/água (WOR) são as variáveis independentes selecionadas (SALAGER, 2000).

Na maioria das situações que ocorrem na prática existem mais de três substâncias presentes no sistema. Porém o ternário básico considera apenas os componentes de maiores massas ou volumes, negligenciando os aditivos minoritários como os alcoóis e os eletrólitos, mesmo sabendo que estes podem modificar completamente o equilíbrio de fases. Assim, a representação das variáveis de composição pode ser representada por um diagrama ternário bidimensional, onde a temperatura e a pressão são consideradas variáveis externas mantidas constantes (SALAGER, 2000).

Se por alguma razão o sistema for estabilizado por duas substâncias diferentes, estas devem ser consideradas como dois componentes independentes e, então, uma representação quaternária é necessária, ou seja, a representação deve ser feita por um diagrama tridimensional tetraédrico, para cada temperatura e pressão constantes (SALAGER, 2000).

A última categoria envolve algumas escolhas relacionadas ao protocolo de emulsificação. Geralmente, emulsões são produzidas através do simples cisalhamento do sistema bifásico durante um período de tempo, já que estas raramente são formadas de forma espontânea (SALAGER, 2000).

Existem vários tipos de agitadores mecânicos utilizados para este processo, desde simples pás de agitação – que conseguem produzir gotas de fase dispersa com cerca de 10 μm – até agitadores do tipo rotor-estator (Figura 2), os mais comumente usados na produção de emulsões (PARTICLE SCIENCES, 2009).



Figura 2: Seção transversal de um agitador do tipo rotor-estator.

Adaptada de *PARTICLE SCIENCES* (2009).

Os agitadores do tipo rotor-estator operam por meio de bombeamento das fases da emulsão através de uma abertura estreita entre um cilindro perfurado (o estator) e as lâminas de um agitador rotatório (o rotor), que gira rapidamente de forma a produzir gotas de aproximadamente 1 μ m. Porém, caso seja necessário gotas menores que 1 μ m, é recomendado o uso de dispersores de ultrassom (PARTICLE SCIENCES, 2009).

É importante ressaltar que, independente de qual seja o protocolo de emulsificação, este deve ser seguido à risca, de forma a garantir a reprodutibilidade da emulsão produzida.

1.2 – O importante papel dos agentes emulsificantes

Existem 4 tipos de materiais que podem atuar como agentes emulsificantes, a saber: materiais iônicos, sólidos coloidais, polímeros e surfactantes (Figura 3) (MYERS, 1999).

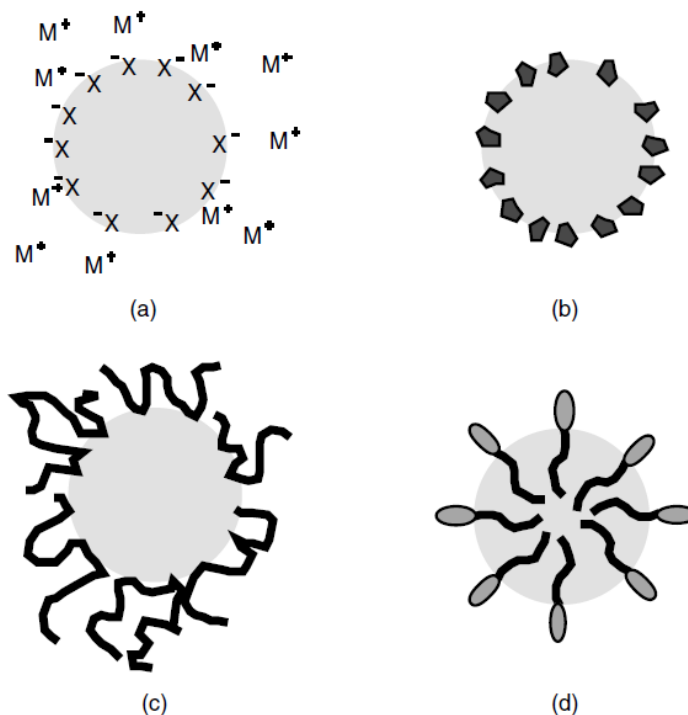


Figura 3: Mecanismos de estabilização de emulsões: presença de (a) íons adsorvidos, (b) partículas sólidas, (c) moléculas de polímeros adsorvidas e (d) moléculas de surfactantes adsorvidas.

Adaptada de MYERS, D. (1999).

Materiais iônicos adsorvidos (sais) não causam grandes modificações na tensão interfacial, podendo aumentá-la em raros casos, o que pouco facilita a emulsificação. Porém, em condições apropriadas, tais sais podem ajudar a estabilizar o sistema criando uma fina barreira eletrostática entre as gotas de fase dispersa, e alterando algumas propriedades físicas locais do sistema como a constante dielétrica, a viscosidade e a densidade (MYERS, 1999).

Já as partículas sólidas não afetam diretamente a tensão interfacial do sistema, mas estabilizam a emulsão formando uma barreira física entre as gotas de fase dispersa, o que retarda ou até impede a coalescência. A eficácia destes materiais está diretamente ligada ao tamanho de suas partículas e as interações interfaciais entre a superfície sólida e as duas fases líquidas que constituem o sistema. Em geral, as partículas devem ser molhadas parcialmente por ambas as fases, mas devem ter uma ligeira preferência pela fase contínua (MYERS, 1999).

Polímeros adsorvidos são muito importante como estabilizantes. Sua ação pode ser baseada nas interações estéricas ou eletrostáticas entre as gotas de fase dispersa, nas mudanças de viscosidade e elasticidade da interface de tais gotas, ou na mudança de viscosidade da fase contínua. Na maioria dos casos, a estabilização do sistema é decorrente da combinação desses três fatores (MYERS, 1999).

A última e maior classe de emulsificantes são os surfactantes, que são compostos químicos que tendem a se adsorver na interface água/óleo com a finalidade de minimizar a energia livre no limite entre as fases, diminuindo a tensão e impondo uma barreira estabilizante entre as gotas de fase dispersa (MYERS, 1999).

Estruturalmente, surfactantes são caracterizados por moléculas que consistem de pelo menos duas partes, uma liofílica (solúvel no fluido) e uma liofóbica (insolúvel no fluido), como podemos ver na Figura 4. São classificados de acordo com sua cabeça polar e estão divididos em: aniônicos, catiônicos, não-iônicos e zwitteriônicos (contêm carga catiônica e aniônica em condições normais). Também existem aqueles que são ditos anfóteros, ou seja, podem ser catiônicos, aniônicos ou zwitteriônicos dependendo do pH (LINDMAN *et. al.*, 2000).

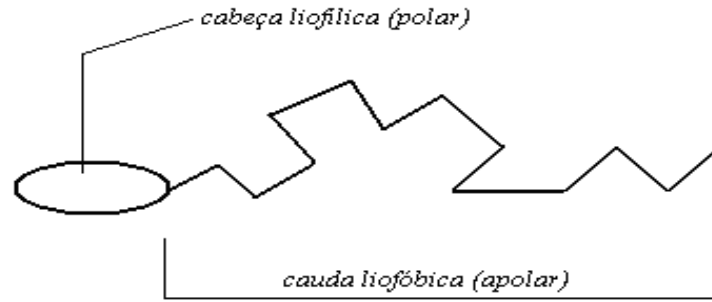


Figura 4:Esquema da molécula de surfactante.

Reproduzida de *HOLMBERG, JÖNSSON, KRONBERG E LINDMAN (2000)*.

Para SALAGER (2000), as moléculas de surfactante apresentam um comportamento bastante peculiar, que é inerente a sua estrutura. Primeiro porque elas tendem a se adsorver nas interfaces, onde podem realizar sua dupla afinidade colocando a parte polar em contato com a fase aquosa e a parte apolar com a fase oleosa ou o ar. E segundo porque elas reduzem a incompatibilidade com o solvente através de um tipo específico de agregados: as chamadas micelas.

Ainda segundo SALAGER (2000), micelas são agregados coloidais que se formam acima de uma concentração específica de surfactante, a concentração micelar crítica (CMC). Na Figura 5 vemos que numa micela normal os grupos hidrofílicos estão voltados para a fase contínua aquosa e as caudas hidrofóbicas estão voltadas para a região interna da micela, onde se localiza a parte oleosa. Já na situação de uma micela inversa, as caudas apolares estão voltadas para a fase contínua oleosa, enquanto que suas cabeças polares estão voltadas para o interior da micela.

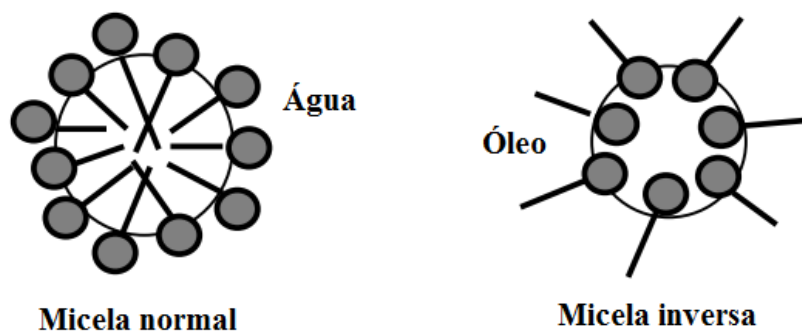


Figura 5:Tipos de micela.

Adaptada de *SALAGER (2000)*.

Devido a sua alta efetividade, os surfactantes são de importância vital na maioria dos sistemas reais, facilitando a formação de gotas pequenas de fase dispersa com baixo *input* de energia (MYERS, 1999). Para tanto, o surfactante deve reduzir a tensão interfacial entre os líquidos de tal forma que as novas interfaces das gotas sejam formadas rapidamente. Além disso, cada nova interface formada deve ser rapidamente recoberta por uma monocamada de surfactante, de forma a evitar a coalescência entre as gotas (LINDMAN *et. al.*, 2000).

Segundo DANOV *et al.* (2001), as moléculas de surfactante adsorvidas nas novas interfaces geradas impedem a coalescência de duas maneiras. Primeiramente, a presença de surfactante dá origem a forças repulsivas - que podem ser de origem eletrostática, estérica ou de oscilação estrutural - entre as gotas, provocando uma estabilidade ao sistema. Além disso, a camada de surfactante adsorvida, diminui (ou até mesmo remove completamente) a mobilidade tangencial das superfícies das gotas, o que desacelera as colisões entre elas; processo esse conhecido como estabilização cinética. Este último está relacionado ao efeito de Marangoni, ou seja, ao aparecimento de gradientes de adsorção e tensão interfacial ao longo das superfícies de duas gotas em colisão. Tais gradientes permitem que as gotas sofram deformação sem se romperem, o que nos leva a concluir que as monocamadas de surfactante formadas aumentam a elasticidade das novas interfaces.

A nível molecular, a escolha do surfactante para uma dada aplicação deve levar em consideração o tipo de emulsão desejada e a natureza da fase óleo, como veremos a seguir.

1.3 - A Regra de Bancroft e o Balanço Lipofílico-Hidrofílico (HLB)

De modo geral, podemos dizer que surfactantes solúveis em fase aquosa geram emulsões o/w, enquanto surfactantes solúveis em fase oleosa produzem emulsões w/o. Essa é a chamada regra de Bancroft, uma regra inteiramente qualitativa (LINDMAN *et. al.*, 2000).

Na tentativa de tornar a regra de Bancroft algo quantitativo, Griffin introduziu o conceito de HLB (hydrophilic-lipophilic balance) de um surfactante. Tal conceito é uma aproximação baseada numa escala empírica adimensional de 0 a 20, usada para descrever o balanço entre tamanho e força dos grupamentos hidrofílicos e lipofílicos de uma molécula emulsificante. O HLB é usado para surfactantes não-iônicos e é bastante útil para iniciar a seleção de um surfactante quando queremos produzir uma emulsão (LINDMAN *et.al*, 2000).

Segundo a escala proposta por Griffin, temos que para formar uma emulsão w/o o emulsificante precisa ter um HLB na faixa de 3-6 enquanto que para formar uma emulsão o/w o emulsificante precisa ter HLB na faixa de 8-18 (Tabela 1) (LINDMAN *et.al*, 2000). O valor de HLB para um determinado surfactante pode ser facilmente encontrado na literatura.

Empiricamente foi determinado que uma combinação de surfactantes, um mais hidrofílico e outro mais hidrofóbico, é mais eficiente para estabilizar uma emulsão que apenas um tipo de surfactante no meio. A vantagem do uso de uma mistura está relacionada ao fato de o sistema possuir em seu interior tanto moléculas de surfactante com afinidade pelo óleo quanto pela água, o que facilitaria a estabilização das novas interfaces formadas por ambos os seus lados. Assim, a mistura de um emulsificante de alto HLB com um emulsificante de baixo HLB é bastante usado na prática (LINDMAN *et.al*, 2000).

Para misturas de surfactantes, o HLB final da mistura é dado pela Equação 1:

$$HLB_{mistura} = f_X \cdot HLB_X + (1 - f_X) \cdot HLB_Y \quad (1)$$

Onde f_X é a fração molar do surfactante X na mistura e $(1 - f_X)$ é a fração molar do surfactante Y na mistura (MYERS, 1999).

Vale lembrar que surfactantes não-iônicos são muito sensíveis a efeitos de temperatura. Assim sendo, as faixas de HLB propostas por Griffin são válidas a temperatura ambiente. Além da temperatura, outros fatores que podem modificar a formação de emulsões são a concentração de eletrólitos na água, a polaridade do óleo, a proporção óleo/água, impurezas no óleo ou presença de outros aditivos (LINDMAN *et.al*, 2000).

Tabela 1:Aplicação do conceito de HLB de Griffin.^(a)

Faixa de HLB	Aplicação
3-6	Emulsificante w/o
7-9	Humectante
8-14	Emulsificante o/w
9-13	Detergente
10-13	Solubilizante
12-17	Dispersante

(a) Adaptada de LINDMAN, HOLMBERG, JÖNSSON, KRONBERG (2000).

1.4 - A Temperatura de Inversão de Fases (PIT)

Como mencionado anteriormente, os surfactantes não-iônicos são muito sensíveis a mudanças na temperatura do sistema, de tal forma que um mesmo surfactante pode produzir uma emulsão o/w em baixa temperatura e uma emulsão w/o em alta temperatura. Então, a temperatura na qual uma emulsão inverte de o/w para w/o (ou vice versa) é chamada de temperatura de inversão de fases (PIT) do sistema. A inversão de fases pode ser facilmente observada por uma mudança brusca na condutividade do sistema.(LINDMAN *et. al.*, 2000)

Ao compararmos os conceitos de HLB e PIT, vemos que, enquanto o HLB é uma propriedade característica das moléculas de surfactante isoladamente, a PIT é uma propriedade da emulsão que indica o balanceamento entre a hidroflicidade e a lipoflicidade do surfactante usado. (LINDMAN *et. al.*, 2000)

Percebemos também que tanto o HLB quanto o PIT são funções das cadeias polioxoetilênicas presentes nos surfactantes. Assim, quanto maior o tamanho dessa cadeia maior o valor do HLB do surfactante e maior a PIT. Há ainda outros fatores que afetam a PIT: (LINDMAN *et. al.*, 2000)

- Natureza do óleo. Quanto mais apolar o óleo, maior a PIT.
- Concentração de eletrólitos e tipo de sal. A PIT decresce com a adição da maioria dos sais (mas não todos).
- Aditivos no óleo. Aditivos que aumentam a polaridade do óleo – como os ácidos graxos e alcoóis – reduzem consideravelmente a PIT. Aditivos muito solúveis em água – como o etanol e isopropanol – causam o efeito oposto na PIT.
- Proporção entre as fases. Para surfactantes puros, podemos considerar que a PIT mantém-se constante para a relação óleo/água entre 0,2 e 0,8. Para surfactantes contendo espécies com vários HLB's, a variação da razão óleo/água irá afetar a distribuição das espécies entre as fases, causando um aumento na PIT com o aumento da razão óleo/água.

Uma importante observação é que, assim como o HLB, a PIT é válida apenas para surfactantes não-iônicos, já que para os iônicos quanto maior a temperatura do sistema, maior a solubilidade do surfactante no meio (LINDMAN *et. al.*, 2000).

2 – Características e propriedades das emulsões

2.1 – Tipo de emulsão e sua condutividade

A primeira e mais importante propriedade a ser determinada em uma emulsão é o seu tipo, que pode ser de água-em-óleo (w/o), óleo-em-água (o/w) ou eventualmente uma emulsão múltipla, como mencionado anteriormente.

Existem vários métodos qualitativos de identificação do tipo de emulsão. Muitas vezes, esses métodos podem ser falhos por uma série de fatores, inclusive porque os sistemas emulsionados podem ser muito complexos.

O método mais conhecido e difundido baseia-se na capacidade da emulsão de solubilizar preferencialmente o líquido que constitui sua fase contínua original. BECHER (1957) descreve que uma emulsão de o/w seria solúvel em água e insolúvel em seu óleo original; e uma emulsão de w/o seria solúvel no seu óleo original e insolúvel em água.

Apesar de serem simples e necessitarem de pequenas amostras para serem realizados, os métodos qualitativos não permitem, por exemplo, detectar a ocorrência de uma inversão de fases com precisão, caso isto seja necessário. Como geralmente a fase aquosa da emulsão possui alguma concentração de eletrólito e a fase óleo não, a condutividade elétrica torna-se uma propriedade importante a ser determinada, podendo esta ser utilizada para detectar o tipo de emulsão (SALAGER, 2000).

Como aproximação, pode-se dizer que a condutividade elétrica de uma emulsão κ_{em} é proporcional à condutividade de sua fase contínua $\kappa_{contínua}$ e a sua fração volumétrica $\varphi_{contínua}$:

$$\kappa_{em} = \kappa_{contínua} \cdot \varphi_{contínua} \quad (2)$$

Segundo SALAGER (2000) a variação de condutividade depende também da média e da distribuição de tamanhos de gota, porém não é muito sensível a estes parâmetros, a menos que ocorra grandes mudanças em suas características. Isso significa dizer que a condutividade de uma emulsão varia com a proporção de sua fase contínua.

A condutividade de emulsões w/o é bem menor que as de o/w, o que era de se esperar já que a condutividade elétrica da fase óleo pode ser de 100 à 1000 vezes menor que a condutividade da fase aquosa. Consequentemente, o ponto onde a emulsão inverte de fase – ou muda de tipo – corresponde a uma grande mudança na condutividade, o que pode se detectado até com os condutivímetros mais rudimentares, contanto que este possua um sistema de agitação de forma a garantir que a emulsão não separe de fase dentro de sua célula (SALAGER, 2000).

2.2 – Tamanho de gotas

Além do tipo, a segunda maior forma de caracterização de emulsões é pelo seu tamanho de gotas. Como a emulsificação é um processo de agitação aleatória, a emulsão resultante é dada por um sistema polidisperso onde gotas pequenas e grandes coexistem (SALAGER, 2000).

A melhor forma de se descrever uma emulsão seria por sua distribuição de tamanho de gotas (DTG), o que dá ao analista um levantamento estatístico da fragmentação da fase dispersa. Tal informação é extremamente valiosa na prática, já que tanto a estabilidade do sistema quanto sua viscosidade final depende diretamente desta distribuição (SALAGER, 2000).

O tamanho de gotas pode ser mensurado por várias técnicas, desde as mais rudimentares até as mais sofisticadas. Existem técnicas visuais (como a microscopia e a vídeo-microscopia), espalhamento de luz, ressonância magnética nuclear, técnicas acústicas, dentre outras. A lista é vasta e a escolha do método depende das propriedades da emulsão a ser analisada (SJOBLOM *et.al.*, 2002).

As técnicas visuais permitem fazer uma análise individual gota à gota. Neste caso, aconselha-se fazer a medição de tamanho de 500 gotas e tirar uma média dos valores coletados o que pode ser cansativo e conter um erro de análise grande. Quando a DTG é medida por um aparelho analisador, a distribuição de frequência geralmente é feita em volume, ou seja, através da razão de volume de gotas inclusas num determinado volume total de amostra (SALAGER, 2000).

A Figura 6 representa os diferentes tipos de espectros DTG's que podem ser fornecidos por um analisador de tamanho de partícula. Além do espectro, geralmente, o analisador também fornece o valor do tamanho de gota médio do analito.

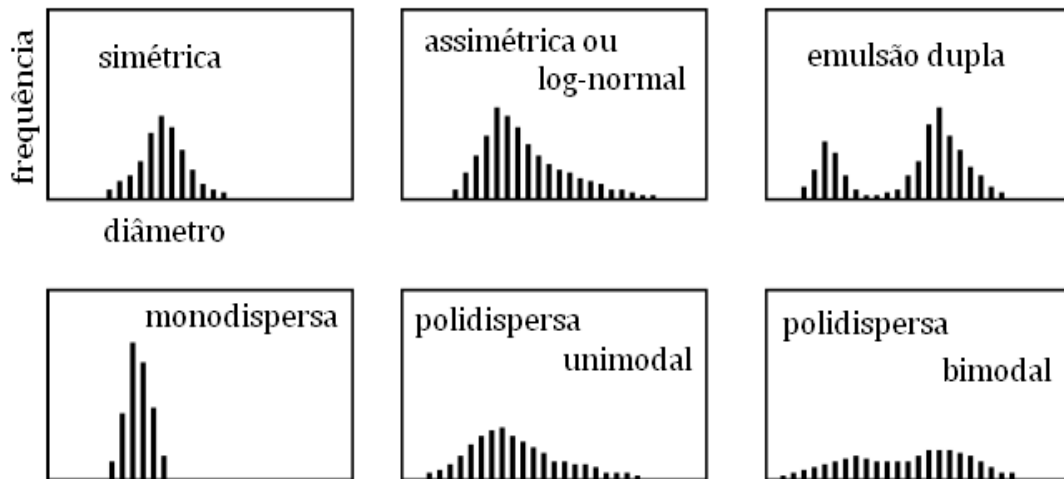


Figura 6: Tipos de distribuição de tamanho de gotas.

Adaptada de SALAGER (2000).

2.3 – Viscosidade

De uma forma geral, a viscosidade de um sistema emulsionado é proporcional à viscosidade de sua fase contínua:

$$\eta_{emulsão} = \eta_{contínua} \cdot f(\text{outras variáveis}) \quad (3)$$

Sendo $f(\text{outras variáveis})$ referente à contribuição de outros efeitos, ou seja, aqueles que não são dependentes da fase contínua. Obviamente, $f(\text{outras variáveis})$ tende ao valor da unidade quando a fração volumar de fase dispersa ($\varphi_{dispersa}$) tende a zero. Assume-se que esta relação é válida em todos os tipos de sistemas, mesmo para aqueles que contém alta concentração de fase dispersa (SALAGER, 2000).

A razão entre a viscosidade da emulsão e a viscosidade de sua fase contínua é geralmente chamada de viscosidade relativa (η_r):

$$\eta_r = \frac{\eta_{emulsão}}{\eta_{contínua}} \rightarrow 1 \text{ quando } \varphi_{dispersa} \rightarrow 0 \quad (4)$$

Outro fator que tem influência sobre a viscosidade de um sistema emulsionado é a fração de fase dispersa. Se as gotas dispersas são escassas, estas encontram-se distantes o suficiente para não interagirem entre si, e a única interação que ocorre é entre cada uma das gotas isoladas e o meio que as envolvem. Neste caso, a contribuição das gotas de fase dispersa no aumento da viscosidade da emulsão final é dada pela equação de Einstein (SALAGER, 2000):

$$\eta_r = 1 + 2,5 \cdot \varphi_{dispersa} \quad (5)$$

Tal equação é válida apenas para frações volumares de fase dispersa menores que 0,02. Quando o número de gotas dispersas aumenta, as interações entre as gotas tornam-se predominantes e causam aumento na viscosidade da emulsão final (SALAGER, 2000). É então conveniente utilizar uma função polinomial semi-empírica para a viscosidade relativa.

$$\eta_r = 1 + k_1 \cdot \varphi_{dispersa} + k_2 \cdot \varphi_{dispersa}^2 + k_3 \cdot \varphi_{dispersa}^3 + \dots \quad (6)$$

Donde k_1 é o coeficiente de Einstein (2,5 para esferas rígidas), k_2 é um coeficiente que representa a interação hidrodinâmica entre as gotas ($k_2 = 6,2$). O termo de interação hidrodinâmica é normalmente suficiente para descrever a viscosidade de dispersões até $\varphi_{dispersa} = 0,2$. Acima dessa fração, termos de ordem superior são necessários (TADROS, 2005).

Ao considerarmos as gotas como esferas rígidas com tamanhos idênticos, o arranjo tridimensional mais denso é chamado de arranjo hexagonal compacto, que preenche 74% de espaço. Assim, no caso mais favorável possível, o valor máximo de $\varphi_{dispersa}$ é de 0,74, no qual a viscosidade seria infinita. Na prática, tal arranjo não pode ser atingido e a viscosidade infinita é alcançada por um sistema monodisperso a uma $\varphi_{dispersa}$ de 0,65-0,70 (SALAGER, 2000).

Entretanto, os sistemas emulsionados não são monodispersos, contendo uma distribuição de tamanho de gotas, de forma que gotas pequenas se alojam nos espaços entre as gotas maiores. Como consequência, podemos dizer que não há limites para $\varphi_{dispersa}$ (SALAGER, 2000).

Segundo SALAGER (2000), uma emulsão pode ser considerada uma solução homogênea se a observarmos em grande escala (aproximadamente umas 100 ou 1000 vezes maior que seu tamanho de gotas), com propriedades reológicas constantes, haja visto que não há mudanças nas características de uma emulsão quando esta é posta em movimento. Em outras palavras, as tensões mecânicas exercidas sobre emulsões estáveis durante as medidas de reologia não produzem mudanças em suas características. Porém, quando estas possuem 60-70% de fase dispersa se tornam fluidos pseudoplásticos e a viscosidade torna-se dependente da taxa de cisalhamento aplicada. Acima de 85-90% de fase dispersa, as emulsões não se comportam mais como fluidos simples e geralmente são descritas como viscoelásticas.

Um terceiro fator a ser levado em consideração seria a distribuição de tamanhos de gota. Emulsões que contém gotas pequenas apresentam uma alta área superficial por unidade de volume, quando comparadas as que contém gotas maiores. Como o efeito de atrito entre as gotas está relacionado à área superficial, um aumento na viscosidade está associado a um decréscimo na média de tamanhos de gota (SALAGER, 2000).

2.4 – Estabilidade

O conceito de estabilidade de uma emulsão está sempre ligado ou à persistência ou ao decaimento de um sistema disperso sob determinadas circunstâncias. SALAGER (2000) menciona que um sistema emulsionado é dito estável quando não sofre alteração em seus aspectos por mais de três anos, e instável se sofre separação de fases após alguns minutos. Ainda segundo ele, qualquer coisa entre estes extremos é necessário quantificar de alguma forma a evolução da estabilidade com o tempo.

Podemos encontrar na Tabela 2 as condições gerais comumente utilizadas para avaliar a estabilidade de emulsões.

Tabela 2:: Algumas condições utilizadas para teste de estabilidade de emulsões.^(b)

Condições de Estocagem	Período de Estocagem
Temperatura ambiente	25°C por 3 anos
Temperatura elevada	37°C por 6 meses e 45°C por 6 meses
Geladeira	Aproximadamente 4°C por 3 meses
Exposição à luz	1 mês de exposição direta à luz do dia ou numa cabine de luz

(b) Adaptada de *PARTICLE SCIENCES TECHNICAL BRIEF*.

Vários fatores influenciam na estabilidade das emulsões, incluindo viscosidade, tamanho da gota, razão volumar da fase, temperatura, pH, envelhecimento da emulsão, tipo do emulsificante presente, diferença de densidade e agitação (GOODWIN, 2004).

A instabilidade termodinâmica de uma emulsão é regida pela variação do tamanho das partículas internas, ou seja, à medida que a fase interna tenta se aglomerar, esta tende a se separar como uma segunda fase. Os surfactantes (emulsificantes) são adicionados ao meio de forma a diminuir a tensão interfacial e, assim, retardar a segregação das fases (GOODWIN, 2004).

Métodos tradicionais de quebra incluem centrifugação, tratamento térmico, tratamento elétrico e adição de agentes químicos, contendo sabões, ácidos graxos e alcoóis de cadeia longa (GOODWIN, 2004).

O processo de quebra de emulsões pode ocorrer por vários mecanismos, como cremação, sedimentação, floculação e coalescência (Figura 7) (GOODWIN, 2004).

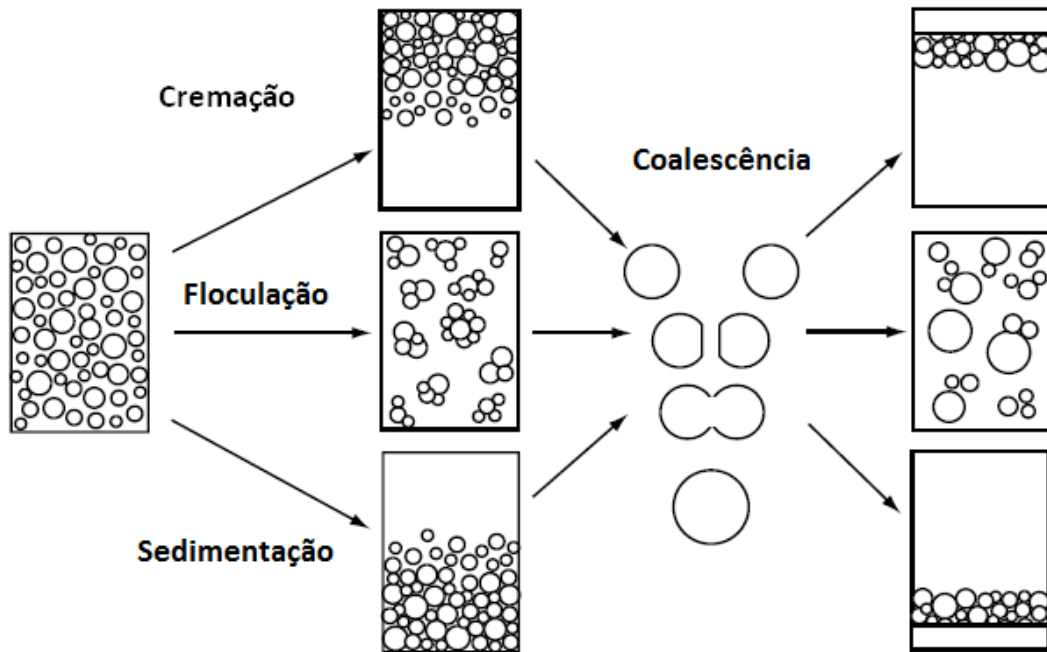


Figura 7: Mecanismos de destabilização de emulsões. Note que processos diferentes podem ocorrer simultaneamente.

Adaptada de GOODWIN, J. W (2004).

Os processos de cremação e sedimentação são resultados da diferença de densidade entre as fases. Dentre esses dois processos, a cremação é o mais comum devido ao fato de que o óleo geralmente é menos denso que a fase aquosa. Já no processo de floculação, as gotículas de emulsão estão em um mínimo secundário de energia, onde estas se encontram bastante próximas uma das outras mas ainda mantêm sua integridade. Esses três processos são reversíveis, onde o estado original pode ser restabelecido através de forças de cisalhamento. (GOODWIN, 2004)

Uma observação curiosa é que o termo cremação (*creaming* em inglês) advém do processo mais comum de desemulsificação: a separação do leite em seu creme e sua parte desnatada (PARTICLE SCIENCES, 2011).

O fenômeno de coalescência é um pouco mais severo e, portanto, irreversível, pois as gotículas se fundem umas com as outras formando agregados maiores, que podem se manter dispersos na fase aquosa, decantar ou flutuar (GOODWIN, 2004).

Outro mecanismo de desestabilização (que não está contido no esquema da Figura 7) é o amadurecimento de Ostwald. Neste processo, as gotículas que possuem grande relação área/volume perdem matéria até desaparecer, enquanto gotículas maiores crescem em tamanho. Isto é causado por difusão das moléculas na fase dispersa através do meio contínuo. Para emulsões do tipo o/w, a taxa de amadurecimento de Ostwald depende da solubilidade do óleo na água e tal processo é muito mais pronunciado em emulsões aquosas contendo hidrocarbonetos de cadeia curta como hexano, quando comparado a hidrocarbonetos maiores, como o hexadecano, por exemplo (GOODWIN, 2004).

As técnicas mais utilizadas para detectar a desestabilização física podem abranger desde uma simples observação a olho nu até instrumentos analíticos, que são mais precisos e confiáveis. Os métodos mais comuns utilizados incluem a microscopia, espectroscopia, turbidez e análise do tamanho de partículas. Porém, a maior parte das emulsões existentes, principalmente cuja fase orgânica contém frações de petróleo, são concentradas e opacas, caindo assim fora do limite de detecção dos instrumentos de análise (GOODWIN, 2004).

3 – A desestabilização de emulsões utilizando campo elétrico externo

A destruição de emulsões altamente estáveis na indústria do óleo e gás é extremamente importante durante os processos de extração, processamento, preparação e transporte do óleo. (KOVALEVA *et. al.*, 2011) Emulsões do tipo água-em-óleo (w/o) são facilmente formadas, por exemplo, durante a extração e o refinamento de petróleo, causando problemas em diferentes estágios do processamento, como a corrosão de dutos, bombas e outros equipamentos, complicações devido ao aumento da viscosidade do óleo por causa das gotas de água dispersas, e a desativação do catalisador usado no craqueamento através da adsorção das gotas de água. Além disso, há uma série de outras razões comerciais para realizar a remoção dessa água emulsionada (EOW E GHADIRI, 2002).

Independentemente da composição da fase óleo (seja ela petróleo ou não), a aplicação de campo elétrico em uma emulsão w/o estável causa polarização e aglomeração das gotas de água, podendo levar à coalescência (EOW *et. al.*, 2001).

Após coalescer, a separação gravitacional das gotas maiores formadas é governada pela equação de Stokes (Equação 7), que mostra que uma maior taxa de sedimentação V_s advém da formação de gotas de tamanhos maiores (r), do aumento da diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa ($\Delta\rho$) e da diminuição da viscosidade da fase contínua (η) (EOW *et. al.*, 2001).

$$V_s = \frac{2}{9} \frac{r^2 \cdot g \cdot \Delta\rho}{\eta} \quad (7)$$

Assim, podemos descrever o comportamento da emulsão w/o em três etapas (Figura 8):

- (1) Na ausência de campo elétrico, as gotas de água estão distribuídas em movimento Browniano. Além disso, pode ocorrer um certo grau de floculação.
- (2) Ao aplicarmos o campo, as gotas se polarizam e se ordenam, alinhando-se entre os eletrodos.

(3) Ao atingir um valor de campo específico – chamado de campo elétrico crítico (CEC) – as gotas começam a coalescer, resultando em “pontes” de água entre os eletrodos (ASKE *et. al.*, 2002).

O campo elétrico crítico pode ser considerado uma medida quantitativa de estabilidade. Quanto maior o CEC, mais estável é a emulsão, e vice-versa. Podemos identificá-lo facilmente através do rápido crescimento da condutividade do meio, devido à fase aquosa que surge (ASKE *et. al.*, 2002).

Vale ressaltar que o CEC é uma medida cumulativa, ou seja, contém as contribuições da floculação e da coalescência. Logo, é necessária energia suficiente para polarizar e aglomerar as gotas de água (floculação) mais um tanto de energia para rompê-las (coalescência) para formar as “pontes” condutoras. Esse somatório de energia resulta no valor de CEC (ASKE *et. al.*, 2002).

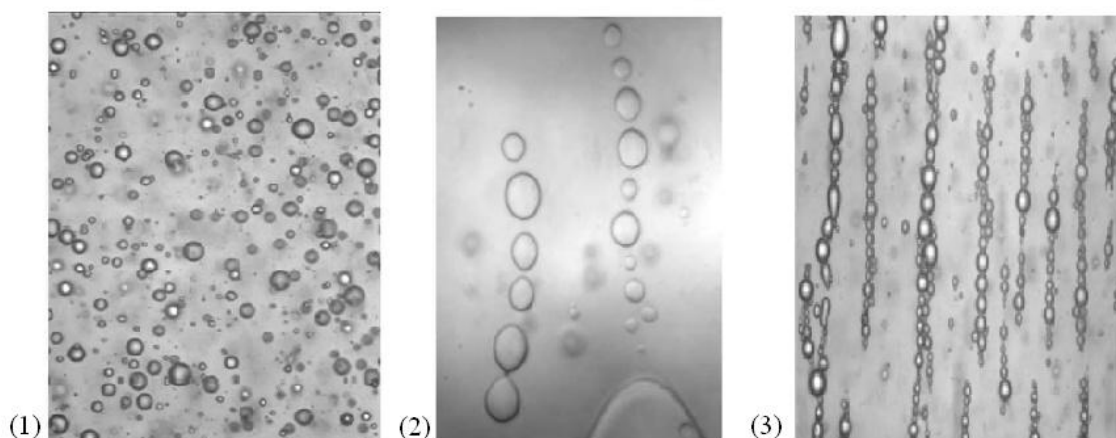


Figura 8: Comportamento de uma emulsão w/o na presença de campo elétrico. Em (1) não há aplicação de campo, em (2) as gotas de água encontram-se polarizadas e em (3) há a formação de “pontes” entre os eletrodos.

Adaptada de ASKE, KALLEVIK E SJÖBLOM (2002).

3.1 – Forças atuantes na fase dispersa sob campo elétrico

3.1.1 – Forças atuantes em uma gota isolada

Como mencionado anteriormente, na presença de um campo elétrico externo, a distribuição de cargas na superfície das gotas de água dispersas irá resultar em forças atrativas, levando à coagulação. Num fluido estagnado, o somatório das forças atuantes irá causar a aceleração das gotas de água, segundo a Equação 8 (PEDERSEN *et. al.*, 2003):

$$m_g \frac{dv}{dt} = F_g + F_e + F_a \quad (8)$$

Onde m_g é a massa da gota, v é a velocidade da gota, F_g é a força da gravidade, F_e é a força elétrica que age sob a gota na direção do campo aplicado e F_a é a força de resistência (arraste) causada pela viscosidade, que atua na direção contrária ao campo (PEDERSEN *et. al.*, 2003). Tais forças serão descritas a seguir com mais detalhes.

a) A força elétrica F_e

Quando uma gota de água neutra é colocada sob a influência de um campo elétrico, esta se torna polarizada e mudanças ocorrem em sua superfície. Para uma gota em um campo elétrico uniforme (Figura 9a), a magnitude da força atuante em cada um de seus lados é igual, resultando em uma força de translação igual a zero. Porém, se for aplicado um campo elétrico não-uniforme (Figura 9b), a força elétrica atuante em um dos lados será maior que o outro, o que originará uma força resultante que puxa a gota para o lado onde o campo é mais forte. Tal fenômeno é conhecido como dieletroforese (PEDERSEN *et. al.*, 2003).

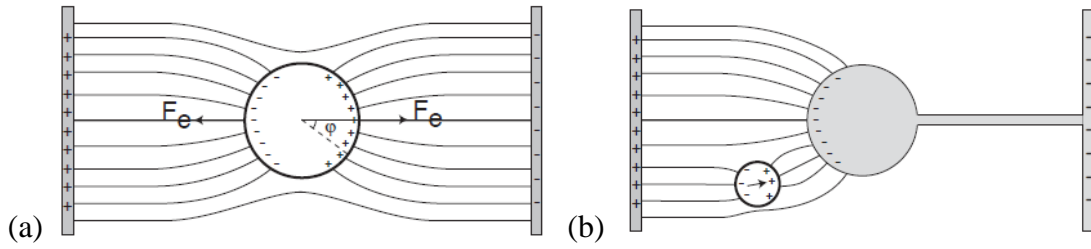


Figura 9: Comportamento de uma gota de água na presença de campo elétrico. Em (a) o campo é uniforme e em (b) o campo é não-uniforme.

Adaptada de PEDERSEN, ILDSTAD E NYSVEEN(2003).

Se a gota de água é suficientemente pequena e considerada homogênea, a força dieletroforética atuante sobre ela pode ser expressa, com boa aproximação, pela Equação 9 (PEDERSEN *et. al.*, 2003):

$$F_e = \mu \cdot \nabla E \quad (9)$$

Onde μ é o momento de dipolo e E_0 campo elétrico médio aplicado sobre a gota. No caso de uma pequena gota neutra de água, a força elétrica é dada pela Equação 10 (PEDERSEN *et. al.*, 2003):

$$F_e = 2\pi \cdot r^3 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{\acute{o}leo} \cdot \frac{\epsilon_{\acute{a}gua} - \epsilon_{\acute{o}leo}}{\epsilon_{\acute{a}gua} + 2 \cdot \epsilon_{\acute{o}leo}} \cdot \nabla |E|^2 \quad (10)$$

Onde r é o raio da gota, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, $\epsilon_{\acute{o}leo}$ é a permissividade elétrica na fase contínua e $\epsilon_{\acute{a}gua}$ é a permissividade elétrica na fase dispersa. Tanto para o campo a.c. quanto para o d.c., a força resultante de translação toma a direção da região de campo elétrico mais intenso (PEDERSEN *et. al.*, 2003).

b) A força gravitacional F_g

A força gravitacional resultante que atua numa gota de fase dispersa é dada pela Equação 11:

$$F_g = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot (\rho_{\acute{a}gua} - \rho_{\acute{o}leo}) \cdot g \quad (11)$$

Onde r é o raio da gota, g é a aceleração da gravidade, $\rho_{\acute{a}gua}$ é a densidade da fase dispersa e $\rho_{\acute{o}leo}$ é a densidade da fase contínua (PEDERSEN *et. al.*, 2003).

c) A força de arraste F_a

Quando as gotas de fase dispersa se deslocam, o óleo oferece resistência a tal movimento, gerando uma força de arraste. Num fluido estagnado, essa força pode ser expressa pelo coeficiente de arraste (C_a) da seguinte equação:

$$F_a = \frac{1}{2} \cdot \rho_{\text{óleo}} \cdot C_a \cdot A \cdot v^2 \quad (12)$$

Sendo A é a área representativa da gota e v a velocidade da gota (PEDERSEN *et al.*, 2003). C_a é expresso como função do número de Reynolds pela seguinte equação:

$$C_a = \frac{24}{Re} \frac{\lambda + 2/3}{\lambda + 1} \quad (13)$$

Sendo $\lambda = \eta_d / \eta_c$ a razão entre as viscosidades da fase dispersa (η_d) e da fase contínua (η_c) (SJOBLOM, 1996).

3.1.2 – Forças atuantes em pares de gotas

Segundo SJOBLOM (1996), devemos considerar por aproximação que as gotas de água são esferas condutoras num meio contínuo de óleo, desprezando-se a condutividade do óleo. Quando duas gotas são submetidas à aplicação de campo elétrico, ocorrerá indução de cargas de forma que o campo interno em cada gota é aproximadamente zero. As cargas distribuídas em cada hemisfério das gotas são de mesma magnitude mas de polaridades diferentes.

Quando duas gotas polarizadas se aproximam uma da outra, elas podem se atrair ou repelir, dependendo de sua posição em relação ao campo elétrico externo. Consideremos que elas tenham raios R_1 e R_2 e estejam separadas por uma distância s , como na Figura 10. O eixo entre os centros das gotas devem ter um ângulo θ , em relação ao campo elétrico E_0 (SJOBLOM, 1996).

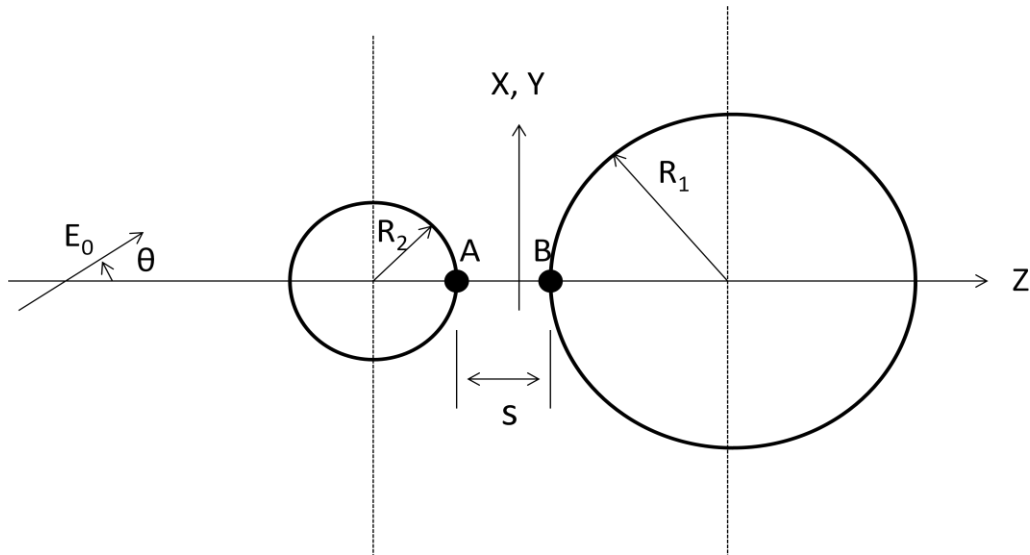


Figura 10: Duas gotas de tamanhos diferentes distantes de R_1+R_2+s , em um campo elétrico homogêneo E_0 , de ângulo θ .

Reproduzida de *SJOBLOM (1996)*.

a) A interação dipolo-dipolo

Para distâncias $s/(R_1+R_2) \gg 1$, pode-se aproximar a interação eletrostática entre duas gotas condutoras como a força entre dois dipolos localizados nos centros das esferas. Tal consideração é comumente referida como aproximação de dipolo-pontual. As forças na direção radial F_r e na direção tangencial F_θ são:

$$F_r = 12\pi\epsilon \cdot E_0^2 \cdot R_2^3 \cdot R_1^3 \cdot d^{-4} (3K_1 \cos^2 \theta - 1) \quad (14)$$

$$F_\theta = -12\pi\epsilon \cdot E_0^2 \cdot R_2^3 \cdot R_1^3 \cdot d^{-4} (K_2 \sin 2\theta) \quad (15)$$

Sendo d a distância entre os centros das gotas. Os coeficientes K_1 e K_2 são iguais a 1 para aproximação de dipolo-pontual (SJOBLOM, 1996).

b) O modelo dipolo-dipolo induzido

A aproximação de dipolo-pontual não é válida quando as gotas estão próximas uma da outra, e seus momentos de dipolo estão carregados devido à indução mútua entre as esferas (SJOBLOM, 1996).

SJOBLOM (1996) cita que, na literatura, podemos encontrar diferentes abordagens para calcular as forças entre as esferas que vão além da aproximação de dipolo-pontual para múltiplas gotas de posição e tamanhos arbitrários. Um deles seria o modelo de dipolo-dipolo induzido, que disponibiliza as Equações 16 e 17 para os coeficientes K_1 e K_2 .

$$K_1 = 1 + \frac{R_1^3 \cdot d^5}{(d^2 - R_2^2)^4} + \frac{R_2^3 \cdot d^5}{(d^2 - R_1^2)^4} + \frac{3 \cdot R_1^3 \cdot R_2^3 \cdot (3d^2 - R_1^2 - R_2^2)}{(d^2 - R_1^2 - R_2^2)^4} \quad (16)$$

$$K_2 = 1 + \frac{R_1^3 \cdot d^3}{2 \cdot (d^2 - R_2^2)^3} + \frac{R_2^3 \cdot d^3}{2 \cdot (d^2 - R_1^2)^3} + \frac{3 \cdot R_1^3 \cdot R_2^3}{(d^2 - R_1^2 - R_2^2)^3} \quad (17)$$

No limite em que $d \rightarrow \infty$, os coeficientes se aproximam da unidade e retorna-se a expressão de dipolo-pontual.

c) A força de afinamento

A força de afinamento é causada pela drenagem do filme de fase contínua que encontra-se entre as gotas. Para tanto, as gotas devem ter uma distância pequena entre si, $s \ll r$, e o fluxo do filme de fase contínua deve obedecer ao regime de Stokes. A força de afinamento é dada por:

$$F_f = \frac{-6\pi \cdot \eta_c \cdot r^2 \cdot (v_r \cdot e_r)}{s} f' \cdot e_r \quad (18)$$

Em que v_r é a velocidade relativa das duas gotas, e_r indica a direção do movimento relativo, η_c é a viscosidade da fase contínua e $r = (R_1 \cdot R_2) / (R_1 + R_2)$. No caso de esferas rígidas, $f' = 1$ (SJOBLOM, 1996).

3.2 – Fatores que afetam a coalescência

a) O campo elétrico

O campo elétrico é eficiente para aumentar a taxa de coalescência numa emulsão em que a fase contínua tenha uma permissividade elétrica muito menor que a fase dispersa. Além disso, a fase contínua deve ter baixa condutividade e agir como um isolante entre os dois eletrodos (EOW E GHADIRI, 2002).

Corrente contínua (d.c.), corrente alternada (a.c.) e corrente contínua pulsada tem sido utilizadas para separar as emulsões do tipo w/o, onde cada tipo de campo induz diferentes mecanismos de coalescência. Ao aplicar um campo a.c., este possui um poder polarizador, enquanto o campo d.c. possui natureza eletroforética. No caso do campo pulsado, são formadas cadeias de gotas durante os períodos de alta corrente, enquanto observamos coalescência nos períodos de baixa voltagem (EOW E GHADIRI, 2002).

Uma variável que deve ser considerada ao escolher o tipo de campo a ser aplicado é o teor de água da emulsão, já que a água é condutora de eletricidade e pode induzir um curto-circuito. O campo elétrico a.c. é geralmente utilizado quando temos óleo bruto como fase contínua e uma percentagem relativamente alta de fase dispersa. Assim, a intensidade do campo a.c. a ser aplicada varia de acordo com o teor de água, estando entre 60 e 180 kV/m (EOW E GHADIRI, 2002).

O campo elétrico d.c. – que geralmente é usado para fases não-condutoras - é capaz de produzir um rápido fluxo eletroforético das gotas de água. Primeiramente, as gotas são carregadas por contato direto com os eletrodos. A crescente taxa de colisões entre as gotas é causada pelo movimento rápido destas entre os eletrodos, tornando mais significante também a taxa de coalescência. Além disso, há a possibilidade de se formar uma camada de água próxima à superfície dos eletrodos (EOW E GHADIRI, 2002).

Ultimamente, o campo d.c. pulsado tem recebido atenção especial, principalmente quando este é usado com eletrodos revestidos. Assim como o campo a.c., seu método de separação é baseado em induzir o momento de dipolo nas gotas de água, causando atração e coalescência entre elas. Neste caso, a intensidade do campo varia com o teor de água da emulsão, sendo geralmente utilizado 110kV/m com pulsos de 1Hz (EOW E GHADIRI, 2002).

É reportado na literatura que a eficiência de separação de uma emulsão aumenta com o aumento da voltagem aplicada. Porém, caso a força do campo se torne bastante intensa, ao invés de provocar coalescência, este faz com que as gotas de fase dispersa se deformem e se rompam, formando gotas bem menores e estabilizando ainda mais a emulsão. Tal mecanismo é chamado de *drop breakup* (Figura 11) (EOW *et.al.*, 2011).

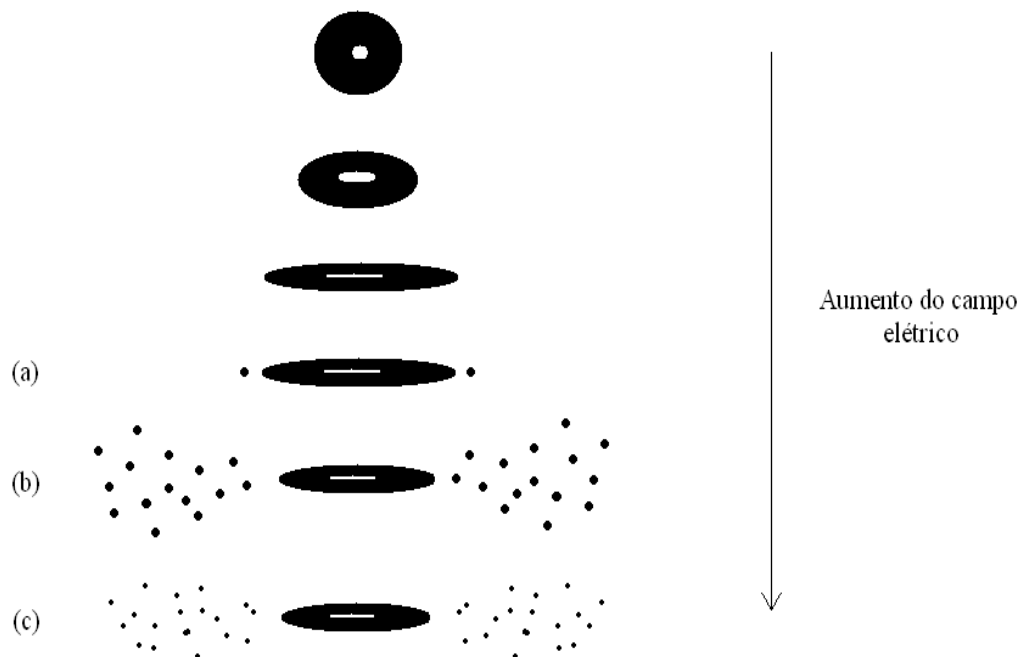


Figura 11: Ilustração do mecanismo de *drop breakup*: (a) ejeção de gotas isoladas; (b) ejeção de uma nuvem de gotas; (c) ejeção de uma nuvem de gotículas.

Reproduzida de *SJOBLOM (1996)*.

b) A frequência

A seleção de uma frequência ótima é de extrema importância - especialmente quando são utilizados potenciais baixos - e depende do material que reveste o eletrodo, sua espessura e da composição do líquido disperso (EOW E GHADIRI, 2002).

HOLTO *et. al.*(2009) observaram que em baixas frequências ocorre uma forte agitação das gotas de fase dispersa na emulsão, já que estas têm tempo suficiente de se mover por longas distâncias durante cada meio-ciclo do pulso. Esse fato não colabora para o aumento da frequência de colisão das gotas, resultando em uma baixa taxa de coalescência. Além disso, a turbulência interrompe a formação das “pontes” de água entre os eletrodos; e, para tensões altas ou altos teores de água, o movimento era tão intenso que tornou-se difícil a observação dos fenômenos que ocorriam.

Para altas frequências e altas tensões, HOLTO *et. al.*(2009) observaram pouca agitação das gotas e é alcançado uma alta taxa de coalescência, porém pôde-se constatar fenômenos paralelos indesejados, como o impacto entre as gotas resultando apenas em trocas de cargas sem coalescência ou agitações locais e *drop break up*. Porém, ao reduzir a tensão mantendo a alta frequência, observou-se que a taxa de coalescência mantinha-se alta, enquanto outros fenômenos tornaram-se menos frequentes.

c) Os eletrodos

As características e a geometria de um eletrodo – que geralmente é cilíndrica ou placa plana – determina a performance do eletrocoalescedor. Por questões de segurança e praticidade, o tanque do eletrocoalescedor é geralmente um vaso cilíndrico pressurizado. Assim, o sistema mais simples e mais efetivo para a técnica consiste em colocar um eletrodo cilíndrico co-axialmente com a vertical do tanque (EOW E GHADIRI, 2002).

Com o campo d.c., utilizam-se eletrodos sem recobrimento arrumados na vertical, permitindo o crescimento e a sedimentação das gotas entre os eletrodos. Já para alguns coalescedores que usam a.c. os eletrodos são grades de metal posicionados horizontalmente, permitindo que as gotas de água passem através deles (EOW E GHADIRI, 2002).

Para eletrodos sem revestimento, amostras com alto teor de água causam sobrecarga no equipamento, causando curto-circuito e colapso do campo elétrico. Porém, se neste caso adotarmos um eletrodo isolado, o potencial elétrico na interface eletrodo/emulsão será diminuído. Uma solução possível seria utilizar a combinação de eletrodos isolados com campo elétrico d.c. pulsado. Alguns exemplos de materiais isolantes usados na fabricação dos eletrodos são: vidro, quartzo, cerâmica e óxidos de metais refratários (EOW E GHADIRI, 2002).

d) A quantidade de fase dispersa

Foi observado experimentalmente, tanto por PERLES *et. al.* (2012) quanto por LESS *et. al.*(2008), que a medição do CEC revela que quanto maior o teor de água na emulsão, menor o CEC e maior a taxa de coalescência. Ao aumentarmos a quantidade de fase dispersa, ocorre uma redução espacial entre as gotas e, portanto, elas percorrem uma menor distância para se alinharem com o campo e formarem agregados.

Além disso, quando a fração mássica de água aumenta, a espessura da camada de fase contínua entre as duas gotas é menor e, então, menos óleo precisa ser drenado para que elas entrem em contato e coalescam (PERLES *et. al.*, 2012; LESS *et. al.*, 2008).

e) A viscosidade da fase contínua

Em seu estudos, CHIESA *et. al.*(2006) mostraram que a viscosidade da fase óleo afeta indiretamente a taxa de coalescência, já que, ao aplicarmos um campo elétrico, a frequência de colisão entre as gotas de água em um óleo de alta viscosidade é menor que em um de baixa viscosidade. Logo, quanto mais baixa for a viscosidade da fase contínua, mais propício à coalescência será o meio.

f) A temperatura do sistema

Mudanças na temperatura do sistema afetam diretamente a taxa de coalescência. Primeiramente, o aumento/ diminuição de temperatura faz variar a solubilidade do surfactante na fase contínua, podendo desestabilizar a emulsão e, portanto, favorecer a coalescência (ANISA E NOUR, 2010).

Além disso, a variação da temperatura do sistema altera a viscosidade da fase contínua. Assim, ao aumentar a temperatura, observa-se que ocorre uma diminuição na viscosidade do óleo e, também, uma diminuição no filme interfacial. Segundo a lei de Stokes (rever Equação 7), a redução da viscosidade da fase óleo, junto com a diminuição da resistência do filme interfacial, causa aumento da velocidade de sedimentação, ou seja, provoca um aumento na taxa de coalescência (ANISA E NOUR, 2010).

g) A salinidade

PERLES *et. al.* (2012) reportam que, para um mesmo teor de água, as emulsões que contêm sais solúveis na fase aquosa apresentam menores taxas de coalescência do que as produzidas somente com água destilada. Esse fenômeno ocorre devido à adsorção dos sais na interface água/óleo, tornando-a mais rígida e espessa. Tal rigidez impede a deformação das gotas de fase dispersa na presença de campo elétrico e causa a redução das forças coesivas entre elas, impondo uma maior barreira energética à coalescência.

Além disso, os dados experimentais obtidos por PERLES *et. al.*(2012) indicam que a presença de sais dissolvidos pode causar redução do diâmetro médio das gotas de fase dispersa, o que sugeriria uma maior estabilidade das emulsões com soluções salinas.

Capítulo III – Metodologia Experimental

Este capítulo contém a descrição das técnicas utilizadas para realizar os experimentos da dissertação, bem como a metodologia aplicada a cada uma delas. Na primeira parte, encontra-se o desenvolvimento das emulsões modelo, que serão o objeto de estudo de toda a pesquisa. A segunda parte consiste na descrição da caracterização destas emulsões através de tamanho de gota, comportamento reológico e estabilidade em campo centrífugo. A terceira e última parte do capítulo contém a idealização/confeção do aparato necessário para as análises em campo elétrico e do software de comando do sistema, além do seu procedimento experimental.

Parte 1: Desenvolvimento das emulsões modelo

1 – Reagentes

- ✓ Óleo mineral (vaselina líquida), da Vetec Química Fina LTDA/RJ, com viscosidade (20°C) entre 150-230 mPa.s e densidade relativa (d 20°C/ 4°C) 0,8560 - 0,8780.
- ✓ Span 80 (monooleato sorbitano), da Tokyo Chemical Industry CO. LTD, importado por Tédia Brazil Produtos para Laboratórios LTDA, com densidade relativa (d 20°C/ 4°C) 0,9900 - 0,9940.
- ✓ Tween 80 (polissorbato 80), da Vetec Química Fina LTDA/RJ, com número de hidroxilas entre 65-80 e densidade relativa (d 20°C/ 4°C) 1,060 – 1,090.
- ✓ Água deionizada.

2 - Materiais e Equipamentos

- ✓ Béqueres de 20 e 150 mL.
- ✓ Pipetas Pasteur.
- ✓ Balança Mark série M, da BEL Engineering, com precisão de 0,01g e carga máxima de 1700g.
- ✓ Placa de aquecimento com agitação C-MAG HS7, da IKA, com temperatura até 500°C e velocidade de agitação entre 100-800 rpm.
- ✓ Agitador magnético.
- ✓ Ultra-Turrax digital T25 , da IKA, com haste modelo S25N-25F.

3 - Procedimento Experimental

As doze emulsões modelo produzidas possuem óleo de vaselina como fase contínua, água como fase dispersa e são estabilizadas por uma mistura 3:1 molar de Span 80 e Tween 80 (Figura 12).

O óleo de vaselina (também chamado de óleo mineral) é um produto secundário derivado da destilação do petróleo no processo de produção de gasolina. É um óleo transparente, incolor, quase inerte e composto basicamente de hidrocarbonetos alifáticos hidrogenados.

Span e Tween são surfactantes não-iônicos que oferecem uma grande compatibilidade entre si. Combinando-os em diferentes proporções, pode-se produzir uma variedade de HLB, estabilizando tanto emulsões de w/o quanto de o/w.

Foi verificado experimentalmente – por testes preliminares - que a mistura dos surfactantes Span 80 (preferencialmente solúvel no óleo) e Tween 80 (preferencialmente solúvel em água) é bastante eficiente. Tal mistura foi feita 3:1 em mols entre os surfactantes, e de forma que o total de surfactante presente na emulsão final variasse em 3%, 2%, 1% e 0,5% (p/p).

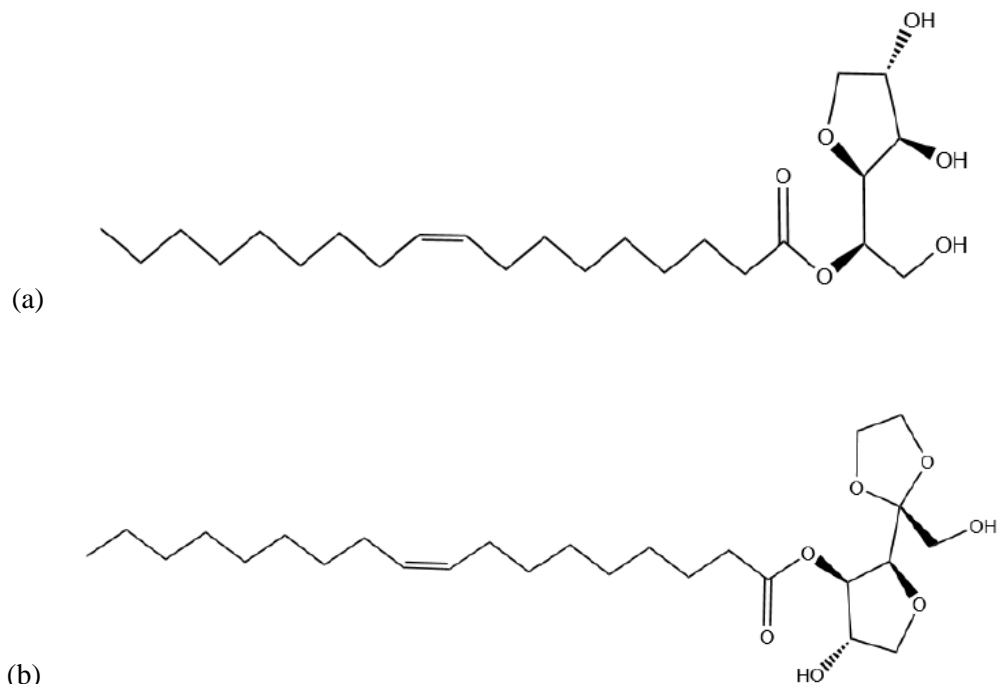


Figura 12: Fórmulas estruturais de (a) Span 80 e (b) Tween 80.

Assim sendo, foram preparadas doze emulsões com teor de água de 20% (p/p). Primeiramente, diluiu-se a massa correspondente de Span 80 na fase óleo a temperatura ambiente, e a massa de Tween 80 em água à quente, de forma a atingir os percentuais totais de surfactante acima mencionados. Adicionou-se, então, a fase aquosa à fase óleo e cisalhou-se no Ultra-Turrax – utilizando-se a haste modelo S25N-25F - por aproximadamente 2 minutos para homogeneizar. Variou-se também a taxa de mistura em 20.000, 15.000 e 10.000 rpm.

A Figura 13 apresenta um diagrama de blocos contendo os doze sistemas desenvolvidos e estudados:

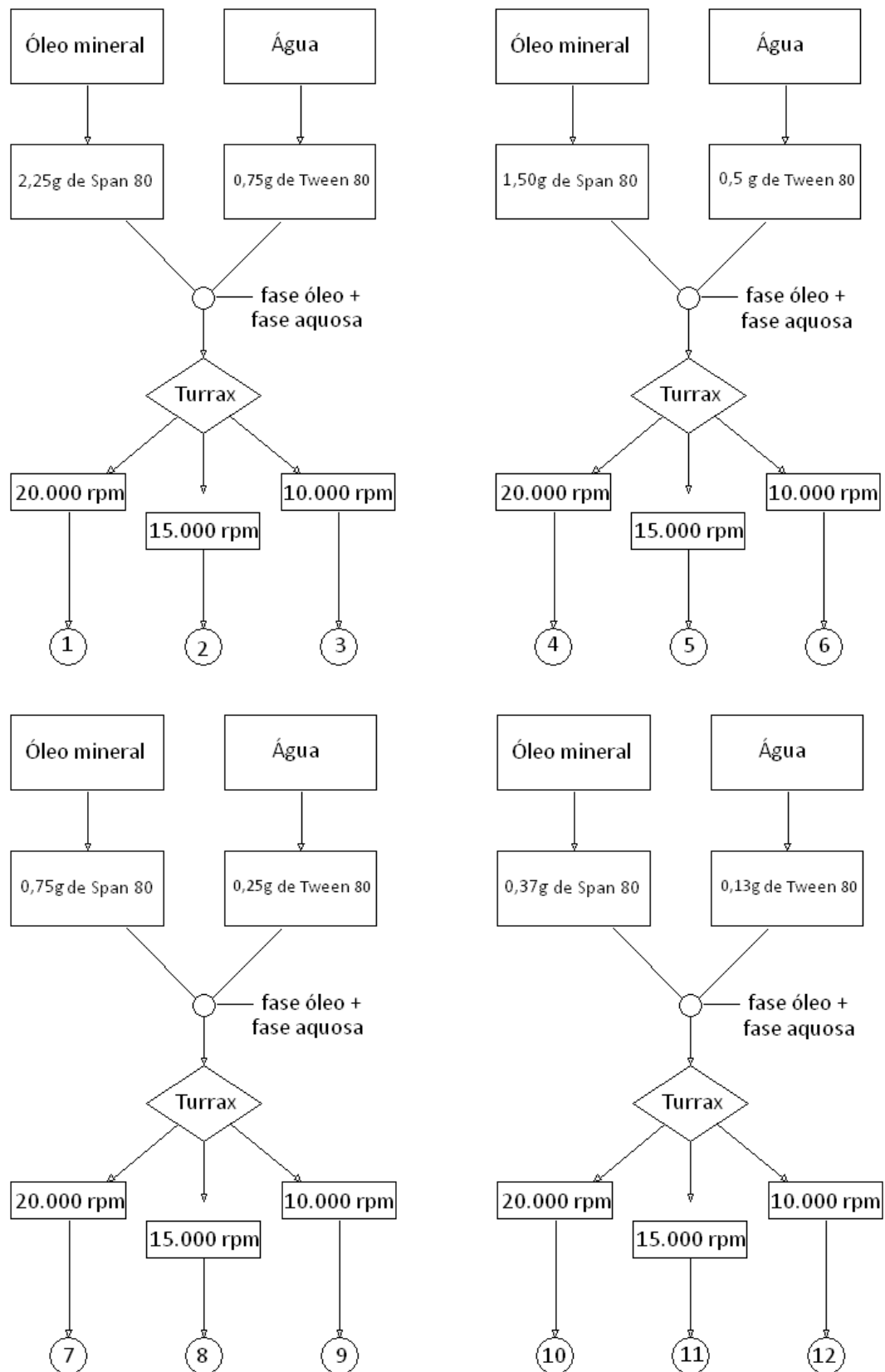


Figura 13: Diagrama de blocos com as emulsões modelo confeccionadas e estudadas.

Parte 2: Caracterização das emulsões

1 – Caracterização quanto ao tipo

A primeira e mais importante propriedade a ser determinada em uma emulsão é o seu tipo, que pode ser de água-em-óleo (w/o), óleo-em-água (o/w) ou eventualmente uma emulsão dupla, como mencionado anteriormente.

Existem vários métodos qualitativos de identificação do tipo de emulsão. Muitas das vezes, esses métodos podem ser falhos por uma série de fatores, inclusive porque os sistemas emulsionados podem ser muito complexos.

Com o intuito de confirmar se as doze emulsões produzidas eram realmente de w/o, foram realizados os seguintes testes, descritos à seguir:

1.1 - Teste de solubilidade

Este teste é baseado no fato que a emulsão deverá ser facilmente diluída no líquido que constitui sua fase contínua. Assim sendo, uma emulsão de o/w seria solúvel em água e insolúvel em seu óleo original; e uma emulsão de w/o seria solúvel no seu óleo original e insolúvel em água. (Becher, 1957)

a) Reagentes

✓ Óleo mineral (vaselina líquida) , da Vetec Química Fina LTDA/RJ, com viscosidade (20°C) entre 150-230 mPa.s e densidade relativa (d 20°C/ 4°C) 0,8560 - 0,8780.

✓ Água deionizada.

b) Materiais

✓ Béqueres de 10 mL.

✓ Pipetas Pasteur.

c) Procedimento Experimental

Encheu-se um béquer de 10mL com óleo mineral e outro béquer de 10mL com água deionizada. Colocou-se uma gota de emulsão em cada um dos béqueres. Foi observado o comportamento da emulsão em contato com cada uma das fases originais.

1.2 - Teste de molhabilidade em papel de filtro

É aplicado a emulsões compostas por óleos de grande massa molecular e água, e depende das suas respectivas habilidades de molhar um papel de filtro, ou seja, só é eficiente se o óleo em questão não molhar o papel.

Em resumo, Becher (1957) descreve que uma gota de emulsão deve ser colocada em um papel de filtro. Se o líquido se alastrar pela fibra do papel rapidamente, deixando apenas uma pequena gota no centro, tal emulsão é do tipo o/w. Caso a emulsão não se alastre, esta é do tipo w/o.

a) Reagentes

✓ Óleo mineral (vaselina líquida) , da Vetec Química Fina LTDA/RJ, com viscosidade (20°C) entre 150-230 mPa.s e densidade relativa (d 20°C/ 4°C) 0,8560 - 0,8780.

✓ Água deionizada.

b) Materiais

✓ Pipetas Pasteur.

✓ Papel de filtro qualitativo redondo com gramatura de 80 g/m² e porosidade de 14 µm da J. Prolab.

✓ Membrana de nitrato de celulose redonda de porosidade 0,45 µm da Sartorius Stedim Biotech.

c) Procedimento Experimental

Tomando como base o teste em papel de filtro descrito por Becher (1957), colocou-se uma gota de água, uma gota de óleo mineral e uma gota de emulsão em uma membrana de nitrato de celulose (porosidade 0,45 μm). Assim, foi avaliado o tipo de emulsão através de sua molhabilidade na membrana.

2 – Caracterização quanto ao tamanho de gotas da fase dispersa

Os microscópios consistem de lentes associadas de modo que se produza imagens aumentadas e detalhadas de objetos ou materiais extremamente pequenos. Tais lentes são chamadas de objetivas e oculares. A lente assim chamada de objetiva é a que fica mais próxima ao analito e a que capta a luz da fonte que é filtrada pelo condensador. Ela é responsável por projetar a imagem real, invertida e aumentada do que se é observado. Já a lente ocular aumenta a imagem gerada pela objetiva para ser captada pelos olhos do analista (MARCHI *et al.*, 2005).

A vídeo-microscopia é uma técnica que combina o poder de ampliação de imagem de um microscópio com a capacidade de capturá-las de uma câmera de vídeo. Como resultado, obtém-se uma série de imagens que são analisadas através de um software específico com a ajuda de um computador. Tal software é capaz de fornecer como informação o estado da amostra, a geometria, mensurar o tamanho de gotas e sua concentração (SJOBLOM *et al.*, 2003).

Segundo SJOBLOM *et al.* (2003), a técnica de microscopia é bastante útil em vários tipos de aplicação, como o estudo de vesículas (forma e tamanho), de trajetória de partículas, cinética de emulsões, estudos de filmes e medições de tensão interfacial, e o comportamento de emulsões na presença de campo elétrico.

Existem várias técnicas de microscopia de luz que podem ser utilizadas para capturar, de forma adequada, as imagens do analito. As mais conhecidas são a microscopia de campo claro, de campo escuro, contraste interferencial, fluorescência e polarização.

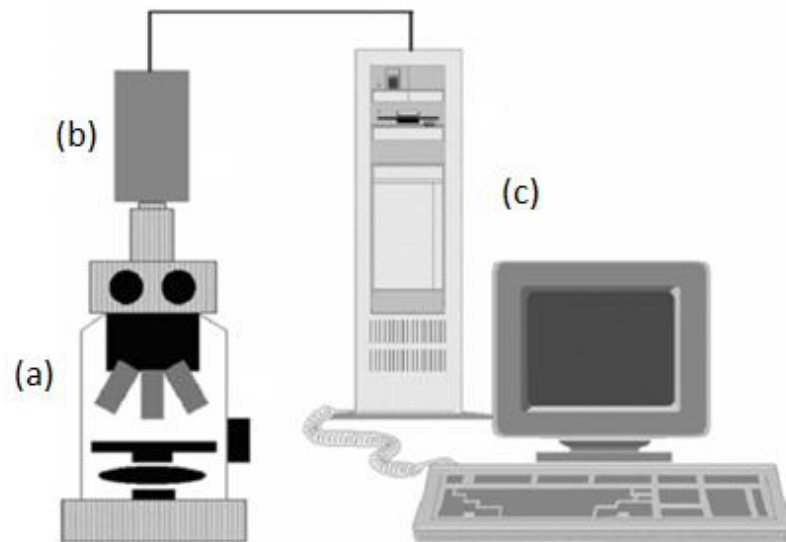


Figura 14: Representação esquemática de uma aparelhagem de vídeo-microscopia. Em (a) temos o microscópio óptico, em (b) a câmera de vídeo e em (c) o computador com o software de análise de imagens capturadas.
Adaptada de *SJOBLOM et.al. (2002)*.

A microscopia de campo claro é a técnica mais comum. Nela, o plano de fundo aparece iluminado e os objetos que estão sendo observados apresentam-se mais escuros. Esta técnica apresenta pouco contraste, por isso é indicada apenas para objetos coloridos (MARCHI *et al.*, 2005).

Já a microscopia de campo escuro está baseada no princípio que diferentes materiais possuem diferentes índices de refração e, portanto, dispersam a luz em comprimentos de onda diferentes. Nela, o objeto aparece iluminado e seu fundo, escuro. Neste caso, um tipo especial de condensador ilumina o objeto obliquamente, e somente os raios de luz refratados pelo analito chegam às lentes objetivas e oculares, formando a imagem (MARCHI *et al.*, 2005).

Segundo MARCHI *et al.* (2005), a técnica de contraste interferencial mais conhecida é a chamada de microscopia de Normarski, que trabalha com a defasagem dos comprimentos de onda. Esse tipo de microscopia utiliza prismas óticos posicionados na passagem de luz, que modificam as fases luminosas que contrastaram com o meio em que se encontra o analito. Para tanto, necessita-se de um aparato especial, que contenha um revólver com ranhuras para alojar os prismas de

interferência, que irá promover a geração da imagem. Esta técnica é utilizada para trabalhar com amostras muito espessas ou visualizar pequenos detalhes.

A microscopia de fluorescência está relacionada à propriedade que alguns materiais têm de emitirem radiação após serem excitados por uma fonte de luz de baixo comprimento de onda. O microscópio para esta técnica possui uma luz de mercúrio, em alta pressão, que emite comprimentos de onda entre de 312-579 nm. Além disso, possui também dois filtros especiais, os filtros de excitação e de barragem. O primeiro fica localizado após a saída de luz e antes do condensador, selecionando o comprimento de onda desejado. Já o segundo está alocado entre a objetiva e a ocular, permitindo apenas que a luz fluorescente emitida chegue aos olhos do analista, que vê o material fluorescente contra um fundo escuro (MARCHI *et al.*, 2005).

Para a técnica de polarização, necessita-se a presença de dois prismas no microscópio, chamados de polarizador e analisador, onde o primeiro se localiza entre a fonte de luz e o condensador, e o segundo entre a objetiva e a ocular. O prisma polarizador seleciona apenas as ondas luminosas que passam pelo plano da luz polarizada. Esses comprimentos de onda selecionados promovem realce dos materiais birrefringentes (anisotrópicos) contidos no analito em detrimento dos não-birrefringentes (isotrópicos), que se distinguem em fundo escuro (MARCHI *et al.*, 2005).

A imagem capturada pelo microscópio contém muitas informações que descrevem a amostra. Porém, no caso da determinação da DTG, pouca informação é necessária. Desta forma, o procedimento para determinar o tamanho das gotas é baseado na diferença entre os índices de refração da fase contínua e a da fase dispersa (ou na diferença de cores entre ambas as fases), o que nos torna capazes de distinguir as gotas do meio em que elas se encontram. E com a ajuda do software de análise de imagens, somos capazes de medir o diâmetro de cada gota contida nas imagens capturadas e ao final tirar uma média dos valores obtidos (SJOBLOM *et al.*, 2003).

a) Reagentes

✓ Óleo mineral (vaselina líquida) , da Vetec Química Fina LTDA/RJ, com viscosidade (20°C) entre 150-230 mPa.s e densidade relativa (d 20°C/ 4°C) 0,8560 - 0,8780.

✓ Álcool isopropílico (isopropanol) P.A. ACS, da Vetec Química Fina LTDA/RJ, com pureza mínima de 99,5% e ponto de ebulição de 81-83 °C.

b) Materiais e Equipamentos

✓ Pipetas Pasteur.

✓ Béquer de 150 mL.

✓ Lamínulas de vidro para microscopia, da Glasscuto, de 24x60x0,16 mm.

✓ Axiovert 40 MAT Inverted Microscope, da Carl Zeiss Light Microscopy.

c) Procedimento Experimental

Primeiramente, é necessário fazer a assepsia correta das lamínulas que serão utilizadas. Para tanto, colocou-se duas lamínulas em um béquer de 150 mL e lavou-as com jatos de isopropanol (álcool isopropílico). Depois de lavadas, estas foram retiradas do béquer e deixou-se o solvente evaporar em capela.

Assim, colocou-se uma gota de emulsão pura entre duas lamínulas previamente limpas. Tal sistema foi posto no microscópio para ser observado utilizando-se a técnica de microscopia de contraste interferencial, com o auxílio do filtro DIC (*Differential Interference Contrast*).

3–Caracterização quanto à estabilidade em campo centrífugo

A centrifugação é a técnica mais comumente aplicada para acelerar a separação de fases e desestabilizar uma emulsão. As forças tangenciais atuantes nas gotas de fase dispersa podem ser 100 vezes maiores que a força gravitacional normal. Intuitivamente, podemos pensar que quanto maior a força aplicada sobre as gotas de água mais efetivas as colisões que ocorrem entre elas e, por tanto, maior a taxa de coalescência (KREBS *et al.*, 2012).

Os estágios de desemulsificação de emulsões w/o numa centrífuga podem ser vistos com detalhes na Figura 15. Após a preparação, a distribuição de gotas de água na emulsão é homogênea. Com a centrifugação, as gotas irão sedimentar, formando uma camada densa no fundo do recipiente. Como resultado da coalescência, uma fase de água decantada é formada, e o tamanho de gotas médio da emulsão na camada superior sofre aumento (KREBS *et al.*, 2012).

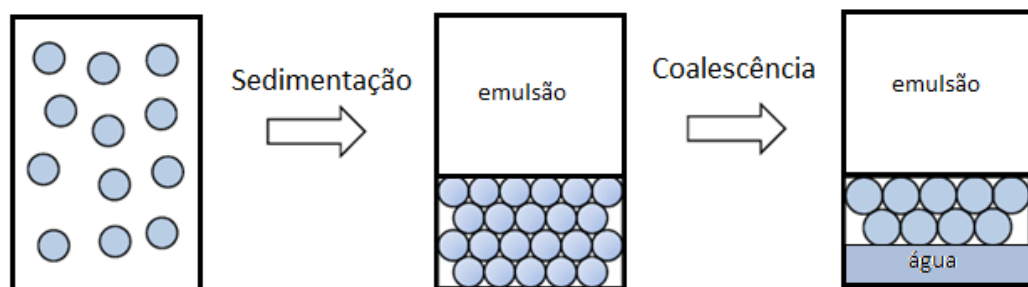


Figura 15: Esquema de desemulsificação no campo centrífugo. O tamanho das gotas é meramente ilustrativo.

Adaptado de KREBS et al. (2012).

a) Materiais e Equipamentos

- ✓ Béqueres de 600 mL.
- ✓ Balança Mark série M, da BEL Engineering, com precisão de 0,01g e peso máximo de 1700g.
- ✓ Centrífuga com aquecimento NT870, da Nova Técnica Equipamentos para Laboratório, com velocidade de rotação máxima de 2800 rpm e temperatura máxima de operação de 80°C.
- ✓ Tubos de centrífuga graduados de 100 mL, da Quimex.

b) Procedimento Experimental

Cada uma das doze emulsões foram submetidas ao campo centrífugo em triplicata, a uma temperatura de 60°C, uma rotação de 2.000 rpm e um tempo total de análise de 2 horas. Para determinar o percentual de água decantada em cada centrifugação, utilizou-se a seguinte metodologia:

- Pesou-se por diferença a massa de emulsão contida em cada tubo de centrífuga.
- Assumindo a hipótese de mistura perfeita, afirmou-se que 20% da massa de emulsão em cada tubo é composta por água.
- Após colocar os tubos na centrífuga nas condições descritas acima, anotou-se o volume de água decantada no fim dos seguintes tempos: 30 minutos, 1 hora, 1 hora e 15 minutos, 1 hora e 30 minutos, 1 hora e 45 minutos e 2 horas.
- Assumindo a hipótese que a densidade da água separada é igual a densidade da água pura, transformou-se o volume de água separada em massa para calcular o percentual de água decantada.
- Confeccionaram-se gráficos para mostrar o percentual de água decantada vs. tempo, para os diferentes percentuais totais de surfactante e diferentes taxas de mistura no Turrax.

4 – Caracterização quanto à reologia

O reômetro é a ferramenta responsável pela caracterização do comportamento reológico de fluidos. Esta caracterização pode ser feita através da resistência de escoamento do fluido de análise sob uma força cisalhante conhecida, ou através do torque produzido por um determinado fluido em escoamento (TABILO-MUNIZAGA E BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

As duas abordagens mais comuns usadas em reômetros rotacionais são a de taxa controlada e a de tensão controlada. Na abordagem de taxa controlada, o material a ser estudado é colocado entre duas placas. Uma dessas placas é rotacionada numa velocidade fixa e a força de torção produzida na outra placa é medida. Assim, velocidade (taxa de deformação) é a variável independente e o torque (tensão) é a variável dependente. Já na abordagem de tensão controlada, a tensão (torque) é aplicada a uma placa e a velocidade de rotação (taxa de deformação) desta mesma placa é medida (TABILO-MUNIZAGA E BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

Os reômetros rotacionais possuem geometrias de medida típicas, como a de cilindros concêntricos, placa-cone e placas paralelas. Na geometria de cilindros concêntricos, o fluido é cisalhado no “gap” entre o cilindro interno (Couette) e o externo (Searle), donde ambos podem ser rotacionados (Figura 16) (TABILO-MUNIZAGA E BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

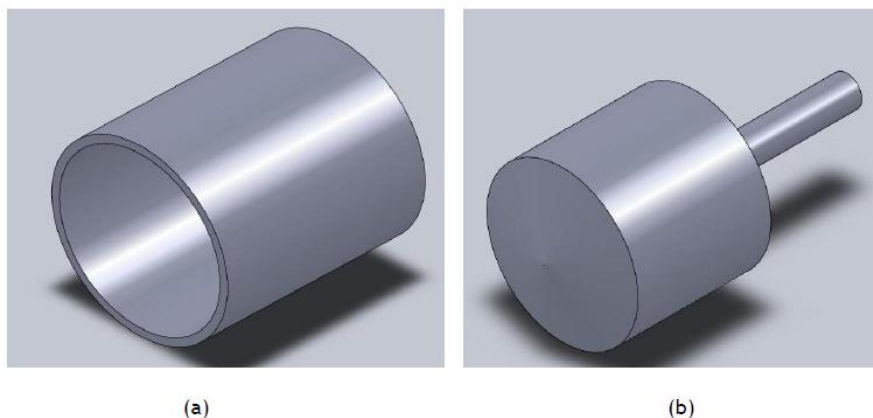


Figura 16: Representação do cilindro externo (Searle) em (a) e do cilindro interno (Couette) em (b) da geometria de cilindros concêntricos.

Adaptado de SANTOS (2009).

Quase todos os reômetros existentes trabalham com o modo Searle, onde o pêndulo é guiado e o copo permanece sem movimentos. Entretanto, podem ser criados vórtices de Taylor caso o analito seja um líquido de baixa viscosidade, se este estiver sob a ação de uma alta velocidade de escoamento (Figura 17). Já o modo Couette evitaria tal problema, pois neste o copo é guiado e o pêndulo encontra-se passivo. Sistemas de medição com gap duplo também podem ser utilizados para líquidos de baixa viscosidade, onde uma alta área de cisalhamento é fornecida para atingir um valor de torque suficientemente grande. Esta área de cisalhamento inclui tanto a superfície interior quanto a exterior, tornando-se possível o controle de temperatura (TABILO-MUNIZAGA E BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

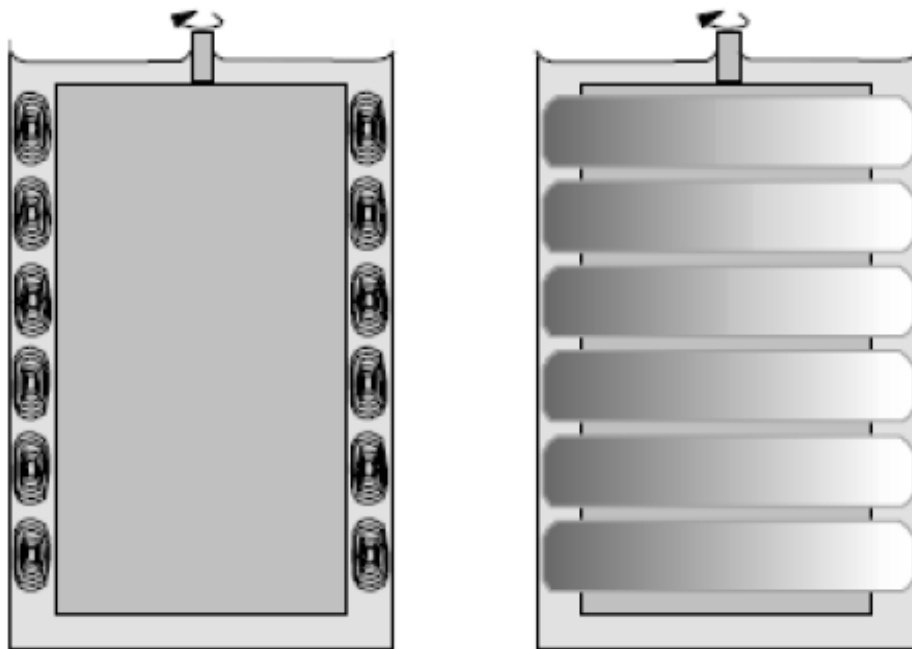


Figura 17: Representação dos vórtices de Taylor formados pela rotação dos cilindros concêntricos.

Adaptado de SANTOS (2009).

Já a geometria placa-cone consiste de um pêndulo de superfície cônica e um prato fixo com a superfície plana, donde o torque é mensurado como consequência da força de resistência do fluido no cone (Figura 18). De acordo com os critérios ISO, é recomendável a utilização de um ângulo entre o cone e a placa na faixa de $0,5-3^\circ$. Além disso, essa geometria pode apenas ser usada para amostras onde a maior partícula do sistema seja dez vezes menor que o gap entre a placa e o cone, senão não haverá volume livre disponível entre as partículas, o que influenciaria no comportamento do fluxo (TABILO-MUNIZAGA E BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

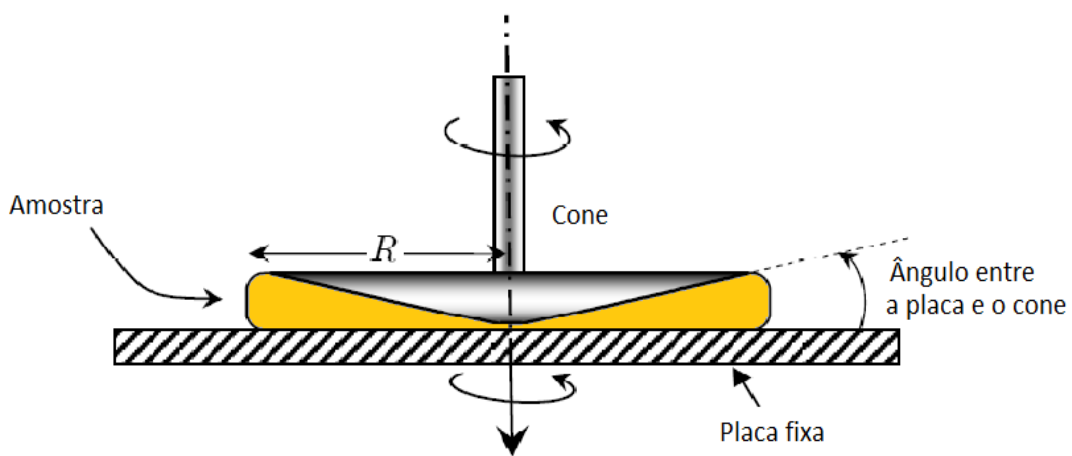


Figura 18: Geometria placa-cone.
Adaptado de SANTOS (2009).

Segundo TABILO-MUNIZAGA E BARBOSA-CÁNOVAS (2005), as vantagens desta geometria são:

- o valor da taxa de cisalhamento é constante ao longo de todo o gap devido ao ângulo pequeno entre a placa e o cone,
- os efeitos de borda podem ser negligenciados e
- as medições em altas taxas de cisalhamento podem ser feitas sem ter que compensar qualquer aquecimento, já que uma fina camada de fluido está em contato com uma placa de metal de temperatura controlada.

A geometria de placas paralelas consiste de duas placas planas onde uma placa é rotacionada ou está em oscilação, e a outra encontra-se parada (Figura 19). Estas podem ser utilizadas quando as medidas precisam ser feitas utilizando-se baixas taxas de cisalhamento, o que é ideal para testes oscilatórios e dispersões grosseiras (TABILO-MUNIZAGA E BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

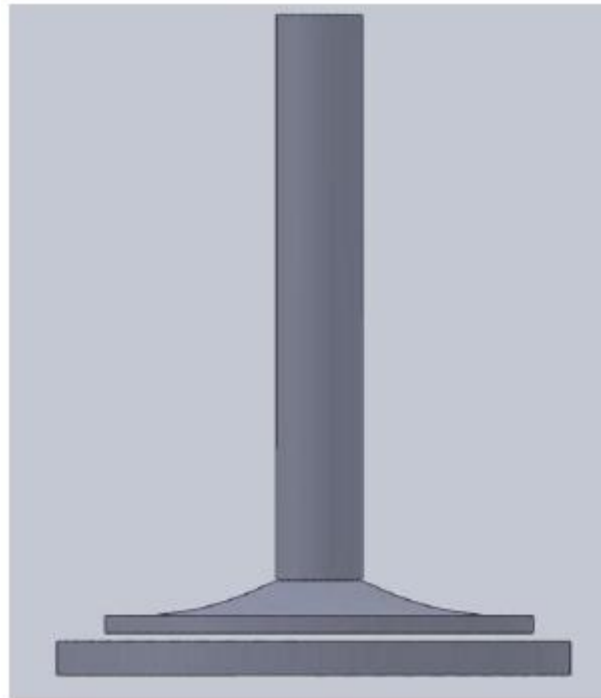


Figura 19: Representação da geometria de placas paralelas.
Adaptado de SANTOS (2009).

O gap flexível entre os pratos faz com que eles sejam aplicáveis para suspensões bastante viscosas assim como para estruturas tridimensionais, sólidos macios e materiais endurecidos. Entretanto, a distribuição de cisalhamento não é uniforme, pois a taxa de cisalhamento é função do raio, o que torna os cálculos um pouco mais complicados. Além disso, análises de fluidos de baixa viscosidade em altas taxas de cisalhamento podem causar efeitos secundários indesejados, que podem levar à turbulência, causando aumento da resistência de escoamento (TABILO-MUNIZAGA E BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

a) Reagentes

✓ Óleo mineral (vaselina líquida) , da Vetec Química Fina LTDA/RJ, com viscosidade (20°C) entre 150-230 mPa.s e densidade relativa (d 20°C/ 4°C) 0,8560 - 0,8780.

b) Materiais e Equipamentos

- ✓ Pipetas Pasteur.
- ✓ Reômetro AR-G2, da TA Instruments.

c) Procedimento Experimental

As medidas de reologia das emulsões produzidas foram feitas utilizando-se um reômetro AR-G2 acoplado a um banho térmico à temperatura constante de 25°C e a um computador com software de comando.

Para as análises, foi utilizado a geometria placa-cone com um gap de 53 μm e ângulo interno $\alpha= 2^\circ$. Aplicou-se sobre as amostras uma taxa de cisalhamento que variou de 0-200 s^{-1} por 5 minutos. Foram feitas duplicatas. Os resultados foram analisados mostrando o comportamento reológico das amostras para os diferentes percentuais totais de surfactante e diferentes taxas de mistura no Turrax.

Além disso, foi utilizado o mesmo procedimento experimental para traçar o comportamento reológico da fase óleo original (óleo mineral) e compará-lo com o perfil das emulsões produzidas.

Parte 3: Determinação do Campo Elétrico Crítico (CEC)

Como dito anteriormente, o campo elétrico crítico pode ser considerado uma medida quantitativa de estabilidade. Quanto maior o CEC, mais estável é a emulsão, e vice-versa. (ASKE *et al.*, 2002) Nesta técnica, um campo elétrico é aplicado de forma crescente na emulsão e a corrente que passa pela amostra é continuamente medida. O CEC é definido como o campo elétrico necessário para atingir um brusco aumento na corrente que passa através da emulsão. Este aumento ocorre devido a quebra das gotas de fase dispersa e a formação de pontes de água entre os eletrodos. (HEMMINGSSEN *et al.*, 2005)

Para a determinação do CEC das emulsões modelo produzidas, foi confeccionada uma célula de eletrocoalescência baseada nos experimentos de HEMMINGSSEN *et al.* (2005) e ASKE *et al.* (2002) encontrados na literatura. A célula original proposta pelos autores citados (Figura 20) consiste em dois eletrodos de latão separados por uma placa de Teflon com uma cavidade no centro ($r = 5$ mm). A espessura desta placa de Teflon varia em 0,1-1,0 mm e o eletrodo superior possui dois orifícios para a injeção da amostra. Tal sistema é então coberto por duas placas de acrílico para isolamento.

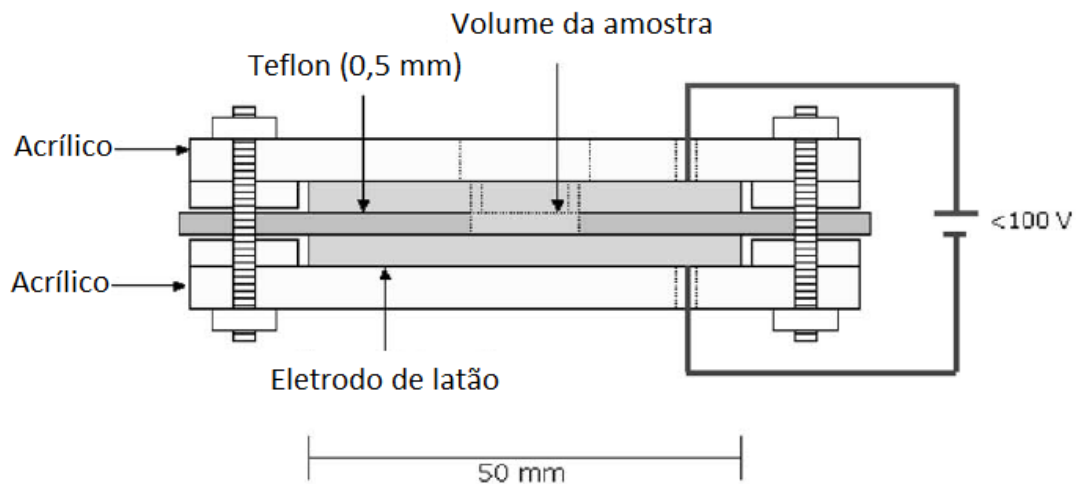


Figura 20: Esquema da célula original para a determinação do CEC.
Adaptado de ASKE et al (2002).

A célula confeccionada para esta dissertação consiste de dois eletrodos de fibra de vidro recobertos com cobre, separados por uma folha de Teflon com uma cavidade no centro ($r = 5\text{mm}$). Foram confeccionadas duas dessas folhas de espessuras diferentes: uma com 0,59mm e outra com 0,68 mm. Tal sistema é então isolado por duas placas de Teflon de 10 mm de espessura cada. O eletrodo e a placa de Teflon superiores possuem orifícios para inserir a amostra. Na Figura 21 podemos encontrar o esquema de montagem da célula.

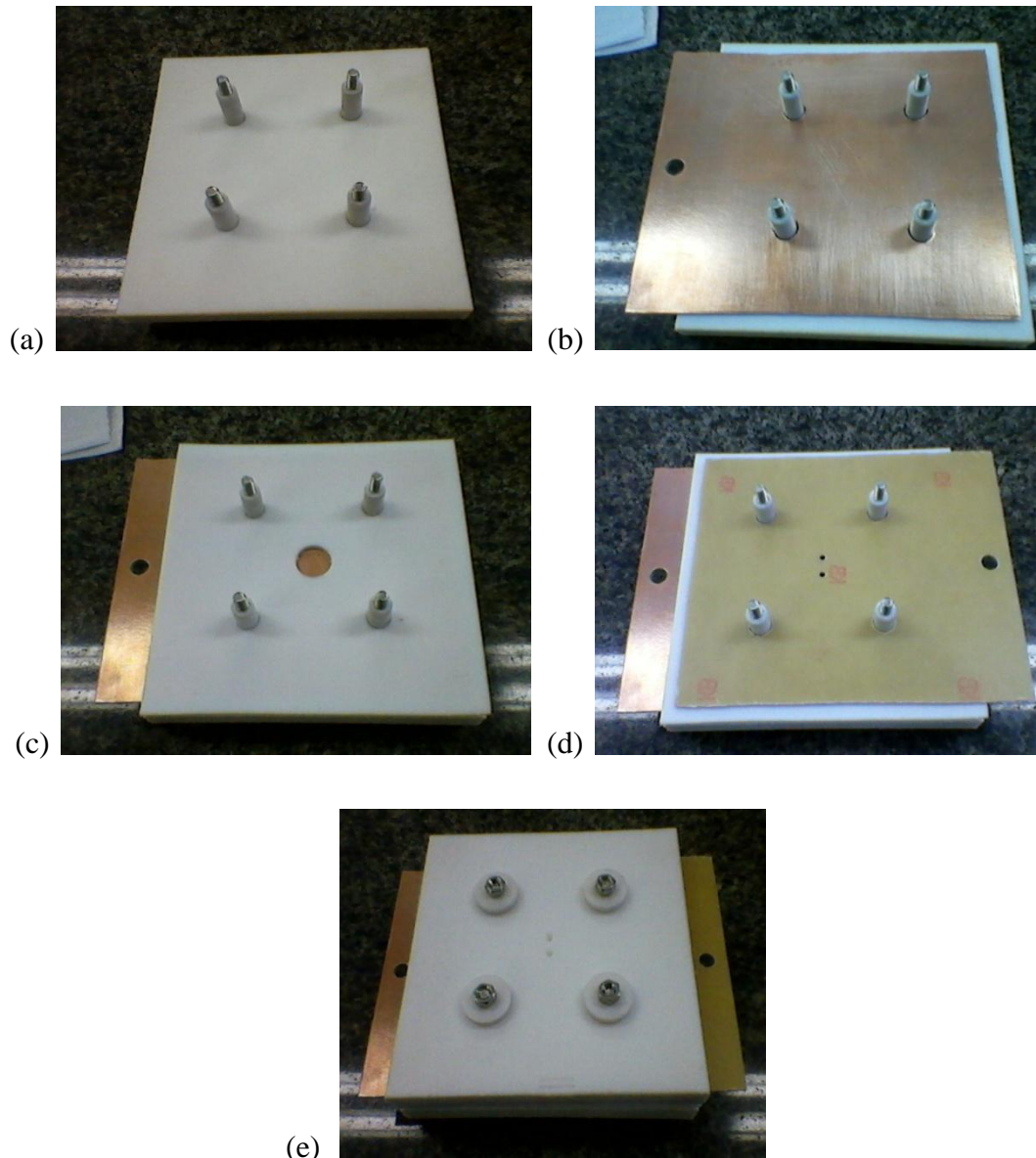


Figura 21: Esquema de montagem da célula confeccionada. Em (a) temos a placa de Teflon da base. Esta é coberta por um dos eletrodos de cobre (b). Coloca-se então a folha de Teflon com o espaço para a amostra (c). Por cima, coloca-se o segundo eletrodo de cobre (d) e a placa de Teflon (e) superiores contendo os orifícios para a alimentação de amostra.

Com a célula devidamente montada, os eletrodos são então ligados a uma fonte geradora de tensão (Agilent modelo 6634B) com voltagem variável de 0-100 V e amperagem variável de 0-1 A. A fonte é controlada por um software de computador especialmente desenvolvido para este fim (Figura 22).

O software de comando permite que o analista escolha o método de análise em rampa ou em patamar. Caso a escolha seja o método de rampa, o programa solicita como variáveis de entrada os valores de tensão inicial e final (em Volts), e o tempo total de experimento (em segundos). Desta forma, o próprio programa calcula a variação de tensão por unidade de tempo, em Volts por segundo.

Caso a escolha seja pelo método de patamar, além dos valores de tensão inicial e final, deve-se especificar incremento de tensão (em Volts por segundo) e o tempo de cada patamar (em segundos). Além disso, para qualquer um dos métodos, o programa solicita o espaçamento intereletrodos utilizado, em milímetros.

O software permite também que o analista acompanhe o experimento visualmente, por meio gráfico, na tela do computador, em tempo real de experimento, onde é possível ver uma linha de base – em rampa ou patamar – com as variáveis de entrada (Figura 23) e o sinal de corrente que passa através da amostra. Os boxes do canto superior direito da tela mostram em números as variações de corrente (em miliAmpère) e de campo elétrico (em Volts por milímetro), e o tempo decorrido de experimento (em segundos).



Figura 22: O sistema de eletrocoalescência, contendo a célula, a fonte de tensão e o computador de controle.

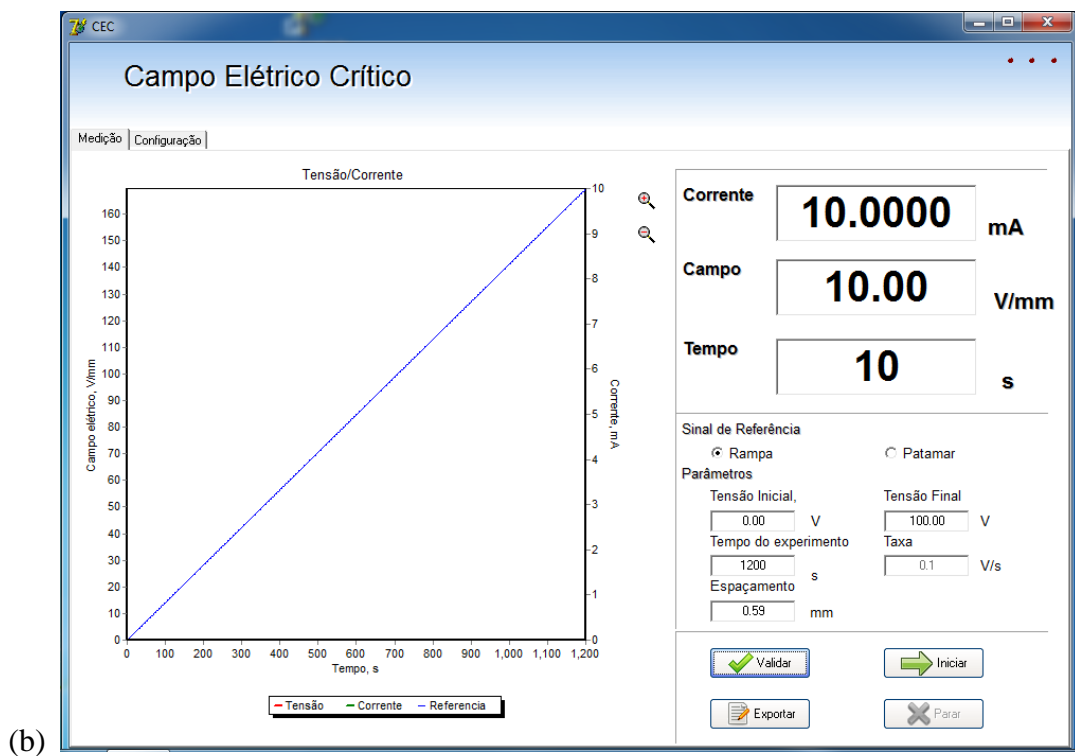
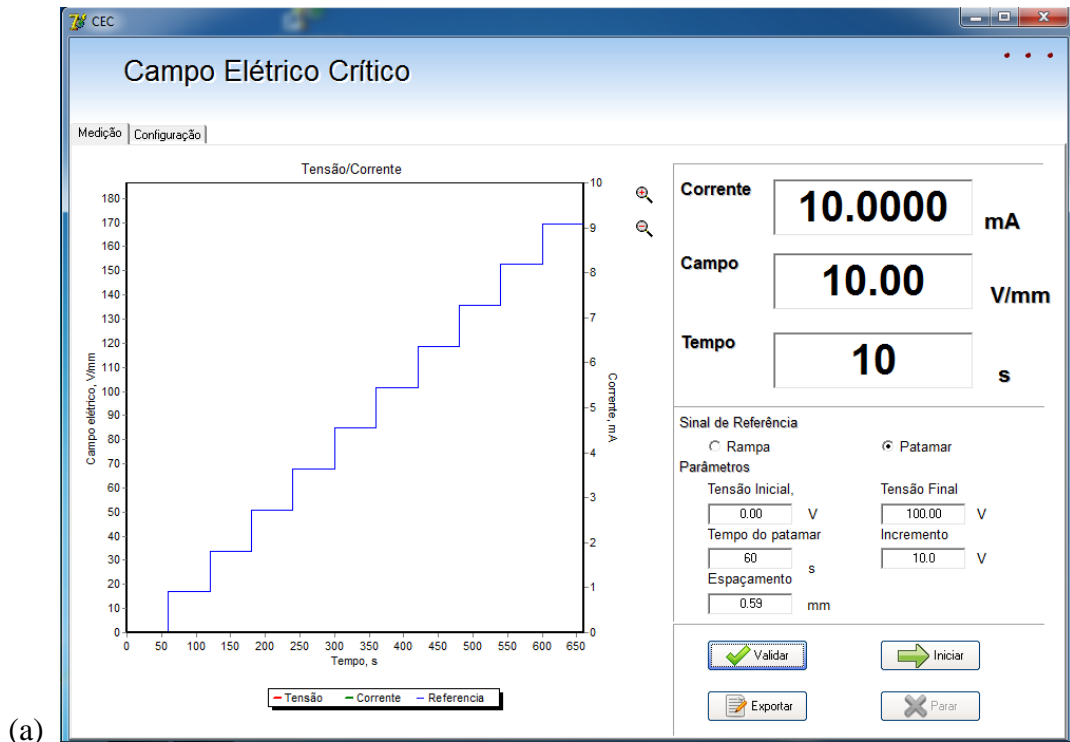


Figura 23:Tela inicial do software que controla a fonte geradora de tensão, representando a linha de base do gráfico em patamar (a) e em rampa (b).

1 - Materiais e Equipamentos

- ✓ Seringas descartáveis de 10 mL.
- ✓ Agulha de aço inoxidável tamanho 15.
- ✓ Fonte DC Agilent Modelo 6634B, da Agilent Technologies, com tensão de 0-100 V e corrente de 0-1 A.
- ✓ Notebook Positivo modelo SIM 5070m, com 500GB de HD, 6GB DDR3 de RAM e processador Intel Core i3.
- ✓ Célula de eletrocoalescência confeccionada para esta dissertação.

2 - Procedimento Experimental

As amostras de emulsão são inseridas na célula com a ajuda de seringas descartáveis com agulha tamanho 15. A amostra é introduzida através de um dos orifícios superiores da célula, e colocada até transbordar o outro orifício, de forma a garantir que a emulsão preencha todo o espaço interno delimitado para ela.

Com o sistema célula+fonte+computador corretamente acoplado (como na Figura 22) e ligado, o software de comando da fonte é ativado no método de rampa. Então, ajusta-se a tensão inicial de análise para 0V e a tensão final para 100V para todas as amostras. O tempo de experimento é variado em 1200 segundos e 2400 segundos, e a distância intereletrodos é também variada em 0,59 mm e 0,68 mm.

As medições de CEC de cada uma das emulsões foram realizadas em duplicata. A seguir, encontra-se um fluxograma contendo as análises realizadas (Figura 24).

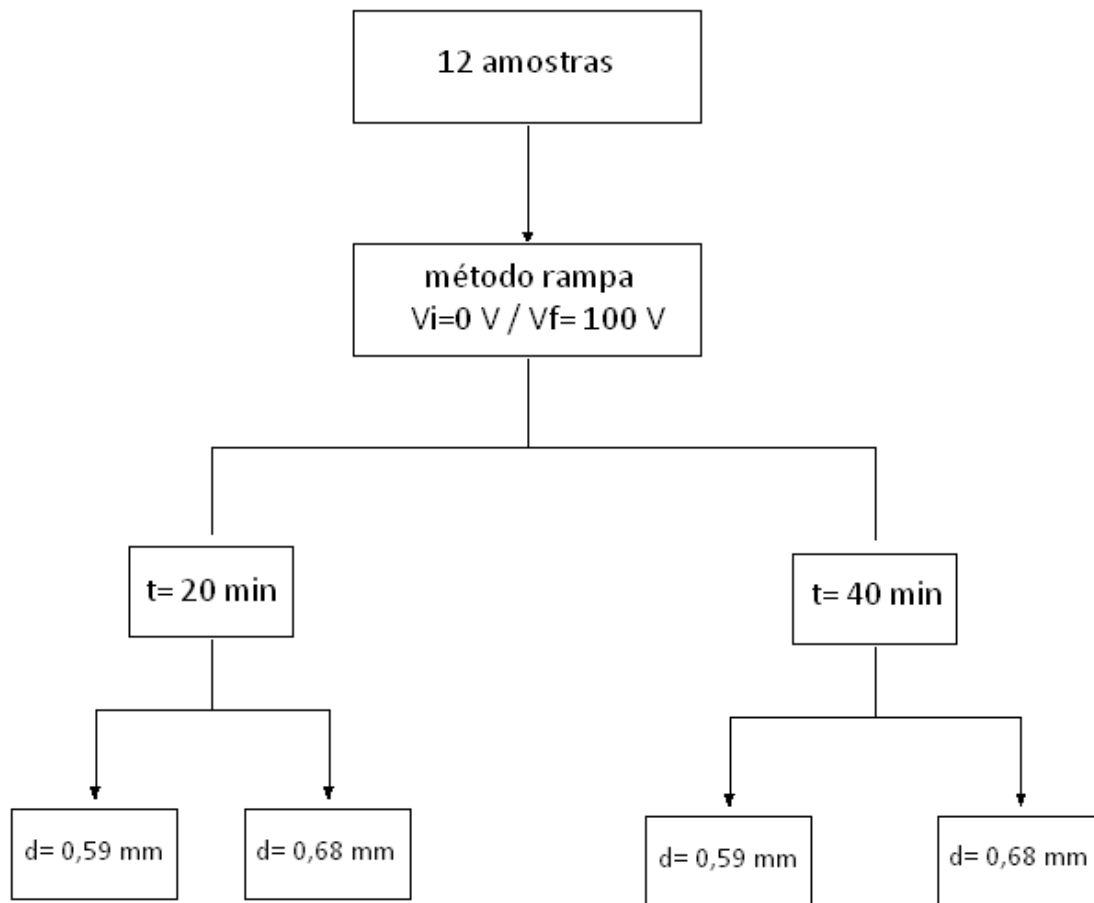


Figura 24: Fluxograma das análises de campo elétrico crítico. Tem-se que: V_i = tensão inicial; V_f = tensão final; t = tempo de experimento; d = distância intereletrodos.

Capítulo IV – Resultados e Discussões

As doze emulsões produzidas, segundo o procedimento anteriormente explícito, são opacas, de cor branca, têm aspecto oleoso, não são voláteis e não possuem odor característico (Figura 25). Todas elas são estáveis à temperatura e pressão ambiente, sem apresentar separação de fases visível por meses.



Figura 25:Aspecto das emulsões produzidas.

Parte 1: Caracterização das emulsões modelo

1 – Caracterização quanto ao tipo de emulsão

Foram realizados dois testes qualitativos para confirmar se os doze sistemas produzidos eram mesmo de água-em-óleo. O primeiro deles foi o teste de solubilidade nas fases água e óleo originais, encontrado na literatura descrito por BECHER (1957) como relatado no capítulo anterior.

Encheu-se um béquer de 10 mL com óleo mineral e outro béquer de 10mL com água deionizada. Colocou-se uma gota de emulsão em cada um dos béqueres. Foi observado que em contato com o óleo mineral a emulsão não solubilizava, e que em água elas eram solúveis (Figura 26).



Figura 26: Teste de solubilidade. No béquer da esquerda temos uma gota de emulsão em óleo mineral. No da direita, temos uma gota de emulsão em água deionizada.

Com o resultado obtido neste teste, a primeira instância, poderia chegar-se à conclusão que as emulsões produzidas seriam, na verdade, de óleo-em-água. Porém, é encontrado na literatura relatos de SALAGER (2000) dizendo que para um determinado sistema emulsionado com tamanhos de gotas razoavelmente idênticos, o arranjo tridimensional mais denso dessas gotas é chamado de arranjo tridimensional compacto, que preencheria no máximo 74% de espaço. Como normalmente um sistema emulsionado é polidisperso, em tese seria possível compactar mais de 74% de fase dispersa, já que as pequenas gotas se alojam entre as gotas maiores.

Porém uma emulsão contendo 80% de óleo mineral como fase dispersa é muito difícil de ser formada, já que o filme de fase contínua entre as gotas seria extremamente fino e fácil de ser rompido, levando à coalescência e à separação de fases, ou seja, este sistema não seria estável. Logo, o teste é inconclusivo.

Uma possível justificativa para o ocorrido seria que, na verdade, a emulsão w/o produzida pode ter invertido a fase - tornando-se o/w - devido ao excesso de água no meio, já que a mistura de surfactante utilizada permite produzir tanto emulsões w/o quanto de o/w. O fato da mesma não ser solúvel em óleo mineral pode ser justificado como uma diferença de viscosidade entre as fases, já que emulsões de w/o são bem mais viscosas que sua fase óleo original pura.

O segundo teste qualitativo feito (devido à ineficiência do primeiro) foi o teste de molhabilidade em papel de filtro, também descrito por BECHER (1957). Em um papel de filtro de porosidade 14 μm , colocou-se uma gota de água deionizada e uma gota de óleo mineral, e foi observado que tanto a água quanto o óleo mineral se alastrou rapidamente pela fibra do papel. Assim, chegou-se a conclusão que o filtro de papel utilizado não teria a porosidade adequada para avaliar o tipo de emulsão através de sua molhabilidade.

Para dar prosseguimento a este teste, utilizou-se então uma membrana de nitrato de celulose com porosidade de 0,45 μm . Sobre esta membrana foram colocadas uma gota de água deionizada e uma gota de óleo mineral, e observou-se que, enquanto a água deionizada era completamente absorvida pela membrana, o óleo mineral molhava parcialmente a sua superfície, formando uma bolha. Então, colocou-se sobre a membrana uma gota de uma das emulsões produzidas e foi observado que, assim como a gota de óleo mineral, esta molhava parcialmente a superfície (Figura 27).

Assim, através deste teste, obteve-se um indício de que a fase contínua das emulsões produzidas é constituída por óleo mineral e que estas são de água-em-óleo como desejado.



Figura 27: Teste de molhabilidade realizado na membrana de nitrato de celulose. Tem-se que: A = gota de água, O = gota de óleo mineral e E = gota de mulsão.

2 – Caracterização quanto ao tamanho de gotas da fase dispersa

Para melhor observar o comportamento das doze emulsões e caracterizá-las por tamanho de gotas, utilizou-se o Axiovert 40 MAT Inverted Microscope, da Carl Zeiss Light Microscopy (Figura 28).

Como dito anteriormente, antes de se fazer a análise é necessário uma correta assepsia das lamínulas que serão utilizadas para evitar que alguma impureza atrapalhe a visualização do analito. Estas foram lavadas com jatos de isopropanol em um béquer de 150 mL e secas em capela, deixando-se o solvente evaporar.

Colocou-se, então, uma gota de emulsão pura entre as lamínulas limpas e observou no microscópio em luz refletida, utilizando-se a técnica de contraste interferencial. A visualização do analito só é possível com o auxílio do filtro DIC (Figura 29), que foi acoplado ao aparelho.



Figura 28: Axiovert 40 MAT Inverted Microscope, utilizado para observar o comportamento das emulsões.



Figura 29: Cartucho contendo o filtro DIC para a observação em contraste interferencial.

Ao observar a amostra de emulsão (Figura 30), vemos que trata-se de um sistema polidisperso e compacto, ou seja, as gotas formadas possuem uma variada distribuição de tamanhos e, além disso, encontram-se bem próximas umas das outras. Tais gotas são pequenas, menores que 2 μm .

Para determinar a DTG por microscopia, é necessário que a amostra de emulsão seja diluída, de forma que se possa obter imagens mais definidas das interfaces das gotas. O ideal seria diluí-la em óleo mineral puro. Porém, devido a insolubilidade em sua fase óleo original, testou-se a solubilidade em vários solventes orgânicos de diversas polaridades, seguindo a seguinte série eluotrópica (série de Trappe):

*tetracloreto de carbono < tolueno < clorofórmio < éter etílico
< acetato de etila < acetona < etanol < metanol*

Foi constatado que a emulsão não apresentava solubilidade em nenhum dos solventes testados. Para tanto, é possível concluir que as emulsões possuem gotas que interagem fortemente entre si, de forma que esta interação não permite que os solventes penetrem na camada de fase contínua entre as gotas, afastando-as.

Assim, apesar de ter sido útil para a caracterização do comportamento das emulsões, devido a esta impossibilidade de diluição da amostra, torna-se inviável a medição mais precisa de distribuição de tamanho de gotas através da técnica de microscopia ótica.

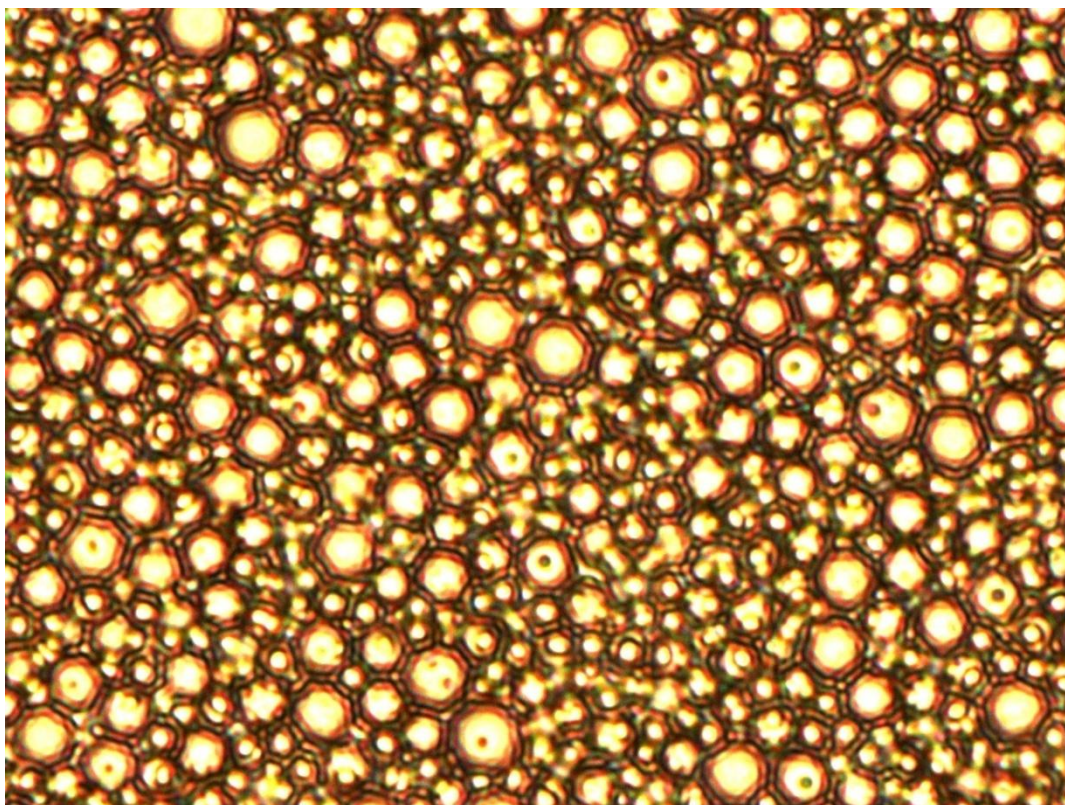


Figura 30: Visualização das gotas de fase dispersa de uma das emulsões produzidas.

3–Caracterização quanto à estabilidade em campo centrífugo

As análises de estabilidade em campo centrífugo foram feitas utilizando-se a centrífuga com aquecimento NT870, da Nova Técnica Equipamentos para Laboratório (Figura 31). Tal aparelho foi programado de forma que todas as análises fossem conduzidas à temperatura de 60° C e com rotação de 2.000 rpm. Cada uma das doze emulsões foi analisadas em triplicata.

Como mencionado no capítulo anterior, para a determinação do percentual de água decantada, a massa de emulsão contida em cada tubo de centrífuga foi pesada por diferença e afirmou-se que 20% dessas massas são compostas por água. Anotou-se o volume de água decantada no fim dos seguintes tempos de análise: 30 minutos, 1 hora, 1 hora e 15 minutos, 1 hora e 30 minutos, 1 hora e 45 minutos e 2 horas. Assim, ao considerar que a densidade da água separada é igual a densidade da água pura, foi possível converter o volume de água separada em massa para calcular o percentual de água decantada.



Figura 31:Centrífuga com aquecimento NT870, da Nova TécnicaEquipamentos para Laboratório.

Como resultado, foram construídos gráficos de percentual de água decantada vs. tempo de experimento, para as diferentes taxas de mistura do turrax (Figuras 32, 33 e 34). Através desses gráficos, é possível observar que quanto menor o percentual de surfactante utilizado para a produção da emulsão, maior o percentual de água decantada, para qualquer taxa de mistura utilizada.

Uma possível explicação seria que quanto menor a concentração de surfactante utilizada para produzir a emulsão, menor também a concentração de surfactante nas interfaces das gotas de fase dispersa e, portanto, estas são mais suscetíveis à coalescência e à sedimentação, diminuindo a estabilidade e aumentando o percentual de água decantada. Logo, numa escala crescente de estabilidade, temos:

0,5% surfactante < 1% surfactante < 2% surfactante < 3% surfactante

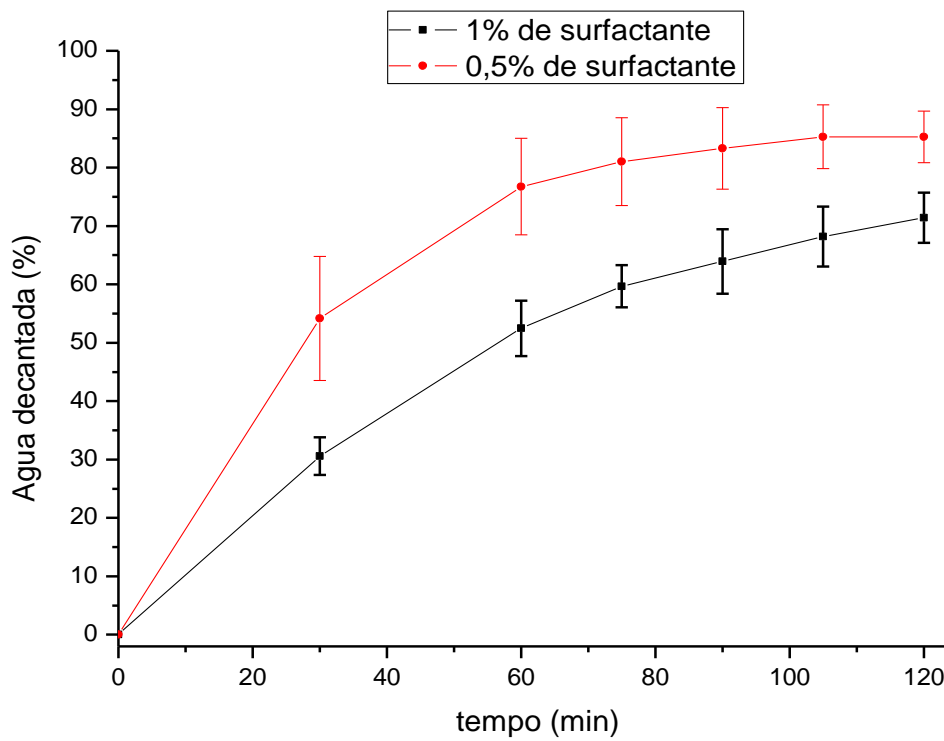
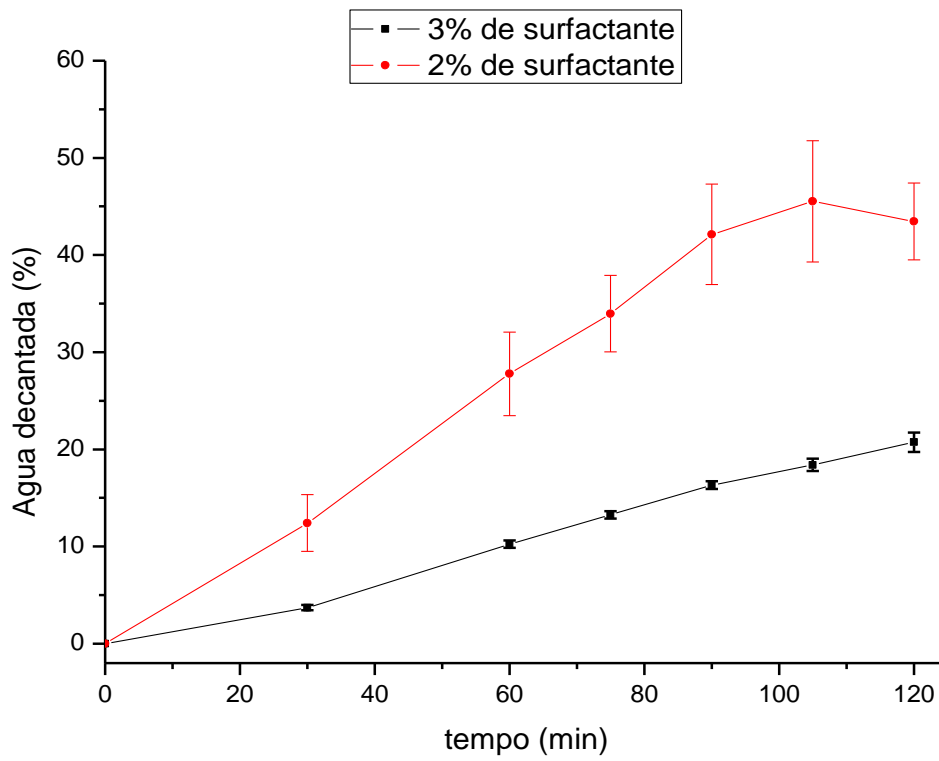


Figura 32: Gráficos de percentual de água decantada vs. tempo para a taxa de mistura de 10 mil rpm.

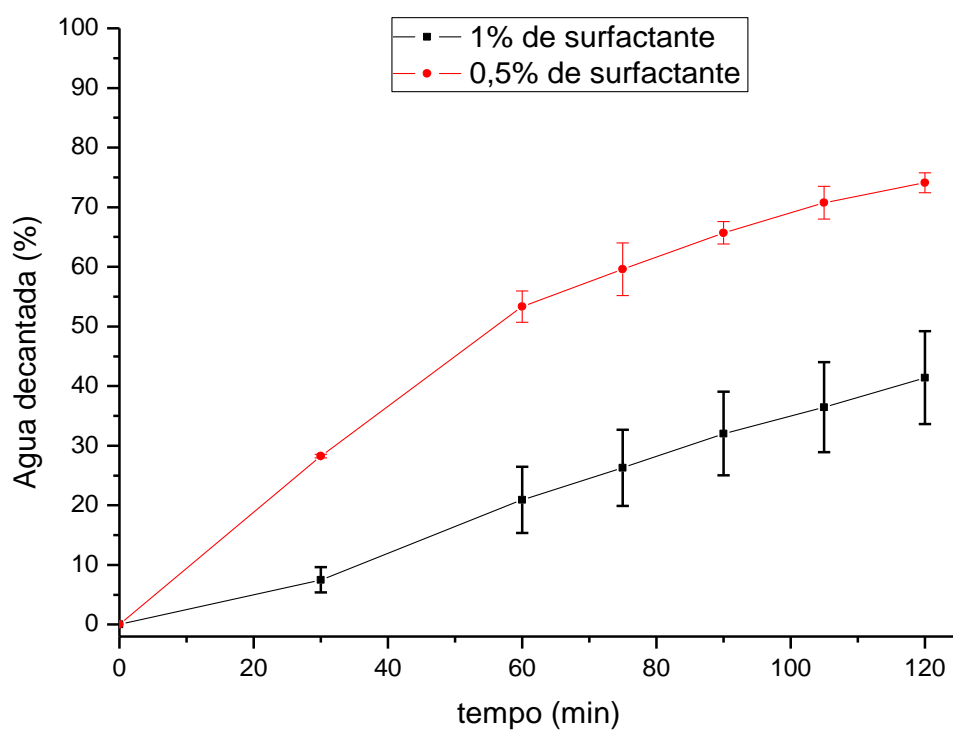
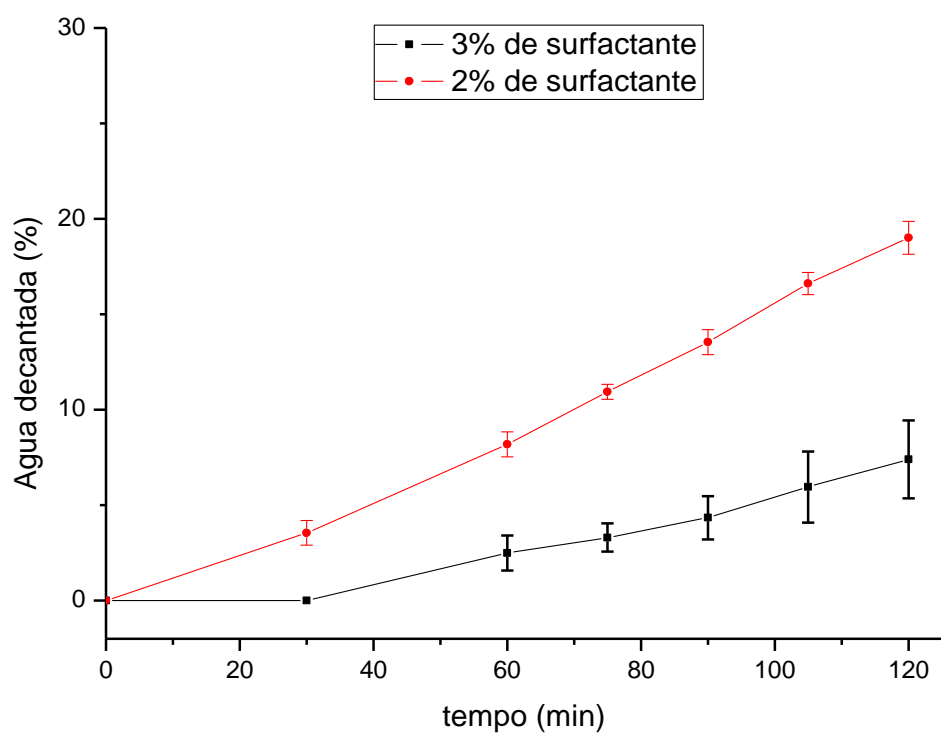


Figura 33: Gráficos de percentual de água decantada vs. tempo para a taxa de mistura de 15 mil rpm.

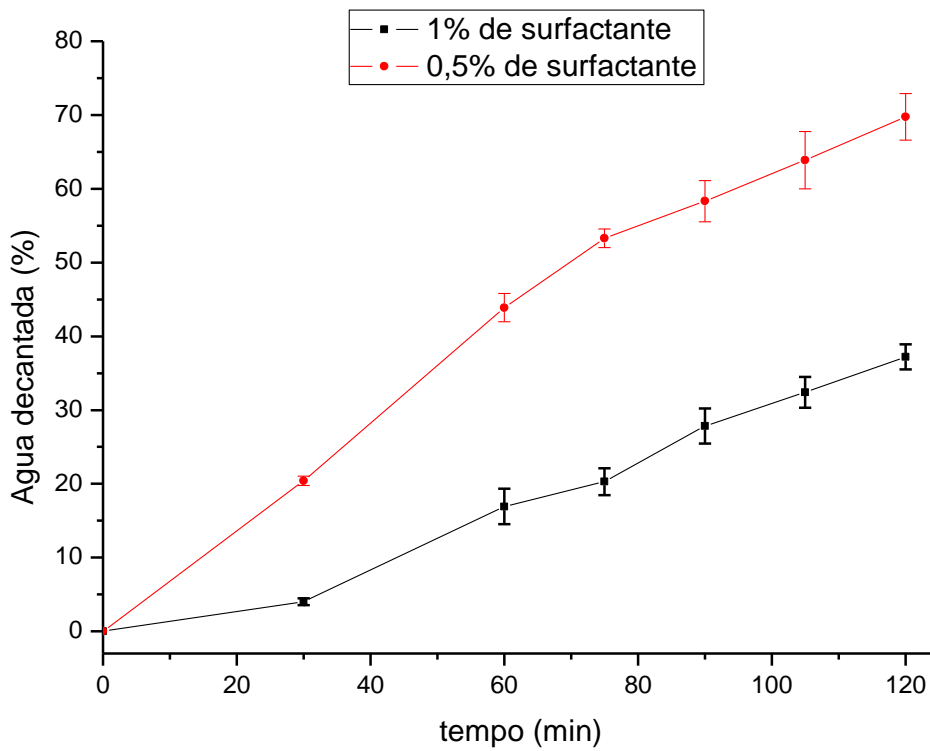
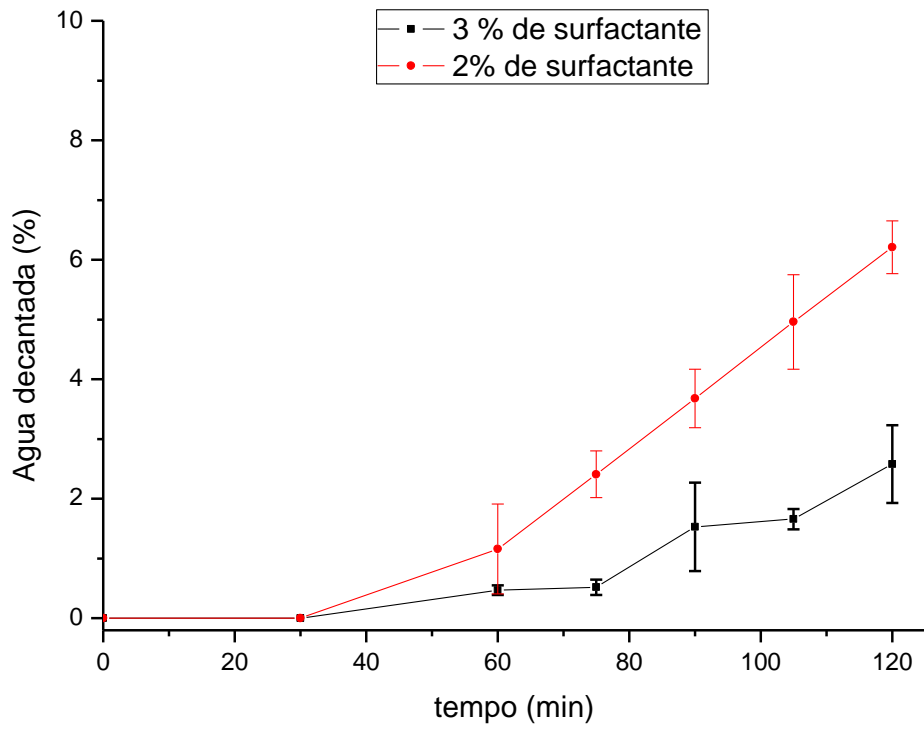


Figura 34: Gráficos de percentual de água decantada vs. tempo para a taxa de mistura de 20 mil rpm.

Além disso, com os mesmos dados obtidos, foram feitos gráficos comparativos de percentual de água decantada vs. tempo de experimento para os diferentes percentuais de surfactante (Figuras 35, 36, 37 e 38). Através desses gráficos, é possível observar que quanto maior a taxa de mistura utilizada para a produção da emulsão, menor o percentual de água decantada, independente do percentual de surfactante utilizado.

Uma possível explicação seria que quanto maior a taxa de mistura utilizada para produzir a emulsão, menor o tamanho das gotas de fase dispersa e, portanto, maior a estabilidade, o que diminui o percentual de água decantada. Logo, numa escala crescente de estabilidade, temos:

$$10 \text{ mil rpm} < 15 \text{ mil rpm} < 20 \text{ mil rpm}$$

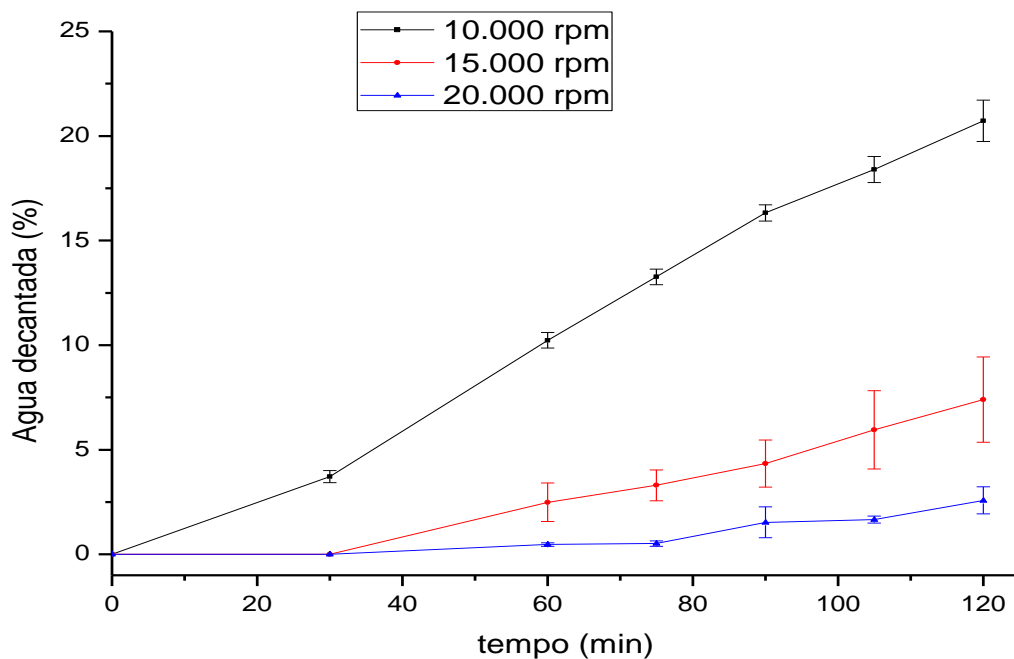


Figura 35: Gráfico de percentual de água decantada vs. tempo para as emulsões com 3% de surfactante.

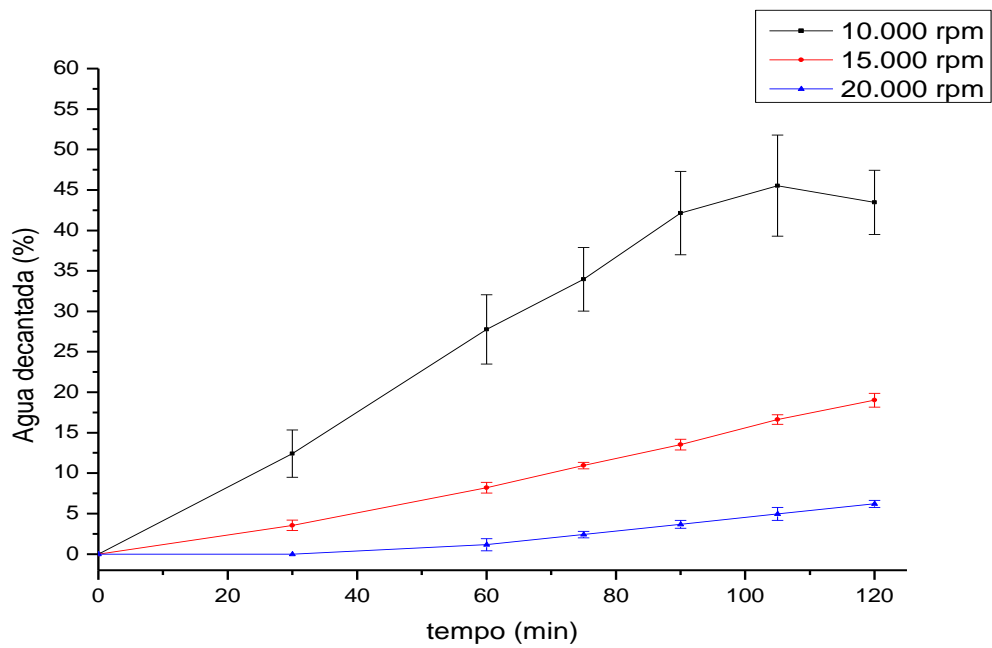


Figura 36: Gráfico de percentual de água decantada vs. tempo para as emulsões com 2% de surfactante.

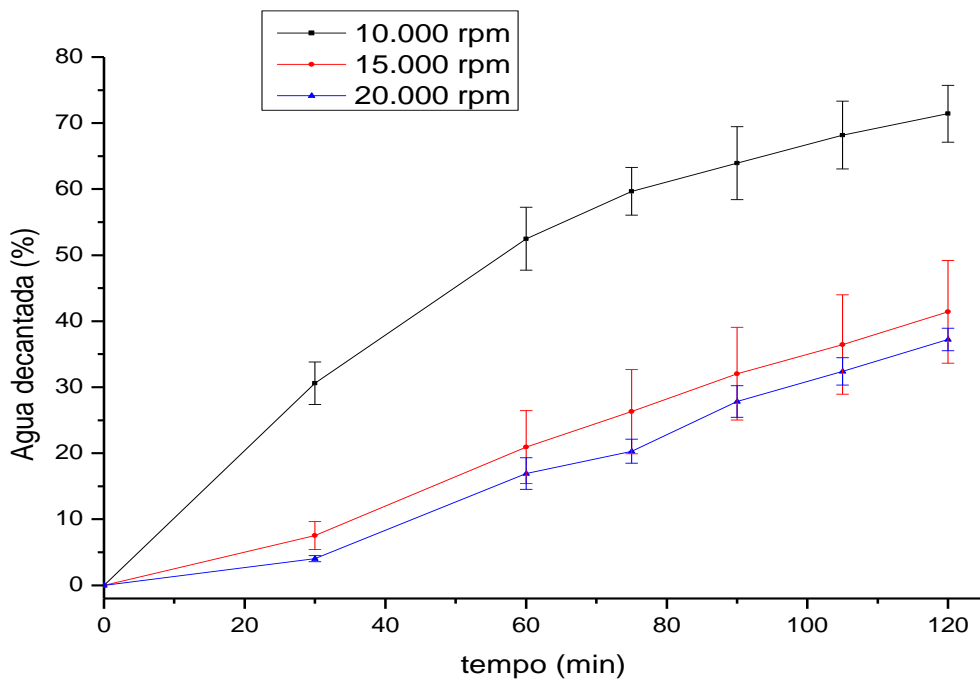


Figura 37: Gráfico de percentual de água decantada vs. tempo para as emulsões com 1% de surfactante.

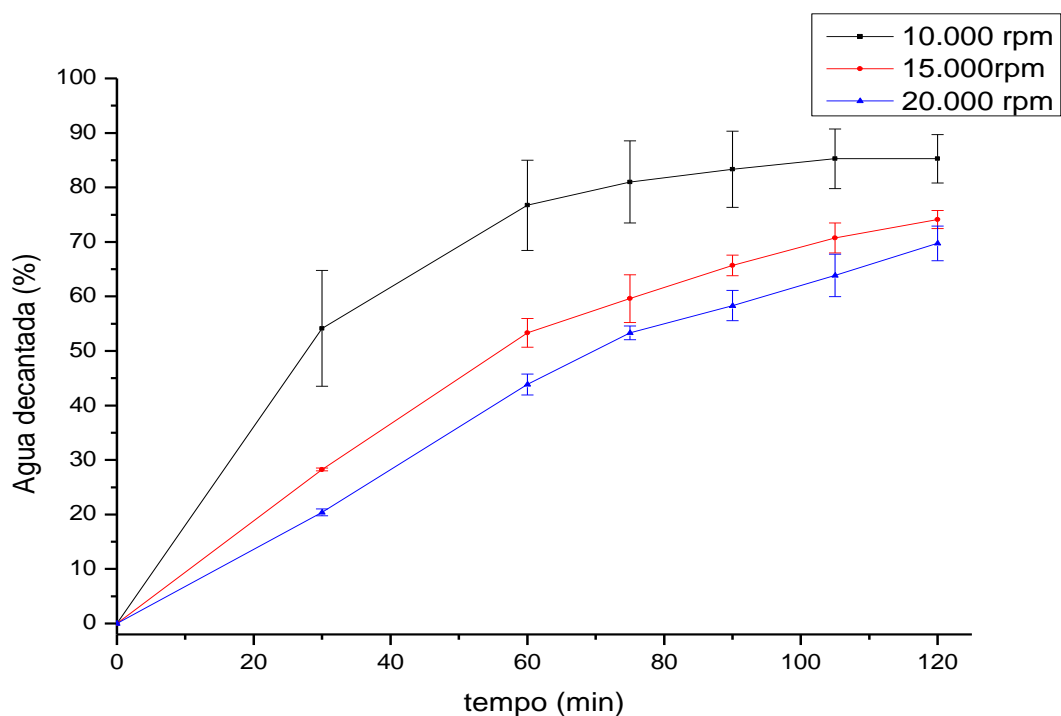


Figura 38: Gráfico de percentual de água decantada vs. tempo para as emulsões com 0,5% de surfactante.

4 – Caracterização quanto à reologia

Como dito anteriormente, as medidas de comportamento reológico foram feitas com o auxílio do reômetro AR-G2, da TA Instruments (Figura 39), acoplado a um banho térmico à temperatura constante de 25°C.

Para todas as análises, utilizou-se a geometria placa-cone com um gap de 53 μm e ângulo interno $\alpha = 2^\circ$. O cisalhamento aplicado sobre as amostras variou de 0-200 s^{-1} por 5 minutos.



Figura 39: Reômetro AR-G2, da TA Instruments, acoplado a um banho térmico.

Primeiramente, foi estudado o comportamento reológico da fase óleo original, ou seja, do óleo mineral puro. Segundo medido, o óleo mineral utilizado é um líquido Newtoniano, com viscosidade média $\eta = 0,1429 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (Figura 40). Ao compararmos sua viscosidade com a da água pura à 25°C ($\eta = 0,891 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), podemos perceber o quanto o óleo é mais viscoso que a água.

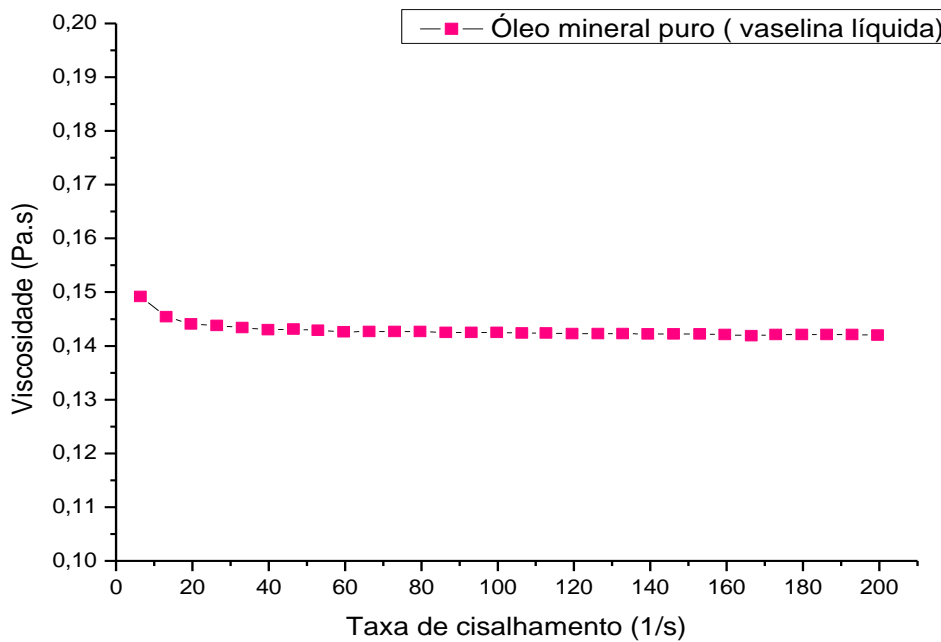


Figura 40: Curva de viscosidade do óleo mineral puro.

Cada uma das doze emulsões foram analisadas reologicamente em duplicata. Através dessas análises foi possível observar que todas elas são fluidos não-Newtonianos e pseudoplásticos, com viscosidades dinâmicas maiores que a viscosidade do óleo mineral puro (Figuras 41, 42, 43 e 44).

Podemos encontrar na literatura relatos de SALAGER (2000) mencionando que, para o caso em que a fase óleo é composta de óleos parafínicos mais viscosos que a água, como esperado da relação entre a viscosidade da emulsão e a viscosidade de sua fase contínua, emulsões de w/o são bem mais viscosas que suas emulsões o/w homólogas. Tal observação leva a concluir que as doze emulsões formadas são realmente emulsões de água-em-óleo, como apontado no teste de molhabilidade na membrana de nitrato de celulose.

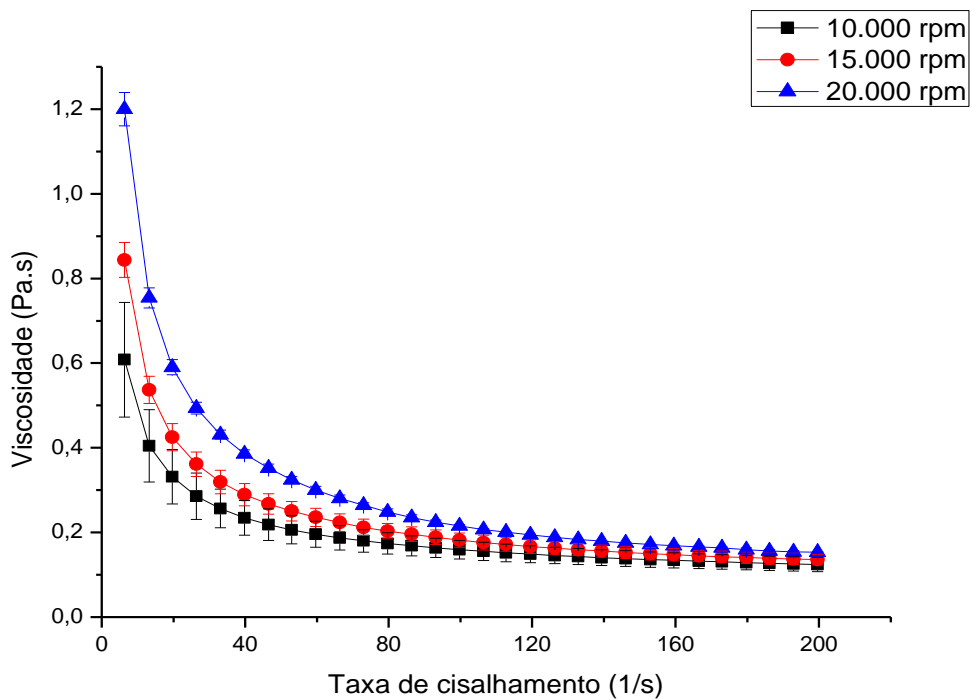


Figura 41: Curva de viscosidade das emulsões contendo 3% de surfactante.

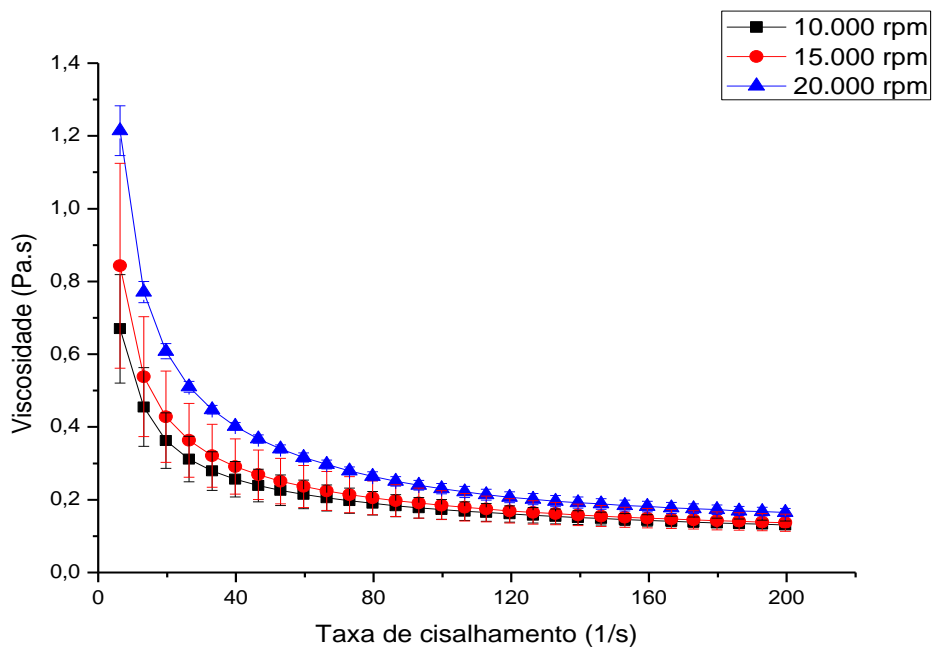


Figura 42: Curva de viscosidade das emulsões contendo 2% de surfactante.

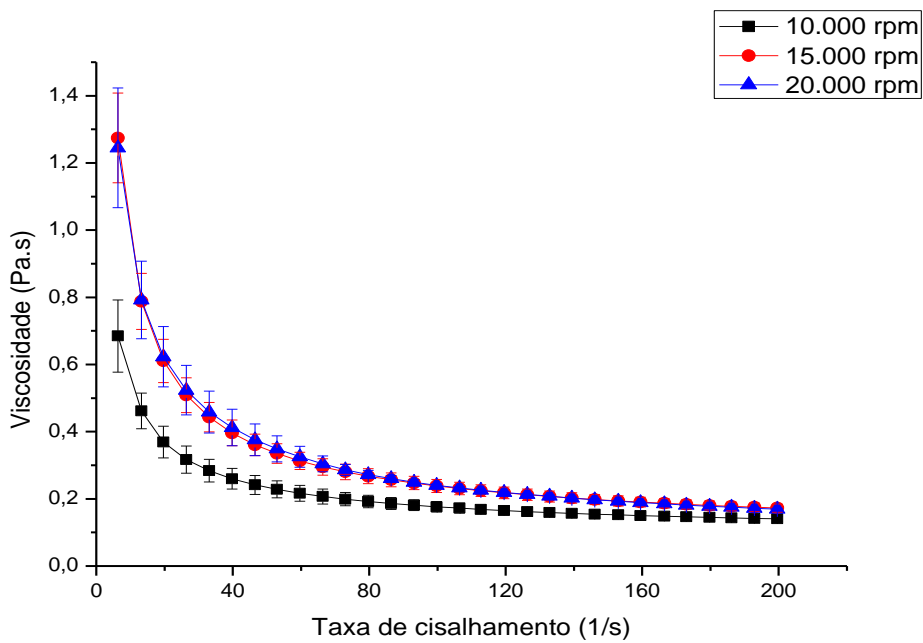


Figura 43: Curva de viscosidade das emulsões contendo 1% de surfactante.

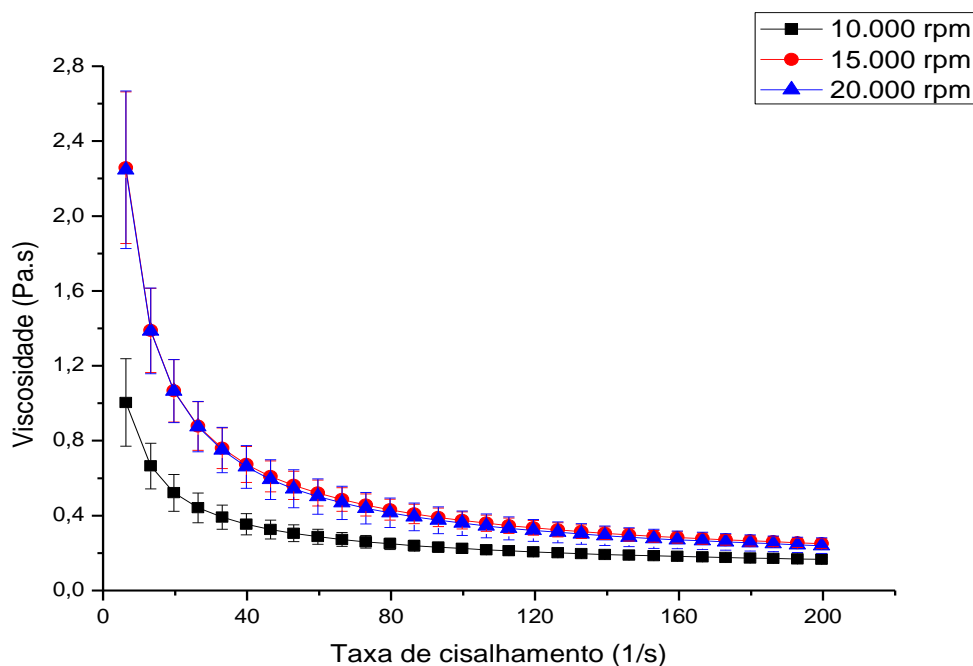


Figura 44: Curva de viscosidade das emulsões contendo 0,5% de surfactante.

Pela determinação das viscosidades dinâmicas realizadas, pode-se considerar que, para cada uma das doze emulsões, a primeira medida feita pelo reômetro corresponde à viscosidade à taxa nula de cisalhamento η_0 . Tais valores encontram-se listados na Tabela 3 abaixo, juntamente com os seus respectivos erros (equivalentes ao desvio padrão).

Tabela 3: Valores de viscosidade à taxa nula de cisalhamento (Pa.s) das emulsões estudadas.

% surfactante	10 mil rpm		15 mil rpm		20 mil rpm	
	η_0 (Pa.s)	erro 1	η_0 (Pa.s)	erro 2	η_0 (Pa.s)	erro 3
3 %	0,6082	0,1355	0,8438	0,0411	1,200	0,0396
2 %	0,6699	0,1491	0,8429	0,2815	1,2145	0,0686
1 %	0,6847	0,1075	1,2745	0,1336	1,2450	0,1782
0,5 %	1,0042	0,2330	2,2580	0,4045	2,2465	0,4207

Ao observarmos os gráfico de η_0 vs. taxa de mistura (Figura 45) para os diferentes percentuais de surfactantes, pode-se concluir que a viscosidade apresenta um comportamento diferente para cada quantidade de surfactante estudada.

No caso das emulsões de 3% e 2% de surfactante, o valor de η_0 aumenta com o aumento da taxa de mistura. Já para as emulsões de 1% e 0,5% de surfactante, a viscosidade mostra-se menos dependente das taxas de mistura.

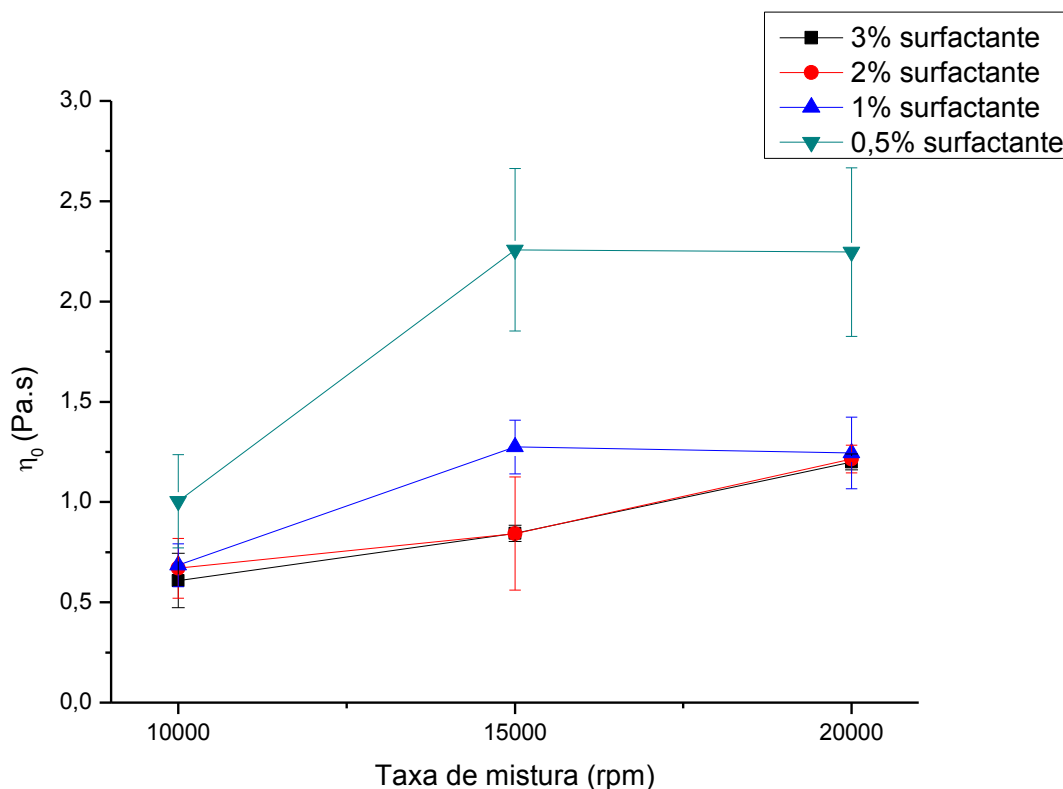


Figura 45: Curva de η_0 vs. taxa de mistura para os percentuais de surfactante estudados.

Além disso, a partir do gráfico de η_0 vs. quantidade de surfactante (Figura 46), podemos ver que as amostras de 1%, 2% e 3% apresentam aproximadamente a mesma viscosidade para uma mesma taxa de mistura. Porém, de uma forma geral, nota-se que as viscosidades das amostras de 0,5% de surfactante são bem maiores que as demais.

Não foi encontrado na literatura uma possível explicação para esse aumento de η_0 para as amostras de menor percentual de surfactante. Pelo contrário, LEAL-CALDERON *et.al.* (2007) relatam que um aumento na concentração de surfactante aumentaria a viscosidade da fase contínua e, portanto, da emulsão final.

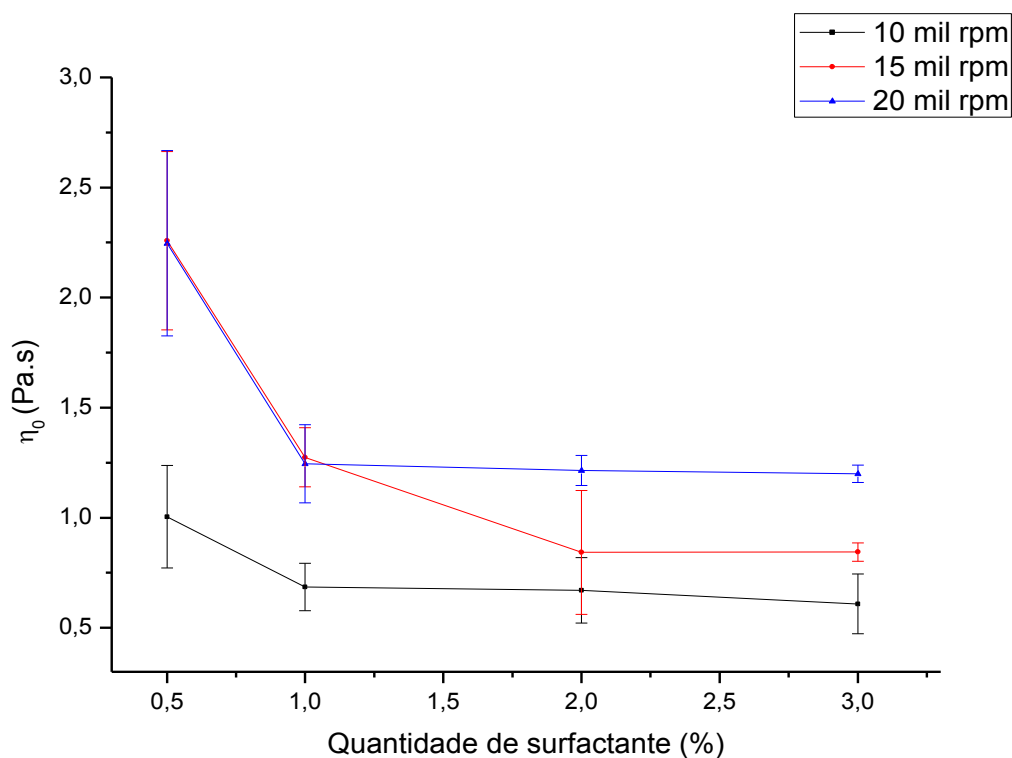


Figura 46: Curva de η_0 vs. percentual de surfactante para as taxas de mistura estudadas.

Como mencionado no capítulo de Revisão Bibliográfica desta dissertação, a viscosidade de uma emulsão é diretamente influenciada por três fatores: a viscosidade da fase contínua, a quantidade de fase dispersa e a distribuição de tamanhos de gota.

No caso dos doze sistemas estudados, foi utilizada a mesma fase contínua e a mesma quantidade de fase dispersa para a produção das emulsões. Assim sendo, por exclusão, podemos concluir que o comportamento da viscosidade das emulsões estudadas – aparentemente aleatório para as variáveis estudadas - segue a distribuição de tamanhos de gota da fase dispersa. Como não foi possível mensurar de alguma forma a DTG, esta afirmação torna-se apenas uma hipótese.

Parte 2: Determinação do Campo Elétrico Crítico (CEC)

O estudo de estabilidade das doze emulsões em campo elétrico foi realizado através da medição do campo elétrico crítico. Tal estudo e todo o processo de desenvolvimento e confecção do aparato experimental consiste no ponto principal desta dissertação.

A utilização de campo elétrico para desestabilizar emulsões e separar a fase aquosa da fase óleo é um processo bastante utilizado industrialmente, principalmente na indústria do petróleo, devido a sua alta eficiência. Porém, o estudo das variáveis que influenciam esta desestabilização é algo pouco encontrado na literatura.

Como relatado no capítulo de Metodologia, baseando-se nos experimentos de HEMMINGSEN *et al.* (2005) e ASKE *et al.* (2002), foi desenvolvida uma célula de eletrocoalescência contendo dois eletrodos de fibra de vidro recobertos com cobre, separados por uma folha de Teflon com uma cavidade no centro ($r = 5\text{mm}$). Foram confeccionadas duas dessas folhas de espessuras diferentes: uma com 0,59mm e outra com 0,68 mm. Tal sistema é então isolado por duas placas de Teflon de 10 mm de espessura cada. O eletrodo e a placa de Teflon superiores possuem orifícios para inserir a amostra (rever Figura 21).

A célula é ligada em série a uma fonte geradora de tensão (Agilent modelo 6634B) controlada por um software de computador especialmente desenvolvido para este fim, como mostrado na Figura 22.

Para mensurar o CEC das doze emulsões, ajustou-se o software de comando para o método de análise em rampa, com tensão inicial de 0V e tensão final de 100V. Foram feitas 48 análises em duplicata, ou seja, 96 análises no total (rever fluxograma da Figura 24).

Nessas 96 análises, variou-se o tempo total de experimento em 1200 segundos (gradiente de tensão de 0,08 V/s) e 2400 segundos (gradiente de tensão de 0,04 V/s). Além disso, variou-se também a distância intereletrodos em 0,59 mm (campo elétrico máximo aplicado de 169,46 V/mm) e 0,68 mm (campo elétrico máximo aplicado de 147,06 V/mm).

O software permite que o analista acompanhe o experimento visualmente, por meio gráfico, na tela do computador, em tempo real de experimento, onde é possível ver uma linha de base com as variáveis de entrada e o sinal de corrente que passa através da amostra.

Ao final de cada análise, como resultado, o software fornece um arquivo de saída em formato .txt contendo os valores de campo elétrico e corrente registrados durante o experimento e é possível também salvar o gráfico visualizado na tela.

A Figura 47 mostra o gráfico de uma das emulsões analisadas. É possível observar a presença de uma banda inicial de aumento de corrente (envolvida em vermelho), que pode ser atribuída à polarização e o alinhamento das gotas de água entre os eletrodos, devido a aplicação de campo elétrico. Este comportamento se repetiu em todos os experimentos realizados.

Seguindo a metodologia proposta por HAVRE e SJOBLÖM (2003), para fins de análise de resultados, considerou-se o CEC de uma determinada emulsão como o valor campo elétrico associado a um aumento repentino da corrente através da amostra analisada, ou seja, ao primeiro pico de corrente obtido no experimento (Figura 48).

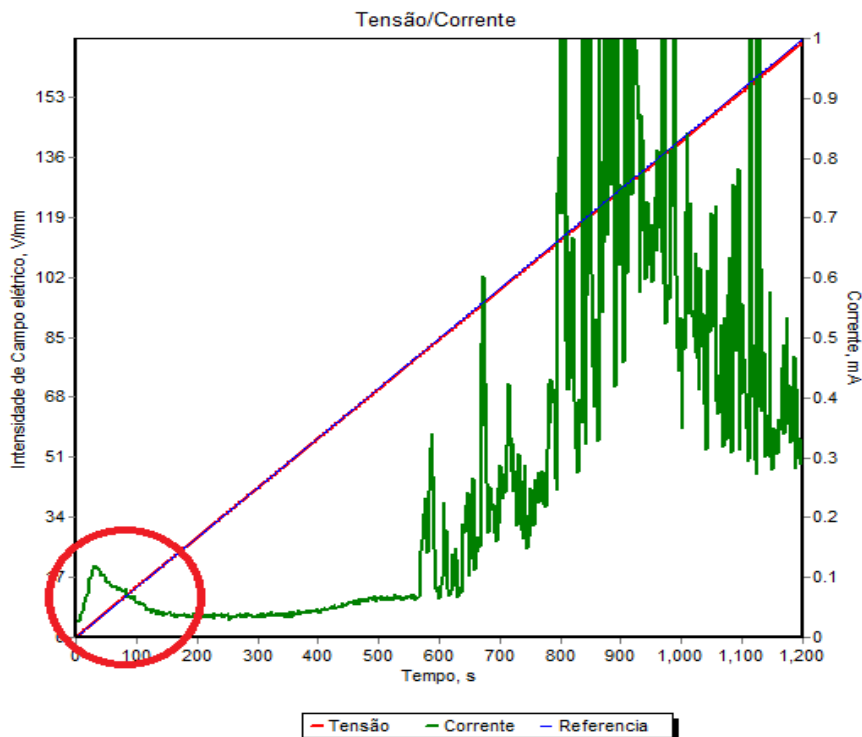


Figura 47:Gráfico obtido em uma das análises de CEC. Envolvida em vermelho, encontra-se a região atribuída à polarização e alinhamento das gotas de água.

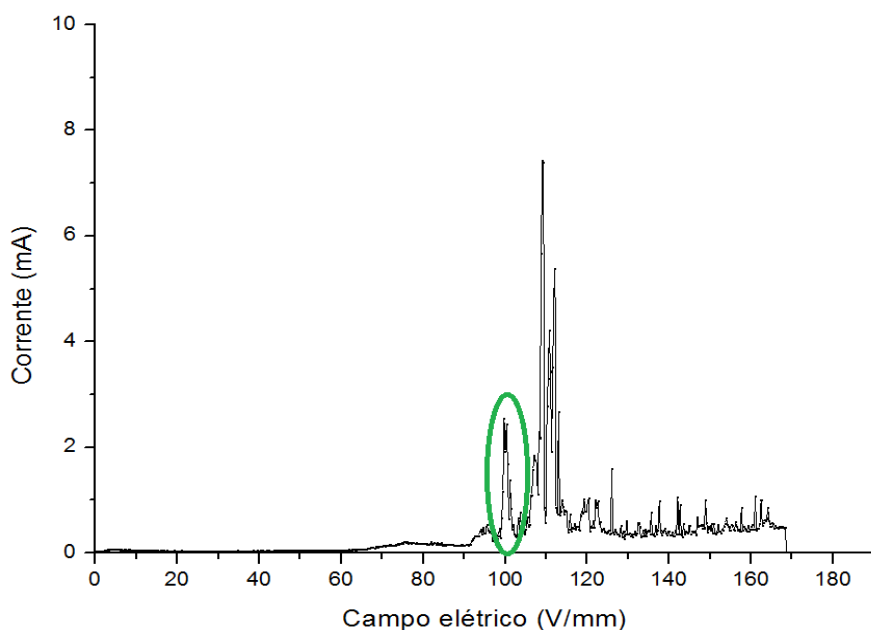


Figura 48: Curva típica de corrente vs. campo elétrico, construído com os dados dos arquivos de saída fornecido pelo software de comando. Em verde, o primeiro pico de corrente, relacionado ao CEC.

Os valores de CEC obtidos e seus respectivos erros de medida (equivalentes ao desvio padrão) encontram-se nas tabelas a seguir.

Tabela 4: Valores de CEC para as análises de 1200 s e distância intereletrodos de 0,59 mm.

% SURFACTANTE	20 mil rpm		15 mil rpm		10 mil rpm	
	CEC (V/mm)	erro1	CEC (V/mm)	erro2	CEC (V/mm)	erro3
0,5%	92,09	0,85	121,75	0,28	99,58	1,00
1%	76,42	2,60	77,12	1,41	103,67	6,39
2%	83,90	1,99	77,68	0,85	95,62	1,40
3%	81,50	1,80	90,82	0,14	107,21	1,00

Tabela 5: Valores de CEC para as análises de 1200 s e distância intereletrodos de 0,68 mm.

% SURFACTANTE	20 mil rpm		15 mil rpm		10 mil rpm	
	CEC (V/mm)	erro1	CEC (V/mm)	erro2	CEC (V/mm)	erro3
0,5%	101,11	7,11	101,23	1,73	98,29	4,50
1%	91,91	2,77	84,07	0,69	76,60	2,26
2%	103,19	0,35	73,90	4,33	96,69	0,17
3%	142,77	2,60	69,49	2,26	109,19	2,60

Tabela 6: Valores de CEC para as análises de 2400 s e distância intereletrodos de 0,59 mm.

% SURFACTANTE	20 mil rpm		15 mil rpm		10 mil rpm	
	CEC (V/mm)	erro1	CEC (V/mm)	erro2	CEC (V/mm)	erro3
0,5%	99,08	4,29	91,10	3,79	81,75	2,44
1%	96,54	0,30	78,96	5,00	75,70	3,39
2%	99,58	0,80	100,21	1,10	83,62	1,80
3%	81,92	1,20	78,11	0,80	89,83	4,79

Tabela 7: Valores de CEC para as análises de 2400 s e distância intereletrodos de 0,68 mm.

% SURFACTANTE	20 mil rpm		15 mil rpm		10 mil rpm	
	CEC (V/mm)	erro1	CEC (V/mm)	erro2	CEC (V/mm)	erro3
0,5%	68,88	3,81	83,09	2,26	75,80	0,26
1%	74,14	0,52	80,88	3,46	88,73	1,73
2%	88,85	2,77	80,89	3,11	81,68	0,43
3%	89,59	1,56	117,40	0,18	70,53	0,43

Em seus experimentos, HEMMINGSEN *et al.* (2005) utilizaram cinco amostras de petróleo e diluiu-as em diferentes proporções com uma mistura de heptano/tolueno (70:30 em volume). Esses óleos foram então emulsionados com 30% de água contendo 3,5% de cloreto de sódio em peso. Como resultado, foi observado que a estabilidade da emulsão – e conseqüentemente o valor de CEC - decrescia com a diminuição da viscosidade. Entretanto, segundo os autores, ao diluir os óleos originais, foi diminuída a concentração dos compostos que estabilizam a emulsão, como as resinas e os asfaltenos, o que também afeta a estabilidade das emulsões.

A partir dos valores de CEC encontrados nos experimentos desta dissertação, pode-se observar que estes não possuem uma dependência definida com a diminuição do percentual de surfactante e da taxa de mistura utilizados. Comparativamente, pode-se chegar a conclusão que a influência dessas variáveis na estabilidade das emulsões é melhor caracterizado através da aplicação de campo centrífugo.

Além disso, ao avaliar uma possível relação entre o CEC e a viscosidade aparente das emulsões (Tabela 3), observa-se que nem sempre as emulsões mais viscosas possuem valores comparativamente maiores de CEC, contrariando o observado por HEMMINGSEN *et al.* (2005).

Outro ponto relatado pelos mesmos autores diz que quanto maior o gradiente de tensão aplicado maior o valor de CEC, e vice-versa. Isso implica que, em baixos gradientes de tensão, as gotas de fase dispersa ficam mais tempo imersas em um ambiente de campo elétrico, o que proporciona a elas um maior tempo de se organizar linearmente entre os eletrodos e coalescer. Analisando-se as tabelas de CEC das doze emulsões estudadas, o efeito causado pela diminuição do gradiente de tensão só é observado em 60 das 96 análises realizadas, ou seja, em 62,5% das análises.

Além de observar o efeito causado pela variação do gradiente de tensão, os experimentos de campo elétrico foram planejados de forma a avaliar uma possível mudança nos valores de CEC com o aumento da distância intereletrodos. Porém, não foi encontrada uma dependência entre estas duas variáveis.

É importante ressaltar que durante os experimentos de estudo da estabilidade em campo elétrico, foi observado a formação de óxido de cobre (II) seguido de desgaste do eletrodo por corrosão(Figura 49).Quando identificados, os eletrodos que possuíam sítios corroídos eram imediatamente substituídos por novos, pois tal acontecimento poderia comprometer os resultados obtidos, por aumento do erro de medida. Porém, até ocorrer desgaste dos eletrodos, uma quantidade razoável de óxido metálico era liberado, o que provavelmente afetou os resultados obtidos durante todo o experimento, impedindo um estudo mais claro e aprofundado dos fenômenos que se desejava observar.



Figura 49:Foto de um eletrodo desgastado após uma das análises de CEC. Nele podemos encontrar manchas pretas de óxido de cobre (II).

Capítulo V – Conclusões e Sugestões

Foi objetivo desta dissertação desenvolver, caracterizar e avaliar a estabilidade de emulsões modelos do tipo água-em-óleo. Foram desenvolvidos doze sistemas emulsionados diferentes, contendo óleo mineral como fase contínua, água deionizada como fase dispersa, e uma mistura 3:1 em mols de Span 80 e Tween 80 como estabilizante. Nesses sistemas, variou-se o percentual de surfactante – em 3%, 2%, 1% e 0,5% (p/p) – e a taxa de mistura das fases – em 20000, 15000 e 10000 rpm.

Para confirmar se as doze emulsões produzidas eram realmente de w/o, foram realizados testes qualitativos, conforme recomendado pela literatura. O teste de molhabilidade em papel de filtro levantou um indício de que as emulsões eram do tipo w/o.

A caracterização das gotas de fase dispersa foi feita utilizando-se a microscopia de contraste interferencial. Ao observar uma gota de emulsão pura, foi visto que tratavam-se de sistemas polidispersos e compactos, com gotas menores que 2 μ m. Porém, devido à insolubilidade das emulsões, tanto em sua fase óleo original quanto nos solventes orgânicos testados, tornou-se inviável aferir a distribuição de tamanhos de gota.

As análises em campo centrífugo permitiram avaliar que tanto o percentual de surfactante quanto a taxa de mistura afetam a estabilidade da emulsão. Pôde-se concluir que um decréscimo no percentual de surfactante diminui a estabilidade da emulsão. Além disso, quanto maior a taxa de mistura, mais estáveis são as emulsões.

As medidas de comportamento reológico das doze emulsões mostraram que todas são não-Newtonianas e pseudoplásticas. A partir destas, foi possível extrair que todas as emulsões possuíam viscosidades aparentes maiores que a fase óleo original, o que confirmou que elas são mesmo do tipo w/o.

Quanto a dependência da viscosidade com a concentração de surfactante, foi constatado um comportamento inverso ao relatado pela literatura, ou seja, observou-se que as amostras de menor percentual de surfactante apresentaram maior viscosidade. É aconselhável repetir essas análises e confirmar os resultados obtidos. Além disso, não foi observado nenhuma relação direta da viscosidade com a variação da taxa de mistura.

Para o estudo da estabilidade das emulsões em campo elétrico, foi desenvolvida e confeccionada uma célula de eletrocoalescência baseada nos experimentos de HEMMINGSEN *et al.* (2005) e ASKE *et al.* (2002), que juntamente com uma fonte geradora de tensão e um computador com software de comando, formaram o aparato experimental usado para as análises.

Foi observado que os valores de CEC não possuíam dependência definida com o percentual de surfactante e a taxa de mistura. Comparativamente, pode-se chegar a conclusão que a influência dessas variáveis na estabilidade das emulsões é melhor caracterizada através da aplicação de campo centrífugo. Também não foi possível correlacionar como a viscosidade da emulsão afetou as medidas de CEC.

Além disso, em 62,5% das análises, verificou-se a diminuição do CEC com o decréscimo do gradiente de tensão, como previsto pela literatura. Entretanto, o aumento da distância intereletródos não foi significativo o suficiente para se observar uma possível dependência entre esta e a variação de CEC das emulsões.

Com o objetivo de dar prosseguimento a esta pesquisa, podem ser feitas as seguintes sugestões:

- ✓ Confeccionar novas emulsões modelos estáveis com diferentes percentuais de surfactante e de fase dispersa.
- ✓ Medir a distribuição de tamanhos de gota por uma técnica que não necessite de diluição, como a espectroscopia de ultrassom.
- ✓ Fazer novas análises em campo centrífugo para verificar a influência da variação do percentual de fase dispersa na estabilidade das emulsões.
- ✓ Estudar o comportamento reológico das novas emulsões produzidas e medir suas propriedades interfaciais.
- ✓ Fazer melhorias na célula de eletrocoalescência, como por exemplo trocar o eletrodo com revestimento de cobre por um de aço inox, por exemplo, para eliminar o problema da formação de óxido de cobre e da corrosão gradual do eletrodo, já que o aço é um material inerte.

Capítulo VI – Bibliografia

1. ANISA, A.N.; NOUR, A.H. “Affect of viscosity and droplet diameter on water-in-oil (w/o) emulsions: an experimental study”. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 38, pp. 691-693, 2010.
2. ASKE, N.; KALLEVIK, H., SJOBLOM, J. “Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy”. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 36, pp. 1-17, 2002.
3. ATTEN, P. “Electrocoalescence of water droplets in an insulating liquid”. **Journal of Electrostatics**, v. 30, pp. 259-270, 1993.
4. BARNES, H.A. “Rheology of emulsions – a review”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 91, pp. 89-95, 1994.
5. BECHER, P. **Emulsions theory and practice**. 3rd edition, New York, Oxford University Press Inc., 1957.
6. BEETGE, J.H. “Emulsion stability studies based on the Critical Electric Field (CEF) technique”. **Energy and Fuels**, v. 26, pp. 6282-6291, 2012.
7. BERG, G.; LUNDGAARD, L.E.; PEDERSEN, A.; NILSEN, P.J. “Electrocoalescence of water drop pairs in oil”. In: **14^o International Conference on Dielectric Liquids**, pp. 215-219, Austria, julho/2002.
8. BOYD, J.; PARKINSON, C.; SHERMAN, P. “Factors affecting emulsion stability, and the HLB concept”. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 41, n. 2, pp. 359-370, 1972.
9. CANSELIER, J.P. “Emulsion preparation: theoretical notions and practical aspects”. **PharmaChem**, pp. 16-21, 2004.
10. CHAPPAT, M. “Some applications of emulsions”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 91, pp. 57-77, 1994.
11. CHIESA, M.; INGEBRIGTSEN, S.; MELHEIM, J.A.; HEMMINGSEN, P.V.; HANSEN, E.B.; HESTAD, O. ” Investigation of the role of viscosity on electrocoalescence of water droplets in oil”. **Separation and Purification Technology**, v. 50, pp. 267-277, 2006.
12. DANOV, K.D.; KRALCHEVSKY, P.A.; IVANOV, I.B. “Dynamic processes in surfactant stabilized emulsions”. In: SJOBLOM, J. **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**, cap. 26, New York, Marcel Dekker, 2001.
13. DELGADO-LINARES, J.G. MAJID, A.A.A.; SLOAN, E.D.; KOH, C.A.; SUM, A.K. “Model water-in-oil emulsions for gas hydrate studies in oil continuous systems”. **Energy and Fuels**, v. 27, pp. 4564-4573, 2013.

14. DOS SANTOS, N.A.A. **Estudo da reologia de fluidos análogos ao sangue**. Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal, 2008/2009.
15. DUKHIN, A.S.; GOETZ, P.J. “Acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions and emulsions”. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 92, pp. 73-132, 2001.
16. EOW, J.S.; GHADIRI, M.; SHARIF, A.O.; WILLIAMS, T.J. “Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the current understanding”. **Chemical Engineering Journal**, v. 84, pp. 173-192, 2001.
17. EOW, J.S.; GHADIRI, M. “Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology”. **Chemical Engineering Journal**, v. 85, pp. 357-368, 2002.
18. FARAH, M.A.; OLIVEIRA, R.C.; CALDAS, J.N.; RAJAGOPAL, K. “Viscosity of water-in-oil emulsions: variation with temperature and water volume fraction”. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 48, pp. 169-184, 2005.
19. FORDEDAL, H.; SCHILDBERG, Y.; SJOBLOM, J.; VOLLE, J.L. “Crude oil emulsions in high electric fields as studied by dielectric spectroscopy. Influence of interaction between commercial and indigenous surfactants”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 106, pp. 37-47, 1996.
20. FRIESEN, W.I.; LEVINE, S. “Electrostatic interaction between two water-in-oil emulsion droplets in an electric field”. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 150, pp. 517-527, 1992.
21. GOODWIN, J.W. **Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction**. England, John Wiley and Sons LTD, 2004.
22. HAVRE, T. E.; SJOBLOM, J. “Emulsion stabilization by means of combined surfactant multilayer (D-phase) and asphaltene particles”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 228, pp. 131-142, 2003.
23. HEMMINGSEN, P.V.; SILSET, A.; HANNISDAL, A.; SJOBLOM, J. “Emulsions of heavy crude oils. I: Influence of viscosity, temperature , and dilution”. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 26, pp. 615-627, 2005.
24. HIRATO, T.; KOYAMA, K.; TANAKA, T.; AWAKURA, Y.; MAJIMA, H. “Demulsification of water-in-oil emulsion by an electrostatic coalescence method”. **Materials Transactions, JIM**, v. 32, n. 3, pp. 257-263, 1991.
25. HOLLAND, P.M.; RUBINGH, D.N. “Mixed Surfactant Systems. An Overview”. In: HOLLAND, P. *et.al.* **Mixed Surfactant Systems**, cap. 1, Washington, D.C., ACS Symposium Series, American Chemical Society, 1992.
26. HOLTO, J.; BERG, G.; LUNDGAARD, L.E. “Electrocoalescence of drops in a water-in-oil emulsion”. In: **Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena**, pp. 196-199, Noruega, 2009.

27. **ICI American Inc.** "The HLB system: a time-saving guide to emulsifier selection", 1976.
28. KANICKY, J.R.; LOPEZ-MONTILLA, J.C.; PANDEY, S.; SHAH, D.O. **Handbook of applied surface and colloid chemistry. Volume 1.** Inglaterra, John Wiley and Sons, 2001.
29. KOVALEVA, L.A.; MINNIGALIMOV, R.Z.; ZINNATULLIN, R.R. "Destruction of water-in-oil emulsions in radio-frequency and microwave electromagnetic fields". **Energy and Fuels**, v. 25, pp. 3731-3738, 2011.
30. KRALCHEVSKY, P.A.; IVANOV, I.B. "Stability of emulsions under equilibrium and dynamic conditions". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 128, pp. 155-175, 1997.
31. KREBS, T.; SCHROËN, C.G.P.H.; BOOM, R.M. "Separation kinetics of an oil-in-water emulsion under enhanced gravity". **Chemical Engineering Science**, v. 71, pp. 118-125, 2012.
32. KUNTNER, J.; STANGL, G.; JAKOBY, B. "Characterizing the rheological behaviour of oil-based liquids: microacoustic sensors versus rotational viscometers". **IEEE Sensors Journal**, v. 5, n. 5, pp. 850-856, 2005.
33. LEAL-CALERON, F.; POULIN, P. "Progress in understanding emulsion metastability and surface forces". **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 4, pp. 223-230, 1999.
34. LEAL-CALDERON, F.; SCHMITT, V.; BIBETTE, J. **Emulsion Science: Basic Principles.** 2nd edition, New York, Springer, 2007.
35. LESS, S.; HANNISDAL, A.; SJOBLOM, J. "An electrorheological study on the behaviour of water-in-crude oil emulsions under influence of a DC electric field and different flow". **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 29, pp. 106-114, 2008.
36. LESS, S.; VILAGINES, R. "The electrocoalescers' technology: Advances, strengths and limitations for crude oil separation". **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 81, pp. 57-63, 2012.
37. LINDMAN, B.; HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution.** 2nd Edition, England, John Wiley and Sons LTD, 2000.
38. MARCHI, E.C.S. **Revisão de Microscopia.** Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2005.
39. MARQUEZ, A.L.; PALAZOLO, G.G.; WAGNER, J.R. "Water in oil (w/o) and double (w/o/w) emulsions prepared with spans: microstructure, stability, and rheology". **Colloid Polym. Sci.**, v. 285, pp. 1119-1128, 2007.
40. MASON, T.G. "New fundamental concepts in emulsion rheology". **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 4, pp. 231-238, 1999.
41. MOUSAVICHOUBEH, M.; GHADIRI, M.; SHARIATY-NIASSAR, M. "Electro-coalescence of an aqueous droplet at an oil-water interface". **Chemical Engineering and Processing**, v. 50, pp. 338-344, 2011.

42. MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2nd Edition, USA, John Wiley and Sons Inc., 1999.
43. PARTICLE SCIENCE Inc, **Particle size distribution and its measurement**. In: **Technical Brief**, v. 2, 2009.
44. PARTICLE SCIENCE Inc, **Considerations in particle sizing. Part 1: Classification of the various sizing techniques**. Technical Brief, v. 6, 2009.
45. PARTICLE SCIENCE Inc, **Considerations in particle sizing. Part 2: Specifying a particle size analyzer**. Technical Brief, v. 7, 2009.
46. PARTICLE SCIENCE Inc, **Emulsions and emulsification**. Technical Brief, v. 9, 2009.
47. PARTICLE SCIENCE Inc, **Surfactants**. Technical Brief, v. 1, 2010.
48. PARTICLE SCIENCE Inc, **Emulsion stability and testing**. Technical Brief, v. 2, 2011.
49. PASQUALI, R.C.; TAUROZZI, M.P.; BREGNI, C. "Some considerations about the hydrophilic-lipophilic balance system". **International Journal of Pharmaceutics**, v. 356, pp. 44-51, 2008.
50. PEARCE, C.A.R. "The mechanism of the resolution of water-in-oil emulsions by electrical treatment". **British Journal of Applied Physics**, v. 5, pp. 136-143, 1954.
51. PEDERSEN, A.; ILDSTAD, E.; NYSVEEN, A. "Forces and movement of small water droplets in oil due to applied electric field". In: **Nordic Insulation Symposium**, Tampere, junho/2003.
52. PEDRESEN, A.; ILDSTAD, E.; NYSVEEN, A. "Forces and movement of water droplets in oil caused by applied electric field". In: **Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena**, pp. 683-687, Noruega, 2004.
53. PERLES, C.E.; VOLPE, P.L.O.; BOMBARD, A.J.F. "Study of the cation and salinity effect on electrocoalescence of water/crude oil emulsions". **Energy and Fuels**, v. 26, pp. 6914-6924, 2012.
54. PORRAS, M.; SOLANS, C.; GONZÁLEZ, C.; MARTÍNEZ, A.; GUINART, A.; GUTIÉRREZ, J.M. "Studies of formation of w/o nano-emulsions". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 249, pp. 115-118, 2004.
55. PORRAS, M.; SOLANS, C.; GONZÁLEZ, C.; GUTIÉRREZ, J.M. "Properties of water-in-oil (w/o) nano-emulsions prepared by a low-energy emulsification method". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 324, pp. 181-188, 2008.
56. RAYAT, K.; FEYZI, F. "Influence of external electric field on the polarity of water droplets in water-in-oil emulsion phase transition." **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 375, pp. 61-67, 2011.
57. RAYAT, K.; FEYZI, F. "Estimation of the electric field strength required for breaking the water-in-oil emulsion: a thermodynamic approach considering droplets deformation and the effect of interfacial tension". **Fluid Phase Equilibria**, v. 316, pp. 156-163, 2012.

58. ROBINS, M. M.; WATSON, A.D.; WILDE, P.J. "Emulsions – creaming and rheology". **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 7, pp. 419-425, 2002.
59. SADEK, S.E.; HENDRICKS, C.D. "Electrical coalescence of water droplets in low-conductivity oils". **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 13, n. 2, pp. 139-142, 1974.
60. SALAGER, J.L. "Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them". In: MARTI-MESTRES, G.; NIELLOUD, F. **Pharmaceutical emulsions and suspensions**, cap. 2 e 3, New York, Marcel Dekker Inc., 2000.
61. SCHRAMM, L.L. **Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Germany, Wiley, VCH, 2005.
62. SHRESTHA, A. **Effect of span 80-tween 80 mixture compositions on the stability of sunflower oil-based emulsions**. DSc., National Institute of Technology, Rourkela, 2011.
63. SILVA, F.L.M.C.; TAVARES, F.W.; CARDOSO, M.J.E.M. "Phase transition of water-in-oil emulsions over influence of an external electric field". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 326, pp. 10-17, 2008.
64. SILVA, F.L.M.C.; TAVARES, F.W.; CARDOSO, M.J.E.M. "Thermodynamic stability of water-in-oil emulsions". **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 7, pp. 01-13, 2013.
65. SJOBLUM, J. **Emulsions and emulsion stability**. v. 61, Surfactant Science Series, USA, 1996.
66. SJOBLUM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I.H.; BRANDAL, O.; HAVRE, T.E.; SAETHER, O.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E.E.; KALLEVIK, H. "Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance". **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100-102, pp. 399-473, 2003.
67. TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. "Rheology for the food industry". **Journal of Food Engineering**, v. 67, pp. 147-156, 2005.
68. TADROS, Th. F. "Fundamental principles of emulsion rheology and their applications". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 91, 1994, pp. 39-55.
69. TADROS, T.F. **Applied surfactants: principles and applications**. Germany, Wiley, VCH, 2005.
70. **Universidade Petrobrás**. "Apostila de Processamento Primário de Petróleo", 2007.
71. URDAHL, O.; FREDHEIM, A.O.; LOKEN, K.P. "Viscosity measurements of water-in-oil emulsions under flowing conditions: a theoretical and practical approach". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 123-124, pp. 623-634, 1997.
72. VELEV, O.D.; GURKOV, T.D.; CHAKAROVA, Sv.K.; DIMITROVA, B.I.; IVANOV, I.B.; BORWANKAR, R.P. "Experimental investigations on model emulsion systems stabilized with non-ionic surfactant blends". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 83, pp. 43-55, 1994.

73. WILLIAMS, T.J.; BAILEY, A.G. "Changes in the size distribution of a water-in-oil emulsion due to electric field induced coalescence". **IEEE Trans. Ind. Appl.**, v.3, n. 1A-22 , pp. 536-541, 1986.
74. WU, X.; VAN DER VEN, T.G.M.; CZARNECKI, J. "Colloidal forces between emulsified water droplets in toluene-diluted bitumen". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 149, pp. 577-583, 1999.
75. ZAGNONI M.; LE LAIN, G.; COOPER, J.M. "Electrocoalescence mechanisms of microdroplets using localized electric fields in microfluidic channels". **Langmuir**, v. 26, pp. 14443-14449, 2010.
76. ZHANG, Y.; LIU, Y.; JI, R. "Dehydration efficiency of high-frequency pulsed DC electrical fields on water-in-oil emulsion". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 373, pp. 130-137, 2011.
77. ZHANG, H.; WIDOM, M. "Field-induced forces in colloidal particle chains". **Physical Review E, American Physical Society**, v. 51, n. 3, pp. 2099-2103, 1995.