



INVERSÃO TRANSICIONAL EM EMULSÕES E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE PETRÓLEOS

Rafael Mengotti Charin

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
Márcio Nele de Souza

Rio de Janeiro
Abril de 2015

INVERSÃO TRANSICIONAL EM EMULSÕES E CONDUTIVIDADE
ELÉTRICA DE PETRÓLEOS

Rafael Mengotti Charin

TESE 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 DOUTOR
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Prof. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof. Amadeu Kun Wan Sum, Ph.D.

Prof. Eduardo Rocha de Almeida Lima, D.Sc.

Prof. Edson Hirokazu Watanabe, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
ABRIL DE 2015

Charin, Rafael Mengotti

Inversão Transicional em Emulsões e Condutividade Elétrica de Petróleos /Rafael Mengotti Charin. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XVI, 136 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Márcio Nele de Souza

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 115 – 136.

1. Emulsão. 2. Inversão de Emulsão. 3. Condutividade de Petróleo. I. Tavares, Frederico Wanderley *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Dedico esta Tese a minha
esposa, Amanda, com todo amor
e carinho*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a minha esposa, Amanda, que sempre me apoiou e resolveu caminhar junto comigo nessa empreitada pela vida acadêmica.

Agradeço aos meus pais e demais familiares por todo apoio e compreensão durante esses mais de quatro anos de doutorado, principalmente no início, quando precisamos de alguma ajuda.

Agradeço ao Fred e ao Márcio pela orientação e qualidade acrescentada ao trabalho. Ambos contribuíram de forma diferente, mas com igual intensidade para a realização da Tese. O Professor Fred conseguiu perceber que o conhecimento que eu possuía do mestrado poderia ser canalizado para o equilíbrio de fase coloidal, orientando o trabalho para um caminho muito promissor. O Professor Márcio foi efetivo durante o percurso nesses 4 anos, através de muitas conversas onde sua qualidade técnica e conhecimento sobre procedimentos experimentais, equipamentos e contatos importantes foram decisivos para que a tese atingisse um bom nível de qualidade.

Agradeço aos alunos de iniciação científica que trabalharam comigo, em especial ao André Clemente e Gabriel Salathe.

Agradeço à Engenheira da Petrobras Bruna Cabral pela parceria durante sua estada no laboratório.

Agradeço ao finado Josué Neto, que sugeriu um procedimento para que o NIR pudesse fornecer resultados de alta qualidade.

Agradeço ao CNPQ, CAPES, FAPERJ e Petrobras pelo investimento.

Agradeço aos integrantes do LMSCP e ATOMS.

Agradeço ao PEQ à COPPE e à UFRJ.

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

INVERSÃO TRANSICIONAL EM EMULSÕES E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE PETRÓLEOS

Rafael Mengotti Charin

Abril/2015

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Márcio Nele de Souza

Programa: Engenharia Química

As emulsões podem ser formadas quando dois líquidos imiscíveis são submetidos a agitação na presença de tensoativos. A inversão de fases em emulsões, na maioria dos casos, é caracterizada pela mudança da fase contínua de água para óleo ou *vice-versa*. Emulsões foram estudadas em termos de equilíbrio e inversão transicional dinâmica através da Condutivimetria e da Espectroscopia de Infravermelho Próximo (*NIR*) *in-situ*. Destaca-se aqui a originalidade do uso da segunda, que proporcionou propriedades das emulsões nas proximidades da inversão de fases. Isso permitiu avaliar o papel que os cristais líquidos desempenham no método de emulsificação por inversão de fases. Eles conferem um certo grau de estabilidade dinâmica para a emulsão durante a região transicional. A segunda parte do trabalho focou no estudo de sistemas contendo petróleo. Estudou-se a influência dos antiaglomerantes de hidratos sobre a formulação de emulsões e desenvolveu-se um aparato para medir condutividade elétrica de óleos em ampla faixa de temperaturas usando uma célula pressurizada. Os antiaglomerantes agem como surfactantes hidrofílicos de emulsões e as informações levantadas pelo aparato de condutividade são importantes para operação e projeto de eletrocoalescedores industriais.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

TRANSITIONAL EMULSION INVERSION AND PETROLEUM ELECTRICAL CONDUCTIVITY

Rafael Mengotti Charin

April/2015

Advisors: Frederico Wanderley Tavares

Márcio Nele de Souza

Program: Chemical Engineering

Generally, emulsions are formed when two immiscible liquids are subjected to agitation in presence of surfactants. Emulsion inversion is most of the times characterized by the continuous phase changing from water phase to oil phase or vice-versa. The emulsion systems were studied in terms of equilibrium and dynamic phase inversion by Conductometry and *In Situ* Near Infrared Spectroscopy (*NIR*). It can be highlighted the originality in using *NIR* probe to track the phase inversion of complex emulsions. The tool provided properties and more knowledge about emulsions close to inversion. This allowed to evaluate the role of liquid crystals during phase inversion emulsification. The liquid crystal provides dynamic stability to emulsions during the transitional region of phase inversion. The second part of the thesis focused on systems containing petroleum, where a study about the influence of hydrate antiagglomerants in the formulation of waxy crude oil emulsions was performed. These chemicals act as emulsion hydrophilic surfactants. An apparatus of pressurized cell and a method to obtain petroleum conductivity for a large range of temperatures were also developed. The data provided by this apparatus may assist the operation and design of industrial electrocoalescers.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xvi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Emulsões	4
2.1.1 Mecanismos de Desestabilização das Emulsões	4
2.1.2 Importância dos Surfactantes para a Formação e Estabilização das Emulsões	5
2.1.3 Formulação de Emulsões	8
2.1.4 Microemulsões e Emulsões	12
2.1.5 Formulação Generalizada, a Origem do <i>HLD</i> (Desvio Hidrofílico Lipofílico)	16
2.1.6 Propriedades das Emulsões	19
2.1.7 Influência das Variáveis de Formulação Sobre as Propriedades das Emulsões	21
2.1.8 Inversão de Fases em Emulsões	28
2.2 Emulsões de Petróleo	37
2.2.1 Estabilidade de Emulsões do Tipo Água em Óleo Cru	38
2.2.2 Desestabilização de Emulsões do Tipo Água em Óleo Cru	41
2.2.3 Emulsões de Petróleo em Fluxo	42
2.3 Técnicas Experimentais	45
2.3.1 Espectroscopia de Infravermelho Próximo	46
2.3.2 Condutivimetria e Propriedades Elétricas das Substâncias	51
3 Resultados	59
3.1 Equilíbrio de Fases de Sistemas Modelo	59
3.1.1 Sistema Contendo Surfactante Iônico	59
3.1.2 Sistema Contendo Surfactante não Iônico	63

3.1.3	Detecção de Fase Cristal Líquido em Sistemas <i>SOW</i> Contendo Surfactante não Iônico	66
3.2	Inversão de Fases em Emulsões Modelo	68
3.2.1	Emprego da Espectroscopia de Infravermelho Próximo <i>in-situ</i> para o Monitoramento da Inversão de Fases em Emulsões	68
3.2.2	Influência dos Cristais Líquidos Sobre o Método de Emulsificação por Temperatura de Inversão de Fases	79
3.3	Influência dos Antiaglomerantes de Hidratos nas Propriedades de Emulsões de Petróleo Parafínico	91
3.3.1	Avaliação da Influência de Agentes Antiaglomerantes na Estabilidade e Formulação de Emulsões de Petróleo Parafínico	93
3.3.2	Inversão Dinâmica de Emulsão por Adição de Antiaglomerante	100
3.4	Aparato e Método para Obtenção de Condutividade de Petróleo até Altas Temperaturas em Célula Pressurizada	104
3.4.1	Apresentação do Aparato	104
3.4.2	Teste de Estabilidade de Corrente	108
3.4.3	Condutividade Elétrica de Dois Óleos de Naturezas Distintas	110
4	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	113
	Referências Bibliográficas	115

Lista de Figuras

2.1	Mecanismos de instabilidade apresentados pelas emulsões (adaptado de TADROS [214]).	5
2.2	Mecanismo de Gibbs-Marangoni do processo de colisão eminente entre duas gotas com presença de surfactante na fase contínua (adaptado de DAI e LEAL [44]).	8
2.3	Diagrama triangular representando um sistema <i>SOW</i> (adaptado de FRIBERG [62]). M_{oil} , M_{aq} e LC significam microemulsão na fase óleo, microemulsão na fase água e Cristal Líquido, respectivamente.	9
2.4	Diagrama <i>Fish</i> de Kahlweit à esquerda. Diagrama <i>WOR</i> à direita. Os números indicam quantas fases líquidas existem de acordo com o comportamento de fases (adaptado de SALAGER <i>et al.</i> [173]).	11
2.5	Tipos de diagramas de fases de sistemas ternários de acordo com a nomenclatura de Winsor. Os números (ϕ) indicam quantas fases existem de acordo com o comportamento de fases e m indica uma microemulsão. A , anfífilico; W , Água e O , Óleo (adaptado de SALAGER [166]).	13
2.6	Tipos de microemulsões: (a) Microemulsão de micela inchada tipo água em óleo, (b) Microemulsão de micela inchada tipo óleo em água e (c) Microemulsão bicontínua (adaptado de CASTILHO [36]).	14
2.7	Aspecto dos tubos teste no final de um experimento de equilíbrio de fases usando o mapeamento unidimensional da formulação. Para um aumento de R , observa-se nos tubos teste as microemulsões formando na fase água, na fase intermediária e na fase óleo. Na afinidade balanceada ($R = 1$) do mapeamento está o tubo teste apresentando a condição de formulação ótima.	18
2.8	Condutividade elétrica <i>versus</i> salinidade. A salinidade como variável atuante no mapeamento unidimensional. Emulsão W/O apresenta condutividade elétrica desprezível frente a emulsão O/W . Adaptado de SALAGER <i>et al.</i> [177].	23

2.9	Estabilidade indicada pelo tempo de separação de 1/3, 1/2 e 2/3 do volume da fase dispersa <i>versus</i> salinidade da solução aquosa. Estabilidade mínima na região de afinidade balanceada. Adaptado de SALAGER <i>et al.</i> [177].	23
2.10	Viscosidade <i>versus</i> logaritmo da salinidade (Esquerda). Viscosidade <i>versus</i> <i>HLB</i> do surfactante (Direita). Viscosidade mínima nas proximidades da afinidade balanceada. Adaptado de SALAGER <i>et al.</i> [178].	24
2.11	Tensão interfacial, estabilidade e tamanho de gota médio <i>versus</i> temperatura. Variação do tamanho de gota médio de uma emulsão nas proximidades da inversão de afinidade preferencial do surfactante. Adaptado de SALAGER [166].	24
2.12	Condutividade <i>versus</i> salinidade (adaptado de SALAGER <i>et al.</i> [169]). O parâmetro da parte superior de cada gráfico, f_w , indica a fração volumétrica de água. Limite de validade da Regra de Bancroft imposto pela <i>WOR</i>	26
2.13	Mapa bidimensional <i>WOR</i> que indica as morfologias das emulsões em função do <i>HLD</i> e da <i>WOR</i>	26
2.14	Mapa bidimensional <i>WOR</i> indicando a estabilidade da emulsão em função do <i>HLD</i> e da <i>WOR</i>	27
2.15	Mapa bidimensional <i>WOR</i> indicando a viscosidade da emulsão em função do <i>HLD</i> e da <i>WOR</i>	28
2.16	Mapa bidimensional <i>WOR</i> indicando o tamanho de gota médio da emulsão em função do <i>HLD</i> e da <i>WOR</i>	28
2.17	Mapas de comportamento de fase e rotas de inversão que cruzam o comportamento trifásico ([18]). Cada mapa corresponde a sua respectiva concentração de surfactante, de 0,14 a 0,81 wt%. Símbolos: Pontos críticos terminais; (*) Ponto terminal superior, (+) Ponto terminal inferior; (●) Formulação ótima; (I) Desvio Padrão; Rotas de inversão (fração volumétrica de água); (△) Rota de inversão 1, f_w - 0,3 a 0,5, (○) Rota de inversão 2, f_w - 0,4 a 0,6, (□) Rota de inversão 3, f_w - 0,5 a 0,7.	31
2.18	Experimentos de inversão de fases ([18]). Condutividade (<i>mS/cm</i>) <i>versus</i> Salinidade (<i>gNaCl/100gH₂O</i>). As 4 linhas de gráficos representam determinada concentração de surfactante (0,27, 0,41, 0,54 e 0,81 wt%). As três colunas de gráficos representam a mesma variação de concentração de fase água (0,3 - 0,5; 0,4 - 0,6; 0,5 - 0,7).	32
2.19	Micrografia de uma emulsão anormal do tipo <i>w/O/W</i> ([163]).	35

2.20	Mapa <i>WOR</i> atualizado, contendo uma descrição completa sobre as considerações discutidas em termos de morfologia de emulsão. O mapa contém as regiões de histerese da inversão catastrófica e as regiões de emulsões múltiplas nas proximidades da inversão transicional.	36
2.21	Modelo de Yen-Mullins para o estado de agregação dos asfaltenos (adaptado de MULLINS [134]).	39
2.22	Micro-gota de uma emulsão <i>W/O</i> drenada, rigidez interfacial ([225]).	40
2.23	Cabo de força integrado com capilar para bombeamento de químicos (COLODETTE <i>et al.</i> [42]).	43
2.24	Ajuste da temperatura de uma emulsão do tipo <i>O/W</i> para processo de transporte. A emulsificação e a quebra devem ocorrer em temperaturas elevadas (adaptado de SALAGER e FORGIARINI [167]).	45
2.25	Esquema de funcionamento de um Espectrofotômetro por Transformada de Fourier (adaptado de ABB-ANALYTICAL AND ADVANCED SOLUTIONS [1]).	50
2.26	Espectro de condutividade da amostra de MARUSKA <i>et al.</i> [122] em diferentes temperaturas e para diferentes frequências.	57
2.27	Resultados de condutividade elétrica frente a diluição da amostra de MARUSKA <i>et al.</i> [122] em solventes.	57
2.28	Teste de estabilidade de corrente <i>DC</i> . A condutividade da amostra permaneceu por três meses (MARUSKA <i>et al.</i> [122]).	58
3.1	Fotografia do resultado de um experimento de mapeamento unidimensional usando a salinidade como variável <i>scan</i> . Resultado de um mapeamento <i>WOR</i> 1 e razão <i>HepTol</i> 1:1.	62
3.2	Gráfico de equilíbrio de fases da salinidade <i>versus</i> a fração molar de tolueno, <i>WOR</i> = 0,666. Indicação dos limites das morfologias de emulsões de acordo com a Regra de Bancroft.	62
3.3	Gráfico de equilíbrio de fase da salinidade <i>versus</i> a fração molar de tolueno, <i>WOR</i> = 1. Indicação dos limites das morfologias de emulsões de acordo com a Regra de Bancroft.	63
3.4	Gráfico de equilíbrio de fase da salinidade <i>versus</i> a fração molar de tolueno, <i>WOR</i> = 1,5. Indicação dos limites das morfologias de emulsões de acordo com a Regra de Bancroft.	63
3.5	Molécula de Nonilfenol Etoxilato; <i>n</i> indicando o grau de etoxilação.	64
3.6	Fotos do resultado do experimento de equilíbrio de fases para o sistema contendo surfactante não iônico composto por heptano puro e surfactante de <i>EON</i> 6.	65

3.7	Fotos do resultado do experimento de equilíbrio de fases para o sistema contendo surfactante não iônico composto por <i>HepTol</i> 1:1 molar e surfactante de <i>EON</i> 9,5.	65
3.8	Esquema de observação em uma câmara de luz polarizada cruzada.	67
3.9	Algumas imagens obtidas durante o desenvolvimento da câmara de luz polarizada cruzada.	67
3.10	Rota da inversão no estado estacionário para o sistema contendo surfactante iônico.	70
3.11	Foto do sistema contendo surfactante iônico durante o pré-equilíbrio.	71
3.12	Aparato experimental montado para a inversão da emulsão contendo surfactante iônico.	72
3.13	Esquema experimental do aparato para a inversão da emulsão contendo surfactante iônico.	72
3.14	Aparato experimental montado para a inversão da emulsão contendo surfactante não iônico.	73
3.15	Esquema experimental do aparato para a inversão da emulsão contendo surfactante não iônico.	73
3.16	Resultados de Condutividade <i>versus</i> Salinidade para a inversão da emulsão do sistema contendo surfactante iônico.	75
3.17	Espectros <i>NIR</i> da primeira réplica para a inversão de emulsão do sistema contendo surfactante iônico.	75
3.18	Diagrama de validação do <i>NIR</i> como um instrumento para detectar a inversão de fases na emulsão contendo surfactante iônico.	76
3.19	Resultados de Condutividade <i>versus</i> Temperatura para a inversão da emulsão do sistema contendo surfactante não iônico.	76
3.20	Espectros <i>NIR</i> da terceira réplica para a inversão de emulsão do sistema contendo surfactante não iônico.	77
3.21	Diagrama de validação do <i>NIR</i> como um instrumento para detectar a inversão de fases na emulsão contendo surfactante não iônico.	77
3.22	Variação da absorção em diferentes números de onda para a réplica 2. São mostrados os número de onda de 4.500, 5.200, 6.000 e 7.000 cm^{-1} . Bola fechada aquecimento e bola aberta resfriamento.	78
3.23	Esquema de operação do equipamento. É uma centrífuga analítica multi-amostra que obtém perfis de extinção de luz <i>NIR</i> no espaço e no tempo.	82
3.24	Fotografia do estudo de equilíbrio de fases. Sistemas contendo e não contendo fase líquida cristalina. O cristal líquido é observado pelo brilho.	83

3.25	Resultados de Condutividade <i>versus</i> Temperatura para a inversão da emulsão do sistema contendo cristal líquido.	83
3.26	Resultado <i>NIR</i> dos três ciclos <i>PIT</i> (triplicatas a, b e c). Emulsão contendo cristal líquido. Uma histerese reprodutível foi detectada no processo de resfriamento.	84
3.27	Resultados de Condutividade <i>versus</i> Temperatura para a inversão da emulsão do sistema sem cristal líquido.	85
3.28	Resultado <i>NIR</i> de um ciclo <i>PIT</i> . Emulsão sem cristal líquido. Uma grande histerese foi detectada no processo de resfriamento.	85
3.29	Estudo da estabilidade da emulsão via Centrífuga analítica. Sistema contendo cristal líquido. Comparação entre a estabilidade da emulsão preparada diretamente (a, aquecimento) e pelo método <i>PIT</i> (b, resfriamento). Os resultados mostram claramente que a emulsão produzida pelo <i>PIT</i> é mais estável.	86
3.30	Estudo da estabilidade da emulsão via centrífuga analítica. Sistema sem cristal líquido. Comparação entre a estabilidade da emulsão preparada diretamente (a, aquecimento) e pelo método <i>PIT</i> (b, resfriamento). Os resultados mostram que as emulsões são equivalentes em termos de estabilidade.	87
3.31	Estudo da distribuição de tamanho de gotas via centrífuga analítica. Sistema contendo cristal líquido, comparação entre o aquecimento (a, emulsificação direta) e o resfriamento (b, emulsificação <i>PIT</i>). Os resultados mostram claramente que a emulsão produzida pelo <i>PIT</i> apresenta gotas menores e de distribuição mais estreita.	88
3.32	Estudo da distribuição de tamanho de gotas via centrífuga analítica. Sistema sem cristal líquido, comparação entre o aquecimento (a, emulsificação direta) e o resfriamento (b, emulsificação <i>PIT</i>). Os resultados mostram claramente que as emulsões são equivalentes em termos de <i>DTG</i>	89
3.33	Formulas moleculares dos quaternários de amônio (<i>QAs</i>) usados no trabalho.	94
3.34	Fotografia da avaliação de instabilidades na emulsão durante um teste centrífugo. Sedimentação e Água separada. Resultado do Experimento 1 com <i>AA1</i> no final do teste centrífugo (terceira visualização).	95
3.35	Resultado para a Sedimentação. Experimentos 3 e 7. Resultados na mesma faixa de erro experimental.	97
3.36	Resultado para água separada durante o teste centrífugo. Experimentos 1 ao 5, antiaglomerantes comerciais. Experimento 6, <i>QA1</i> . Experimento 7, <i>QA2</i>	98

3.37 Rota de inversão. Concentração de QA na emulsão como variável de formulação.	101
3.38 Esquema experimental para a inversão de emulsão de petróleo parafínico contendo antiaglomerantes.	101
3.39 Espectros obtidos durante o processo de inversão de fases, Réplica 1. .	102
3.40 Resultados de inversão. Absorbância de 6.000 cm^{-1} e condutividade (eixo y); esquerda e direita, respectivamente. Eixo x superior e inferior; acompanha a rota em termos de fração de água e concentração de antiaglomerante.	103
3.41 Inclusão dos resultados da inversão na rota de inversão de acordo com os resultados obtidos. Informações sobre as propriedades físico-químicas através de um experimento dinâmico.	104
3.42 Modificação do reator de alta pressão para célula de condutividade. Direita, reator de alta pressão antes da modificação. Esquerda, célula de condutividade.	105
3.43 Conexões <i>Conax</i> de alta pressão, com entradas eletricamente isoladas.	105
3.44 Aparato experimental para obtenção de condutividade elétrica de petróleo até altas temperaturas em célula pressurizada.	106
3.45 Esquema experimental para obtenção de condutividade elétrica de petróleo até altas temperaturas em célula pressurizada. (1) Célula de condutividade; 1.1, Amostra de petróleo; 1.2, Termopar; 1.3, Manômetro; 1.4, Válvula de descarga; 1.5, Barra magnética; 1.6, Jaqueta de aquecimento. (2) Sistema de pressurização pela bomba seringa; 2.1, Válvula de pressurização, 2.2, Gás inerte para pressurização (N_2). (3) Arranjo do Picoamperímetro; 3.1, Eletrodo interno; 3.2, Eletrodo externo. (4) Agitador magnético. (5) Banho de circulação. (6) Indicador de temperatura.	106
3.46 Teste de estabilidade de corrente <i>DC</i> . A corrente permaneceu inalterada.	109
3.47 Condutividade de petróleo até altas temperaturas, resultado pelos modos <i>DC</i> e <i>AV</i>	111
3.48 Curva de relaxamento para uma medida <i>AV</i> de petróleo pesado. . . .	111
3.49 <i>Plot</i> tipo Arrhenius para a condutividade <i>AV</i> . Cruzamento entre as condutividades elétricas do óleo pesado e do óleo leve.	112

Lista de Tabelas

2.1	Principais propriedades do óleo usado por MARUSKA <i>et al.</i> [122]. . .	56
3.1	Bandas de absorção características da região <i>NIR</i> (adaptado de SJÖBLOM <i>et al.</i> [196]).	79
3.2	Variáveis de composição investigadas durante os experimentos dos sistemas contendo antiaglomerantes comerciais; <i>AA1</i> e <i>AA2</i> . Experimentos 1 a 5. Em cada experimento de centrifugação, variou-se a marca do antiaglomerante.	94
3.3	Variáveis de composição investigadas durante os experimentos dos sistemas contendo <i>QA1</i> . Experimento 6, variou-se a composição. . . .	95
3.4	Variáveis de composição investigadas durante os experimentos dos sistemas contendo <i>QA2</i> . Experimento 7, variou-se a composição. . . .	95

Capítulo 1

Introdução

Emulsões são formadas por pelo menos duas fases líquidas imiscíveis, em que agentes tensoativos promovem a permanência das fases na forma de dispersão nas mais variadas escalas de tempo. Inúmeros graus de liberdade regem a determinação das propriedades desses sistemas.

As técnicas para realização de experimentos envolvendo emulsões devem apresentar um cuidado especial com a amostra, visto que a natureza e a concentração dos componentes das emulsões não definem completamente as suas propriedades, que também dependem de um processo de formação (emulsificação). O mecanismo que envolve a formação e a estabilização das emulsões compreende eventos interfaciais de natureza transiente ainda pouco conhecidos, o que também dificulta a descrição desses sistemas.

As propriedades das fases constituintes das emulsões são determinadas pelo equilíbrio entre fases líquidas, caracterizado por baixas diferenças de densidades e a presença de tensoativos, que reduzem a energia livre interfacial. Essas características dificultam a obtenção de acurácia nos experimentos envolvendo emulsões, uma vez que a resolução dos eventos de medida costumam ser diminutos em relação as respostas dos procedimentos empregados. Dessa discussão, percebe-se a necessidade do uso de fundamentações básicas, dotadas de simplificações coerentes, que possibilitem tratar as emulsões com menor incerteza.

As emulsões de interesse capital para este trabalho são formadas durante a produção de petróleo. Muito embora sejam intensamente investigadas, a necessidade de realização de estudos científicos persiste [2]. As emulsões causam um forte impacto nas operações realizadas durante o processo produtivo do petróleo, e são submetidas a processos que visam sua quebra [167].

Um objetivo fundamental do presente trabalho é investigar as condições da inversão transicional de emulsões. Esse processo é caracterizado por transições no comportamento de fases, que acarretam variações nas propriedades das emulsões. Particularmente, para a indústria de exploração do petróleo, essas mudanças de

afinidade físico-química apresentam importância substancial na garantia de escoamento. A produção de petróleo ocorre sob drásticas mudanças de temperatura e pressão, o que influencia as propriedades das fases óleo e água em fluxo. Além disso, vários produtos químicos que atuam na interface água-óleo podem ser adicionados modificando a físico-química das emulsões.

A inversão transicional também é importante para o processo de desemulsificação química, ou seja, o processo de separação entre a água e o óleo por agentes químicos, que atuam sobre propriedades físico-químicas da emulsão de forma a quebrá-la.

Devido à complexidade das emulsões, este trabalho apresenta inicialmente experimentos usando “sistemas modelo”. O objetivo específico foi monitorar a inversão transicional controlada por diferentes técnicas. A condutivimetria é normalmente utilizada para detectar a inversão de fases em emulsões, mas durante o presente trabalho uma nova metodologia para o acompanhamento do processo é testada, a espectroscopia de infravermelho próximo *in-situ*. Os estudos usando sistemas modelo simples serviram como base de estudo para o entendimento da Engenharia de Formulação de Emulsões, uma ferramenta relativamente nova e pouco utilizada.

Em uma outra etapa da Tese, o estudo apresenta foco mais prático, pois envolve sistemas contendo petróleo. Os experimentos realizados buscam compreensão a respeito da influência promovida por agentes químicos hidrofílicos sobre a físico-química das emulsões de petróleo do tipo água em óleo (*W/O*). Em específico, a influência que antiaglomerantes de hidratos impõem sobre a físico-química de emulsões de petróleo parafínico é avaliada.

O outro objetivo fundamental do trabalho é desenvolver um condutivímetro para petróleos que atue até altas temperaturas em célula pressurizada. As emulsões mais importantes para o ramo petrolífero são do tipo *W/O*, dessa forma, a medida em fase óleo é importante. O primeiro passo para realizar tal medida é o desenvolvimento da condutividade em sistemas livres de água, ou seja, a condutividade elétrica de óleo cru para diferentes temperaturas, que até os dias de hoje não foi desenvolvida, ou pelo menos não foi devidamente divulgada.

O objetivo geral desse trabalho é realizar estudos experimentais visando compreender a inversão de emulsões do tipo transicional e desenvolver um condutivímetro para petróleo capaz de realizar medidas até altas temperaturas. Dentro desse objetivo geral, alguns objetivos específicos foram delineados: (1) Desenvolvimento de sistemas modelo para emulsões através de estudos de comportamento de fases. (2) Detecção da inversão de fases usando sistemas modelo através de diferentes técnicas. (3) Estudo experimental sobre a influência de agentes químicos na físico-química de estabilização de emulsões sintéticas de petróleo. (4) Estudo sobre as propriedades elétricas de petróleo em sistema pressurizado até altas temperaturas.

A apresentação deste trabalho é dividida em dois Capítulos, que são a Revisão

Bibliográfica e os Resultados. O desenvolvimento dos procedimentos experimentais foi variado e muitas vezes dependente dos resultados obtidos. Por este motivo, o Capítulo de Materiais e Métodos está condensado nos dois Capítulos supracitados. Além disso, devido à diversidade de assuntos abordados, cada seção do Capítulo de Resultados traz uma introdução ao tema em específico. Um Capítulo adicional reúne as principais conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Emulsões

Emulsão é um tipo de dispersão contendo líquidos imiscíveis na presença de agentes tensoativos [28]. Ela normalmente é obtida por algum processo mecânico que permita a fragmentação de uma fase dentro de outra. Tal processo, comumente chamado de emulsificação, causa um grande aumento de área interfacial. O trabalho de emulsificação pode ser definido como o produto entre a tensão interfacial e a variação da área gerada pelo processo. Esta energia deve permanecer armazenada por algum tempo, até o sistema seguir o caminho natural de minimizá-la pela diminuição da área interfacial e conseqüente destruição da dispersão. Portanto, as emulsões são termodinamicamente instáveis.

As duas fases líquidas imiscíveis principais que constituem determinada emulsão são comumente chamadas de água, constituinte mais polar, e óleo, constituinte menos polar. A ordem dessas fases na emulsão classifica a morfologia da mesma. Para o caso mais simples, as emulsões formadas são ditas normais [169]. Se a fase contínua for fase água, então a emulsão é classificada como do tipo óleo em água (O/W). Caso contrário, a emulsão é classificada como do tipo água em óleo (W/O). Existem casos de morfologias mais complexas que serão discutidas adiante, nestes casos, as emulsões são classificadas como anormais [169] e múltiplas [105, 115].

2.1.1 Mecanismos de Desestabilização das Emulsões

As instabilidades ocorrem nas emulsões através de diferentes mecanismos (Figura 2.1). É importante ressaltar que estes mecanismos podem agir simultaneamente ou sequencialmente. A abordagem mais conhecida sobre emulsões foi dada por BECHER [27], em que as peculiaridades das instabilidades são o ponto de partida para explicar as emulsões.

A sedimentação e o *creaming* (cremação) ocorrem devido à ação da gravidade

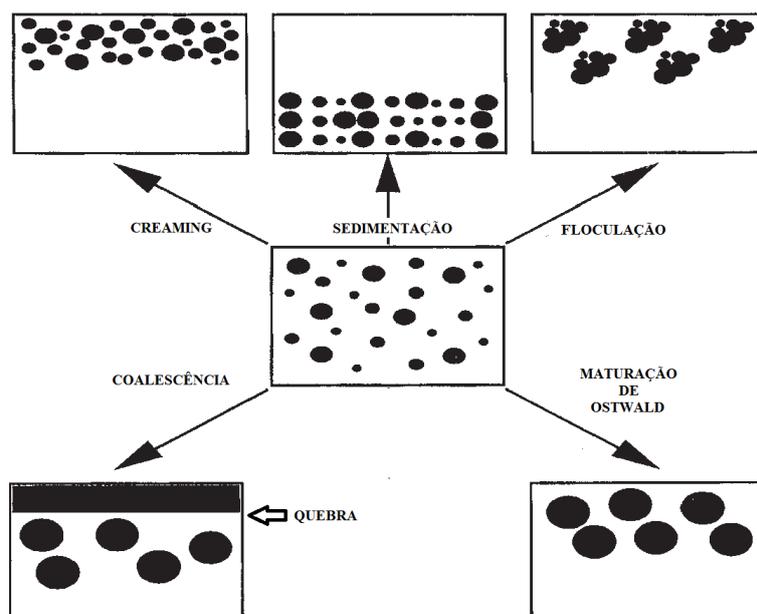


Figura 2.1: Mecanismos de instabilidade apresentados pelas emulsões (adaptado de TADROS [214]).

frente às diferenças entre as densidades das fases dispersa e contínua da emulsão. O *creaming* costuma ocorrer em emulsões do tipo *O/W*, enquanto a sedimentação normalmente está presente em emulsões do tipo *W/O*. Isso devido à diferença usual de densidade entre a água e o óleo. A taxa de formação de creme ou de sedimento é influenciada fortemente pela viscosidade da fase contínua, pela distribuição de tamanhos de gotas (*DTG*) e pela diferença de densidade das fases contínua e dispersa. A floculação, por sua vez, refere-se ao processo no qual um conjunto de gotas forma um “foco” ou um “bloco”, sem perder a identidade individual de cada unidade. A Maturação de Ostwald (*Ostwald Rippening*) ocorre quando gotas pequenas difundem para a superfície de gotas maiores devido às diferenças de pressão entre elas. A coalescência é o processo no qual unidades dispersas entram em contato havendo a ruptura dos filmes interfaciais e a criação de novas gotas. Como a área interfacial diminui, a coalescência deve ser um processo termodinamicamente favorável [136]. Muito embora a coalescência modifique as propriedades da emulsão, as mudanças promovidas por ela não são visíveis a olho nu. A “quebra da emulsão” é a terminologia empregada para o processo de separação grosseira entre as fases.

2.1.2 Importância dos Surfactantes para a Formação e Estabilização das Emulsões

Dispersões produzidas apenas por líquidos imiscíveis, puros e simples, são instáveis, geralmente duram pouco tempo, e não devem ser consideradas emulsões. O incre-

mento da estabilidade desses sistemas é alcançado através da adição de algumas substâncias que apresentam caráter anfifílico. Tais substâncias são caracterizadas pela múltipla afinidade molecular em termos de solvência, ou seja, parte da molécula pode apresentar afinidade pela fase água, enquanto parte da molécula pode apresentar afinidade pela fase óleo.

O termo surfactante aplicado ao trato com as emulsões, é designado à molécula anfifílica que exibe atividade interfacial característica sobre a interface água-óleo. Sob o ponto de vista comercial, os surfactantes são classificados de acordo com o seu uso. Cientificamente, o sistema de classificação utilizado é baseado na natureza da interação entre o grupamento hidrofílico da molécula de surfactante e a água (H_2O). Existem surfactantes aniônicos, catiônicos, não iônicos, dentre outros tipos especiais. O grupo hidrofílico, ou grupamento dito polar das moléculas de surfactante, é muitas vezes chamado de “cabeça”. Essas moléculas também apresentam um grupamento apolar (“cauda”), que muitas vezes é constituído por um hidrocarboneto ou alguma outra função orgânica. Algumas partículas sólidas, proteínas, tipos de polímeros, dentre outros, apesar de também poderem apresentar múltipla afinidade química, são constituídos por moléculas que diferem dos surfactantes de emulsões usuais, mas estas moléculas muitas vezes também podem atuar na formação de emulsões estáveis. Portanto tais substâncias podem ser tratadas como surfactantes de emulsões. Da mesma forma, existem surfactantes comerciais que não emulsionam bem quaisquer tipos de sistemas e, neste caso, não seriam surfactantes de emulsões. Em geral, caso a parte polar ou apolar de uma molécula de anfifílico apresente uma atividade característica muito superior em relação a outra parte da molécula, esta substância anfifílica provavelmente não estabiliza emulsões. As moléculas, ou conjunto de diferentes moléculas que apresentam uma afinidade equilibrada entre as fases de um determinado sistema líquido-líquido (por exemplo), ou que solubilizem razoavelmente até determinada concentração em qualquer uma das fases imiscíveis, agem como constituintes de sistemas que podem formar emulsões.

Essa atividade dual descrita anteriormente proporciona, para a molécula de surfactante, uma forte tendência de migrar para a interface, e de formar certas estruturas liotrópicas, o que é tido como fator principal para a formação de emulsões de alta estabilidade [45, 63]. Tais estruturas muitas vezes podem ter um tratamento de fase independente, em um sistema termodinâmico de emulsão [105]. Dessa forma, fica evidente o grau simplista da terminologia W/O e O/W .

Porém, o comportamento das emulsões que contém baixa concentração de surfactante, ou o comportamento de sistemas que não costumam proporcionar dispersões muito persistentes pela falta de estruturas que propiciem propriedades interfaciais viscoelásticas satisfatórias, devem ser estudados para a compreensão das emulsões desde suas formas mais simples. Nesses sistemas, os grupamentos da molécula do

surfactante ficam orientados na interface de acordo com a afinidade química em um processo energeticamente favorável. Por este motivo, a tensão interfacial geralmente diminui (efeito de Gibbs) na presença de surfactantes.

O acúmulo do surfactante na interface de maneira orientada normalmente é descrito como um processo de migração por adsorção. A concentração do surfactante e a viscosidade do meio de solubilização são variáveis que influenciam fortemente a dinâmica dessa migração. Dessa forma, a taxa de adsorção de surfactante na interface é um parâmetro importante para a descrição das emulsões. O surfactante adsorvido na interface pode agir na estabilidade da emulsão conferindo uma repulsão estérica (não iônica) ou eletrostática (iônica) entre as gotas dispersas. Estes efeitos podem estabilizar a interface entre duas gotas adjacentes diminuindo as chances de coalescência.

O surfactante adsorvido na interface também é responsável pela elasticidade interfacial, que permite a deformação sem ruptura das gotas [186]. Essa elasticidade pode ser avaliada para determinado filme interfacial através de experimentos que investigam o módulo dilatacional interfacial [48, 213]. A elasticidade interfacial em sistemas contendo surfactante, água e óleo, pode ser entendida pela seguinte situação. Quando um filme interfacial sofre uma deformação de expansão na interface, uma parte desse filme fica pobre em surfactante adsorvido em relação a outras partes do filme. A consequência disso é a contração do filme interfacial causada por gradientes de tensão, e a migração do surfactante na interface para re-estabelecer o equilíbrio. Dessa forma, percebe-se que a viscosidade interfacial é outro fator relacionado com o tempo de vida da emulsão [111].

A discussão anterior descreve apenas parte da importância que a presença de surfactante confere para a manutenção de uma dispersão entre líquidos. Na verdade, o papel desempenhado pelo surfactante inicia na etapa de emulsificação.

É bem conhecida a estabilidade pronunciada das emulsões de pequenos tamanhos de gotas [213]. Para que a quebra de uma unidade dispersa ocorra, é necessário que a pressão capilar na interface seja excedida localmente pela tensão aplicada, e o tempo de deformação exceda certo tempo crítico [92]. Dessa forma, o mesmo efeito de Gibbs que promove a elasticidade interfacial para perturbações discretas na interface, no caso de um processo de emulsificação pode agir de outra forma, facilitando a fragmentação da fase dispersa dentro da fase contínua em diminutas gotas, uma vez que o efeito de Gibbs age na diminuição da tensão interfacial.

Imaginando duas gotas sob colisão iminente, a porção de fase contínua entre elas irá fluir para fora dessa região, e isso irá gerar uma deformação, que produz um gradiente de tensão interfacial. Em um determinado limite de espaço entre os filmes, o surfactante da fase contínua, que até então adsorvia na interface para equilibrar a tensão, esgota, e isso gera o movimento do surfactante para re-estabelecer o

equilíbrio de tensão interfacial, provocando um fluxo convectivo da fase contínua no sentido de afastar as gotas (Figura 2.2). Isso ocorre pois o efeito de Gibbs, através do movimento de surfactante na interface, “arrasta” a camada de líquido de fase contínua que está aderido à interface. Este arraste, induzido por forças viscosas, é chamado de efeito Marangoni.

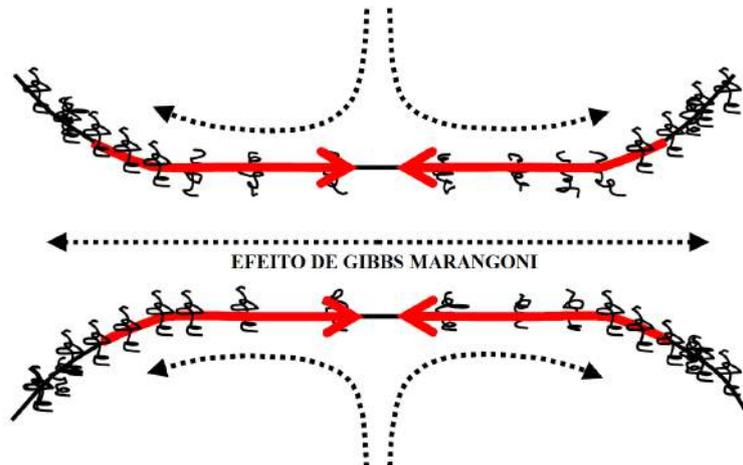


Figura 2.2: Mecanismo de Gibbs-Marangoni do processo de colisão eminente entre duas gotas com presença de surfactante na fase contínua (adaptado de DAI e LEAL [44]).

O processo descrito confere uma resistência contra perturbações interfaciais impedindo a re-coalescência de gotas recém formadas depois da quebra durante o processo de emulsificação [44, 213, 216]. Contudo, esta é apenas uma descrição simplificada de um processo que, na realidade, é muito mais complexo e envolve outros fenômenos ainda pouco compreendidos [44]. Mas o mais importante de se notar neste mecanismo é que ele só atua quando o surfactante está presente na fase contínua. Ou seja, daqui provém a explicação mais plausível para a Regra de Bancroft [23], a qual enuncia que a fase de preferência de solubilização do surfactante deve ser a fase contínua de uma emulsão. Os limites para a aplicação dessa regra serão discutidos adiante.

2.1.3 Formulação de Emulsões

O preparo de emulsões com características desejadas é um processo complexo que envolve inúmeros graus de liberdade. Para organizar, é conveniente separar os tipos de variáveis que influenciam o preparo das emulsões em três classes principais: Variáveis de Composição Global, Variáveis de Formulação e Variáveis Ligadas ao Processo de Obtenção da Emulsão.

Variáveis de Composição Global

As variáveis de composição são determinadas pela quantidade relativa das substâncias presentes na emulsão. Um sistema ternário simples, surfactante-óleo-água (*SOW*), pode ser expresso de forma conveniente pela proporção mássica de surfactante e a razão volumétrica entre as fases água e óleo (*WOR-water to oil ratio*).

Sistemas ternários simples são muito raros na prática. O que ocorre é que o sistema *SOW* corresponde a uma mistura de espécies químicas. Por exemplo: A fase óleo pode ser uma mistura de hidrocarbonetos, ou óleos vegetais; A fase água geralmente contém eletrólitos dissolvidos; O surfactante normalmente é uma mistura de substâncias.

A composição é geralmente descrita pelo diagrama triangular (Figura 2.3), sendo cada conjunto dos elementos principais correspondente a um vértice. Esse tipo de diagrama pode ser utilizado para mapear o comportamento de fases do sistema.

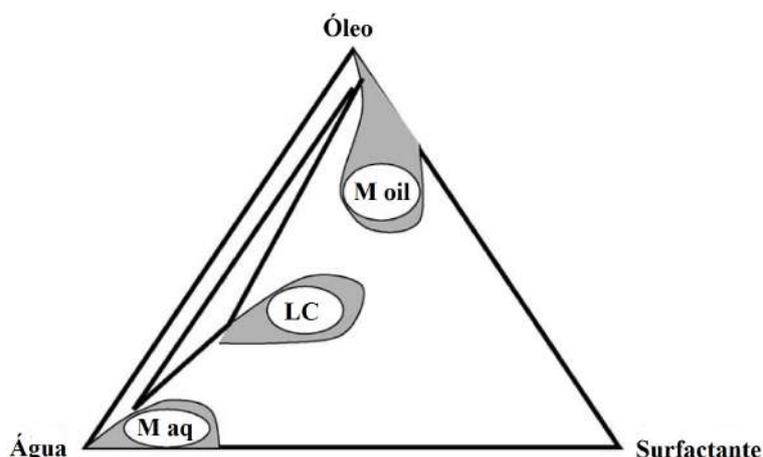


Figura 2.3: Diagrama triangular representando um sistema *SOW* (adaptado de FRIBERG [62]). M_{oil} , M_{aq} e *LC* significam microemulsão na fase óleo, microemulsão na fase água e Cristal Líquido, respectivamente.

Parâmetros Físico-Químicos de Formulação

Os parâmetros físico-químicos importantes são, comumente, as propriedades dos componentes da emulsão e a temperatura. Estes parâmetros determinam a formulação das emulsões, no que diz respeito às propriedades das fases que constituem o sistema. Parâmetros físico-químicos de formulação são muito importantes. As características de comportamento de fases, incluindo os aspectos de assimetria molecular do surfactante associado às fases imiscíveis, são informações de extrema valia para explicar vários comportamentos apresentados pelas emulsões.

A fase mais polar da emulsão geralmente é composta por uma solução aquosa contendo eletrólitos. A concentração e a natureza dos eletrólitos são parâmetros importantes para a formulação da emulsão. Em boa parte dos casos, o eletrólito é o cloreto de sódio. Por isso, a salinidade ($wt\%$, $gNaCl/100g$ de H_2O ou Molar) é a variável de formulação mais comum relacionada com a fase água. Nos sistemas contendo surfactante iônico e não iônico, um aumento da salinidade geralmente provoca um aumento da solubilidade do surfactante na fase óleo. Porém, esta variável afeta mais os sistemas contendo surfactante iônico do que os sistemas contendo surfactante não iônico.

Para a fase menos polar, o grau de lipofilicidade é caracterizada pelo número carbônico de alcano (ACN , *alkane carbon number*). Por exemplo, quando for composta por um hidrocarboneto de cadeia alifática, o ACN do heptano é sete, do octano é oito, e assim por diante. Para misturas de óleos ou outras substâncias, o ACN associado a um comportamento “referência” de mínima tensão interfacial, serve como base para o número carbônico de alcano equivalente ($EACN$, *equivalent alkane carbon number*) [35]. Segundo QUESTE *et al.* [153], o $EACN$ corresponde ao número de átomos de carbono de cadeia linear que exibe uma lipofilicidade equivalente àquela apresentada pela fase óleo em questão. CAYIAS *et al.* [37] foram os primeiros a obter o $EACN$ para óleos crus. Contudo, SHENG [188] critica a utilidade prática do $EACN$ para aplicações em exploração de petróleo devido às complexidades experimentais envolvidas no processo de obtenção desse parâmetro.

A natureza e concentração do surfactante são vitais para a descrição da formulação de emulsões. O HLB (balanço hidrofílico-lipofílico) é a forma mais usual de caracterizar um surfactante em termos de sua hidrofilicidade/lipofilicidade. Trata-se de um parâmetro que é função única da natureza do surfactante. O número do HLB serve apenas para comparação e classificação em uma escala arbitrária. Esse parâmetro é obtido diretamente através de um cálculo relativo à massa molecular das porções lipofílica e hidrofílica da molécula de surfactante.

Especificamente, os surfactantes não iônicos de etoxilato podem ser classificados de acordo com o grau de etoxilação. O EON (*ethylene oxide number*) é o número de grupamentos de óxido de etileno por molécula de surfactante. Quanto maior o EON , maior a solubilidade do surfactante na fase água.

A concentração de surfactante é uma variável de composição, mas como influencia o equilíbrio de fases do sistema, também pode ser vista como uma variável de formulação, assim como a WOR , que também pode apresentar essa característica.

A temperatura não é uma variável interna ao sistema SOW , mas deve ser tratada como variável de formulação [171] pois apresenta forte impacto sobre as características do equilíbrio de fases. Os sistemas que apresentam surfactante não iônico são sensíveis a variações de temperatura [17]. Um fato importante é que a influência

desta variável sobre os sistemas iônicos (sistemas contendo surfactantes aniônicos e catiônicos) é oposta daquela encontrada para os sistemas contendo surfactantes não iônicos [31] em termos de afinidade química preferencial pela fase água ou pela fase óleo.

Recentemente, JOHANS e KONTTURI [90] mostraram que é possível inverter um tipo de emulsão *O/W* estabilizada por surfactante iônico aplicando um potencial elétrico por voltametria cíclica. Dessa forma, para esse caso, o potencial elétrico pode ser considerado uma variável de formulação.

Muitas vezes, álcool é adicionado ao sistema *SOW* para funcionar como cosolvente e cosurfactante [132]. A presença do álcool geralmente muda as características da atividade do surfactante. Porém, em geral, surfactantes são mais efetivos (maior atividade interfacial) sem a adição de cosurfactante ao sistema. Tanto a natureza quanto a concentração de álcool são fatores que influenciam na formulação das emulsões.

A depender da aplicação, existem duas maneiras usuais de representação das variáveis de composição e formulação concomitantemente. O diagrama *WOR*, que será explorado adiante por ser uma ferramenta fundamental para a Engenharia de Formulação de Emulsões, basicamente consiste dos eixos das abcissas sendo a quantidade relativa entre as fases água e óleo, e o eixo das ordenadas representando a afinidade preferencial do surfactante em um sistema *SOW*. O diagrama *Fish* de Kahlweit é utilizado para sistemas contendo surfactante não iônico. O diagrama mostra a temperatura contra a concentração de surfactante (a temperatura apresenta influência acentuada para estes sistemas). Os dois tipos de diagramas são mostrados na Figura 2.4.

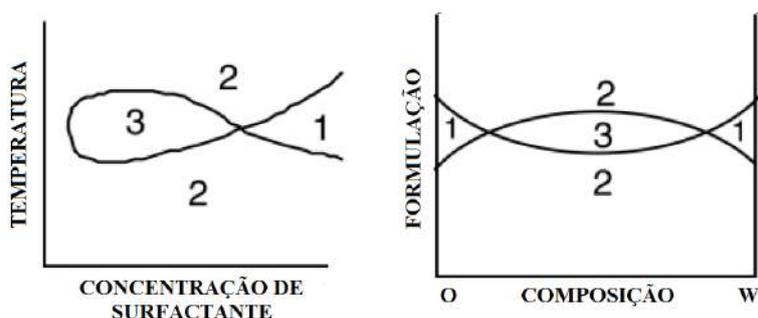


Figura 2.4: Diagrama *Fish* de Kahlweit à esquerda. Diagrama *WOR* à direita. Os números indicam quantas fases líquidas existem de acordo com o comportamento de fases (adaptado de SALAGER *et al.* [173]).

Variáveis Ligadas ao Processo de Obtenção da Emulsão

O protocolo de agitação designa o processo de obtenção da emulsão. Enquanto as propriedades dos componentes podem ser determinadas com relativa precisão, as propriedades finais da emulsão não são facilmente previstas e podem mudar significativamente em função do protocolo de agitação. Um aumento na intensidade da agitação geralmente produz emulsões com menores tamanhos de gotas.

O tipo de equipamento utilizado na emulsificação, a frequência de rotação do eixo do agitador (se for o caso), questões geométricas, ordem de adição dos constituintes, solubilização prévia do surfactante e o tempo de agitação são algumas das informações que podem caracterizar um protocolo de agitação. Como um exemplo, a emulsificação pode ocorrer solubilizando o surfactante na fase que ele apresenta maior afinidade e, posteriormente, a fase dispersa pode ser adicionada aos poucos durante o processo de agitação. Outra forma de preparar a emulsão é misturar todos os constituintes antes que a agitação seja acionada. Neste caso, um fator que pode fazer parte do processo de emulsificação é o pré-equilíbrio do sistema antes do preparo. A reprodutibilidade em alguns processos de obtenção de emulsões pode depender do pré-equilíbrio do sistema [88, 172].

2.1.4 Microemulsões e Emulsões

Uma microemulsão é composta por anfifílico, óleo e água. Ela é termodinamicamente estável, possui isotropia óptica e comportamento reológico de fluido homogêneo. Outras propriedades, como a transparência, não são acordadas por muitos autores [174, 188, 221]. O termo microemulsão é impróprio. Tal terminologia enfatiza semelhanças com as emulsões que não existem. Por exemplo, em contraste com a emulsão, que normalmente necessita elevadas condições de cisalhamento para formar sua estrutura, a microemulsão é formada espontaneamente.

As emulsões clássicas são caracterizadas por movimento Browniano, transições reversíveis (transições que não modificam a identidade individual de cada gota, floculação, sedimentação, *creaming*) e transições irreversíveis (transições que modificam a identidade individual de cada gota, coalescência e Maturação de Ostwald) que geralmente envolvem a destruição da emulsão [104].

Outra diferenciação importante é a possibilidade de diluição das emulsões sem a descaracterização imediata das gotas. Tal processo é usual durante procedimentos de medida de distribuição de tamanhos de gotas. Mas em contraste, as microemulsões modificam sua natureza quando diluídas. Dessa forma, as emulsões apresentam um estado de estabilidade “cinética” favorecido pela ação de agentes tensoativos, enquanto as microemulsões são estabilizadas termodinamicamente pelos tensoativos.

O fato das microemulsões e emulsões serem fundamentalmente diferentes não

significa que elas não possuem inter-relações. Na verdade, elas possuem. Um exemplo disso é o tipo de morfologia formada quando um sistema apresentando equilíbrio entre uma microemulsão e uma fase em excesso é emulsionado. De acordo com a Regra de Bancroft a fase microemulsão deve tornar-se contínua da emulsão e a fase em excesso deve tornar-se a fase dispersa da emulsão. Por ser mais simples, este equilíbrio de fases é ideal para a base da Engenharia de Formulação de Emulsões, como será abordado adiante.

O comportamento de fases apresentado pelas microemulsões pode ser dividido em três casos típicos (Figura 2.5), de acordo com os diagramas propostos por WINSOR [220]. Estes diagramas ajudam a organizar o comportamento de fases de alguns sistemas em função das variáveis de formulação.

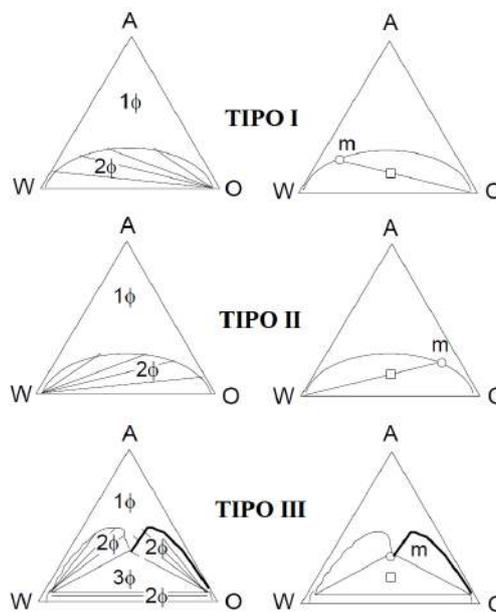


Figura 2.5: Tipos de diagramas de fases de sistemas ternários de acordo com a nomenclatura de Winsor. Os números (ϕ) indicam quantas fases existem de acordo com o comportamento de fases e m indica uma microemulsão. A , anfífilico; W , Água e O , Óleo (adaptado de SALAGER [166]).

Todos os diagramas da Figura 2.5 apresentam uma região monofásica próxima ao vértice A . Trata-se de um sistema com alta concentração de anfífilico. Próximo aos vértices W e O , existem as regiões com mais de uma fase em equilíbrio. Pode-se diferenciar em três os tipos de diagramas de acordo com a análise dessas regiões. As microemulsões presentes nestes diagramas de fases são as microemulsões do tipo “micela inchada” e “bicontínua”. A micela inchada pode fazer parte tanto do sistema monofásico, como de um sistema bifásico, no qual a fase microemulsão coexiste com uma outra fase em excesso. A estrutura micelar inchada contém uma fase núcleo imiscível na fase solvente, a qual fica solubilizada no interior da micela. Já a microemulsão bicontínua é um tipo particular de micela. Ela é uma fase intermediária

entre as fases água e óleo em excesso de um sistema trifásico [137]. A fase bicontínua consiste de uma monocamada de surfactante desordenada e conectada de forma a separar os dois solventes. A Figura 2.6 ilustra os tipos de micelas em função das morfologias.

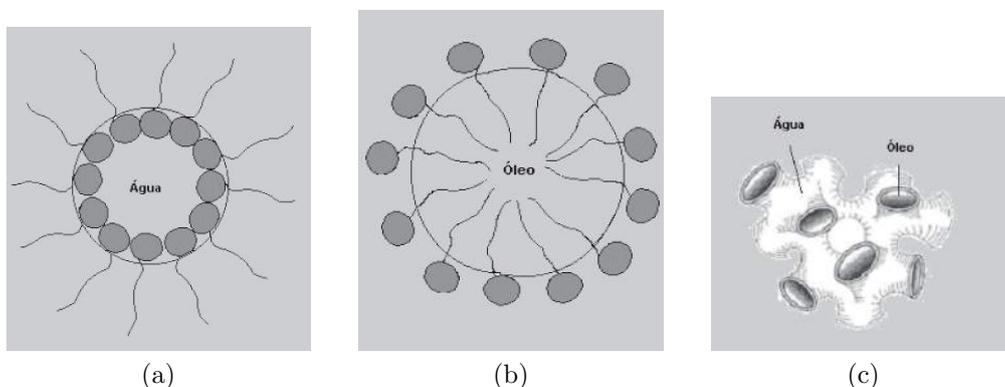


Figura 2.6: Tipos de microemulsões: (a) Microemulsão de micela inchada tipo água em óleo, (b) Microemulsão de micela inchada tipo óleo em água e (c) Microemulsão bicontínua (adaptado de CASTILHO [36]).

Na Figura 2.5, o diagrama do Tipo I mostra uma região polifásica rotulada pelo número 2, que indica a existência de duas fases em equilíbrio. Neste caso, a fase m é uma microemulsão de água contendo micelas inchadas com óleo e está em equilíbrio com a fase óleo em excesso. No diagrama do Tipo II ocorre um comportamento semelhante, porém a microemulsão é de óleo e as micelas são de água. O excesso é fase água. O diagrama do Tipo III é um pouco mais complexo. Dentro da região multifásica existe uma zona trifásica cercada por três zonas bifásicas.

A região trifásica é conhecida como triângulo de Gibbs e é invariante em termos de graus de liberdade quando T e P são especificados. Isso ocorreria para sistemas essencialmente ternários, de acordo com a regra das fases. Em qualquer sistema cuja composição global esteja localizada dentro da zona trifásica, uma das fases é constituída por uma microemulsão bicontínua (m), onde a maior parte do anfifílico retém grandes quantidades de água e óleo. Esta fase é chamada de fase intermediária, ou de fase do meio, pois durante um experimento ela aparece entre as fases água e óleo em excesso. As duas regiões bifásicas localizadas acima da região trifásica são similares aos casos do Tipo I (direita) e Tipo II (esquerda). A região bifásica localizada abaixo da região trifásica ocorre por causa da imiscibilidade que existe entre as fases água e óleo. Esta região estreita caracteriza-se pela ausência de qualquer estado de agregação entre as fases imiscíveis. Para uma concentração alta de anfifílico, um sistema monofásico pode ser formado e esta fase pode ser chamada de Winsor Tipo IV.

Quando as variáveis de formulação de certos sistemas SOW são modificadas, o

tipo de comportamento de fases pode sofrer alterações. Winsor associou tais modificações com mudanças na físico-química (interações energéticas e contribuições entrópicas) da interface água/óleo e propôs um parâmetro simples para poder interpretar tais transições, a razão R de Winsor.

$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{HH}} \quad (2.1)$$

$$A_{CO} = A_{HCO} + A_{LCO} \quad (2.2)$$

$$A_{CW} = A_{HCW} + A_{LCW} \quad (2.3)$$

Nesta relação (Equação 2.1), A significa uma interação em termos de energia livre molecular por unidade de área. Os símbolos H e L correspondem à parte hidrofílica e lipofílica do anfifílico, respectivamente. O símbolo O representa a fase óleo, W representa a fase água e C representa a camada interfacial onde o anfifílico deve adsorver. Portanto, dado A_{CW} , lê-se, interação da fase aquosa com a camada interfacial, sendo um somatório das interações energéticas das partes hidrofílica e lipofílica do anfifílico com a água. Uma relação semelhante define A_{CO} . Fica claro que $A_{LCO} \gg A_{HCO}$ e $A_{HCW} \gg A_{LCW}$. Temos que A_{OO} , A_{WW} , A_{HH} , e A_{LL} são interações que promovem segregação entre as fases imiscíveis, enquanto A_{CO} e A_{CW} promovem a miscibilidade.

Portanto, quando $R < 1$, a camada interfacial onde o anfifílico pode adsorver possui maior afinidade pela fase aquosa. Neste caso, a camada interfacial exibe uma concavidade voltada para a fase óleo e ocorre a formação de micelas normais. Isto corresponde a um diagrama do Tipo I. Respeitando a Regra de Bancroft, uma emulsão formada por este sistema deve apresentar a fase água como fase contínua. Se $R > 1$, ou seja, Tipo II, o oposto deve ocorrer. A concavidade é voltada para a fase água, as micelas formadas devem ser inversas e o potencial físico-químico deste sistema volta-se para a formação e estabilização de emulsões de fase contínua óleo. Caso $R = 1$, o anfifílico não apresenta preferência relativa pela fase água ou pela fase óleo. Este é o caso do diagrama do Tipo III, onde as seguintes características são encontradas: (1) mínima tensão interfacial, (2) muitas vezes, um comportamento trifásico, (3) alta solubilização entre a água e o óleo na fase intermediária, (4) uma mudança brusca do coeficiente de partição do anfifílico entre as fases imiscíveis [176]. Dessa forma, é possível variar sistematicamente os parâmetros físico-químicos de formulação para encontrar as seguintes transições de fases: Tipo I ($R < 1$) \rightarrow Tipo III ($R = 1$) \rightarrow Tipo II ($R > 1$) ou Tipo II ($R > 1$) \rightarrow Tipo III ($R = 1$) \rightarrow Tipo I ($R < 1$).

Obter um comportamento trifásico não é universal para todos os sistemas SOW .

De acordo com SALAGER *et al.* [173], quando a formulação é apropriada, a ocorrência de microemulsões depende essencialmente de um certo grau de desordem, um aumento de entropia do sistema como um todo. Isso pode ser alcançado quando a temperatura é elevada e/ou cosurfactantes são adicionados. Geralmente os cosurfactantes são álcoois de $C3$ a $C6$ [174]. Isso sugere, por conveniência, que seria útil tratar os álcoois como uma fração de surfactante de um pseudo-ternário SOW , porém, estes anfífilos influenciam drasticamente o equilíbrio de fases [164]. Isso impede o uso dessa aproximação.

Ensaio experimentais mostram que vários sistemas contendo surfactantes não iônicos não precisam de cosurfactantes para apresentar microemulsões. Os surfactantes iônicos, geralmente, necessitam de cosurfactantes para estabilizar microemulsões devido sua elevada afinidade pela água em relação ao óleo. Uma aplicação clássica dos cosurfactantes para a formação de microemulsões ocorre no processo de recuperação avançada de petróleo (EOR). Neste caso, o cosurfactante serve para diminuir a tensão interfacial e evitar a ocorrência de géis, cristais líquidos, emulsões, e para diminuir a viscosidade durante o escoamento [188].

2.1.5 Formulação Generalizada, a Origem do HLD (Desvio Hidrofílico Lipofílico)

SHINODA e ARAI [191] propuseram caracterizar numericamente o processo de formulação de emulsões através da chamada temperatura de inversão de fase (PIT). Este conceito refere-se à temperatura na qual o surfactante não iônico de polietoxilato muda sua afinidade dominante (água/óleo) em um determinado sistema SOW . Isso ocorre pelo fato da afinidade química variar com a temperatura. O PIT pode determinar a potencialidade de um sistema SOW em formar emulsões do tipo W/O ou do tipo O/W . Este parâmetro leva em conta todas as variáveis de formulação de maneira indireta, sendo esta a sua vantagem técnica em relação ao HLB . Porém, o PIT é aplicável apenas para sistemas não iônicos de polietoxilato. Este foi o primeiro método que utilizou a chamada “técnica de mapeamento de formulação unidimensional”, na qual uma variável físico-química de formulação (temperatura) é modificada continuamente enquanto todas as outras variáveis são mantidas invariantes.

Em meados da década de 70, as pesquisas acadêmicas e industriais em torno da “recuperação avançada de petróleo” (*enhanced oil recovery, EOR*) via injeção de surfactante, direcionaram seus esforços na busca por correlações generalizadas que permitissem prever a menor tensão interfacial possível entre a água e o óleo em um reservatório de petróleo. A menor tensão interfacial, que para um sistema SOW ocorre quando o R de Winsor é igual a 1, foi chamada de “formulação ótima”, porque

permitia a melhor recuperação do petróleo. Nas condições próximas da formulação ótima, quantidades similares de óleo e água são co-solubilizados no meio bicontínuo que apresenta uma curvatura interfacial de raio próximo ao infinito. Fica claro nessa descrição, que o *PIT* de Shinoda coincide com a formulação ótima. Neste caso, seria uma temperatura ótima.

A correlação para representar a formulação ótima apresenta contribuições relativas de diferentes variáveis de formulação, buscando uma generalização dos efeitos dessas variáveis sobre o comportamento de fases do sistema *SOW*. A técnica experimental comumente empregada para encontrar a formulação ótima é a técnica do mapeamento unidimensional. O experimento básico consiste em preparar uma série de sistemas *SOW* de formulação idêntica, a exceção da variável de mapeamento. Os sistemas são deixados equilibrar até que seja possível observar as transições de fases características.

A formulação ótima corresponde ao comportamento trifásico (Tipo III) indicado na Figura 2.7. Nesta condição, a fase intermediária tende a formar uma microemulsão bicontínua, apresentando baixa tensão interfacial [221]. Os pontos limítrofes de existência trifásica são chamados de pontos críticos terminais para o caso de uma variável de formulação *scan*. Tomando como exemplo o mapeamento do comportamento de fases por temperatura, T_{lc} é a temperatura crítica final inferior (*lower critical endpoint temperature*) e T_{uc} é a temperatura crítica final superior (*upper critical endpoint temperature*) [197]. A quantificação dos efeitos de formulação pode ser feita através da equivalência entre duas perturbações distintas nas vizinhanças da formulação ótima. Por exemplo, dado um sistema *SOW* no estado de formulação ótima, uma modificação da salinidade deve levar o sistema para outro estado. Logo, ao manipular outra variável de formulação, trazendo o sistema novamente para o estado de formulação ótima, é possível chegar à equivalência numérica entre as duas variáveis de formulação.

Portanto, os efeitos dos parâmetros de formulação podem ser considerados independentes e aditivos e isto sugere que essas interações podem ser analisadas por uma abordagem termodinâmica. A maneira de contabilizar esse comportamento é calcular a diferença de afinidade do surfactante (*SAD*) para um conjunto de parâmetros de formulação. A Equação 2.4 pode ser interpretada como a energia livre de transferência de uma molécula de surfactante da fase óleo para a fase água [166].

$$SAD = \Delta\mu_{OW}^* = \mu^{*W} - \mu^{*O} \quad (2.4)$$

Sendo μ^* o potencial químico de referência das fases água e óleo. Por razões de simplificação, o *SAD* pode ser relacionado com o desvio lipofílico-hidrofílico (*HLD*) [171]. Segue a relação entre o *SAD* e o *HLD* na Equação 2.5.

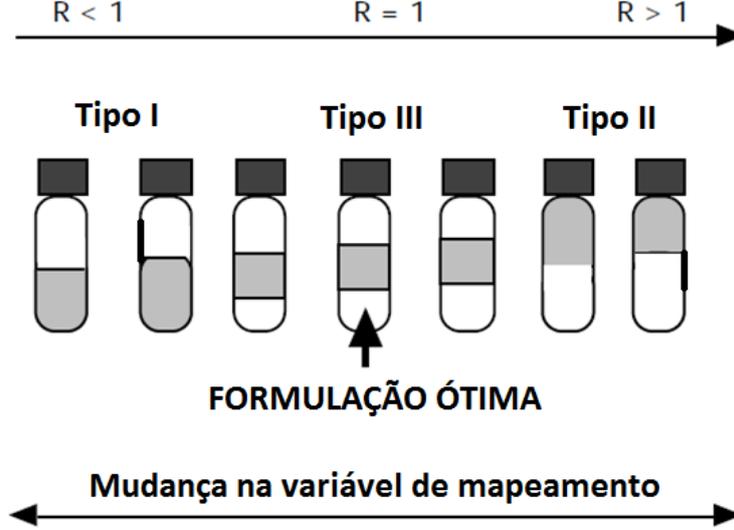


Figura 2.7: Aspecto dos tubos teste no final de um experimento de equilíbrio de fases usando o mapeamento unidimensional da formulação. Para um aumento de R , observa-se nos tubos teste as microemulsões formando na fase água, na fase intermediária e na fase óleo. Na afinidade balanceada ($R = 1$) do mapeamento está o tubo teste apresentando a condição de formulação ótima.

$$HLD = \frac{(SAD - SAD_{ref})}{RT} = \ln(K) = \ln\left(\frac{C^W}{C^O}\right) \quad (2.5)$$

Sendo K o coeficiente de partição do surfactante. Ou seja, K é a simples razão entre C^W e C^O para uma mistura ideal, que são as concentrações do surfactante nas fases água e óleo. Então, $\ln K$ é a energia livre molar de transferência de uma molécula de surfactante da água para o óleo. Como na formulação ótima a concentração de surfactante nas fases imiscíveis deve ser a mesma, o valor do HLD resulta em zero. As expressões empíricas para o HLD em sistemas contendo surfactantes iônicos [11, 30] e não iônicos [31] são, respectivamente:

$$HLD = \ln(s) - kACN + f(A) + \sigma - a_T(T - T_{ref}) \quad (2.6)$$

$$HLD = \alpha - EON + bs - kACN + f(A) + c_T(T - T_{ref}) \quad (2.7)$$

Nestas expressões, o parâmetro s é a salinidade e o parâmetro ACN é o número carbônico de alcano. Para outros óleos, que não os hidrocarbonetos alifáticos, o ACN é substituído pelo $EACN$ (número equivalente carbônico de alcano), como já discutido anteriormente. O parâmetro $f(A)$ é uma função que depende do tipo e da concentração do álcool, σ e α são parâmetros característicos da estrutura do surfactante. Como já colocado anteriormente, o parâmetro EON é o número médio

de grupos de óxido de etileno por molécula de surfactante não iônico. O termo $T-T_{ref}$ é o desvio em relação à temperatura referência de 25 °C. Os parâmetros b , k , aT e cT são constantes empíricas que dependem da natureza do sistema. Estas relações são oriundas de trabalhos experimentais os quais mostram que sistemas ternários do Tipo III são encontrados sempre que certas relações empíricas sejam satisfeitas [176]. O parâmetro HLD é essencialmente uma generalização do HLB ou do PIT com a vantagem de incluir todas as variáveis de formulação [173]. É interessante notar que o HLD para emulsões indica qual deve ser a fase contínua de acordo com a Regra de Bancroft.

2.1.6 Propriedades das Emulsões

Os principais modos de caracterização das emulsões são quanto ao tipo (morfologia), a estabilidade, a distribuição de tamanhos de gotas da fase dispersa e a viscosidade.

Morfologia

No geral, as emulsões são classificadas como do tipo óleo em água (O/W) ou do tipo água em óleo (W/O). Para os casos de morfologias mais complexas, as emulsões são chamadas de emulsões múltiplas e emulsões anormais ($o/W/O$ e $w/O/W$). Estas últimas apresentam importância decisiva para a fundamentação da Engenharia de Formulação de Emulsões e serão melhor discutidas adiante. Na prática, a forma mais fácil de definir qual a fase contínua de uma emulsão é adicionar uma gota da mesma em um recipiente contendo solvente para a fase água ou para a fase óleo da emulsão. Se a gota espalhar ou permanecer, a fase contínua é definida de acordo com a solubilidade.

Muitas vezes o tipo de emulsão pode ser avaliado visualmente pois uma aparência mais “leitosa” normalmente indica emulsão do tipo O/W , enquanto uma emulsão do tipo W/O possa parecer mais opaca. Certos tipos de filtros, corantes e testes de molhabilidade também podem ser empregados para identificar qual a fase contínua de uma emulsão.

O método mais comum empregado para essa identificação é a medida da condutividade elétrica. A solução aquosa presente na maioria das emulsões geralmente contém eletrólitos. Quando essa fase é contínua, o sistema deve apresentar alta condutividade elétrica (a depender da concentração salina). Se a fase contínua é óleo, frente ao caso anterior, o sistema praticamente não conduz eletricidade.

Muitas vezes é importante detectar o momento que há inversão de fases durante processos dinâmicos, o que também pode ser acompanhado via condutivimetria. Dessa forma, uma abrupta mudança na condutividade elétrica indica a inversão de fases. Nos últimos anos, algumas alternativas frente à condutivimetria vêm

sendo apresentadas para detecção de inversão de fases em emulsões. Os autores ALLOUCHE *et al.* [7], MORADPOUR *et al.* [131], SONG *et al.* [204] mostraram que acoplando um torquímetro ao agitador é possível detectar a inversão de fases. A medida indireta é possível graças às variações abruptas de viscosidade na região de inversão. PIZZINO *et al.* [149, 151] testaram a detecção de inversão de fases via retroespalhamento de luz pelo equipamento *Turbiscan* [126]. O retroespalhamento é função direta do tamanho das gotas e das propriedades óticas das fases. A presente Tese de Doutorado utiliza a Espectroscopia de Infravermelho Próximo para detectar a inversão de fases em emulsões [39–41]. Recentemente, BARRABINO *et al.* [25] usaram *NMR* (*nuclear magnetic resonance*) de baixa intensidade para detectar a inversão transicional de emulsões.

Distribuição de Tamanhos de Gotas

O tamanho das gotas produzidas por um processo de emulsificação é o resultado do equilíbrio dinâmico entre dois eventos; a quebra e a coalescência. Este processo resulta em uma dispersão de gotas de tamanhos variados. Por este motivo, a melhor descrição desta propriedade é obtida pela distribuição de tamanhos de gotas (*DTG*). Esta informação é importante porque a estabilidade e a viscosidade das emulsões dependem da *DTG* [130, 147]. Um método para a avaliação da *DTG* é a análise individual das gotas via microscopia óptica. Outros métodos usados para mensurar a distribuição de tamanhos de gotas avaliam as propriedades da dispersão indiretamente através da interação da emulsão com a luz. Além disso, existe a possibilidades de correlacionar a *DTG* com intensidade de ultra-som e campo magnético.

Em sistemas concentrados e opacos, é comum diluir a amostra antes do emprego das metodologias de estimativa de *DTG*. A técnica de microscopia costuma ser tediosa e dependente do operador. Os métodos de espalhamento de luz são, usualmente, mais precisos. Porém, isso não significa que sejam acurados dado que nem sempre as propriedades óticas das fases são conhecidas e os processos de diluição podem afetar a *DTG*.

Estabilidade

A estabilidade de uma emulsão é relacionada à persistência ou ao decaimento do sistema disperso. Existem alguns mecanismos que agem no sentido de desestabilizar as emulsões mas, com frequência, o interesse principal costuma ser a quebra macroscópica da emulsão. A forma mais simples de medir essa instabilidade macroscópica é calcular a velocidade de desprendimento da fase dispersa, ou seja, a velocidade da quebra. Como muitas vezes o sistema leva um longo período até iniciar a separação entre as fases, existem várias técnicas empregadas no sentido de

acelerar a aquisição de dados. As principais são a aplicação de um campo centrífugo e de um campo elétrico externo. Porém, em ambos os casos, a natureza a estabilidade macroscópica em situação sob campo gravitacional é perdida, ou seja, as formas de quebra da emulsão não são equivalentes. Informações sobre estabilidade também podem ser avaliadas por evolução do tamanho médio de gotas [130], o que seria o mais correto, não fosse a reorganização dinâmica das gotas de acordo com o peso ao longo do(s) recipiente(s) de armazenamento.

Viscosidade

Outra propriedade fundamental das emulsões é a viscosidade. Para simplificar, a emulsão muitas vezes é tratada como uma substância homogênea durante o estudo reológico. Nestes casos, admite-se que nenhuma mudança ocorra na emulsão durante o procedimento. A viscosidade da fase dispersa apresenta pouca influência sobre a viscosidade da emulsão. Por outro lado, a *DTG* e a *WOR* prestam um papel fundamental na determinação da viscosidade das emulsões [166]. Da mesma forma, a viscosidade da fase contínua é uma propriedade essencial bem como a estabilidade. Nesses casos, quanto maior as magnitudes da viscosidade da fase contínua e estabilidade, mais viscosa tende a ser a emulsão. A viscosidade relativa entre a fase água e a fase óleo apresenta importância sistemática sobre o tipo de emulsão formada dado o protocolo de agitação. É mais fácil dispersar um líquido viscoso em um líquido não viscoso do que o oposto. Portanto, uma mudança de viscosidade pode alterar os limites do tipo de emulsão em função das variáveis importantes para o processo de formação das mesmas [173].

2.1.7 Influência das Variáveis de Formulação Sobre as Propriedades das Emulsões

As emulsões são complexas, resultado de diferentes interligações entre os fatores que regem as suas propriedades. Esta complexidade dificulta a organização de regras gerais para o tratamento desses sistemas. Porém, a partir da década de oitenta, motivado por estudos sobre recuperação avançada de petróleo, o grupo do Professor Jean Louis Salager publicou uma série de trabalhos intitulados “*Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion*” [10, 13–15, 125, 129, 147, 169, 177–180] introduzindo uma forma de “enxergar” as emulsões sob o ponto de vista da engenharia, não se atendo às restrições da físico-química clássica, ponderando o bom senso e as evidências experimentais. A chamada “Engenharia de Formulação de Emulsões” [16, 165, 166, 170–172, 182–184, 230] relaciona as propriedades gerais das emulsões com o comportamento de fases usando a formulação ótima como critério de referência. As correlações entre o equilíbrio de fases, a *WOR* e o protocolo de emulsi-

ficação também são descritas. Apesar de ainda pouco utilizada na área, esta ciência pode ser muito útil, como mostrado neste trabalho.

A técnica de avaliação da influência das variáveis de formulação sobre as propriedades das emulsões é o mapeamento unidimensional. Esta técnica usa uma variável de formulação para realizar o mapeamento relativo à condição “ótima”. Normalmente, as variáveis utilizadas para o mapeamento são a salinidade, se o sistema contém surfactante iônico e o *EON* (número de grupos óxido de etileno por molécula de surfactante) ou a temperatura, se o sistema contém surfactante não iônico. Outras variáveis de formulação devem gerar os mesmos efeitos que estas, mas de forma menos pronunciada em termos de magnitude da mudança. A partir das Equações 2.6 e 2.7, para um conjunto de dados gerados através do mapeamento unidimensional, os parâmetros empíricos podem ser gerados, como em PIERLOT *et al.* [148]. Para determinado sistema *SOW*, a variável *HLD* fica definida em função de um conjunto de parâmetros de formulação. Um *HLD* negativo é associado à tendência de formação de emulsão do tipo *O/W*, enquanto um *HLD* positivo é associado a emulsão do tipo *W/O*.

A Figura 2.8 foi adaptada de SALAGER *et al.* [177], e mostra a variação da condutividade elétrica da emulsão em função da salinidade para um sistema *SOW* + cosurfactante. Neste tipo de experimento, todas as outras variáveis de formulação são mantidas constantes. O gráfico mostra que para baixa salinidade, $HLD < 0$, a emulsão formada é do Tipo *O/W*. Já para salinidade mais elevada, $HLD > 0$, a emulsão é do tipo *W/O*. Nas vizinhanças da formulação ótima, $HLD = 0$, a condutividade decresce rapidamente, indicando a inversão de fases.

A Figura 2.9 também foi adaptada de SALAGER *et al.* [177]. Ela mostra a tendência de variação da estabilidade a partir do aumento da salinidade para o mesmo sistema *SOW* apresentado na Figura 2.8. Para este caso, a estabilidade foi quantificada como o tempo requerido para que 1/3, 1/2 e 2/3 do volume total de água separassem da emulsão. A mínima estabilidade ocorre na formulação ótima. Esta é uma característica geral, sendo importante perceber que a estabilidade da emulsão varia rapidamente nas proximidades da formulação ótima.

A Figura 2.10 (esquerda) indica a variação da viscosidade para emulsões de *WOR* próxima de 1. Neste caso (esquerda), as fases água e óleo possuem viscosidades parecidas. Verifica-se uma boa simetria entre a viscosidade dos dois tipos de emulsão em relação à formulação ótima. A viscosidade mínima ocorre nas proximidades da região ótima.

A Figura 2.10 (direita) indica um mapeamento de uma emulsão contendo um óleo mais viscoso do que a água. Como esperado, existe uma relação proporcional entre a viscosidade da emulsão e a viscosidade da fase contínua. O mínimo de viscosidade nas proximidades da formulação ótima ainda existe, mas não é claro devido à grande

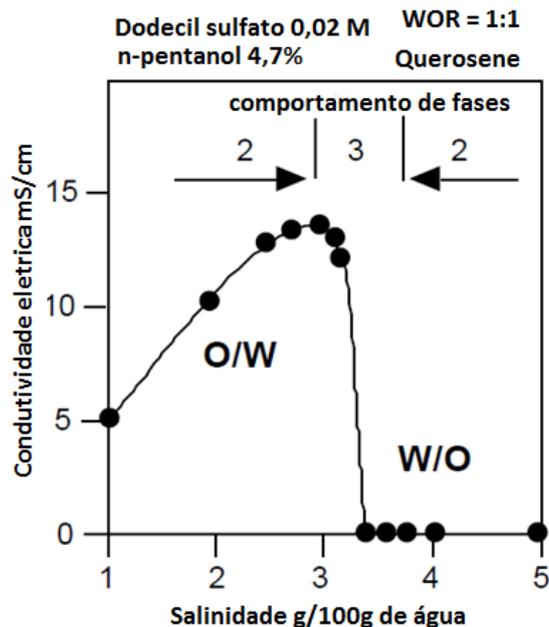


Figura 2.8: Condutividade elétrica *versus* salinidade. A salinidade como variável atuante no mapeamento unidimensional. Emulsão *W/O* apresenta condutividade elétrica desprezível frente a emulsão *O/W*. Adaptado de SALAGER *et al.* [177]

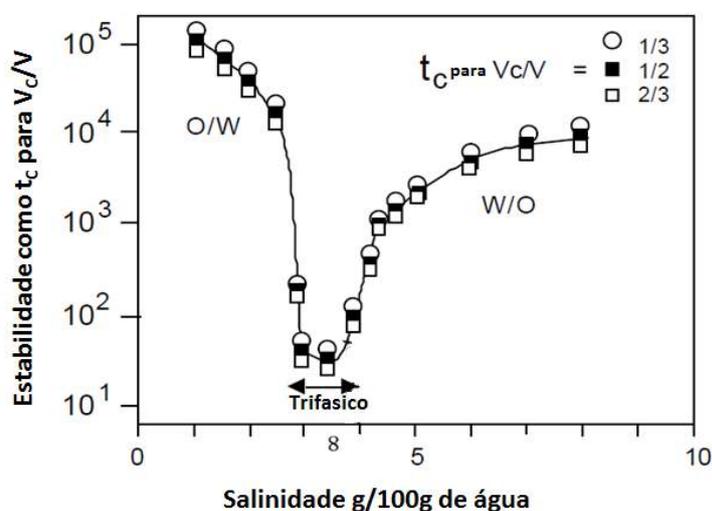


Figura 2.9: Estabilidade indicada pelo tempo de separação de 1/3, 1/2 e 2/3 do volume da fase dispersa *versus* salinidade da solução aquosa. Estabilidade mínima na região de afinidade balanceada. Adaptado de SALAGER *et al.* [177].

assimetria. A Figura 2.10 foi adaptada de SALAGER *et al.* [178].

A Figura 2.11, adaptada de SALAGER [166], mostra três gráficos. O sistema é constituído por um surfactante não iônico e a temperatura é usada como variável de mapeamento. A Figura 2.11 (direita) indica a existência de dois mínimos no

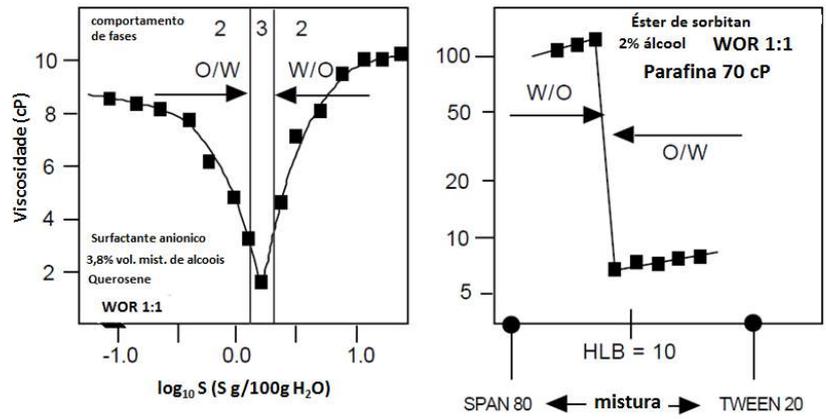


Figura 2.10: Viscosidade *versus* logaritmo da salinidade (Esquerda). Viscosidade *versus* *HLB* do surfactante (Direita). Viscosidade mínima nas proximidades da afinidade balanceada. Adaptado de SALAGER *et al.* [178].

tamanho médio de gota. Cada mínimo ocorre a certa “distância” da temperatura ótima (T^*).

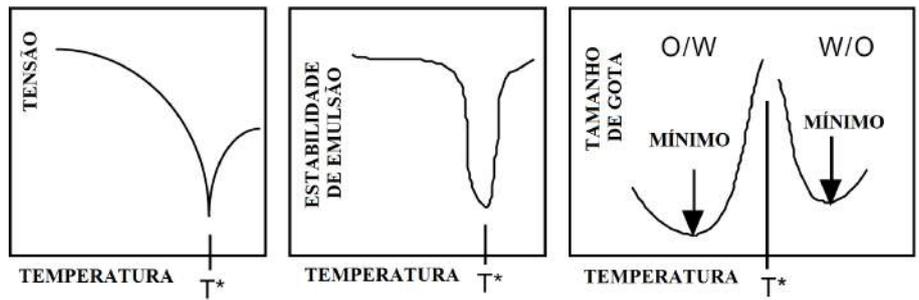


Figura 2.11: Tensão interfacial, estabilidade e tamanho de gota médio *versus* temperatura. Variação do tamanho de gota médio de uma emulsão nas proximidades da inversão de afinidade preferencial do surfactante. Adaptado de SALAGER [166].

A ocorrência destes dois mínimos pode ser interpretada através da análise da variação da tensão interfacial (Figura 2.11; esquerda), e estabilidade da emulsão (Figura 2.11; centro), ao longo do mapeamento unidimensional. A diferença entre essas duas variações ocorre, essencialmente, devido à queda da tensão que ocorre ao longo de um intervalo de temperatura muito maior do que a queda da estabilidade.

A combinação destes dois fatores apresenta efeitos opostos sobre a distribuição de tamanhos de gotas. Quando a formulação ótima se aproxima (a partir de qualquer tipo de emulsão), o primeiro efeito que aparece é a redução da tensão, o que torna mais fácil a quebra com o decréscimo do tamanho das gotas. Então, quando a redução rápida da estabilidade ocorre próximo da formulação ótima, a taxa de coalescência cresce muito rapidamente e a tendência muda, produzindo gotas maiores,

que coalescem quase que instantaneamente após serem formadas. Consequentemente, o tamanho mínimo de gota não ocorre na tensão mínima, mas sim, a alguma “distância” dela, onde estaria o ótimo entre a menor tensão e o resquício de estabilidade. Resultados experimentais que mostram esta tendência podem ser encontrados em SALAGER *et al.* [181] e PÉREZ *et al.* [147]. PÉREZ *et al.* [147] ressalta que esse processo deve ocorrer para qualquer variável de mapeamento.

Em boa parte dos casos, as características descritas anteriormente servem para os sistemas que não apresentam quantidades muito discrepantes entre as fases água e óleo. Quando os sistemas *SOW* são mais concentrados, tanto em relação à fase água quanto em relação à fase óleo, as propriedades variam tornando importante qualificar as características de formulação e composição simultaneamente. A Figura 2.12 (adaptada de SALAGER *et al.* [169]) contém vários gráficos de condutividade elétrica *versus* salinidade para diferentes razões volumétricas entre as fases água e óleo. Quando a *WOR* é menor que certo valor, a baixa condutividade encontrada para qualquer salinidade indica uma emulsão de fase contínua óleo, mesmo quando a formulação é propícia para a formação de uma emulsão com a morfologia inversa (fase contínua água). Por outro lado, quando a *WOR* é maior que certo valor, a emulsão criada sempre tem a água como fase contínua, mesmo quando a formulação tende para a formação da morfologia inversa. De acordo com a Figura 2.12, para as *WORs* volumétricas intermediárias, o tipo de emulsão (morfologia) é controlado pela formulação, e é possível verificar a faixa de inversão.

Por meio das características apresentadas nos gráficos da Figura 2.12, SALAGER *et al.* [169] demonstraram o efeito cruzado entre a formulação generalizada (*HLD* ou *SAD*) e a composição em um mapa bidimensional chamado de “Mapa *WOR*” (mapa da razão água/óleo). As linhas que cruzam este mapa, Figura 2.13, indicam a inversão dos tipos de emulsão. A linha de inversão horizontal é a chamada inversão transicional (inversão que é controlada por mudanças nas variáveis de formulação) e as linhas de inversão verticais são chamadas de inversão catastrófica (inversão que geralmente é controlada por mudanças na *WOR*). As regiões *A+* (emulsão do tipo *W/O*) e *A-* (emulsão do tipo *O/W*) correspondem a emulsões normais, que seguem a Regra de Bancroft. As emulsões formuladas nas regiões *C-* (emulsão do tipo *O/W*) e *B+* (emulsão do tipo *W/O*) também são normais, mas apresentam uma baixa proporção de fase interna. As emulsões “abnormais” estão localizadas nas regiões *C+* (emulsão do tipo *w/O/W*) e *B-* (emulsão do tipo *o/W/O*) do mapa *WOR*.

Um mapa bidimensional pode ser construído indicando as características gerais de estabilidade das emulsões em função da razão volumétrica água/óleo (*WOR*). Como mostrado na Figura 2.14, a baixa estabilidade ocorre próximo da região de formulação ótima e nas regiões abnormais [177]. Existem algumas tentativas de ex-

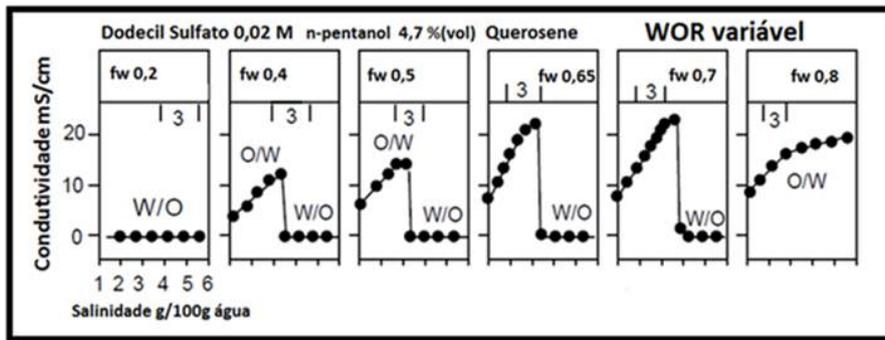


Figura 2.12: Condutividade *versus* salinidade (adaptado de SALAGER *et al.* [169]). O parâmetro da parte superior de cada gráfico, f_w , indica a fração volumétrica de água. Limite de validade da Regra de Bancroft imposto pela *WOR*.

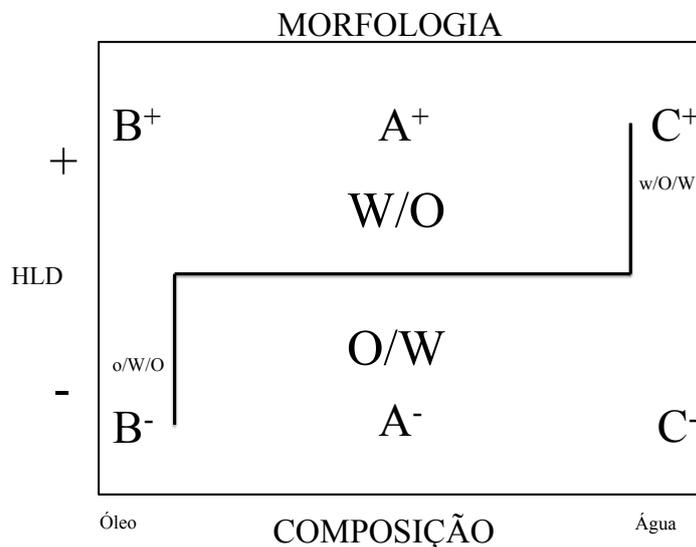


Figura 2.13: Mapa bidimensional *WOR* que indica as morfologias das emulsões em função do *HLD* e da *WOR*.

plicação para o comportamento de estabilidade mínima das emulsões na formulação ótima [12]. A instabilidade na região ótima pode ser relacionada com o efeito de Gibbs-Marangoni. A falta de afinidade preferencial do surfactante por qualquer uma das fases, anula a força motriz (gradientes de tensão interfacial) que garante o equilíbrio após a expansão da interface. Em outras palavras, o sistema não apresenta “elasticidade”. Pode-se sugerir que o sistema na formulação ótima é uma dispersão entre líquidos ao invés de uma emulsão.

A instabilidade das regiões anormais ocorre pelo fato da curvatura da interface ser o oposto da curvatura que seria favorecida pelas variáveis de formulação, ou seja, as emulsões anormais também poderiam ser vistas como uma dispersão de líquidos. Mas isso não seria válido para cada gota da emulsão anormal, a qual

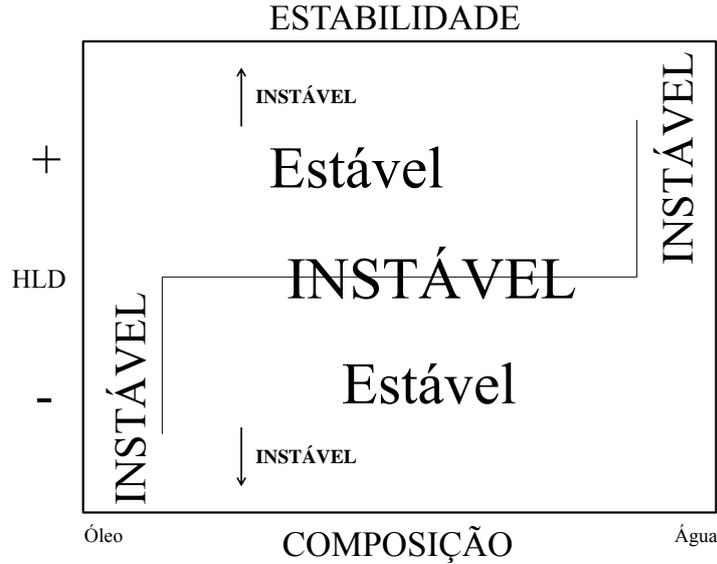


Figura 2.14: Mapa bidimensional *WOR* indicando a estabilidade da emulsão em função do *HLD* e da *WOR*.

corresponderia a uma emulsão verdadeira.

As emulsões mais estáveis costumam ocorrer nas proximidades da região de inversão catastrófica, onde existe uma grande razão de fase dispersa. Emulsões persistentes também podem ocorrer a alguma “distância” da formulação ótima. Em vários casos, a estabilidade decresce a uma elevada distância da formulação ótima por causa da forte hidrofobicidade ou hidrofiliidade apresentada pelo sistema, que pode diminuir a atividade interfacial do surfactante na emulsão.

A Figura 2.15 mostra o mapa bidimensional *WOR* contendo as características gerais para a viscosidade das emulsões de acordo com a formalização do mapa *WOR*. As maiores viscosidades podem ser encontradas próximas da inversão catastrófica, pois esta região é caracterizada pela fase interna estar presente em grande concentração. As emulsões com pouca razão de fase interna apresentam baixa viscosidade relativa. A viscosidade mínima está associada à formulação ótima, ou seja, a baixa tensão interfacial e baixa estabilidade, que são características desta região. Evidências experimentais apontam que, a composição constante, a máxima viscosidade deve coincidir com a máxima estabilidade [168].

A Figura 2.16 mostra as tendências para o tamanho médio de gotas no mapa *WOR*. Como discutido anteriormente, o tamanho médio de gota tende para um mínimo a certa distância da formulação ótima. Outra característica importante é que a elevação da concentração de fase dispersa na direção da inversão catastrófica faz com que o sistema tenda para gotas mínimas. De acordo com PÉREZ *et al.* [147], esta é uma propriedade geral das emulsões, que no limite da inversão, sobrepõem todos os efeitos cruzados de formulação e, até mesmo, os efeitos de agitação.

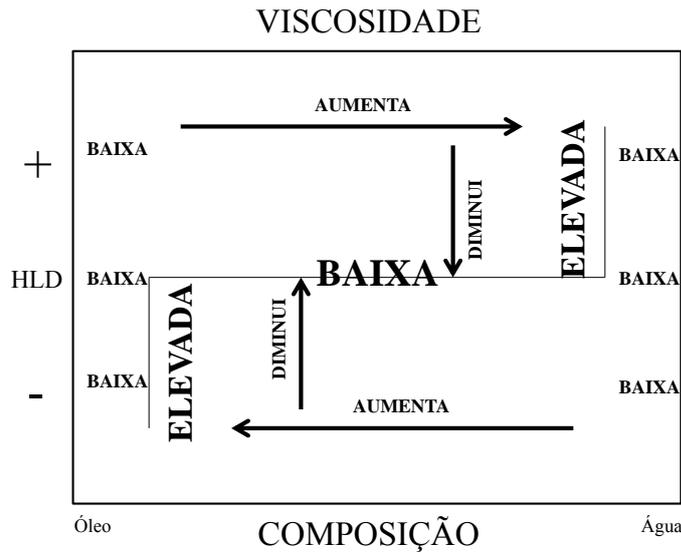


Figura 2.15: Mapa bidimensional *WOR* indicando a viscosidade da emulsão em função do *HLD* e da *WOR*.

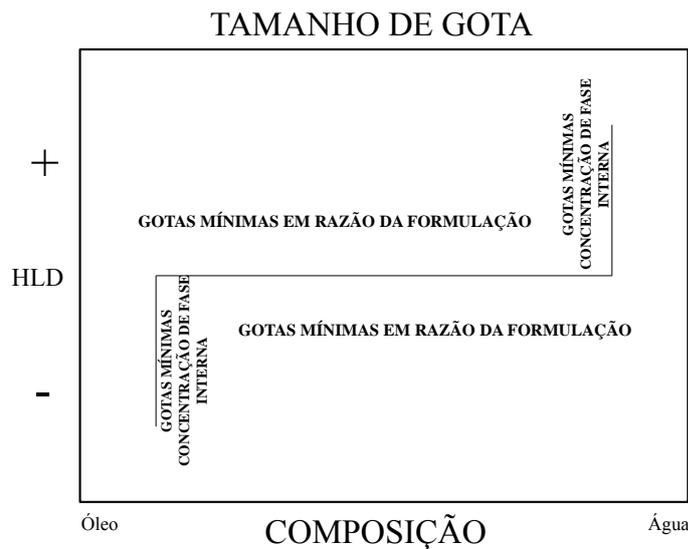


Figura 2.16: Mapa bidimensional *WOR* indicando o tamanho de gota médio da emulsão em função do *HLD* e da *WOR*.

2.1.8 Inversão de Fases em Emulsões

Na maior parte dos casos, a inversão de fases é um processo no qual uma fase da emulsão passa de fase dispersa para fase contínua. A literatura mostra que o mecanismo exato dos diferentes tipos de inversão de fases ainda permanece um desafio científico e tecnológico.

A Figura 2.13 mostra um mapa bidimensional de razão volumétrica de água e óleo (*WOR*), onde a linha horizontal corresponde a uma inversão transicional e as

linhas verticais correspondem às inversões catastróficas de um sistema *SOW*. A localização destas linhas pode ser estimada por experimentos em que as variáveis de formulação (inversão transicional) e/ou as variáveis de composição relativa a razão água/óleo (inversão catastrófica) são modificadas. Existem duas formas principais de analisar experimentalmente as variáveis importantes e, assim, definir a localidade das linhas de inversão de fases no mapa *WOR*. A determinação dessas fronteiras pode ser alcançada por meio de uma “inversão padrão” ou uma “inversão dinâmica” [150].

O protocolo de inversão padrão ou protocolo direto de inversão [227], consiste no uso de sistemas surfactante-óleo-água (*SOW*) para a produção de várias emulsões em que os parâmetros relativos a formulação e/ou composição do sistema são modificados sistematicamente, de emulsão para emulsão, a fim de verificar alguma transição e estimar a localidade da inversão.

O protocolo de inversão dinâmica ou protocolo contínuo de inversão consiste no uso de um sistema *SOW*, o qual é submetido simultaneamente à agitação e adição de elementos (intrínsecos ou extrínsecos), que influenciem na formulação e/ou composição do sistema, até que seja identificada a inversão de fases. Na prática, este tipo de protocolo de agitação é usado como um método de emulsificação. A inversão de fases dinâmica tem como característica principal o fato das mudanças de propriedades do sistema ocorrerem sob processo de emulsificação. Isto sugere que as propriedades de um determinado sistema dinâmico possuam características distintas das mesmas propriedades encontradas em emulsões quiescentes formadas por um protocolo direto, para as mesmas condições de composição e formulação. O que remete a uma importante característica geral das emulsões. Dependendo das condições nas quais a emulsão se encontra (sob fluxo, em repouso, sob campo elétrico, sob agitação, etc...), a natureza da emulsão é diferente.

Dentro do grupo das inversões dinâmicas, separam-se os protocolos em contínuo [39, 112, 128, 227] e “estado estacionário”[39]. No primeiro tipo, a variável de formulação muda continuamente enquanto que no segundo, perturbações de grau fazem com que o sistema sob agitação demore um certo tempo até atingir o chamado “estado estacionário”, onde as propriedades do sistema permanecem inalteradas no tempo.

O diagrama exposto na Figura 2.13 é um exemplo bastante simplificado (didático). O aprofundamento sobre este diagrama em termos de inversão transicional e inversão catastrófica é apresentado a seguir.

Inversão Transicional

A inversão transicional é governada pelas variáveis de formulação, sendo caracterizada por uma drástica queda de tensão interfacial [104]. Como mostrado na Figura

2.13, este tipo de inversão ocorre nas proximidades da formulação ótima. Por causa da sua característica reversível, a inversão produzida pela influência das variáveis de formulação sobre o equilíbrio de fases é denominada de “transicional”. Estudos experimentais [18, 150] indicam que a linha de inversão transicional possui uma inclinação da esquerda para a direita através do mapa *WOR*. Esta inclinação era comumente tida como sendo da direita para a esquerda [32, 161, 161]. Esse resultado ocorria por causa da distribuição de tamanhos de cadeia dos surfactantes não iônicos, uma vez que os dados de inversão de fases eram obtidos para sistemas contendo misturas de oligômeros com diferentes tamanhos de cadeia hidrofílica (diferentes graus de etoxilação). Porém, PIZZINO *et al.* [150] estudou cuidadosamente um sistema contendo surfactante não iônico de alta pureza, obtendo o resultado contrário do que se imaginava.

Relacionar resultados de equilíbrio de fases e inversão de emulsão promove uma boa percepção sobre a inversão transicional. Aqui reproduzem-se os resultados experimentais levantados por ARAÚJO [18], sobre as propriedades do equilíbrio de fases e da inversão de fases de emulsão para um sistema contendo surfactante iônico (*SDS*) e cosurfactante (n-pentanol). As concentrações de *SDS* são 0,14; 0,27; 0,41; 0,54 e 0,81 *wt%* e as proporções entre a fase óleo (*HepTol*) e a fase água são representadas por uma razão volumétrica água/óleo. Os experimentos foram realizados para $WOR = 0,667$ ($f_w = 0,4$), $WOR = 1$ ($f_w = 0,5$) e $WOR = 1.5$ ($f_w = 0,6$) para todas as concentrações de surfactante citadas. A Figura 2.17 mostra os resultados experimentais de mapas de fração volumétrica de água *versus* salinidade que foram obtidos para o desenvolvimento das rotas de inversão variando a salinidade, como parâmetro de formulação, e a *WOR*.

Os resultados de inversão de fases de ARAÚJO [18] são mostrados em termos de condutividade *versus* salinidade na Figura 2.18. Experimentos com conteúdo de surfactante de 0,135 *wt%* (Figura 2.17 A) não são mostrados pois a emulsificação não ocorreu. Para esta quantidade de surfactante, uma medida de condutividade extremamente ruidosa e uma separação instantânea assim que o agitador era desligado, indicou uma dispersão líquida ao invés de uma emulsão. Para sistemas contendo 0,27 *wt%* de concentração de surfactante (Figura 2.17 B e Figura 2.18 A, B e C), a condutividade da emulsão *O/W* mostrou respostas ruidosas, contudo, muito menos ruidosas se comparadas com as medidas das emulsões contendo surfactante na concentração de 0,135 *wt%*. Foi possível inverter emulsões com concentração de surfactante de 0,27 *wt%*, o que não foi possível realizar com emulsões de concentração de surfactante 0,135 *wt%*. O elevado ruído experimental de condutividade para estas duas emulsões dinâmicas pode ser explicado pelo desequilíbrio das taxas de quebra e coalescência devido a formulação apresentar quantidade insuficiente de surfactante ativo em relação à quantidade de cosurfactante. Estas variações de condutividade

indicam que o sistema não atingiu o estado estacionário em termos de morfologia de emulsão.

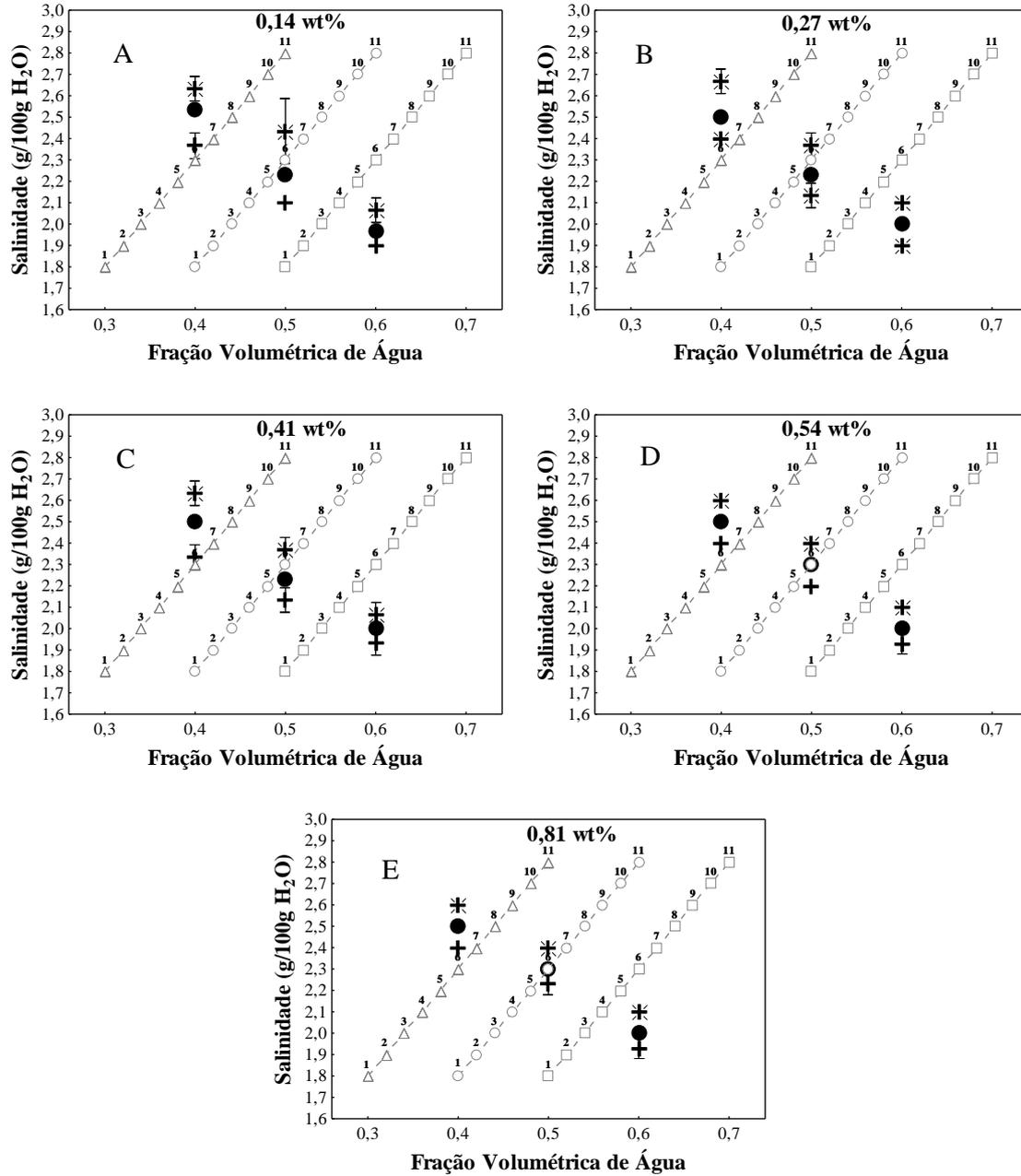


Figura 2.17: Mapas de comportamento de fase e rotas de inversão que cruzam o comportamento trifásico ([18]). Cada mapa corresponde a sua respectiva concentração de surfactante, de 0,14 a 0,81 wt%. Símbolos: Pontos críticos terminais; (*) Ponto terminal superior, (+) Ponto terminal inferior; (●) Formulação ótima; (I) Desvio Padrão; Rotas de inversão (fração volumétrica de água); (Δ) Rota de inversão 1, f_w - 0,3 a 0,5, (\circ) Rota de inversão 2, f_w - 0,4 a 0,6, (\square) Rota de inversão 3, f_w - 0,5 a 0,7.

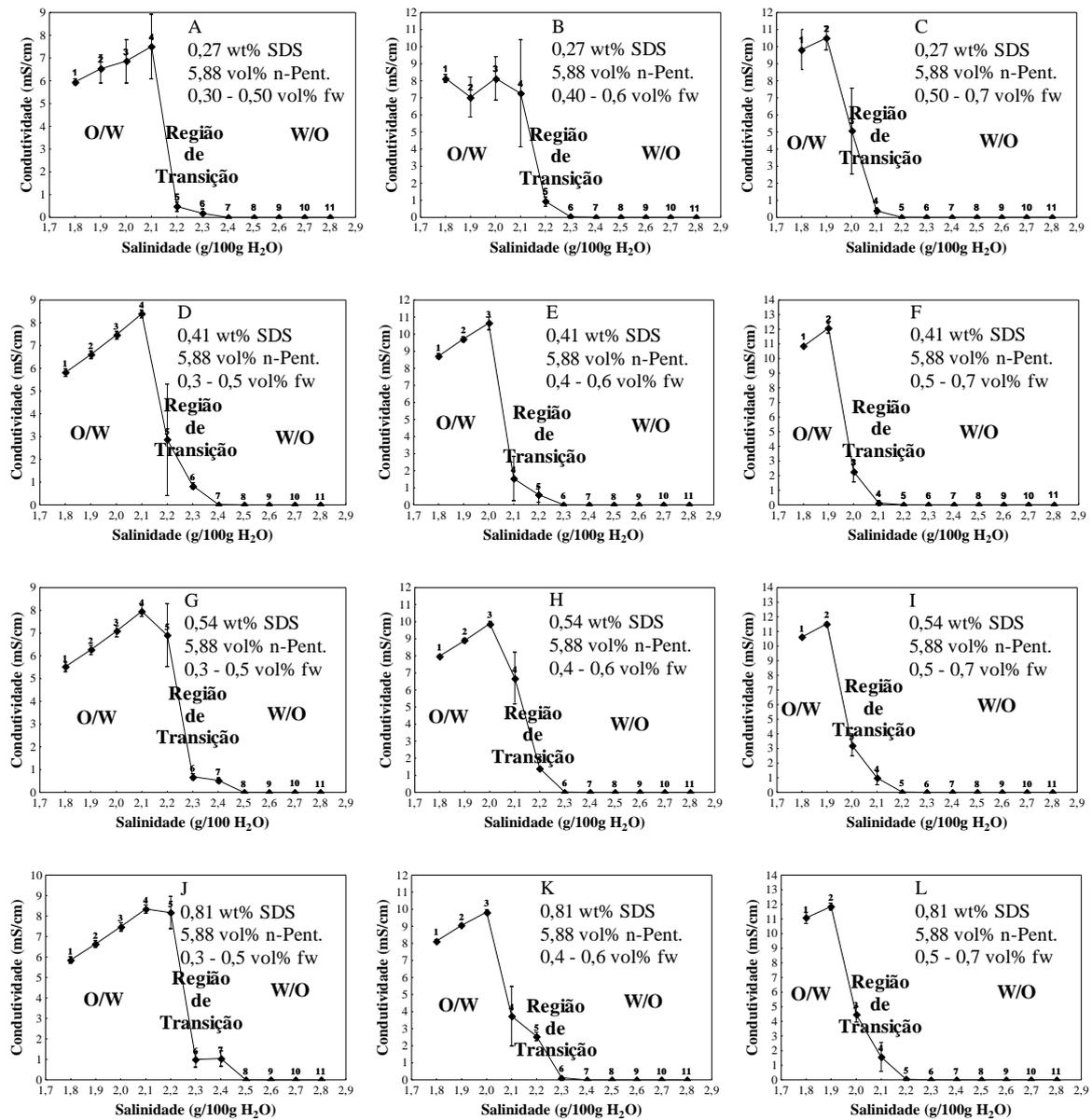


Figura 2.18: Experimentos de inversão de fases ([18]). Condutividade (mS/cm) versus Salinidade ($gNaCl/100gH_2O$). As 4 linhas de gráficos representam determinada concentração de surfactante (0,27, 0,41, 0,54 e 0,81 wt%). As três colunas de gráficos representam a mesma variação de concentração de fase água (0,3 - 0,5; 0,4 - 0,6; 0,5 - 0,7).

Para experimentos realizados com a concentração de surfactante de 0,41 wt% (Figura 2.17 C e Figuras 2.18 D, E e F), as condutividades das emulsões O/W mantiveram-se em faixas discretas de medida, e dessa forma, para as emulsões a partir dessa concentração de surfactante, pode-se dizer que o estado estacionário foi atingido. Nestes casos, quando o impelidor era desligado ao final do procedimento, as

emulsões persistiam tempo suficiente para distingui-las daquelas dispersões líquidas que não atingiram o chamado “estado estacionário”.

Dessa forma, a medida de condutividade pode servir como uma avaliação qualitativa da estabilidade dinâmica de emulsões O/W . O comportamento dinâmico durante o cisalhamento está, provavelmente, relacionado com o efeito de Gibbs-Marangoni [44, 226], como já comentado anteriormente. As emulsões múltiplas na região de transição de fases também apresentaram medidas bastante ruidosas, que podem ser diretamente relacionadas à instabilidade.

No tocante à relação entre o equilíbrio de fases e a inversão da emulsão, para todos os mapeamentos que variam f_w de 0,3 a 0,5 (Figuras 2.18 A, D, G e J), a salinidade de inversão é mais baixa que o esperado pelo resultado de equilíbrio de fases. Mapeamentos de f_w 0,4 a 0,6 (Figuras 2.18 B, E, H e K) também apresentaram esta característica, mas com uma diferença menos pronunciada. O comportamento de fases foi seguido para a inversão de emulsão de f_w 0,5 a 0,7 (Figuras 2.18 C, F, I e L). Mesmo considerando o fato de que a lipofilicidade do n-pentanol atrapalha um pouco o “significado da WOR ”, pois o cosurfactante usado é solúvel na fase óleo, é bem claro que a salinidade da inversão da emulsão de O/W para W/O é menor que a salinidade ótima para sistemas com menos fase água em relação a fase óleo. Esse mesmo resultado foi encontrado por PIZZINO *et al.* [150], que usou surfactante não iônico de alta pureza.

PIZZINO *et al.* [150] ainda mostraram que esses efeitos são menos pronunciados para sistemas contendo maior concentração de surfactante. Analisando os resultados da Figura 2.18, para o comportamento físico-químico descrito pelo número 5, nos mapeamentos de f_w 0,3 - 0,5 para uma concentração de surfactante mais elevada (0,54 e 0,81 *wt%*), as emulsões são tipo O/W . Para concentrações de surfactante mais baixas (0,27 e 0,41 *wt%*), as emulsões encontram-se na região de transição entre as duas morfologias normais. PIZZINO *et al.* [150] definiram este resultado como uma violação da Regra de Bancroft. Contudo, pode-se pensar uma outra possibilidade que colabora com os resultados apresentados por YEUNG *et al.* [224]. Os autores YEUNG *et al.* [224] usaram a técnica da micropipeta para obter a tensão interfacial de micro-gotas em meio líquido contínuo e compararam esses resultados de tensão interfacial com outros métodos macroscópicos. YEUNG *et al.* [224] mostraram experimentalmente e teoricamente que sistemas contendo líquidos imiscíveis apresentam tensão interfacial dependente da área interfacial por unidade de volume. Lembrando que a tensão interfacial é relacionada com a energia livre dos sistemas, a diferença de magnitude dessa variável, comparando-se “emulsões de área específica igual” (WOR 1) com “emulsões de área específica diferente” (WOR distante de 1), isso pode significar um deslocamento da transição de fase *líquido-líquido* \rightarrow *líquido-líquido-líquido*. Este processo de deslocamento de comportamento de fases seria

dependente da concentração de surfactante, sendo mais proeminente para sistemas pobres em surfactante.

Outra questão sobre a inversão transicional no mapa *WOR* é relativa representação usual: uma linha. Essa aproximação não relata bem o que ocorre na prática. A inversão transicional de uma emulsão é caracterizada por transições que acontecem dentro de uma faixa de formulação, e as propriedades da emulsão seguem tais transições. O método comumente utilizado para detectar a inversão de fases é a condutivimetria, que não é sensível o suficiente para mapear os eventos durante um processo dinâmico. Neste quesito, o presente trabalho contribuiu ao propor a utilização Espectroscopia de Infravermelho Próximo *in-situ*, que mostrou ser capaz de mapear a região transicional para sistemas importantes [39–41].

A aplicação mais conhecida da inversão transicional é o método de emulsificação *PIT*. Neste método, o sistema *SOW* contém surfactantes que possuem uma afinidade preferencial sensível a variações de temperatura (surfactantes não iônicos). O processo ocorre através de um protocolo de agitação contínua e a temperatura é modificada de tal forma que passe pelo *PIT* do sistema. Desta forma, quando o sistema experimenta uma tensão interfacial mínima, gotas pequenas são formadas. A diminuta tensão pode sobrepor o efeito da instabilidade pronunciada pela presença de cristais líquidos [40], e emulsões persistentes com tamanhos de gotas pequenos e de distribuição estreita podem ser estabilizadas em uma região de formulação favorável.

As propriedades do equilíbrio não explicam completamente as formações dessas emulsões de alta estabilidade, comumente chamadas de nanoemulsões ou miniemulsões. O fator chave do método *PIT* é a cinética de emulsificação associada à formação de cristal líquido [54]. A influência dos cristais líquidos sobre a estabilidade das emulsões foi detectada há muito tempo [60, 61], mas não é bem compreendida. O método *PIT* faz uso de pequenas quantidades de energia e tem sido utilizado para produzir emulsões estáveis com gotas pequenas e de distribuição estreita [65, 117].

Inversão Catastrófica

Considerando um protocolo contínuo de agitação com adição de fase água ou fase óleo, de acordo com SAJJADI *et al.* [163], a inversão de fases catastrófica ocorre como resultado de um aumento muito rápido na taxa de coalescência das gotas se comparado com a taxa de quebra das mesmas. Este tipo de inversão é chamada de catastrófica pelo fato de ter suas propriedades básicas interpretadas pelo modelo da catástrofe por DICKINSON [49].

Em contraste com a inversão transicional, na qual as propriedades do sistema mudam de acordo com o equilíbrio de fases ao longo de um processo reversível, a inversão catastrófica é caracterizada por “saltos” nos valores das propriedades ao longo de um processo que possui maior dependência da cinética, muito embora, este

tipo de inversão também apresenta correspondência termodinâmica [115, 159, 163]. Baseado na Teoria Volumétrica de Ostwald, e considerando um protocolo contínuo de adição de fase dispersa, a inversão de fase catastrófica ocorreria quando o sistema atingisse a condição crítica de empacotamento, mas esta teoria está muito longe de ajudar no entendimento deste fenômeno complexo.

Quando a “exigência” volumétrica sobrepõem os fatores físico-químicos, o resultado é a formação de emulsões ditas “abnormais” [169]. Emulsões abnormais (Figura 2.19) não obedecem à Regra de Bancroft pois a fase contínua não é aquela requerida pela formulação, e são instáveis, podendo ser consideradas como dispersões líquidas que só existem sob fornecimento contínuo de energia. Por isso, muitas vezes, uma agitação vigorosa é necessária para manter a “estabilidade dinâmica” das emulsões abnormais [87]. A formação dessa emulsão é, usualmente, associada à formação de gotas múltiplas, e neste caso, a gota dispersa por si só é uma emulsão. O aumento da concentração de surfactante melhora a estabilidade das emulsões abnormais por estabilizar as “sub-emulsões” presentes.

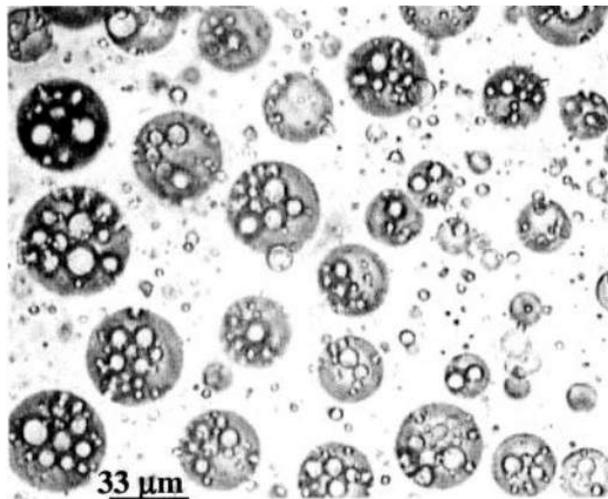


Figura 2.19: Micrografia de uma emulsão abnormal do tipo $w/O/W$ ([163]).

A inversão catastrófica apresenta-se, normalmente, dentro de uma região de histerese no mapa WOR , ou seja, uma região em que é possível tanto a fase água quanto a fase óleo sejam a fase contínua. Neste caso, a fase contínua depende do histórico da emulsão em termos de protocolo de agitação. A terminologia histerese é ligada a um fenômeno de irreversibilidade a respeito da ausência de uma perturbação. A linha de inversão catastrófica direta, ou seja, determinada por um protocolo direto de emulsificação, fica localizada em algum lugar, dentro da região de histerese e não necessariamente no centro.

Outra característica deste tipo de inversão é que a fração de fase em que uma inversão deve ocorrer, depende tanto da direção de mudança da composição (direita

para a esquerda ou esquerda para a direita no mapa WOR) quanto da direção da mudança do HLD (de baixo para cima ou de cima para baixo) [145]. Além disso, a localização da região de histerese é fortemente dependente do mecanismo de quebra e coalescência das gotas [128, 227].

A região de histerese da emulsão tende a ser maior quanto mais longe da formulação ótima [173] e um aumento na concentração de surfactante faz com que a inversão catastrófica ocorra em regiões de maior concentração de fase dispersa. Dado um aumento na potência de agitação, a inversão catastrófica ocorre em regiões menos concentradas (fase dispersa), pois esse evento favorece o processo de coalescência [183].

Assim como a inversão transicional, a inversão catastrófica é um método de produção de emulsões com pequenos tamanhos de gotas [34, 141, 200] onde os cristais líquidos também desempenham função fundamental [115, 119, 199, 201]. Este tipo de inversão é usada como método de emulsificação de óleos muito viscosos em água, pois para uma diferença grande de viscosidades entre as fases água e óleo, o procedimento de emulsificação direta não funciona [67, 203].

Muitas semelhanças existem entre a inversão catastrófica que ocorre em sistemas SOW e a inversão que ocorre nas dispersões líquidas [50] contendo somente água e óleo (sem surfactante).

A Figura 2.20 mostra um mapa WOR contendo as considerações apontadas sobre os dois tipos de inversão de emulsões.

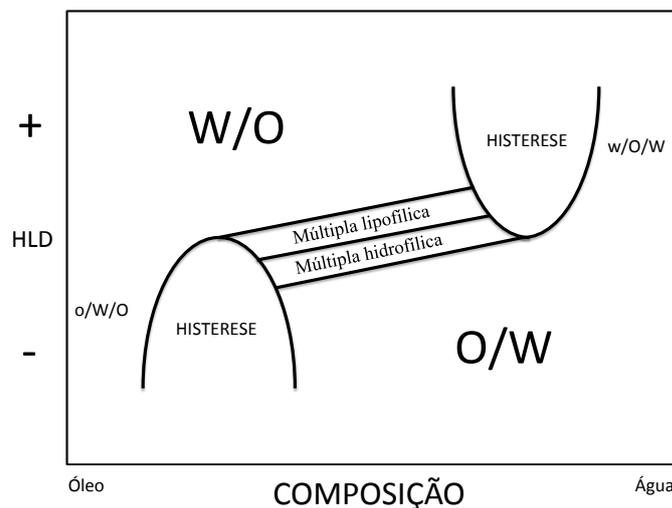


Figura 2.20: Mapa WOR atualizado, contendo uma descrição completa sobre as considerações discutidas em termos de morfologia de emulsão. O mapa contém as regiões de histerese da inversão catastrófica e as regiões de emulsões múltiplas nas proximidades da inversão transicional.

2.2 Emulsões de Petróleo

As emulsões ocorrem em quase todas as fases de exploração e processamento do petróleo; no interior dos reservatórios, na cabeça do poço, no processamento primário, no transporte via oleodutos e no armazenamento [98, 185]. As fases imiscíveis sofrem agitação vigorosa durante as operações, e agentes tensoativo atuam estabilizando emulsões.

O foco da presente revisão são emulsões de petróleo do tipo W/O , que são corriqueiramente quebradas por diferentes técnicas em campos de produção. Essas emulsões podem criar grandes perdas de carga nas linhas de fluxo com aumento substancial dos custos de elevação, além de causarem corrosão, aumentar o volume a ser processado e contribuir para a desativação de catalisadores durante o processamento. A pesquisa sobre os fatores que regem a estabilidade dessas emulsões é crucial para o desenvolvimento e a otimização de processos.

As emulsões formadas durante a produção de petróleo apresentam características difíceis de tratar, por serem formadas durante um processo de difícil acesso, o que torna pobre o conhecimento sobre suas propriedades. Além disso, a complexa composição do petróleo dificulta o tratamento dos componentes mais importantes para a estabilização dessas emulsões. Talvez, as emulsões de petróleo posem como as de trato mais dificultoso pela falta de caracterização satisfatória.

Estudos sobre emulsões de petróleo do tipo W/O usam três tipos de amostras; as emulsões de campo, as emulsões sintéticas e as emulsões modelo. As emulsões de campo são aquelas produzidas durante o processo produtivo do petróleo, representando o sistema mais real para estudo. Por outro lado é um sistema de alta complexidade para estudo científico pois não apresenta caracterização, controle e padronização satisfatórios. As emulsões sintéticas são aquelas produzidas em laboratório, que tentam aproximar as emulsões de campo através da agitação controlada entre óleo cru e fase aquosa. As emulsões modelo muitas vezes são produzidas por uma fase óleo contendo frações do petróleo. Esta fase óleo pode conter compostos tensoativos do petróleo diluídos em solventes orgânicos, formando um “óleo modelo”. Algumas vezes, emulsões do tipo W/O podem ser formadas usando como fase óleo hidrocarbonetos puros (ou óleo mineral [47]) e surfactantes comerciais. Estes sistemas são usados para descrever o comportamento das emulsões de campo em condições similares aos processos reais. As emulsões modelo apresentam características bastante controladas e conhecidas, contudo, são muito diferentes se comparadas com as emulsões de campo. Algo que pode definir o sucesso de um trabalho de pesquisa é a escolha apropriada da emulsão em função das propriedades que se deseja avaliar.

2.2.1 Estabilidade de Emulsões do Tipo Água em Óleo Cru

A estabilidade das emulsões é relacionada à persistência ou decaimento do sistema disperso sob certas circunstâncias. De acordo com SJOBLÖM [195] e WANG *et al.* [217], para o caso de emulsões do tipo água em óleo cru, o processo de separação entre as fases ocorre de acordo com a seguinte sequência de eventos: sedimentação, floculação, drenagem do filme oleoso, coalescência e, por fim, a separação visível entre as fases (quebra).

O método mais comum de aferição de estabilidade de emulsões do petróleo liga o conceito de estabilidade a uma mudança visual no tempo, ou seja, um desprendimento da fase interna que normalmente é visível a olho nu. Este método é conhecido como “*Bottle Test*”. Muitas vezes, mudanças visíveis e mensuráveis demoram para ocorrer. Por este motivo, campos externos, como campos centrífugos e elétricos, são comumente empregados para acelerar a aquisição de dados [166]. Alguns métodos não visuais têm sido empregados para acessar informações sobre a estabilidade das emulsões de água em petróleo. Por exemplo, respostas sobre estabilidade podem ser obtidas pela evolução do tamanho médio de gotas [130], por reologia [4, 48] ou por medidas de campo elétrico crítico [19, 217, 223]. Cada tipo de medida de estabilidade apresenta alguma particularidade e, por isso, a avaliação experimental é bastante subjetiva. Por exemplo, a medida por campo elétrico crítico muitas vezes pode ser dominada pela etapa inicial do processo de quebra e, neste caso, a influência que a viscosidade impõem sobre a drenagem do filme seria a etapa dominante da quebra. Dessa forma, o processo de aproximação das gotas pode dominar a medida de campo elétrico crítico, o que não propicia a resolução necessária para um experimento em que deseja-se avaliar, por exemplo, a influência das propriedades da água dispersa sobre a estabilidade da emulsão. Neste quesito, outras possibilidades de medida de estabilidade vêm sendo propostas. Por exemplo, WANG *et al.* [217] usa a eletroreologia para contornar a dificuldade de medida. No caso, o aumento da temperatura diminui a viscosidade e garante resolução para avaliar a ruptura do filme.

Um outro exemplo de medida de estabilidade é descrito por MORADI *et al.* [130], que avaliou a evolução do tamanho das gotas com o tempo em amostras armazenadas em cubetas de altura desprezível. Tal procedimento visava diminuir o efeito da redistribuição de tamanhos de gotas de acordo com o peso em função da altura de amostragem.

De acordo com SJÖBLÖM *et al.* [196], uma emulsão do tipo água em óleo cru pode ser estabilizada pela formação de camadas asfálticas localizadas na interface água/óleo. A fração dos asfaltenos em um petróleo é definida pela fração do petróleo insolúvel em alcanos leves mas solúvel em tolueno. Asfaltenos são ricos em heteroátomos e capazes de auto-associação, inclusive em baixas concentrações.

As forças de auto-associação incluem interações aromáticas através dos orbitais π e ligações de hidrogênio pelos grupos pirroles, carbonilas, hidroxilas e sulfóxidos [127]. A polaridade e a química dos asfaltenos causam um forte impacto sobre a estabilidade das emulsões do tipo água em óleo [97]. Acredita-se [70, 223] que as resinas podem agir em conjunção com os asfaltenos para estabilizar emulsões. No caso, as resinas agiriam como co-estabilizantes de emulsões persistentes.

Depois de realizar diversos métodos de caracterização em diferentes tipos de óleos crus, ASKE *et al.* [19] concluiu que a quantidade de asfaltenos, o estado de agregação dos asfaltenos e a elasticidade interfacial são os fatores preponderantes para definir estabilidade das emulsões do tipo água em petróleo. De fato, um fator que exerce influência importante sobre qualquer tipo de emulsão são os agregados que a fase contínua da emulsão apresenta. Por este motivo, dentre outros, a fração asfáltica é bastante estudada no tocante as suas propriedades de auto-agregação.

Recentemente, o modelo de Yen–Mullins [133, 134] tornou-se o mais aceito para descrever o processo de agregação dos asfaltenos. Como mostrado na Figura 2.21, para uma determinada condição, as moléculas individuais de asfaltenos passam a formar nano-agregados e, posteriormente, formam *clusters* de nano-agregados. De acordo com JOSHI *et al.* [91], um asfalteno de campo pode ser muito diferente de um asfalteno laboratorial. Resultados de espectroscopia de impedância [190] comprovam que o asfalteno de laboratório e o precipitado do poço podem ser bastante diferentes em termos de natureza química. Outra questão importante é a não analogia direta entre os asfaltenos e os surfactantes. MERINOGARCIA e ANDERSEN [127] estudaram se o emprego da terminologia *CMC* poderia ser aplicável aos asfaltenos. E a resposta foi negativa devido a diversos fatores, como por exemplo, ao fato dos agregados asfálticos serem bastante polidispersos, diferente dos agregados de surfactantes. Cálculos de momento dipolar [135] também sugerem que a molécula de asfalteno pode não ter uma grande diferença de polaridade como as moléculas de surfactante.

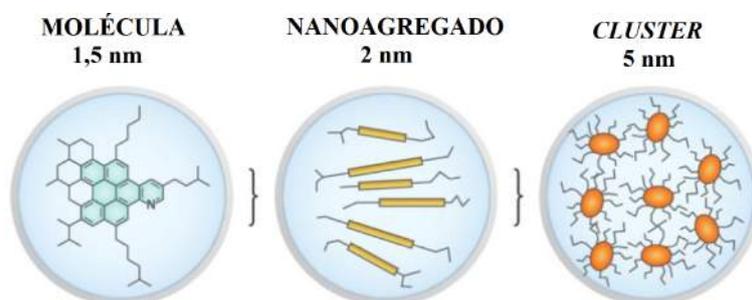


Figura 2.21: Modelo de Yen-Mullins para o estado de agregação dos asfaltenos (adaptado de MULLINS [134]).

O trabalho de CZARNECKI [43] critica o conceito corrente de estabilização

de emulsões de água em óleo cru por resinas e asfaltenos. Segundo esse autor, a “generalização grosseira” de certas observações impede que novos avanços sejam alcançados na área. O autor sugere que os cristais líquidos apresentam importância para a estabilidade das emulsões de petróleo. De acordo com LEE [106], certos componentes químicos dos asfaltenos e resinas desempenham papel fundamental para a estabilização de emulsões de água em petróleo. PAUCHARD *et al.* [144] mostraram que os ácidos orgânicos associados aos asfaltenos podem formar uma interface coesa entre a água e o óleo. A importância dos ácidos e seus complexos, presumidamente ácidos naftênicos, na estabilização de emulsões de água em óleo cru foi comprovada por ALVARADO *et al.* [8].

Uma série de trabalhos [81–83] usando sistemas modelo investigaram o equilíbrio de fases contendo ácido naftênico e seus sabões. A formação de cristais líquidos foi apontada como uma contribuição significativa para a estabilização das emulsões. Cristais líquidos e transições contendo cristais líquidos foram recentemente observadas [22] em frações pesadas de diferentes petróleos.

A grande variedade de estudos e propostas sobre a compreensão da estabilidade de emulsões de petróleo do tipo água em óleo apontam para a presença de agregados na fase contínua, que seriam fundamentais para a formação de uma interface coesa entre a água e o óleo. Deve existir pouco surfactante livre na superfície da gota. A camada interfacial desenvolve uma rigidez pronunciada e capaz de prevenir a coalescência [225]. A Figura 2.22 de YEUNG *et al.* [225], mostra um experimento que ilustra bem essa observação. Trata-se de uma micropipeta capaz de trabalhar com gotas individuais de emulsão. No caso, tratou-se de drenar a fase interna da gota, o que resultou em uma estrutura tipo “saco vazio”.

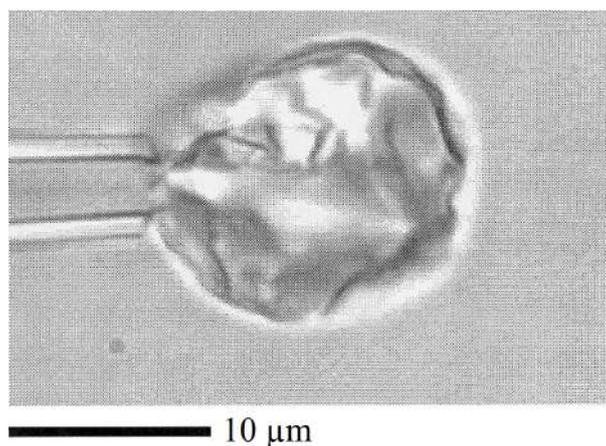


Figura 2.22: Micro-gota de uma emulsão *W/O* drenada, rigidez interfacial ([225]).

Outros fatores que podem favorecer a estabilização de emulsões do tipo água em óleo cru são a baixa tensão interfacial [140] e a elevada viscosidade do óleo [217]. A

presença de finos que adsorvem na interface, também podem atuar na estabilização das emulsões [208, 212]. As partículas inorgânicas que podem estabilizar emulsões são sílicas, argilas ou óxidos metálicos [97].

2.2.2 Desestabilização de Emulsões do Tipo Água em Óleo Cru

A desestabilização das emulsões e a seguida separação entre a água e o óleo é uma etapa essencial na produção do petróleo. A quebra das emulsões ocorre por técnicas mecânicas, térmicas, químicas, ação de campos externos ou, mais frequentemente, por uma conjunção entre esses métodos [109]. Existem muitos estudos sobre o comportamento da estabilidade de emulsões de água em óleo cru frente a diferentes processos de separação.

O simples aquecimento das emulsões em ambiente com agitação fraca colabora para a separação entre as fases, uma vez que a viscosidade do meio contínuo diminui com o aumento da temperatura favorecendo a aproximação e coalescência das gotas dispersas [101]. Uma técnica usual para quebrar as emulsões de água em petróleo é a adição de desemulsificante. Este produto contém surfactante em sua formulação. Sabe-se que surfactantes não iônicos apresentam um bom efeito na desemulsificação de óleos crus porque eles não deixam íons remanescentes nos produtos [100]. A maior taxa de coalescência de emulsões do petróleo ocorre quando o sistema encontra-se no estado de “formulação ótima”, concordante com um comportamento de $HLD = 0$, em termos de afinidade preferencial global do sistema sob estudo. As emulsões do tipo W/O que ocorrem na exploração do petróleo, estabilizadas por surfactantes naturais, estão localizadas numa região de $HLD > 0$. A desemulsificação consiste na mudança da formulação para o $HLD = 0$ [71]. Usando essa premissa, GOLDSZAL e BOURREL [71] aplicaram, com sucesso, as mesmas regras de otimização de microemulsões para a otimização de agentes químicos desestabilizadores de emulsões W/O . Ou seja, a variação de salinidade, temperatura e tipo de óleo podem explicar o efeito da natureza e concentração do desemulsificante. Portanto, os desemulsificantes devem ser específicos para cada tipo de emulsão. A tendência geral é que, quanto mais hidrofílico for o surfactante, maior sua capacidade em quebrar as emulsões. Porém, esta tendência pode ser minimizada caso a molécula do anfifílico seja grande o suficiente para diminuir a sua velocidade de migração para a interface, ou seja, a ação que o desemulsificante promove na emulsão deve ser tanto termodinâmica quanto cinética [157].

Em uma série de trabalhos intitulados “Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions” [29, 146, 157, 158, 194], o conceito chamado de “regime proporcional” foi definido. As observações experimentais evidenciam que para baixas concentrações

de substâncias tensoativas naturais do petróleo (aproximada pela quantidade de asfalto), a razão entre a quantidade de desemulsificante necessária para chegar formulação ótima e a quantidade de asfalto é constante. Dessa forma, quando o regime é “proporcional”, é possível estimar a atividade tensoativa das substâncias presentes no petróleo.

A electrocoalescência é outro processo de separação, bastante atrativo sob o ponto de vista econômico e ambiental, tendo como finalidade fundamental promover a aproximação, contato e fusão das gotas dispersas na fase contínua de baixa permissividade [110]. Muitos avanços têm sido alcançados em termos de performance de equipamentos de electrocoalescência [109, 110] mas, devido a grande complexidade dos fatores hidrodinâmicos e eletrostáticos envolvidos, é um processo muito mal compreendido.

2.2.3 Emulsões de Petróleo em Fluxo

Durante a produção de petróleo, as emulsões podem ser estabilizadas, quebradas ou invertidas e a formulação deve ser ajustada para a obtenção das propriedades requeridas e assegurar as condições reológicas favoráveis ao fluxo [167]. Durante a recuperação avançada de petróleo (*EOR*), a baixa tensão interfacial requerida para a produção, associada à sensibilidade do sistema em relação a variações de *HLD*, favorece a formação de emulsões estáveis. Estas emulsões podem significar problemas para a produção, visto que geralmente elas são mais viscosas e podem alterar a molhabilidade do fluido com a rocha [167].

O corte de água também é relevante no que diz respeito ao fluxo das emulsões. Uma concentração de água dispersa maior resulta em uma viscosidade maior. As emulsões do tipo água em petróleo costumam apresentar comportamento Newtoniano para até 30 % de corte de água, e comportamento não newtoniano para cortes de água superiores [99].

Particularmente, uma parcela significativa das reservas brasileiras estão localizadas em águas profundas ou ultra-profundas. Neste cenário, a garantia de fluxo na produção é um fator crucial considerando as elevadas pressões e baixas temperaturas. Os desafios principais são reduzir as perdas de produção melhorando as práticas operacionais para lidar apropriadamente com emulsões altamente viscosas, hidratos e deposição de parafinas [33, 52]. A caracterização das emulsões do tipo água em óleo é importante para melhorar a confiança nas predições das pressões necessárias para o fluxo de emulsões formadas principalmente por óleos pesados e viscosos [52]. Os problemas devem ser agravados quando os campos passarem para uma idade madura [156]. Além disso, no caso de emulsões parafínicas em ambiente de produção *offshore* (geralmente em baixas temperaturas), torna-se importante avaliar a reo-

logia das emulsões, em que o incremento da viscosidade pode aumentar a queda de pressão de fluxo, causando problemas de garantia de escoamento, relacionados à deposição de parafina [138].

No campo Marlim por exemplo, a separação da água e do óleo vem sendo estudada para ocorrer em águas profundas [53], visto que a razão de água vem aumentando e este campo produz um óleo com elevada tendência de produzir emulsões estáveis, sendo necessário além de desemulsificantes, uma elevada temperatura para efetuar a separação. As emulsões estáveis apresentam uma viscosidade superior se comparada as emulsões instáveis, portanto, a adição de desemulsificante (ou redutores de viscosidade) *insitu* pode tornar o fluxo favorável [5, 99]. Em campos de petróleo de águas profundas, como o Jubarte na costa brasileira, a adição de desemulsificante é efetuada por bombas submersíveis através de tubos capilares integrados aos cabos de força [42], como mostrado na Figura 2.23.



Figura 2.23: Cabo de força integrado com capilar para bombeamento de químicos (COLODETTE *et al.* [42]).

De acordo com CAMARGO *et al.* [33], a garantia de escoamento de óleos pesados é um desafio enfrentado na exploração em águas profundas e ultra-profundas. Em poços de petróleo pesado, a produção de água usualmente começa nos primeiros estágios da vida do poço. Por isso, um conhecimento sobre o comportamento das emulsões é importante para o projeto do sistema de produção. Outra questão importante que não é bem compreendida é o ponto de inversão da emulsão e o limite no qual água livre pode aparecer. Isto apresenta um impacto decisivo sobre a garantia de fluxo e operação em plataforma pois, além de influenciar na viscosidade, a presença de água livre pode influenciar negativamente o fluxo ocorrendo concomitantemente com a formação de hidratos. Alguns óleos crus possuem a habilidade de transportar hidratos como uma lama sem causar entupimento. A formação de emulsões estáveis é uma condição necessária para que um óleo seja um bom transportador de hidratos. Para o óleo que forma emulsões, é necessário saber o limite de conteúdo de água o qual a emulsão do óleo ainda seria estável.

Uma alternativa tecnologicamente viável para transportar a suspensão de hidrato é a adição de antiaglomerantes. Um sal de quaternário de amônio é o químico mais utilizado para este fim. A parte hidrofílica deste surfactante adere na superfície do

hidrato enquanto que a parte lipofílica previne a aglomeração por repulsão estérica. Nos sistemas com baixa proporção de água, emulsões estáveis do tipo W/O são formadas e as gotas dispersas podem ser convertidas em hidratos. Quando a razão de água é elevada, o comportamento da dispersão de hidrato seria função das propriedades da emulsão que serve como carreadora [131]. Em proporções elevadas de água ($> 35\%$), a formação e dissociação dos hidratos pode levar a uma inversão do tipo de emulsão de W/O para O/W ou emulsões anormais [230]. Por isso, o estudo de agentes antiaglomerantes deve levar em conta o efeito das variáveis de formulação nas propriedades desejadas das emulsões [230]. MORADPOUR *et al.* [131] investigaram a inversão de fases em emulsões de W/O , com e sem a formação de hidratos, para compreender o potencial de transporte de partículas de hidrato usando antiaglomerantes em elevados cortes de água. Eles concluíram que o tipo de emulsão e a fração de água antes da formação do hidrato são parâmetros importantes para a determinação da morfologia da suspensão contendo hidrato em fluxo.

Outra questão importante, que figura no âmbito mundial de produção de petróleo, é o transporte de óleos pesados ou extra-pesados. De acordo com CERÓN-CAMACHO *et al.* [38], é importante estudar estratégias para o transporte de óleo pesado que contemplem a infra-estrutura atual. Historicamente, a demanda por óleos pesados ou extra-pesados era abstraída por causa da elevada viscosidade e complexa composição química, que torna difícil a elevação, o transporte e o refino destes óleos [3]. Um dos desafios para a produção de óleos pesados é a formação de emulsões. Emulsões muito viscosas podem causar elevadas quedas de pressão, resultando em problemas de bombeamento [51]. Porém, nos últimos anos, a produção e a consequente necessidade de transporte de óleos crus pesados ou extra-pesados vem se tornando importante e sua produção vem aumentando no mundo todo [121]. O transporte de óleos pesados ou extra-pesados via oleodutos é a alternativa mais conveniente. Porém, alguns problemas como instabilidade de asfaltenos, precipitação de parafinas, entupimento, queda de pressão e paradas na produção devem ser superados [121]. Dessa forma, o transporte de óleos pesados ou extra-pesados via oleoduto apresenta dificuldades operacionais que limitam sua viabilidade econômica [121]. De acordo com SALAGER e FORGIARINI [167], existem quatro formas de alcançar a redução da viscosidade do petróleo e, assim, evitar problemas de fluxo: (1) aquecer ou manter a temperatura do óleo, (2) diluir o óleo em um solvente ou em um óleo mais leve [78], (3) transportar uma emulsão de O/W e (4) diminuir o *Pour Point* (temperatura na qual o líquido perde a fluidez) do óleo através da adição de agentes químicos. Segundo SALAGER e FORGIARINI [167], o transporte de uma emulsão de O/W é a alternativa mais atraente, desde que seja conduzida de forma adequada.

A aplicação mais divulgada de transporte via emulsão O/W é o caso *ORIMULSION* [175] do cinturão Orinoco na Venezuela. Este caso trata do transporte de

uma emulsão betuminosa do tipo O/W composta aproximadamente por 30 % em volume de água.

A Figura 2.24, adaptada de SALAGER e FORGIARINI [167], mostra como deve ser ajustada a temperatura em um processo de transporte de petróleo pesado via emulsão do tipo O/W . Devido à elevada viscosidade do petróleo, a emulsificação do tipo O/W deve ser realizada em elevada temperatura (A). Porém, a temperatura de transporte pode ser muito mais baixa que a temperatura de emulsificação (B), dessa forma, a emulsão deve ser estável na temperatura de transporte [167]. Além disso, no final do processo, a emulsão deve ser quebrada. Para isso, a formulação deve ser ajustada para o $HLD = 0$ (C ou D e C) em elevadas temperaturas, visto que a instabilidade e a redução da viscosidade da fase contínua ajudam no processo de aproximação e coalescência das gotas [167]. Portanto, a emulsão deve ser formada em elevada temperatura e estabilizada com um decréscimo de temperatura. Isso sugere que os surfactantes utilizados sejam os não iônicos, pois a emulsão seria mais estável em baixas temperaturas [167]. Além disso, os surfactantes não iônicos são pouco afetados por variações de salinidade, diferente dos surfactantes iônicos. Outros tipos de surfactantes vêm sendo sugeridos para o uso na formação de emulsões de O/W visando o transporte de óleo pesado, como bio-surfactantes naturais [38].

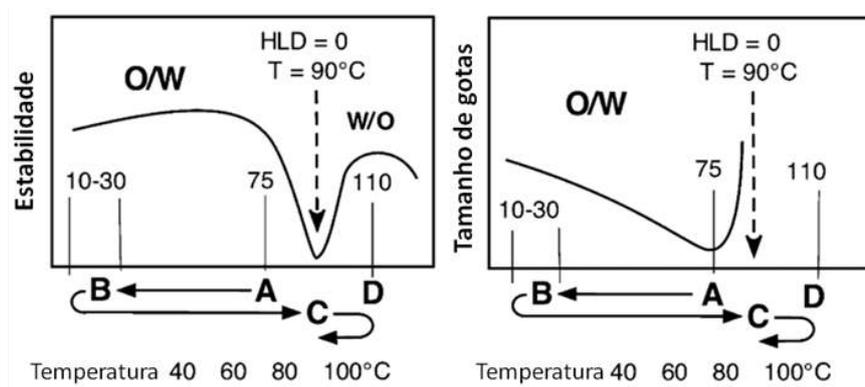


Figura 2.24: Ajuste da temperatura de uma emulsão do tipo O/W para processo de transporte. A emulsificação e a quebra devem ocorrer em temperaturas elevadas (adaptado de SALAGER e FORGIARINI [167]).

2.3 Técnicas Experimentais

As principais técnicas experimentais empregadas neste trabalho foram a Condutivimetria e a Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) *in-situ*. A inversão de fases em emulsões foi monitorada por condutivimetria e espectroscopia. Um condutímetro para petróleos também foi desenvolvido. Esta seção trata dos aspectos ligados a estas técnicas.

2.3.1 Espectroscopia de Infravermelho Próximo

A luz é um fenômeno ondulatório que se propaga através de ondas eletromagnéticas. No vácuo, a velocidade sempre é igual. A interação da luz com a matéria ocorre por meio de três fenômenos; absorção, emissão e espalhamento. Ondas eletromagnéticas podem ser distintas de acordo com a frequência e o comprimento de onda, mas a velocidade de propagação é constante. Uma variação da frequência implica diretamente na variação do comprimento de onda. Raios-X, luz visível, raios infravermelhos são exemplos de ondas eletromagnéticas de diferentes frequências e comprimentos de onda.

A luz pode interagir com a matéria nos níveis atômico e molecular, por acoplamento às distribuições de cargas elétricas oscilantes [1]. A compatibilidade da energia de radiação com a diferença de energia entre dois níveis vibracionais causa uma resposta seletiva da matéria em relação à radiação incidente. Isto significa que, em uma dada faixa de comprimentos de onda, algumas frequências serão absorvidas, outras, que não são compatíveis com qualquer diferença possível de energia da molécula, não serão absorvidas, enquanto outras serão parcialmente absorvidas. Para que a vibração seja ativa, é necessário que o campo oscilante da onda eletromagnética (luz) possa interagir com a molécula. Isso ocorre somente caso o deslocamento dos átomos em um modo vibracional possa produzir uma mudança no momento dipolo da molécula ou no grupo local de vibração de átomos [143]. Este padrão complexo de intensidade de absorção *versus* comprimento de onda constitui o espectro de absorção de uma amostra.

Um espectro de absorbância é uma distribuição de intensidades de absorbância para radiação passando através de uma amostra sobre uma faixa de comprimentos de onda, ordenados de forma crescente ou decrescente. A Espectroscopia do Infravermelho usa, principalmente, duas regiões de frequências distintas para as análises.

A região de Infravermelho Médio (*MIR*) é muitas vezes chamada de “região digital” pois nos espectros de vários analitos é possível encontrar características espectrais únicas [1]. Trata-se de uma região altamente absorvente. A outra região importante é caracterizada por picos de sobretons e combinações em que não é possível obter assinaturas específicas. Essa é a região do Infravermelho Próximo, a qual foi empregada neste trabalho.

A Espectroscopia de Infravermelho Próximo (*NIR*) é uma técnica que aplica energias na faixa de $2,65 \times 10^{-19}$ a $7,96 \times 10^{-20}$ *J*, que correspondem a uma faixa de comprimento de onda de 750 a 2.500 *nm* (número de onda de 13.300 a 4.000 cm^{-1}). A absorção nessa faixa é consideravelmente mais fraca que na região do Infravermelho Médio.

Os Equipamentos da Espectroscopia de Infravermelho

Existem alguns tipos de equipamentos de Espectroscopia de Infravermelho que diferem principalmente no tratamento das frequências das ondas que são avaliadas. Por exemplo, alguns dispositivos usam simplesmente um diodo emissor de luz (*LED*) de estreita faixa de comprimento de onda para aplicações específicas. Mais importantes são os equipamentos que usam filtros seletores, como os *Acousto-Optical Tunable Filters* (*AOFTs*). Neste caso, trata-se de um instrumento rápido para a obtenção do espectro, que pode trabalhar em uma certa faixa de frequências. É um equipamento que usa um cristal birrefringente de TeO_2 . Uma onda acústica provoca uma variação periódica do índice de refração no cristal para determinada frequência. Então a luz policromática que incide neste cristal é separada em comprimentos de onda estreitos. Esse equipamento que não possui partes móveis é especial para aplicações em linha [143].

Os instrumentos baseados em óptica dispersiva são historicamente importantes. Nesses equipamentos, um feixe de luz infravermelha passa através da amostra onde é re-transmitido para um dispositivo de difração. O espectro é gerado pela rotação do dispositivo e as áreas de absorção (picos) são mostradas em gráficos de frequência *versus* intensidade. Conforme a radiação é dividida em dois feixes, um passa através da célula que contém a amostra, enquanto o outro passa por uma célula de referência. Os feixes são recombinados em um único feixe alternado, e as intensidades das absorções são balanceadas através de um atenuador para o feixe de referência. Desta forma, as absorções da célula de referência e da célula da amostra são subtraídas, e o espectro registrado contém somente os picos de absorção da amostra. Os instrumentos que usam a dispersão são lentos e apresentam baixa exatidão de número de onda, além de não serem compactos por possuírem partes móveis.

Não obstante à grande abrangência das aplicações da Espectroscopia de Infravermelho nos mais diversos ramos científicos, algumas limitações até a década de 70 eram observadas, normalmente relacionadas com amostras instáveis ou que geravam situações onde a relação sinal/ruído (S/R) mostrava-se desfavorável [9]. Isso mudou com o desenvolvimento de instrumentos baseados em interferômetros e transformada de Fourier, que combinam as melhores características individuais em termos de precisão de frequência, acurácia, elevada relação de S/R e rápida varredura, apesar de não serem tão rápidos quanto os *AOFTs*.

Existe uma série de vantagens dos *FTIRs* em relação aos instrumentos que usam dispersão, por exemplo:

Simplicidade mecânica: apenas um espelho é móvel no sistema *FTIR*. Isto resulta em pouco desgaste e alta confiabilidade do sistema.

Menor aquecimento da amostra: no *FTIR*, a amostra localiza-se afastada da

fonte, acarretando menor aquecimento.

Estes instrumentos somam ainda algumas vantagens bem conhecidas, como a vantagem de Jaquinot, a vantagem de Fellgett e a vantagem de Connes.

A vantagem de Jaquinot: diferentemente dos equipamentos dispersivos, nos quais se faz uma “varredura” de frequências individuais, nos instrumentos interferométricos, cada interferograma é o somatório dos componentes de cada frequência modulada. Isso equivale a dizer que cada interferograma contém toda a informação espectral dentro da região na qual o detector apresenta sensibilidade [9]. Com um aumento de energia no sistema inicial, a resposta do detector do espectrômetro *FTIR* é mais forte, resultando em uma maior sensibilidade. A vantagem de Jaquinot permite a análise de amostras complexas. A acurácia do número de onda típica é melhor que $0,05 \text{ nm}$, e a resolução pode atingir valores abaixo de 1 nm na região *NIR*.

A vantagem de Fellgett: como não se usam monocromadores, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com ganho de tempo, permitindo resoluções extremamente altas. A vantagem de Fellgett é em termos de sensibilidade, pois se o tempo para obter um espectro é pequeno, as medições podem ser repetidas e somadas, melhorando a relação S/N .

A relação S/R é uma quantidade importante na Espectroscopia de Infravermelho, e pode ser entendida como a razão entre a intensidade do feixe de medida e o ruído. Para sinal de grande magnitude (quando o sinal é várias ordens de magnitude maior que o ruído), nenhuma dificuldade é encontrada na medida espectral. Os problemas aparecem quando a intensidade do sinal diminui. No caso dos instrumentos dispersivos, tal diminuição pode fazer o sinal tender a se aproximar do nível de ruído [9]. Nestes instrumentos (dispersivos), cada elemento de resolução, isto é, cada ponto do espectro é detectado por T/N , onde T é o tempo total de varredura e N o número total de elementos de resolução da varredura. O sinal para cada elemento de resolução é, portanto, proporcional a T/N . Considerando o ruído aleatório, e independente do nível do sinal, a relação S/R seria proporcional a $(T/N)^{1/2}$. Assim, para um instrumento dispersivo, a relação S/R pode ser expressa como $S/R \propto (T/N)^{1/2}$. Por outro lado, num instrumento interferométrico, o sinal para cada elemento de resolução é proporcional a T , uma vez que cada elemento de resolução é detectado durante o tempo completo de varredura T . Em outras palavras, para o *FTIR*, o elemento de resolução é o próprio espectro completo. Portanto, a relação S/R para um instrumento interferométrico é dada por $S/R \propto (T^{1/2}/N)$ [9].

Outro fator importante é que sendo a relação S/N proporcional a $N^{1/2}$ (número total de varreduras), tem-se a soma coerente de 4 varreduras, será duas vezes mais sensível que uma única varredura; 16 varreduras acarretarão uma sensibilidade 2 vezes maior que 4 varreduras, assim por diante. Tais resultados mostram o aumento

da sensibilidade em função do número de varreduras.

A vantagem de Connes: como já comentado, o alinhamento dos instrumentos interferométricos é feito automaticamente, através de um laser de $He - Ne$. Assim, a função do laser é monitorar a posição do espelho móvel durante a varredura. Como o comprimento de onda do laser é conhecido, ele torna-se um padrão interno de calibração do comprimento de onda. Esta calibração apresenta grande precisão e exatidão, podendo ser da ordem de $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Tal aspecto é de suma importância, pois é comum a realização de comparações de espectros via operações de subtração ou via diferenças de linhas de base.

Funcionamento do Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectrofotômetros tipo *FTIR* modulam o feixe de infravermelho depois que ele passa pela amostra. O interferômetro faz com que cada frequência seja modulada como uma única frequência de modulação. Depois que cada feixe de infravermelho passa através da amostra, a intensidade é detectada e as frequências são demoduladas por transformada de Fourier. A fim de se obter espectros de absorbância e transmitância, um espectro de referência pré-adquirido (*background*) e o espectro do sinal após passar pela amostra são combinados.

O espectrofotômetro (Figura 2.25) inclui uma fonte, um colimador, um interferômetro, um compartimento de amostra contendo um arranjo de óptica focal, um detector, e um computador com software específico.

O *MIR* e o *NIR* são espectrofotômetros distintos por causa do requerimento óptico individualizado. O *MIR* requer fonte de $\pm 727 \text{ }^\circ\text{C}$ que transmite números de onda da ordem de 400 a 4.000 cm^{-1} . Para o *NIR*, a temperatura é $2.027 \text{ }^\circ\text{C}$ que transmite números de onda de 4.000 a 12.000 cm^{-1} .

O coração do espectrofotômetro *FTMIR* e *FTNIR* é o Interferômetro de Michelson. Um interferômetro modula a luz de tal forma que a informação espectral possa ser recuperada posteriormente. A luz de uma fonte infravermelha entra no interferômetro e é dividida em dois feixes iguais. Um feixe é refletido para um arranjo de espelhos e o outro feixe é transmitido para outro arranjo de espelhos. Os espelhos introduzem uma mudança contínua de diferença de caminho óptico entre os dois feixes, em que os feixes interferem sobre diferentes fases. Isso cria variações de intensidade de interferência, que podem ser construtivas ou destrutivas. Várias frequências presentes no feixe são moduladas em diferentes taxas proporcionais à frequência óptica. Depois de deixar o interferômetro, a luz modulada passa através da amostra. Alguma radiação infravermelha é absorvida em frequências específicas. O restante da intensidade atinge o detector, o qual converte essa proporção em sinal elétrico [1].

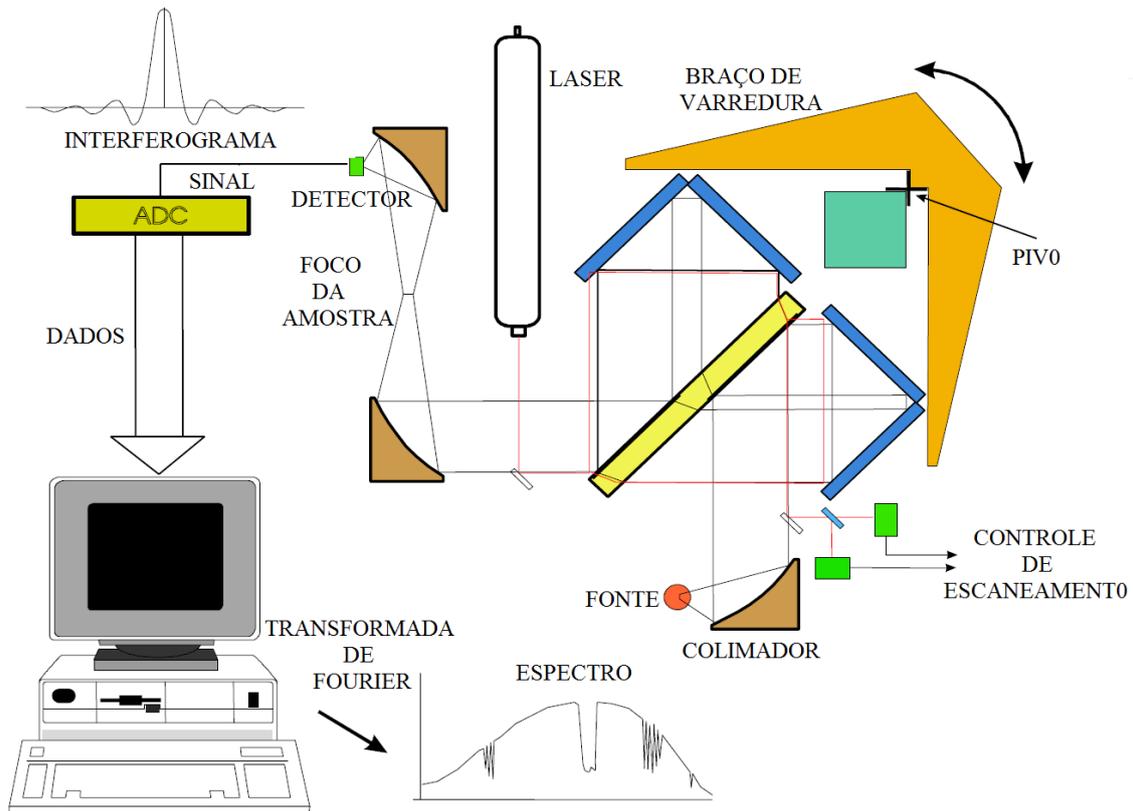


Figura 2.25: Esquema de funcionamento de um Espectrofotômetro por Transformada de Fourier (adaptado de ABB-ANALYTICAL AND ADVANCED SOLUTIONS [1]).

A representação gráfica na Figura 2.25 é chamada de interferograma, sendo o resultado da interferência de todos os comprimentos de onda contidos no feixe óptico que chegam ao detector. Um interferograma é um gráfico de sinal elétrico na saída do detector como uma função da diferença de caminho óptico. O espectro é calculado de um interferômetro usando transformada de Fourier [1].

A transformada de Fourier pode ser usada para relacionar o interferograma com o espectro da amostra. A função transforma uma informação dependente do tempo (interferograma) no correspondente espectro óptico (frequência de onda). A aplicação da transformada de Fourier sobre um interferograma rende um espectro cru, ou um feixe singular (*single beam*). Este espectro remove as informações que não são de interesse. Para adquirir-se um espectro de referência, usa-se um composto sem assinatura química. O “background” praticamente corresponde à curva de emissão da fonte com as bandas de absorção dos gases presentes no compartimento de amostras e no caminho óptico da radiação [9].

As unidades são x número de onda (cm^{-1}) e y unidades de intensidade de luz. De acordo com a seguinte equação, $A = -\log(amostra/referência)$, o espectro de absorbância é criado. “Plotando” a absorbância calculada contra o número de onda,

tem-se o espectro de absorbância.

Medir a absorção da luz infra-vermelha por uma amostra sobre uma faixa de comprimentos de onda rende um espectro. Este espectro contém informação sobre as substâncias presentes na amostra e suas respectivas concentrações. Contudo, o presente trabalho aproveita outro tipo de informação promovida pelo equipamento. O espectro *NIR* apresenta bandas de absorção largas, sobrepostas e fracas se comparado com o espectro da “região digital”. Por isso, uma característica da espectroscopia *NIR* é a alta razão espalhamento/absorção. Em outras palavras, o fato do *NIR* apresentar bandas de absorção fracas, favorece a obtenção de informação sobre espalhamento. Isso pode ser utilizado para estudar propriedades morfológicas de sistemas coloidais, particulados e suspensões. Por este motivo a presente revisão não focou na Lei de Beer-Lambert, que trata do cálculo de concentração de substâncias através dos espectros. Também não tratou dos modelos harmônico e não harmônico que tentam representar o comportamento das moléculas frente à luz. A presente revisão explorou os aspectos relacionados com potencialidades do equipamento *FTIR*, que são úteis para aferir mudança de espalhamento de luz. Isso é observado por mudanças nas linhas de base dos espectros.

2.3.2 Condutivimetria e Propriedades Elétricas das Substâncias

A introdução desta Seção foi escrita tomando como base os trabalhos de WILLIAMS [219] e DEBYE [46].

Eletricidade é constituinte fundamental da matéria. Eletricidade negativa consiste de elétrons ou átomos individuais de eletricidade. Estes são os carreadores de eletricidade. Eletricidade positiva, por outro lado, não se carrega. Estas cargas positivas são assumidas por serem múltiplas de uma unidade, a do átomo de hidrogênio, o qual carrega carga equivalente oposta a de um elétron. Eletricidade e matéria consistem de prótons e elétrons. Contudo, embora elétrons, os quais são separados dos átomos, possam passar de um corpo para outro, os prótons são associados com os átomos e sua mobilidade como um todo é de outra ordem de magnitude.

As moléculas são compostas destas partículas carregadas positivamente e negativamente. Um corpo pode tornar-se carregado de várias formas, isso é definido simplesmente como um excesso, ou um deficit de elétrons. A distinção básica entre isolantes e condutores de eletricidade é que nos condutores existe um grande número de elétrons livres dissociados, os quais podem ser movimentados de uma parte a outra do meio sob ação outros corpos eletrificados. Nos isolantes, o número desses elétrons livres é muito menor que nos condutores. Qualquer processo que reduz o número desses elétrons livres ou o grau de liberdade dos mesmos, reduz a

condutância de um determinado material.

A característica central das moléculas polares é a distância de separação entre os centros de gravidade de duas cargas de magnitudes iguais e sinais opostos. A polaridade da molécula torna-se menor quando os centros de gravidade elétricos da molécula se aproximam um do outro. A molécula cuja distância entre os seus centros de gravidade de carga é zero, constitui uma molécula apolar. Portanto, o momento elétrico das moléculas, definido como o produto da carga pela distância de separação entre os centros positivo e negativo de eletricidade, é a medida quantitativa da polaridade; $m = q \times d$. Onde m é o momento dipolo elétrico, q é a magnitude dos centros de carga e d é a distância entre estes centros. Quando uma determinada molécula possuindo um dipolo elétrico é colocada sob um campo eletrostático, ela será afetada por dois mecanismos, a polarização de orientação e a polarização de deformação. No caso da deformação, as moléculas serão distorcidas pelo efeito do campo deslocando seus átomos e elétrons. Na polarização de orientação, as moléculas tendem a tomar uma direção de oposição ao campo. Debye conjecturou que moléculas em estado de equilíbrio podem apresentar momentos dipolo elétrico permanentes.

Dentro dessas bases, existe um tempo de relaxamento quando um campo deixa de atuar, e sua magnitude é de grande valor para a polarização de orientação se comparado com a polarização de deformação. O tempo de relaxamento da polarização por orientação é determinado pelas dimensões da molécula polar e pela viscosidade do líquido solvente. Portanto, a teoria é construída por uma orientação sob a influência um campo dependente do tempo. Na aplicação para campo periodicamente mutável, isto leva, por outro lado, ao resultado que o grau de orientação será menor para frequências mais elevadas. A polarização por orientação deve ser conectada com a aparição de perdas dielétricas não resistivas, em que ocorre o consumo de energia para manter as moléculas orientadas.

A polarizabilidade, α , é uma quantidade que relaciona a média dos momentos de uma molécula, m , com a intensidade elétrica de campo elétrico a qual ela está sendo submetida, E ; $m = \alpha \times E$. A polarizabilidade é dividida em uma equação de dois termos, na qual um termo trata da distorção e o outro termo trata da rotação.

É possível a separação da polarização de deformação da polarização total. Esta separação envolve o uso de campos alternados de relativa alta frequência. Sob tais condições, as moléculas não terão tempo para arranjar-se em paralelo ao campo (orientação), e um valor é encontrado para a constante dielétrica, onde somente os efeitos de distorção da molécula estão presentes.

A íntima conexão entre os momentos elétricos e as estruturas das moléculas é fato, pois dado o momento elétrico, a simetria molecular, ou a falta dela, é a reflexão das propriedades de eletricidade, constituinte fundamental da matéria.

Condutividade Elétrica

Condutividade elétrica de uma amostra representa a habilidade de passar corrente elétrica. Por exemplo, nas soluções aquosas a corrente usualmente é carregada por cátions e ânions, enquanto nos metais ela é carregada por elétrons. Todas as substâncias devem apresentar algum grau de condutividade elétrica.

Através da primeira e da segunda Leis de Ohm, define-se:

Resistência: $R = V/I$.

Conductância: $G = 1/R$ (Siemens).

Constante da célula de medida de condutividade: $K = d/a$ (distância entre os eletrodos/área efetiva).

Condutividade: $\sigma = G \times K$.

A medida de condutividade em soluções aquosas é largamente utilizada por fornecer boa caracterização em termos da atividade de eletrólitos dissolvidos. A capacidade de uma solução aquosa em conduzir eletricidade depende de vários fatores como concentração, temperatura, mobilidade e valência dos íons. A medida é obtida aplicando uma corrente elétrica alternada entre dois eletrodos imersos em uma determinada solução, e medindo a tensão resultante. Durante este processo, os cátions migram para o eletrodo negativo e os ânions migram para o eletrodo positivo, e a solução age como um condutor elétrico [154]. A corrente da fonte é ajustada de tal forma que o potencial aplicado (V) é igual ao potencial de referência $\pm 200\text{ mV}$ [154]. A determinação de condutividade iônica é realizada por espectroscopia de impedância. Por meio de métodos via corrente alternada, a polarização de eletrodos pode ser corrigida na medida da condutividade elétrica [26].

Uma das contribuições deste trabalho é no desenvolvimento da medida de condutividade elétrica de óleo cru. Apesar de complexo, o petróleo apresenta certo grau de ordem estrutural devido a sua natureza coloidal e compostos de alto peso molecular. Dessa forma, é importante a compreensão sobre as teorias existentes para condução de carga elétrica em sólidos. A condução elétrica em metais, isolantes e semi-condutores pode ser encontrada em HUMMEL [84], JAIN [89], SOLYMAR *et al.* [202].

A corrente elétrica é o movimento de portadores de carga que ocorre dentro dos materiais em resposta à ação de um campo elétrico externo. São portadores de carga: elétrons, buracos eletrônicos (“lacunas eletrônicas”), cátions e ânions.

Os elétrons de valência dos átomos são classificados por bandas energéticas, a banda de valência e a banda de condução. A banda de valência é a maior banda onde os elétrons estão presentes a 0 K . A banda de condução é a banda de energia vazia ou parcialmente preenchida, na qual os elétrons podem aumentar suas energias para níveis superiores quando um campo elétrico é aplicado.

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a magnitude de sua condutividade elétrica em três grupos principais: condutores, semi-condutores e isolantes. A condutividade elétrica varia entre diferentes sólidos sobre 27 ordens de magnitude.

Condutividade em metais: maior que $10^5 S/m$.

Condutividade em semicondutores: maior que $10^{-6} S/m$ menor que $10^5 S/m$.

Condutividade em isolantes: menor que $10^{-6} S/m$.

Nos metais os elétrons que participam do processo de condução e são chamados de elétrons livres. Os estados de condução são separados pela banda de valência por uma quantidade infinitesimal. Para os metais, a banda ocupada mais elevada é parcialmente preenchida ou sobreposta. Energia provinda de um campo elétrico é suficiente para excitar muitos elétrons para os estados de condução.

Para os isolantes e semi-condutores a condução elétrica requer que os elétrons possam ganhar energia de um campo elétrico. Existe um número negligenciável de elétrons com energia suficiente para cruzar o *gap* da banda de valência e ocupar estados mais elevados em baixas temperaturas. A condutividade elétrica é determinada, primariamente, pela concentração de cargas livres que varia exponencialmente com a temperatura.

Propriedades Elétricas do Petróleo

A medida de condutividade elétrica é aplicada frequentemente para caracterização de meios aquosos, no qual o transporte de carga é substancialmente afetado pela presença de eletrólitos e partículas carregadas. Classificar a água de acordo com sua qualidade é um exemplo da importância que esta medida representa. Contudo, o aparato que obtém a condutividade para o meio aquoso não é útil para obtenção da condutividade elétrica de petróleo, pois a magnitude da medida e o transporte de carga diferem nestes dois líquidos. Em temperatura ambiente, a condutividade elétrica de uma solução aquosa geralmente compreende medidas de 10^{-3} a $1 S/m$, enquanto que a condutividade elétrica de petróleo varia entre 10^{-9} e $10^{-8} S/m$. Em relação ao mecanismo de transporte elétrico, o meio aquoso geralmente contém eletrólitos e/ou compostos iônicos que carregam as cargas. Por isso, a corrente alternada (*AC*) é aplicada nesses casos para evitar a polarização do eletrodo. Por outro lado, a transferência de carga elétrica no óleo cru deve ocorrer por “saltos eletrônicos” (*eletronic hopping*) [122, 190]. Acredita-se que os elétrons da ligação π de compostos orgânicos poli-aromáticos são responsáveis por esse tipo de transferência de carga [122].

A produção de petróleo é usualmente associada com a presença de água, e a ocorrência de emulsões do tipo *W/O* fazem parte do cotidiano em campos de produção de petróleo. A separação entre a água e o óleo é essencial, e isso é al-

cançado por separação mecânica, química, térmica e eletrostática, ou mais frequente uma combinação dessas técnicas [109].

Eletrocoalescência é um método atrativo para realizar a separação entre a água e o óleo por motivos econômicos e ambientais. Este é o ponto onde a medida de condutividade de petróleo apresenta uma aplicabilidade direta. Ao longo dos anos, eletrocoalescedores industriais vêm se tornando mais sofisticados [110, 207] e, por isso, sua operação ótima atualmente é mais dependente de variáveis específicas. Dadas as propriedades da emulsão, o eletrocoalescedor deve trabalhar sob diferentes condições de temperatura, pressão, tipo de campo elétrico (*AC* ou *DC*), etc... [108]. De acordo com MARUSKA *et al.* [122], um parâmetro importante durante o processo de eletrocoalescência de emulsões é a condutividade do óleo, em que as respostas *AC* e *DC* são essenciais para definir as limitações intrínsecas dos eletrocoalescedores industriais. Especificamente, óleos altamente condutivos são associados com uma elevada queda de campo [109].

A composição do petróleo inclui moléculas que apresentam orientação do dipolo permanente sob um campo elétrico aplicado. Por esta razão, a Espectroscopia de Impedância é uma excelente ferramenta para investigar o petróleo, principalmente as frações mais pesadas e mais polares. A maioria dos trabalhos disponíveis sobre este tema [72–74, 108, 189, 190, 215, 218, 229] dizem respeito à ciência dos asfaltenos [133], em que amostras deste precipitado são diluídas em solventes. Um exemplo de importante resultado provindo desses experimentos é a diferença pronunciada entre propriedades elétricas de asfaltenos de laboratório e depósitos de campo de petróleo [190, 218].

O petróleo é um dielétrico e apresenta elevada resistência à passagem de corrente. A literatura a respeito da condutividade elétrica de óleo cru é escassa. Atualmente, como já dito, são encontrados estudos envolvendo frações asfálticas de petróleo em solventes [72, 107, 108]. Esses estudos são realizados em equipamentos de Espectroscopia de Impedância, e além da importância para a identificação de diferenças entre asfaleno laboratorial e asfaleno do campo [190], pode-se citar a identificação da formação de nano-agregados de asfaltenos [229] e *cluster* de nano-agregados de asfaltenos [74] de acordo com o modelo de Yen-Mullins [133, 134] (Figura 2.21). Esses trabalhos não discutem a natureza do petróleo em termos do mecanismo de transferência de carga, o que seria importante para melhor compreender suas propriedades, especialmente as relacionadas com a sua natureza coloidal. Isso aparece como um vasto campo em aberto para exploração.

Essa discussão anterior prova que as propriedades elétricas do petróleo e suas frações não seriam informações importantes somente como variáveis de entrada para o projeto e operação de eletrocoalescedores industriais, mas também podem servir para melhor compreensão do petróleo. Apesar dos grandes avanços [155], existe

muito espaço para melhorias no campo da análise de petróleos. Espectroscopia de Impedância realizada sob diferentes frequências proporciona informações importantes a respeito dos petróleos e suas frações, contudo, o experimento é um tanto quanto delicado e normalmente apresenta restrições sobre as condições que ele pode ocorrer. Portanto, o desenvolvimento de um aparato robusto para acessar propriedades elétricas do petróleo é desejável. Também seria um primeiro passo para o desenvolvimento de um medidor de condutividade para emulsões de petróleo do tipo *W/O*. Esse é um dos objetivos deste trabalho, a desenvolvimento de um condutímetro para petróleos que atue até altas temperaturas. Essa condição requer que a célula de condutividade seja pressurizável.

Foi encontrado na literatura apenas um trabalho que aborda satisfatoriamente as propriedades elétricas do petróleo, na verdade de uma fração pesada do petróleo. MARUSKA *et al.* [122] utilizou como amostra um produto de fundo de uma torre de destilação, analisou a fração em termos de composição, e realizou diluições em solventes conhecidos para avaliar o comportamento frente ao potencial elétrico. As propriedades de composição do óleo são mostradas na Tabela 2.1.

Existem alguns outros trabalhos de ciência básica [55–59], conduzidos pelo mesmo grupo, que esclarecem algumas questões relativas às propriedades elétricas de hidrocarbonetos. Esses trabalhos ajudam a obter uma visão melhor sobre a resposta do petróleo frente ao potencial elétrico.

Tabela 2.1: Principais propriedades do óleo usado por MARUSKA *et al.* [122].

Propriedade	Magnitude
Saturados	6,5%
Aromáticos Polinucleares	79,8%
Aromáticos Heterocíclicos	13,7%
Viscosidade [Pa/s] a 40° C	$5,2 \times 10^1$
Viscosidade [Pa/s] a 80° C	$3,0 \times 10^2$

O efeito da temperatura sobre a condutividade do óleo pesado está mostrado na Figura 2.26, sendo os campos *AC* e *DC* claramente distintos. Para obtenção da condutividade *DC*, deve-se extrapolar a condutividade para a frequência 0 *Hz*. A condutividade *AC* é obtida como o resto dessa subtração. De acordo com os autores, esses dois tipos de mecanismos de condutividade são diferentes e devem ser tratados separadamente.

O mecanismo chamado de translação, *DC*, foi avaliado diluindo o óleo pesado em solventes orgânicos de baixa polaridade. Surpreendentemente, encontrou-se que, para baixas diluições, a condutividade aumenta. Isso não é obvio pois todos os solventes de diluição usados possuem condutividade inferior ao da amostra de óleo

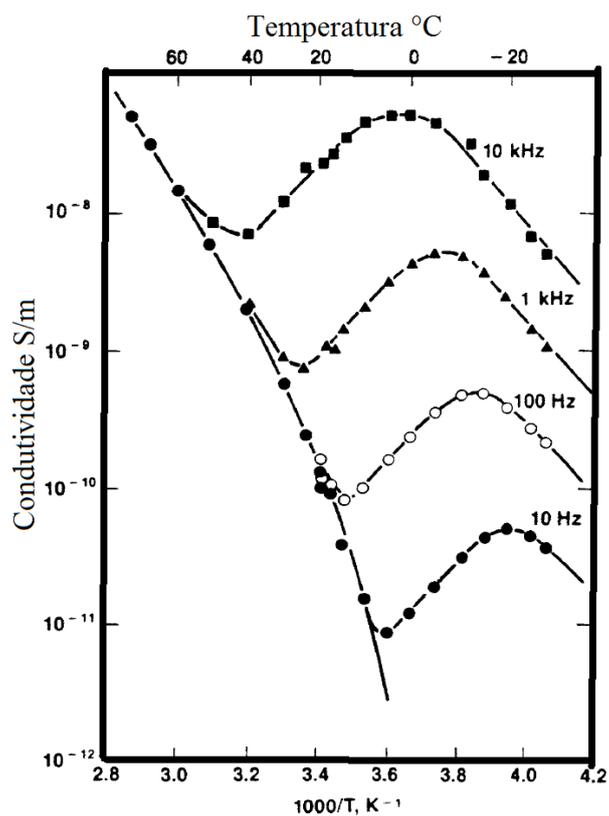


Figura 2.26: Espectro de condutividade da amostra de MARUSKA *et al.* [122] em diferentes temperaturas e para diferentes frequências.

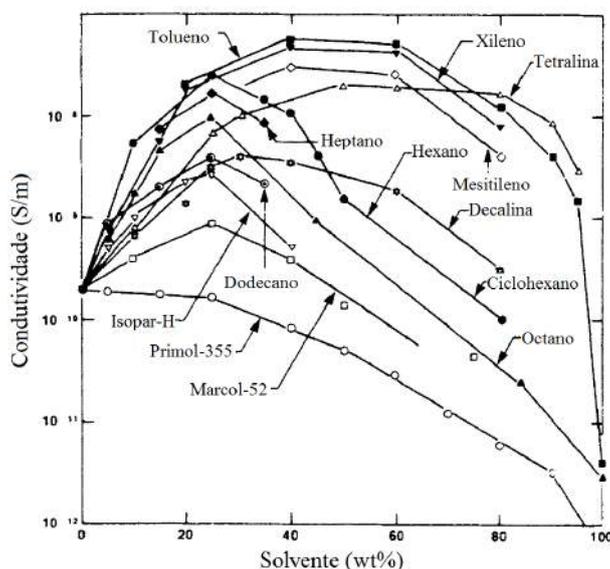


Figura 2.27: Resultados de condutividade elétrica frente a diluição da amostra de MARUSKA *et al.* [122] em solventes.

pesado. Com diluições a partir de 25 %, uma distinção é observada entre os solventes alifáticos e aromáticos. A condutividade aumenta para as misturas contendo aromáticos até 40 %, ficando relativamente estável até 60 % (Figura 2.27). Nota-se

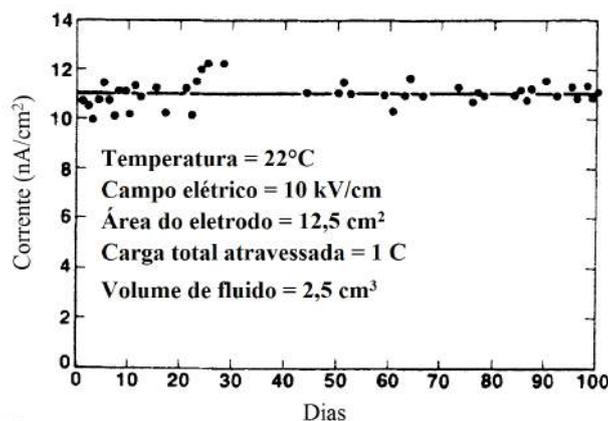


Figura 2.28: Teste de estabilidade de corrente *DC*. A condutividade da amostra permaneceu por três meses (MARUSKA *et al.* [122]).

que a condutividade pode ser relacionada com a viscosidade da mistura.

MARUSKA *et al.* [122] estudaram também a estabilidade de corrente da condutividade *DC*. Uma amostra de 2,5 cm³ de óleo pesado permaneceu sob campo elétrico *DC* (10⁴ V/cm) por quase 3 meses. A corrente praticamente não mudou como mostra a Figura 2.28, sem qualquer evidência de corrosão nos eletrodos. Isso indica uma condução elétrica tipo eletrônica.

O óleo pesado utilizado como amostra é rico em componentes aromáticos polinucleares, que são tidos como os responsáveis pela condutividade elétrica. Algumas espécies químicas identificadas nessa amostra por cromatografia líquida, quando puras, formam cristais sólidos que são classificadas como semi-condutores orgânicos. A condutividade elétrica é atribuída a saltos eletrônicos de elétrons dos orbitais π entre moléculas vizinhas. Os heteroátomos, principalmente de *S*, *N* e *O*, presentes em compostos complexos do petróleo, afetam a polarizabilidade de orientação no campo elétrico *AC*, que foi importante apenas em baixas temperaturas para a amostra em questão.

Capítulo 3

Resultados

Geralmente, as emulsões são estudadas a partir de suas instabilidades, isto é, através dos mecanismos pelos quais elas reencontram o equilíbrio termodinâmico, como floculação, *creaming*, dentre outros já discutidos. O que é proposto na presente tese, é o estudo a partir de uma propriedade mais fundamental, o equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, sistemas modelo puderam ser avaliados no tocante à sua físico-química de equilíbrio. As mesmas fases presentes no equilíbrio são as que formam uma emulsão depois da aplicação de um processo de agitação. Desenvolveu-se aqui, além dos estudos envolvendo sistemas de emulsão modelo, um estudo usando emulsões de petróleo que são relevantes para a garantia de escoamento de produção em águas profundas. Um aparato para medir a condutividade elétrica de petróleo até altas temperaturas (150 °C) também é apresentado.

3.1 Equilíbrio de Fases de Sistemas Modelo

Afim de obter informações sobre as emulsões, um trabalho fundamental de determinação de equilíbrio de fases para diferentes composições e condições foi realizado. Foram estudados dois sistemas modelo, um contendo surfactante iônico, composto por Dodecilsulfato de sódio (*SDS*) / n-Pentanol / Heptano + Tolueno (*HepTol*) / Água + Cloreto de sódio e um outro contendo surfactante não iônico, composto por Nonilfenol etoxilato (*EON*= 6 e 9,5) / Heptano + Tolueno (*HepTol*) / Água + Cloreto de sódio.

3.1.1 Sistema Contendo Surfactante Iônico

O sistema contendo surfactante iônico selecionado como modelo para o estudo de equilíbrio e inversão de fases, era constituído por um *SOW* + cosurfactante (n-pentanol). A variável de mapeamento escolhida foi a salinidade pelo fato da grande sensibilidade que o sistema contendo surfactante iônico apresenta frente a

esta variável de formulação.

O *SDS* (dodecilsulfato de sódio; pureza superior a 90 %), fornecido pela Vetec, foi o tensoativo usado. Este surfactante aniônico é largamente utilizado nas mais diversas aplicações e possui característica hidrofílica acentuada.

O n-pentanol foi o cosurfactante usado. Neste caso, o cosurfactante atua balanceando a forte preferência de solubilização que o *SDS* apresenta pela água em relação ao óleo. Determinadas misturas entre os anfifílicos *SDS* e n-pentanol, para determinados sistemas contendo fases líquidas imiscíveis, permitem que uma transição de fases do equilíbrio de Winsor seja observada a partir de certa concentração de eletrólito.

Uma mistura de heptano e tolueno (*HepTol*) foi usada como fase óleo. Essa mistura “modelo” tem sido empregada em diversos trabalhos [21, 123, 140, 206] para descrever emulsões do tipo água em petróleo. Os trabalhos citados buscaram avaliar a influência de asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos na estabilidade de emulsões. Essa fase óleo “modelo” é produzida através da solubilização de frações de petróleo em *HepTol*.

A fase água do sistema modelo é uma solução aquosa contendo cloreto de sódio (Vetec).

Os critérios para a formulação dos sistemas foram baseados em alguns artigos, como exemplos, SALAGER *et al.* [181] e SILVA *et al.* [193]. Além disso, a formulação usa algumas proporções convenientes que ajudam a garantir a reprodução dos sistemas.

O primeiro passo do procedimento experimental foi preparar as soluções aquosas. Elas eram formadas por água, *SDS* e *NaCl*. A proporção do *SDS* foi escolhida de acordo com a concentração micelar crítica (*CMC*) do *SDS* em meio aquoso (0,0082 *M* em condições normais). A concentração de *SDS* foi de 0,27 *wt%* e a de n-pentanol foi 5,88 *vol%*. O conteúdo referido de *SDS* diz respeito a uma concentração do surfactante de duas vezes a *CMC*. Os primeiros estudos experimentais foram realizados dentro de uma larga faixa de salinidade e, dessa forma, as salinidades do sistema trifásico foram detectadas. As soluções produzidas variavam entre a salinidade de 1 e 4 *gdeNaCl/100g de H₂O*.

O mapeamento unidimensional foi conduzido em tubos de ensaio com tampas de rosca de volume máximo 20 *mL*. No primeiro passo do procedimento, n-pentanol foi adicionado em cada tubo. Então, a fase óleo foi adicionada. Por último, as soluções aquosas contendo diferentes salinidades foram acrescentadas. Uma agitação manual de fraca intensidade foi realizada por cerca de 30 segundos em cada frasco, de modo a permitir o contato entre as fases sem emulsificação. O volume das fases água e óleo, somados independentemente, foi 16 *mL*. A massa de surfactante solubilizada nas soluções aquosas foi calculada de modo que a fração mássica de surfactante em

cada um dos tubos fosse fixa em relação à massa total. Ou seja, quando a *WOR* do sistema era abaixo de 1 (sistema mais rico em fase óleo do que em fase água), a solução aquosa era mais concentrada em surfactante. Quando a *WOR* era maior que 1 (mais rico em fase água), a solução preparada era menos concentrada em relação ao surfactante. Em outras palavras, embora o *SDS* fosse solubilizado na água, a quantidade de *SDS* era calculada em base emulsão, de modo que a fração mássica de surfactante sempre era mantida levando-se em conta a massa total do sistema. Após o procedimento, os tubos foram deixados a equilibrar, um ao lado do outro, em suportes metálicos, sob temperatura ambiente controlada ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

As *WORs* investigadas foram 0,666 (40 % *vol. de água*), 1 (50 % *vol. de água*) e 1,5 (60 % *vol. de água*).

O heptano e o tolueno foram analisados puros e misturados. Para as misturas *HepTol*, as composições molares de tolueno avaliadas foram próximas de 20 %, 40 %, 50 %, 60 % e 80 %.

Ao final do procedimento, os tubos de diferentes salinidades foram deixados em repouso até que não apresentassem mudanças visuais no tempo. Isso demorava em torno de dois ou três dias. As transições detectadas visualmente (pontos terminais de equilíbrio trifásico) eram anotadas. Além dos pontos terminais, a formulação ótima (tubo intermediário) de comportamento trifásico era estimada. O tubo de formulação ótima era o tubo que solubilizava quantidades similares das fases água e óleo. Durante a prática do trabalho, evidenciou-se, também, que o tubo de formulação ótima era aquele que atingia o equilíbrio primeiro. Isto está em acordo com o fato de que as dispersões formadas na formulação ótima devem ser as mais instáveis. Os experimentos foram conduzidos em triplicatas.

A Figura 3.1 mostra uma foto dos tubos resultantes de um experimento. As Figuras 3.2, 3.3 e 3.4 mostram os gráficos da salinidade *versus* fração de tolueno para diversas *WORs*. Os gráficos apresentam as regiões de equilíbrio bifásico e a região de equilíbrio trifásico. A mistura entre o heptano e o tolueno produz uma diminuição da salinidade necessária para que o comportamento trifásico ocorra. Ou seja, a mistura *HepTol* favorece a lipofilicidade do sistema (tratando-se em termos de *HLD*). Também, verifica-se que quando a fase óleo é pura, o equilíbrio trifásico ocorre em uma faixa maior de salinidade. Outra característica peculiar, é que quanto maior a quantidade de aromático (tolueno), mais o sistema demora até atingir o equilíbrio, e a microemulsão resultante fica menos translúcida. Sugere-se, como possíveis causas, que as micelas inchadas nos sistemas ricos em tolueno sejam maiores, ou que as micelas individuais formem agregados. Esses agregados de micelas seriam grandes o suficiente para mudar o espalhamento de luz.

A variação da *WOR* no sentido de aumentar a concentração de água causa um decréscimo na salinidade da formulação ótima para este sistema modelo. Um



Figura 3.1: Fotografia do resultado de um experimento de mapeamento unidimensional usando a salinidade como variável *scan*. Resultado de um mapeamento *WOR* 1 e razão *HepTol* 1:1.

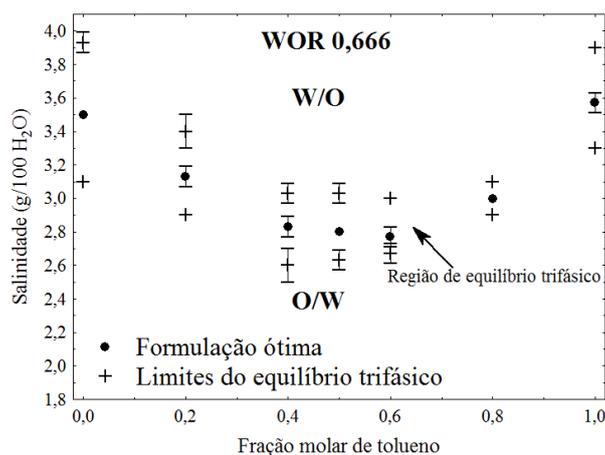


Figura 3.2: Gráfico de equilíbrio de fases da salinidade *versus* a fração molar de tolueno, *WOR* = 0,666. Indicação dos limites das morfologias de emulsões de acordo com a Regra de Bancroft.

resultado semelhante pode ser encontrado em SILVA *et al.* [193] e SALAGER *et al.* [184]. Para estes casos, a partição do surfactante favorável à fase óleo se deve ao caráter lipofílico do n-pentanol. Como o óleo está em menor proporção, o álcool é mais efetivo na sua atividade interfacial (aumenta a lipofilicidade em termos de *HLD*) por estar presente em maior concentração na interface.

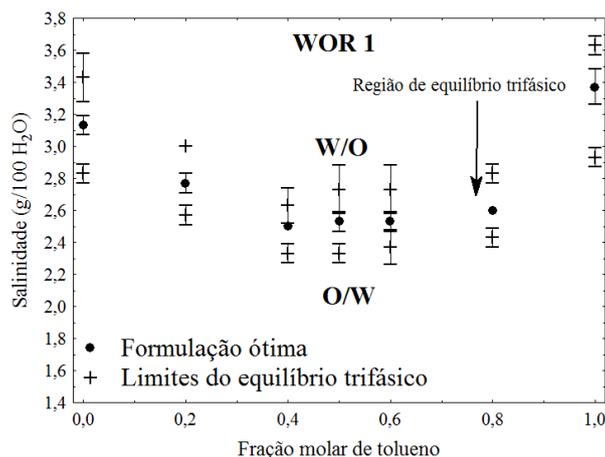


Figura 3.3: Gráfico de equilíbrio de fase da salinidade *versus* a fração molar de tolueno, $WOR = 1$. Indicação dos limites das morfologias de emulsões de acordo com a Regra de Bancroft.

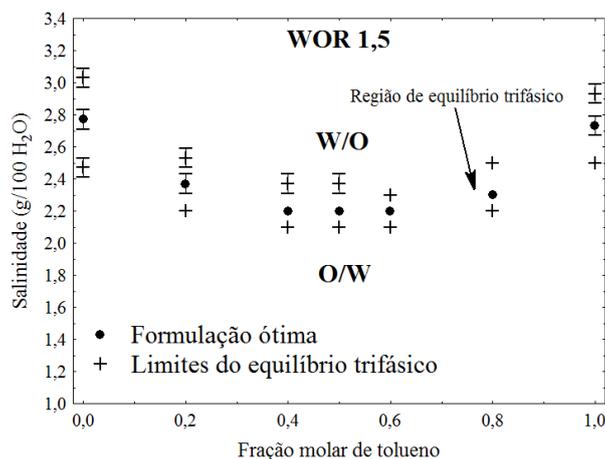


Figura 3.4: Gráfico de equilíbrio de fase da salinidade *versus* a fração molar de tolueno, $WOR = 1,5$. Indicação dos limites das morfologias de emulsões de acordo com a Regra de Bancroft.

3.1.2 Sistema Contendo Surfactante não Iônico

O sistema contendo surfactante não iônico foi constituído por um *SOW* de *WOR* igual a 1. A salinidade da solução aquosa foi $1 \text{ gNaCl}/100\text{g de } H_2O$, a fase óleo foi constituída por heptano e tolueno puros e mistura *HepTol*. Nonilfenol etoxilato foi o surfactante.

Os Nonilfenol etoxilatos (Renex/Oxiten, pureza de 98 %) são uma classe de tensoativos não iônicos obtidos pela reação do Nonilfenol com o Óxido de eteno. O número médio de unidades de óxido de eteno ($n - EON$), apresentado na formula molecular da Figura 3.5, indica o grau médio de etoxilação deste surfactante, e pode indicar sua afinidade preferencial pela fase óleo ou pela fase água em um sistema

SOW. Foram utilizados na análise do equilíbrio de fases, um surfactante de média de *EON* 6 e um surfactante de média de *EON* 9,5. O termo “média” é empregado, pois esses surfactantes possuem uma variedade de espécies químicas de diferentes graus de etoxilação geradas durante as reações de obtenção.

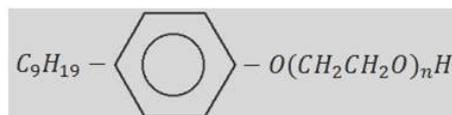


Figura 3.5: Molécula de Nonilfenol Etoxilato; n indicando o grau de etoxilação.

A variável de mapeamento empregada foi a temperatura, pois a afinidade química de sistemas contendo surfactante não iônico são sensíveis a essa variável de formulação.

O procedimento experimental iniciava com a confecção de soluções aquosas contendo surfactante (6,25 g/100g de H_2O na base solução aquosa e 3 wt% na base emulsão) e *NaCl* (1 g/100g de H_2O). O *HepTol* foi adicionado aos tubos e, em seguida, a solução aquosa foi adicionada de forma que a soma dos volumes independentes fosse 16 mL. Os tubos foram colocados em uma estufa que estava previamente na temperatura de interesse. Depois de 30 minutos, os tubos foram retirados da estufa e suavemente agitados por 30 segundos, retornando para a estufa após este procedimento. Os diferentes sistemas produzidos permaneciam por três dias dentro da estufa, e os resultados foram fotografados. As temperaturas estudadas neste experimento foram 40, 50, 60 e 70 °C.

Não foi possível descrever o comportamento de fases do sistema contendo surfactante não iônico da mesma forma que foi descrito o comportamento de fases do sistema contendo surfactante iônico. Ou seja, esse sistema não apresenta um comportamento de acordo com a classificação de Winsor. Contudo, algumas observações experimentais contribuem para o conhecimento de certas estruturas. As fotos apresentadas aqui, mostram os sistemas em diferentes temperaturas. Foram separadas para a apresentação neste documento apenas as fotos de dois sistemas distintos. O primeiro deles, usou o surfactante com *EON* de média 6 e a fase óleo era composta por heptano puro (Figura 3.6). O segundo, usou o surfactante com *EON* de média 9,5, e a razão molar *HepTol* era aproximadamente 1 (Figura 3.7).

Na Figura 3.6, no tubo de temperatura 40 °C, a fase intermediária é constituída por um líquido viscoso com a aparência de um gel, podendo tratar-se de uma mesofase de cristal líquido. Além da estrutura citada anteriormente, a 50 °C ocorre a formação de uma estrutura com aparência esponjosa. No tubo de temperatura 60 °C, o sistema em equilíbrio contém diversas fases, dentre elas, uma microemulsão. Para a temperatura 70 °C, uma microemulsão é formada na fase óleo. As temperatu-

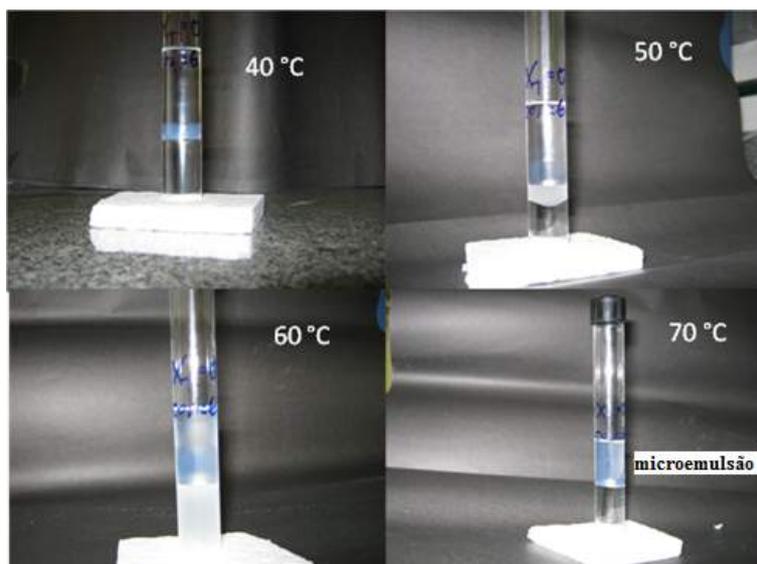


Figura 3.6: Fotos do resultado do experimento de equilíbrio de fases para o sistema contendo surfactante não iônico composto por heptano puro e surfactante de *EON* 6.

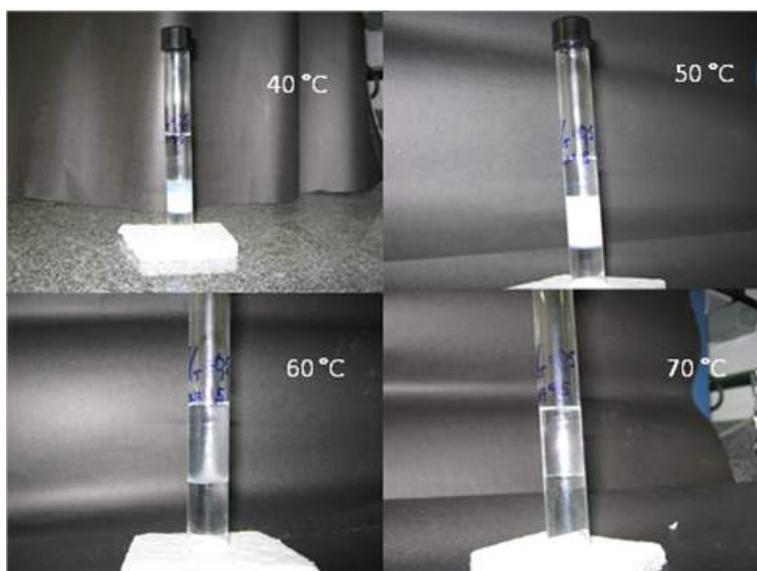


Figura 3.7: Fotos do resultado do experimento de equilíbrio de fases para o sistema contendo surfactante não iônico composto por *HepTol*1:1 molar e surfactante de *EON* 9,5.

ras elevadas favorecem o fator entrópico, essencial para a formação de microemulsões em sistemas *SOW* [173].

Na análise do sistema contendo surfactante de *EON* 9,5 (Figura 3.7), foi possível detectar a presença do líquido viscoso gel somente a 40 °C. Nas temperaturas de 40 °C e 50 °C, aparece uma fase opaca intermediária com aparência de uma emulsão. A inversão de afinidade do surfactante ocorre entre 50 °C e 60 °C. As temperaturas

mais altas que $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, foram caracterizadas pela solubilização completa do surfactante na fase óleo. Outra característica encontrada é que para todos os sistemas avaliados, sob qualquer temperatura, a partir da fração molar de tolueno de 80 %, a fase óleo solubiliza o surfactante por completo. Segundo GRACIAA *et al.* [75], a partição de surfactantes não iônicos de polietoxilato favorável a fase óleo aumenta muito quando a mistura do óleo contém elevada concentração de aromáticos.

3.1.3 Detecção de Fase Cristal Líquido em Sistemas *SOW* Contendo Surfactante não Iônico

Os cristais líquidos são caracterizados por fluírem como líquidos, porém, suas moléculas apresentam ordem similar aos cristais. De acordo com SALAGER *et al.* [173], as mesofases de cristais líquidos incrementam a estabilidade das emulsões, mas a formação dessas e outras estruturas auto-organizadas, não permite uma boa avaliação do equilíbrio de fases. Em um trabalho precursor do método de emulsificação *PIT*, SHINODA e SAITO [192] investigaram os tipos de equilíbrio de fases que podem ocorrer em um sistema contendo surfactante não iônico.

De acordo com os resultados da seção anterior e, em concordância com a literatura que relata sobre a ação dessas estruturas liotrópicas na estabilidade de longo período das emulsões, julgou-se importante a observação de cristais líquidos em experimentos de equilíbrio de fases de sistemas *SOW*. Normalmente, esta análise é feita por meio de microscópios dotados de luz polarizada, onde é possível comparar diferentes texturas [102, 114, 160, 231], mas também é possível encontrar ocorrências na literatura de observação dessas estruturas em equilíbrio macroscópico [77, 80, 82].

Várias câmaras para a observação de birrefringência em sistemas de equilíbrio com potencial para tornarem-se emulsões (sistemas *SOW*) foram desenvolvidas.

O esquema da câmara está descrito na Figura 3.8. A luz entra na câmara atravessando o primeiro filtro polarizador horizontal. O outro filtro polarizador é colocado na posição vertical em relação ao primeiro, ou seja, os filtros estão cruzados. Dessa forma, estes dois filtros juntos extinguiriam a luz difusa proveniente de qualquer um dos dois lados para um observador posicionado no lado oposto. Contudo, no caso da existência de uma fase líquida cristalina no interior da câmara, a luz incidente é desviada em 90° , permitindo a passagem. Assim, é possível verificar a presença de cristais líquidos pelo brilho.

Diversos sistemas contendo surfactante não iônico foram avaliados durante os testes com a câmara, dessa forma, a percepção a respeito do estudo de equilíbrio foi desenvolvida. Observou-se que quando uma fase de cristal líquido está presente, o experimento é lento, ou seja, o equilíbrio termodinâmico demora. Foi observado que o tempo ótimo para a visualização das fases deve ser de três semanas a 1 mês.

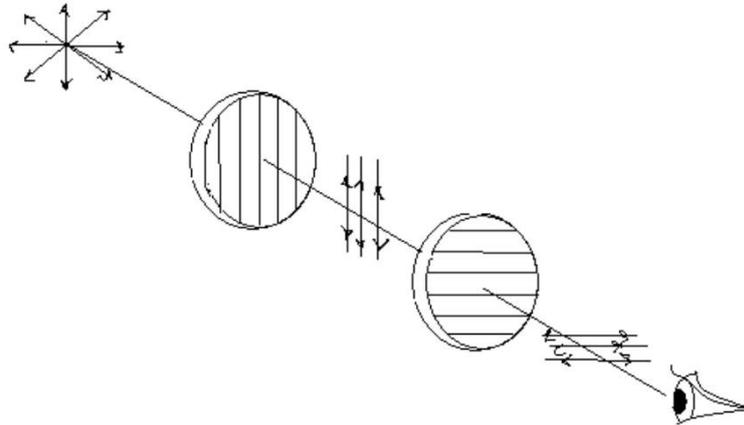


Figura 3.8: Esquema de observação em uma câmara de luz polarizada cruzada.

Muitas vezes, uma análise prematura dos experimentos pode acarretar em erro, pois a fase que apresenta birrefringência demora para separar de uma outra fase coloidal. Durante o desenvolvimento do experimento de equilíbrio de fases, muitas imagens foram fotografadas (Figura 3.9). Um trabalho científico que utilizou a câmara de luz polarizada cruzada será apresentado adiante (Seção 3.2.2).

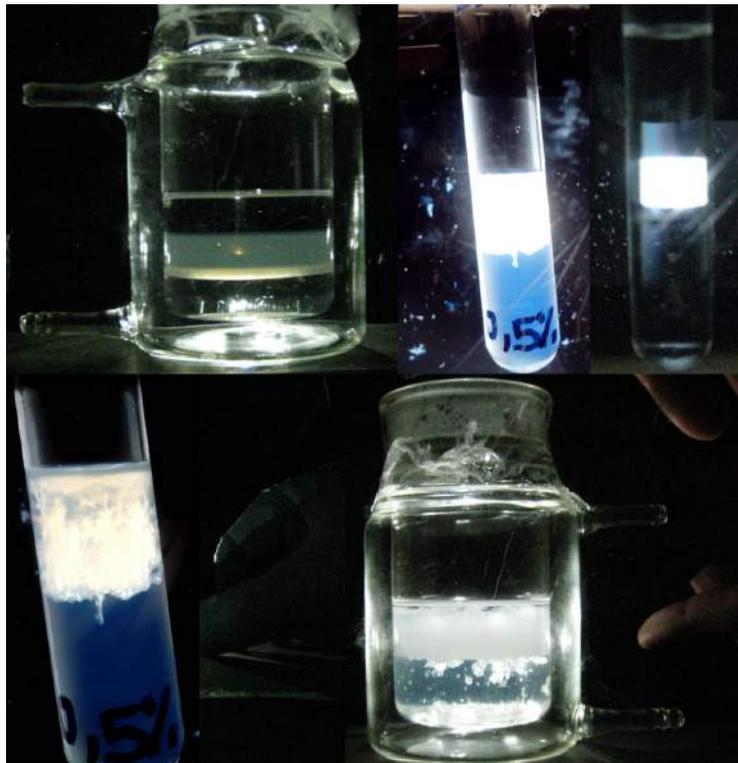


Figura 3.9: Algumas imagens obtidas durante o desenvolvimento da câmara de luz polarizada cruzada.

3.2 Inversão de Fases em Emulsões Modelo

O estudo sobre o equilíbrio de fases enriquece o conhecimento sobre as fases dos sistemas *SOW*. A etapa seguinte do trabalho foi estudar a inversão transicional em emulsões (inversão diretamente relacionada com as transições do comportamento de fases). Para a detecção da inversão de emulsão, duas técnicas foram empregadas, a Condutivimetria e a Espectroscopia de Infravermelho Próximo. Destaca-se aqui a originalidade da segunda. A influência dos cristais líquidos sobre o método de emulsificação *PIT* também foi investigada.

3.2.1 Emprego da Espectroscopia de Infravermelho Próximo *in-situ* para o Monitoramento da Inversão de Fases em Emulsões

Como já relatado no Capítulo II, Revisão Bibliográfica, o método usual para detectar a inversão de fases em emulsões é a condutividade elétrica. Apesar de ser um método simples e versátil, ele não adiciona informações sobre as propriedades das emulsões durante o processo de inversão. Sabe-se que durante a inversão da emulsão, propriedades como viscosidade [178], distribuição de tamanhos de gotas [147] e estabilidade [177] variam acentuadamente. Alguns autores demonstraram que acoplando um torquímetro ao agitador é possível detectar a inversão de fases e obter informações reológicas simultaneamente [7, 67, 131, 203]. No tocante à inversão de fases transicional [7], o monitoramento contínuo da condutividade e da viscosidade permite a identificação de vários fenômenos que ocorrem durante o processo, incluindo variações no tamanho das gotas e transições de morfologias de emulsões múltiplas. Outra proposta encontrada na literatura [149, 151] para o monitoramento da inversão de emulsões investigou a aplicabilidade do retroespalhamento de luz usando o equipamento Turbiscan [126].

A Espectroscopia de Infravermelho Próximo apresenta a vantagem da possibilidade do uso de sondas para realizar medidas *in-situ*, aplicáveis ao monitoramento de processos. O sinal *NIR* é transmitido por meio de fibras ópticas, tornando a técnica não destrutiva. Uma outra característica do *NIR* é que não somente propriedades químicas podem ser obtidas, mas propriedades físicas também são observadas. Para o caso de processos envolvendo sistemas coloidais, dispersões e suspensões, em adição a informação sobre absorção química dos compostos presentes no analito, o espectro *NIR* mostra uma mudança de linha de base devido a diferentes tamanhos de agregados, gotas e partículas. Dessa forma, informações sobre concentração, tamanho e taxa de crescimento de uma determinada fase dispersa podem ser obtidas. Propõem-se que a técnica *NIR in-situ* seja aplicada para monitorar o processo de

inversão de fases em emulsões.

Os Protocolos de Inversão Desenvolvidos: Protocolo do Estado Estacionário e O Ciclo *PIT*

Duas emulsões modelo foram estudadas em termos de inversão de fases. As condições de equilíbrio de fases, dos dois sistemas, um contendo surfactante iônico e outro contendo surfactante não iônico foram determinadas e apresentadas anteriormente.

Nos aparatos experimentais de inversão de fases de emulsão, o fenômeno foi observado por meio de um condutivímetro Gehaka/*CG2000*. Ao mesmo tempo, o processo era monitorado por um espectrofotômetro *NIR (FTNIR) (ABB/FTLA-154)*. Uma sonda de transfectância (Solvias) foi conectada ao instrumento *NIR* para realizar as medidas *in-situ*. O caminho óptico na sonda era 2 x 0,5 mm (1 mm). O software *GRAMS* coletou espectros no modo absorbância. Os espectros reportados eram uma média de 128 repetições para o sistema contendo surfactante iônico e 64 repetições para o sistema contendo surfactante não iônico.

A inversão de emulsão no sistema contendo surfactante iônico ocorria em um vaso de vidro enjaquetado de 1 litro. O agitador (IKA/Labortechnik) foi operado a 500 rpm. Especialmente para o experimento envolvendo o sistema contendo surfactante não iônico, em que a inversão ocorria sob temperaturas mais altas, uma tampa metálica de aço com um acoplamento magnético Bushiglasuster/*bmd075* e um condensador também faziam parte do aparato. Neste sistema, um banho de circulação Julabo *F32* controlava as variações de temperatura medidas por um sensor de *Pt100* acoplado ao condutivímetro.

Os protocolos de inversão utilizados foram o protocolo do estado estacionário e o protocolo contínuo que são descritos a seguir.

Como reportado no Capítulo II, Revisão Bibliográfica, existem alguns protocolos sugeridos na literatura para investigar a inversão de fases em emulsões, ou até mesmo para se formar emulsões com características desejadas através da inversão de fases (métodos de emulsificação).

Dois protocolos são possíveis, o protocolo direto de emulsificação e o protocolo contínuo de emulsificação. O protocolo contínuo geralmente é empregado para sistemas contendo surfactante não iônico, em que a temperatura é variada. O fato da temperatura ser um parâmetro de formulação externo facilita tal procedimento. Encontra-se na literatura, que quando a inversão de fases é investigada por outras variáveis de formulação, o protocolo usado é o direto. Ou seja, forma-se a emulsão, realizam-se as medidas desejadas, e, então, prepara-se outro sistema contendo uma perturbação em relação a formulação anterior, e assim por diante, estudam-se as propriedades da inversão de fases de acordo com essa metodologia. Porém, este protocolo limita as observações na região de transição entre as emulsões do tipo *W/O*

e O/W .

Dessa forma, o presente trabalho propõem o método do regime em estado estacionário por perturbações degrau na formulação de emulsões dinâmicas (sob agitação), para avaliar a inversão de fases transicional. ARAÚJO [18] aplicou esse protocolo para diferentes variáveis de formulação. Usando o mapa WOR , uma rota de inversão pode ser calculada de acordo com a metodologia que segue. O sistema composicional para o qual a dita rota de inversão foi construída, é o mesmo sistema contendo surfactante iônico utilizado nos estudos de equilíbrio de fases, para a razão $HepTol$ 1:1. Plotaram-se as três $WORs$ estudadas (Figuras 3.2, 3.3 e 3.4; $HepTol$ 1:1) e as salinidades do comportamento trifásico em um mapa WOR (Figura 3.10).

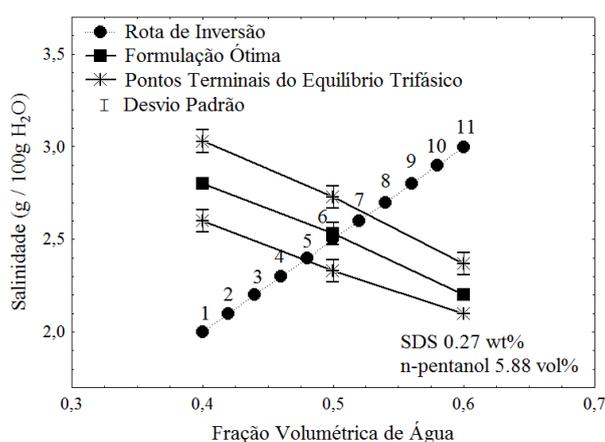


Figura 3.10: Rota da inversão no estado estacionário para o sistema contendo surfactante iônico.

A inversão do sistema contendo surfactante iônico foi realizada através do protocolo do estado estacionário, caracterizado por adições de soluções aquosas contendo $NaCl$, SDS e n -pentanol sob agitação constante. O estado estacionário é perceptível quando a condutividade da emulsão O/W não varia substancialmente com o tempo [105]. A quantidade e concentração das soluções foram calculadas de tal forma que somente a variável de formulação (salinidade) e a WOR eram modificadas. Obviamente, a adição de $NaCl$ e n -pentanol também era necessária para manter a composição global constante, de acordo com o mapa termodinâmico utilizado. Dessa forma, as composições da rota de inversão seguem o estudo de equilíbrio de fases.

Os cálculos foram ajustados de tal forma que os volumes inicial e final no recipiente de mistura eram, respectivamente, 531,2 e 796,9 mL (somando os volumes das fases independentemente). A temperatura na qual o experimento ocorria era a mesma do experimento de equilíbrio de fases (20 ± 1 $^{\circ}C$).

A mistura inicial de surfactante + fase óleo + fase água (SOW) + cosurfactante

foi preparada um dia antes do experimento (Figura 3.11) para o pré-equilíbrio. O procedimento iniciava pela inserção da sonda de condutividade dentro do recipiente de mistura. A salinidade inicial corresponde ao ponto número 1 descrito na rota de inversão (Figura 3.10). De acordo com a Regra de Bancroft, a emulsão inicial deve ser do tipo O/W . Contudo, um cuidado especial deve ser tomado em relação à posição do impelidor dentro do agitador, pois o sistema pode formar emulsões anormais a depender da posição do mesmo. Ou seja, as propriedades de composição e formulação não regem completamente as propriedades da emulsão, que dependem também do protocolo de emulsificação. Neste caso, o impelidor deve ser posicionado na fase que o surfactante forma a microemulsão, ou seja, na fase contínua da emulsão. Com o início do processo de emulsificação, a fase dispersa é “puxada” para o interior da fase contínua.



Figura 3.11: Foto do sistema contendo surfactante iônico durante o pré-equilíbrio.

Depois que a emulsão inicial era formada e o estado estacionário era detectado, o dado de condutividade era anotado e, após a coleta de três espectros, uma nova solução era acrescentada, guiando o sistema ao longo da rota de inversão. A Figura 3.12 mostra o aparato experimental e a Figura 3.13 mostra o esquema experimental.

Para o sistema modelo contendo surfactante não iônico, o fato da temperatura ser uma variável de formulação externa ao sistema SOW permitiu que a inversão de fases fosse realizada de forma dinâmica contínua. Inspirado no protocolo de inversão apresentado por PIZZINO *et al.* [149], o presente trabalho realizou estudos sobre inversão de fases através do ciclo PIT . A ideia desse procedimento é cruzar a temperatura de inversão de fases duas vezes por meio de rampas de aquecimento e resfriamento, sequencialmente.

O sistema SOW contendo surfactante não iônico foi composto por nonilfenol etoxilato EON 9,5 / $HepTol$ (razão molar 1:1) / solução aquosa contendo 1 $gNaCl/100g$ de H_2O . Esse é o mesmo sistema apresentado na Figura 3.7. A con-

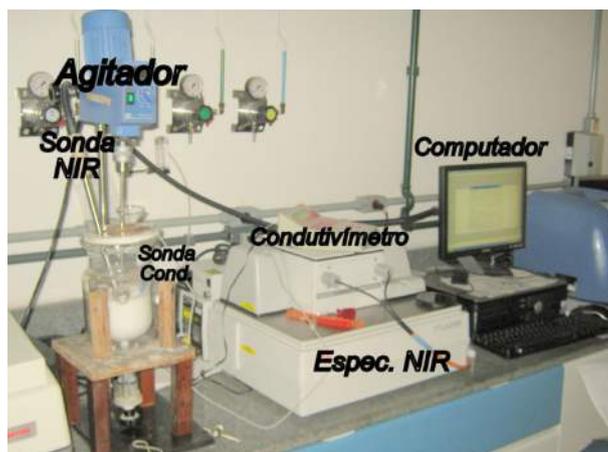


Figura 3.12: Aparato experimental montado para a inversão da emulsão contendo surfactante iônico.

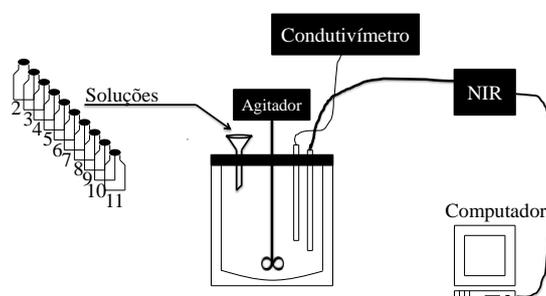


Figura 3.13: Esquema experimental do aparato para a inversão da emulsão contendo surfactante iônico.

centração de surfactante investigada foi 3 *wt%* e a *WOR* do sistema era 1:1. No protocolo contínuo, em que a temperatura era manipulada de forma a cruzar o *PIT* do sistema duas vezes, uma inversão ocorria durante o aquecimento, enquanto outra inversão ocorria durante o resfriamento.

Um dia antes do experimento, o sistema *SOW* foi preparado para pré-equilibrar sob temperatura de 20 °C. O volume total das fases no interior do vaso de mistura, somando os volumes das fases independentemente, foi 500 mL. No início do experimento, as sondas (condutividade, *Pt100* e *NIR* transfectância) e o impelidor eram posicionados apropriadamente no recipiente de mistura. Subsequentemente, a tampa de aço e o condensador eram instalados. Então a agitação e o banho de circulação eram ligados. A temperatura atingia 40 °C em cerca de 5 minutos e, a partir desse patamar, a coleta de dados era iniciada. As taxas (rampas) de resfriamento e aquecimentos foram de aproximadamente 0,6 °C/min. Esta taxa de

variação de temperatura é relacionada com o tempo para o espectrofotômetro coletar 70 espectros. A partir desse procedimento, coletavam-se os espectros de 40 °C até aproximadamente 63 °C; então o processo de resfriamento iniciava. Os espectros *NIR* foram coletados até +/- 43 °C. A Figura 3.14 mostra o aparato experimental e a Figura 3.15 mostra o esquema experimental.

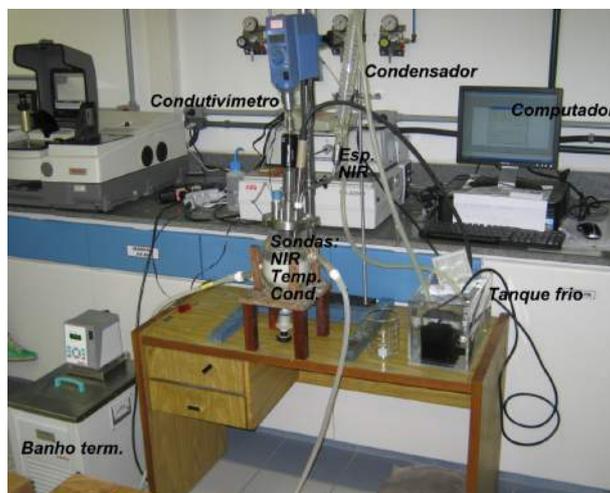


Figura 3.14: Aparato experimental montado para a inversão da emulsão contendo surfactante não iônico.

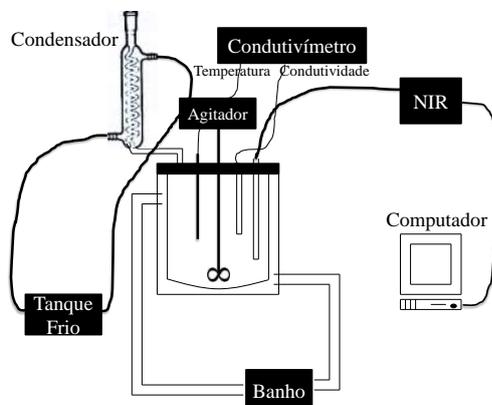


Figura 3.15: Esquema experimental do aparato para a inversão da emulsão contendo surfactante não iônico.

Resultados de Inversão de Fases por Condutivimetria e *NIR*

A acentuada turbidez da emulsão e a turbulência gerada pela agitação faziam com que a relação sinal/ruído das medidas do *NIR* durante a inversão de fases fosse bastante desfavorável. Mas mesmo sem um resultado adequado, ou seja, espectros

mal definidos (medidas ruidosas), houve uma diferença significativa entre as linhas de base dos espectros de emulsões constituídas por diferentes morfologias.

A tática utilizada para contornar essa adversidade foi obter o espectro de *background* (branco) para o ar, normalmente, e depois disso aumentar o ganho do detector para o ganho máximo. O fato da elevada fração de extinção de luz é contrabalanceada por este ganho, evitando a saturação do detector, ou seja, mantendo a proporcionalidade entre o sinal elétrico produzido pelo detector e a quantidade de luz que incide sobre ele. Usando esta tática, os espectros coletados passaram a representar resultados de alta qualidade.

As respostas experimentais de inversão de emulsão para o sistema contendo surfactante iônico estão apresentados na Figura 3.16 como condutividade *versus* salinidade. Os números no gráfico indicam a rota de inversão (Figura 3.10). Até a condição indicada pelo número 4, a emulsão é do tipo *O/W*. Emulsões indicadas pelos números 5 e 6 estão em uma região de transição entre os tipos de emulsão *O/W* e *W/O*. As emulsões a partir do número 7 apresentam a fase óleo como contínua. A Figura 3.17 mostra espectros de absorbância da primeira réplica. Três espectros *NIR* foram coletados para cada relação formulação/*WOR*, durante a rota de inversão, mas o primeiro espectro foi descartado para assegurar que o sistema tivesse atingido o estado estacionário. Dessa forma, cada espectro no gráfico da Figura 3.17 foi tomado como uma média dos dois últimos espectros obtidos para cada formulação discriminada na rota de inversão (Figura 3.10). Observou-se que o estado estacionário foi atingido rapidamente, principalmente pelo fato da baixa tensão interfacial entre as fases que favorece o processo de emulsificação. Um exame da Figura 3.17 mostra uma progressiva mudança da linha de base do espectro durante o processo de inversão. Nota-se que a sonda *NIR* foi capaz de detectar a transição entre as morfologias *O/W* e *W/O*. A Figura 3.18 mostra um diagrama de validação entre a medida do *NIR* (número de onda de 5.200 cm^{-1}) e a medida do condutivímetro. Neste gráfico, fica evidente a correlação entre os dois tipos de medidas.

A Figura 3.19 mostra os resultados experimentais de monitoramento para a condutividade *versus* temperatura de três experimentos de inversão de fases independentes usando o ciclo *PIT*. É possível observar que os experimentos apresentaram boa reprodutibilidade e que o condutivímetro foi capaz de indicar as transições de morfologia.

A Figura 3.20 mostra a coleção de espectros coletados para uma das réplicas durante o aquecimento. O espectro *NIR* obtido mostrou uma mudança de linha de base entre as duas morfologias normais, detectando claramente a região de inversão de fases. Aqui, os resultados de absorbância do número de onda de 5200 cm^{-1} foram escolhidos para comparar os resultados obtidos entre o condutivímetro e o *NIR*

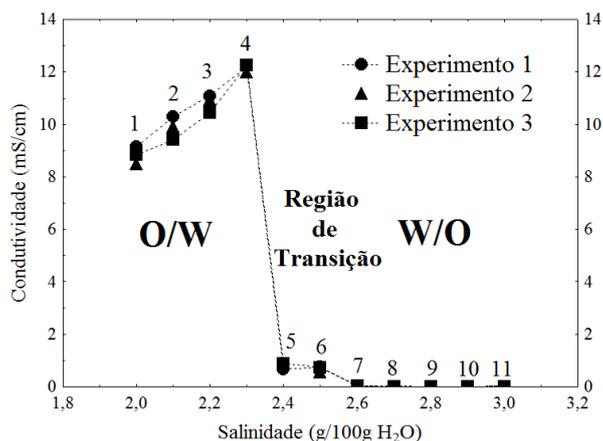


Figura 3.16: Resultados de Condutividade *versus* Salinidade para a inversão da emulsão do sistema contendo surfactante iônico.

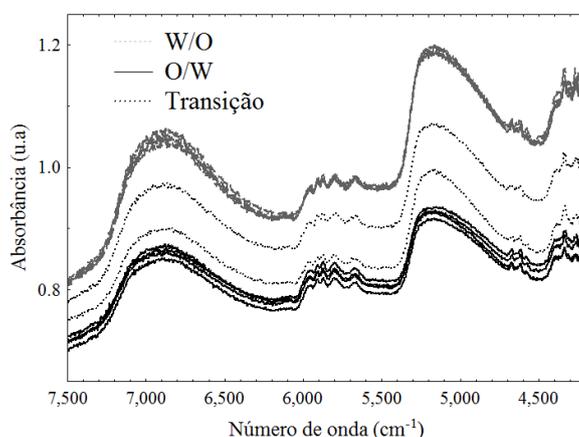


Figura 3.17: Espectros *NIR* da primeira réplica para a inversão de emulsão do sistema contendo surfactante iônico.

(Figura 3.21). O gráfico contém os resultados da triplicata. Como a temperatura variou continuamente, a média entre a temperatura de início de coleta do espectro e final foi calculada e plotada neste gráfico. De acordo com a Figura 3.21, existe uma clara relação entre as medidas usando o condutivímetro e o *NIR*.

A Figura 3.22 mostra a variação da absorbância para diferentes números de onda de uma das triplicatas envolvendo o *NIR*. Importantes informações podem ser obtidas através da análise desses gráficos. Por exemplo, verifica-se que as variações da linha de base na região de transição são relacionadas com as variações de distribuição de tamanhos de gotas em concordância com o que já foi relatado na literatura [147, 181]. Esses trabalhos citados mediram o tamanho médio de distribuição de gotas nas proximidades da inversão de fases. A variação dessa propriedade exhibe um comportamento complexo como resultado da competição entre dois efeitos

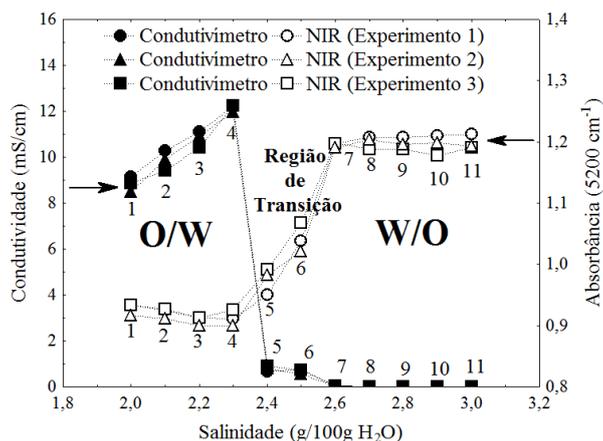


Figura 3.18: Diagrama de validação do *NIR* como um instrumento para detectar a inversão de fases na emulsão contendo surfactante iônico.

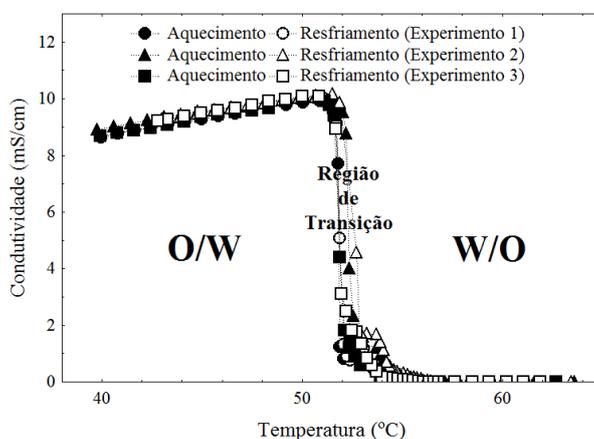


Figura 3.19: Resultados de Condutividade *versus* Temperatura para a inversão da emulsão do sistema contendo surfactante não iônico.

dinâmicos que produzem respostas opostas sobre o tamanho das gotas formadas. Quando a formulação ótima é aproximada tanto provinda de uma emulsão do tipo *O/W* quanto provinda de uma emulsão do tipo *W/O*, a tensão interfacial decresce favorecendo o processo de quebra das gotas e, dessa forma, existe a tendência para a produção de gotas menores. Contudo, a estabilidade da emulsão decresce fortemente no limite para a formulação ótima, favorecendo a coalescência instantânea das gotas e, portanto, a formação de gotas maiores. Isto significa que as mudanças de linha de base encontradas via sonda *NIR* podem fornecer informações sobre espalhamento, diretamente relacionadas com a variação de tamanhos de gotas durante a inversão transicional de emulsões. A presença de dois mínimos dentro da região de transição de fases é associada com a ocorrência de dois mínimos no tamanho de gota médio, resultantes do compromisso ótimo entre a tensão interfacial e a estabi-

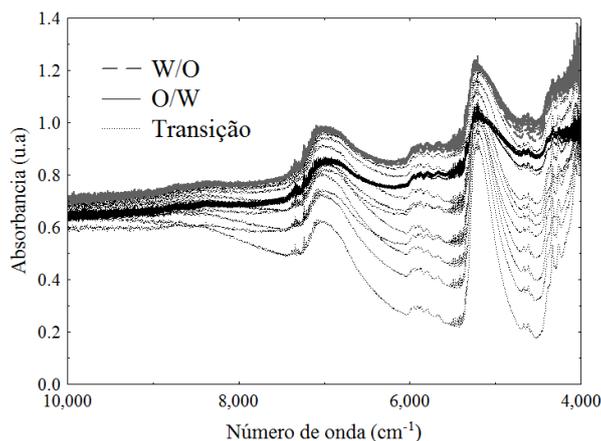


Figura 3.20: Espectros *NIR* da terceira réplica para a inversão de emulsão do sistema contendo surfactante não iônico.

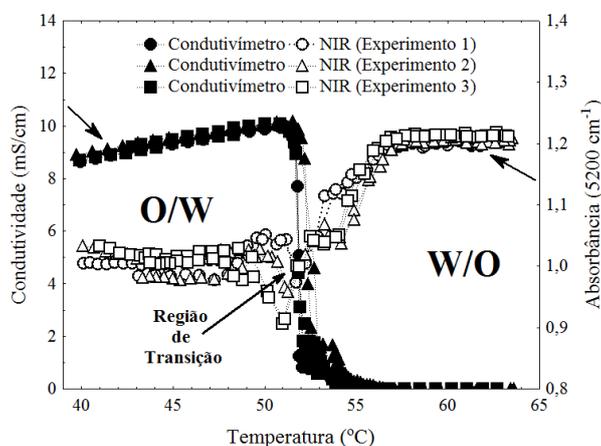


Figura 3.21: Diagrama de validação do *NIR* como um instrumento para detectar a inversão de fases na emulsão contendo surfactante não iônico.

lidade dinâmica. Já na região físico-química de afinidade balanceada, um máximo no tamanho de gota ocorre pois a taxa de coalescência cresce rapidamente. Um mapeamento similar a este foi obtido por ALLOUCHE *et al.* [7] usando uma medida indireta de viscosidade.

A Figura 3.22 também mostra que existe uma diferença de linhas de base nos processos de aquecimento e resfriamento da emulsão *O/W*. Essa diferença representa um resultado importante, relacionado com o tamanho de gotas. Durante o processo de aquecimento, a emulsão é preparada diretamente, enquanto que no resfriamento, a emulsão *O/W* é preparada pelo método de emulsificação *PIT*, que produz gotas menores e de distribuição mais estreita, o que deve alterar o espalhamento de luz e, conseqüentemente, a linha de base do espectro.

O mapeamento usando *NIR* e o condutivímetro são similares, mas o primeiro

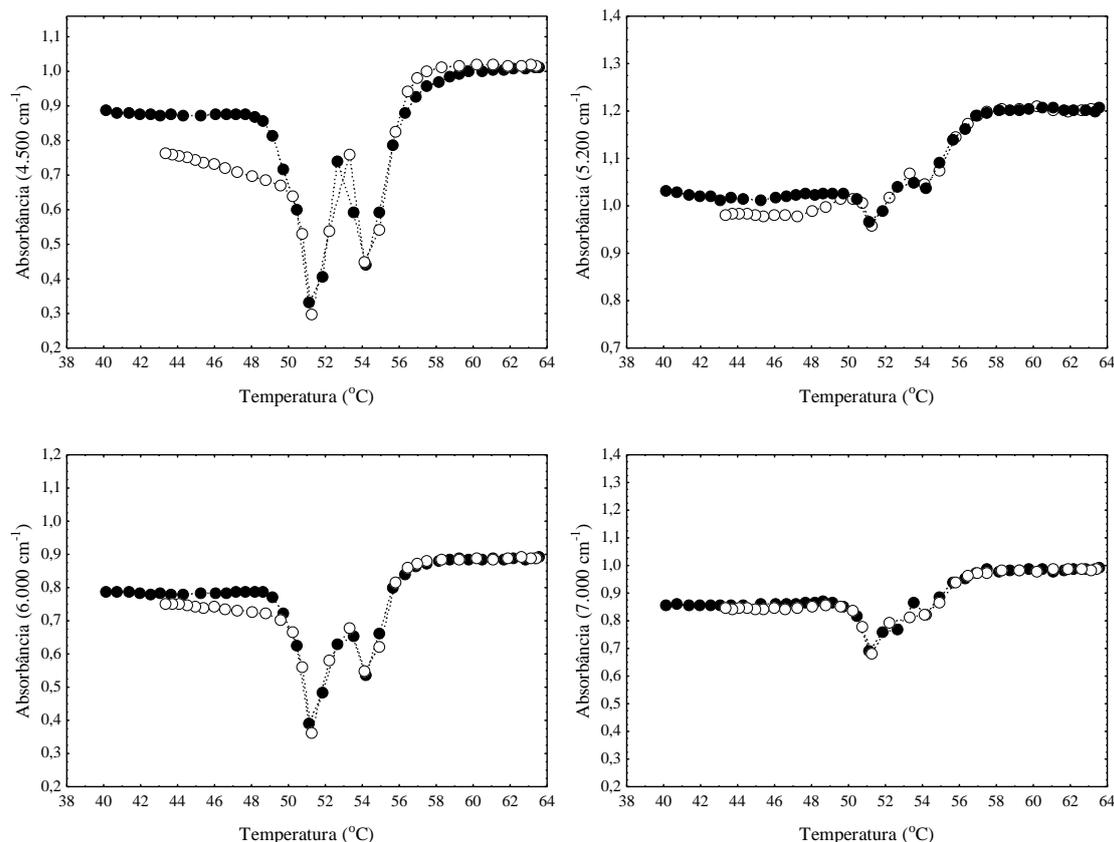


Figura 3.22: Variação da absorção em diferentes números de onda para a réplica 2. São mostrados os número de onda de 4.500, 5.200, 6.000 e 7.000 cm^{-1} . Bola fechada aquecimento e bola aberta resfriamento.

fornece mais informações na região de transição da inversão. É importante notar que não é apropriado avaliar mudanças no tamanho de gotas para o sistema contendo surfactante iônico, uma vez que a WOR varia no processo.

O desenvolvimento de métodos experimentais *in-situ* para a detecção da inversão de fases em emulsões é importante devido à pronunciada instabilidade das mesmas durante a região de transição de fases. Frequentemente, teorias de espalhamento de luz explicam o comportamento da luz *NIR* nos mais variados tipos de dispersões. Alguns trabalhos [21, 79, 91] aplicam estas teorias para sistemas diluídos. Contudo, efeitos de espalhamento múltiplo de luz são esperados para sistemas mais concentrados em termos de fase dispersa, dificultando o tratamento teórico. Dessa forma, técnicas de calibração, as quais relacionam os espectros com dados de algum outro procedimento experimental padrão, devem ser usadas para obtenção de informações quantitativas.

Um outro resultado interessante provém de uma comparação entre a Figura 3.22 e a Tabela 3.1, que apresenta bandas de absorção da região *NIR*. Esta análise

mostra que as mudanças de linha de base são pronunciadas para números de onda que não são relacionados com o sinal *OH*, que apresentam efeitos de absorção mais pronunciados. Já os efeitos de espalhamento são mais pronunciados nos números de onda em que efeitos de absorção dos compostos químicos são menos pronunciados. Isto ocorre pois a extinção de luz *NIR*, que define a linha de base do espectro, é função de ambos; espalhamento e absorção.

Tabela 3.1: Bandas de absorção características da região *NIR* (adaptado de SJÖBLOM *et al.* [196]).

Banda de absorção	Número de onda (cm ⁻¹)
O-H primeiro sobretom	7.143-6.896
O-H combinação	5.263-5063
C-H segundo sobretom	8.888-8.163
C-H combinação do primeiro sobretom	7.404-6.896
C-H primeiro sobretom	6.154-5.634
C-H combinação	5.128-4.081

3.2.2 Influência dos Cristais Líquidos Sobre o Método de Emulsificação por Temperatura de Inversão de Fases

As emulsões consistem de pelo menos uma fase líquida contínua e uma fase líquida dispersa, onde diversos mecanismos interfaciais atuam para manter a estabilidade da dispersão sobre diferentes escalas de tempo. Uma vez que a exigência de estocagem é algo típico, o trabalho em aplicações industriais para o desenvolvimento de produtos estáveis é um dos maiores esforços dispensados pela ciência das emulsões. Por isso, uma variedade de métodos têm sido desenvolvidos ao longo dos anos, com o foco na produção de emulsões contendo pequenas gotículas e de estreita faixa de distribuição de tamanhos, que são propriedades relacionadas com a estabilidade de longa duração. TADROS *et al.* [213] discute algumas razões pelas quais as emulsões contendo tamanhos de gotas pequenos (diâmetro na ordem de 10^{-8} - 10^{-7} m) apresentam estabilidade melhorada contra o campo gravitacional (sedimentação e *creaming*), floculação e coalescência.

Uma das características que torna difícil o processo investigativo sobre as emulsões é a dependência das propriedades não somente sobre o modo de produção, mas também ao longo de todo o caminho da produção, englobando o pré-tratamento dos componentes, principalmente no que diz respeito à solubilização do surfactante.

Como comentado no Capítulo II, Revisão Bibliográfica, um modo possível de fazer referência ao processo de produção de emulsão como um todo é “protocolo de

emulsificação” [6, 145, 162]. Para originar uma emulsão, o experimentalista pode colocar os componentes ao mesmo tempo em um recipiente, onde o processo de cisalhamento é realizado na sequência. Contudo, existem algumas providências usualmente aplicadas para obtenção de melhores resultados em termos de estabilidade.

Por exemplo, o surfactante pode ser dissolvido na futura fase contínua da emulsão e, então, a fase dispersa é introduzida aos poucos durante a agitação. Um outro tipo de método que usa a ordem de adição e a solubilização do surfactante em uma das fases é o método via inversão catastrófica. A ideia básica do método é colocar o surfactante na fase que ele apresenta menor afinidade. Continuando o processo, a adição gradual de outra fase, a que o surfactante apresenta mais afinidade, força a princípio o aparecimento de emulsões abnormais que são seguidas pela inversão de fases e conclusão do procedimento. O outro tipo de inversão de fases, a transicional, também é usada como método de emulsificação, sendo na maior parte das vezes relacionada com a variação da temperatura em sistemas contendo surfactante não iônico. A inversão de emulsão transicional, como já destacado, é acompanhada por transições de fases causadas pela mudança do *HLD* do sistema de positivo para negativo ou *vice-versa*.

Com o desenvolvimento da ciência das emulsões, algumas terminologias têm sido empregadas para reportar os elementos relacionados com o campo. Por exemplo, emulsões persistentes de gotas diminutas são usualmente chamadas de nanoemulsões [198, 205, 213] ou com menos frequência de miniemulsões [86, 152], dentre outras denominações. As técnicas para produção destas emulsões são classificadas como métodos de emulsificação de alta energia ou baixa energia. Os métodos de emulsificação de baixa energia geralmente usam a inversão de fases. Por outro lado, os métodos de emulsificação de alta energia utilizam equipamentos como os *Colloid Mills* e homogenizadores de alta pressão para a produção de emulsões.

O uso de qualquer método de emulsificação, e as características relacionadas com a ordem de adição e a solubilização do surfactante estão ligados ao protocolo de emulsificação. Na verdade, existem muitas propriedades, intrínsecas de cada sistema, as quais são relevantes para a produção de emulsões estáveis. Uma delas é a presença de fases líquidas cristalinas, verificada há muito tempo por FRIBERG [61]. Muitos artigos [64, 77, 113, 115, 118, 119, 199, 201] apontam a importância das fases de cristal líquido para a estabilidade de longo período das emulsões, principalmente no tocante à presença de cristais líquidos durante métodos de emulsificação de baixa energia. Uma descrição sobre a dinâmica envolvida neste processo ainda falta na literatura.

De acordo com o que já foi fundamentado e desenvolvido nesta Tese, a Espectroscopia de Infravermelho Próximo *in-situ* é uma ferramenta útil para monitorar os eventos que acontecem durante a inversão de fases transicional. Encontrou-se

que o ciclo *PIT* permite a comparação entre uma emulsão *O/W* de mesma formulação preparada convencionalmente e preparada pelo método *PIT*. Neste sentido, classificam-se aqui, sistemas potenciais para a formação de emulsões contendo ou não contendo cristais líquidos, por meio de experimentos de equilíbrio de fases usando a câmara de luz polarizada cruzada. Adicionalmente, experimentos de estabilidade/distribuição de tamanho de gotas durante testes centrífugos (usando o equipamento *LUMisizer*) foram realizados para mostrar as diferenças entre as emulsões preparadas diretamente, e as emulsões preparadas pelo método *PIT*.

O aparato experimental e a metodologia do ciclo *PIT* apresentam as mesmas características dos experimentos utilizados para a validação do *NIR*, exceto que a fase óleo agora é o heptano puro e a média de grupamentos de óxido de etileno por molécula de surfactante é 7,5 ao invés de 9,5. Para evitar a formação de fases de cristal líquido, n-butanol foi adicionado a alguns sistemas numa proporção de 2 *vol%*.

A Centrífuga Analítica

A centrífuga analítica *LUMisizer* foi usada para acompanhar a evolução de separação de fase e de distribuição de tamanho de gotas contra o campo centrífugo através de um arranjo experimental que proporciona perfis de extinção de luz no tempo e no espaço (*STEP Technology*). Ou seja, o equipamento permite obter perfis de extinção de luz ao longo de um tubo teste em função do tempo que uma amostra é sujeita ao campo centrífugo.

Como mostrado na Figura 3.23, a rotina experimental do instrumento compreende introduzir um pequeno volume de emulsão em tubos teste próprios do equipamento, os quais são encaixados na posição horizontal dentro do instrumento. Isso permite que as emulsões sejam analisadas ao longo da direção do campo centrífugo, em que a separação entre as fases é esperada, a depender das propriedades da emulsão. As condições do experimento foram as seguintes; temperatura de 40 °C, rotação de 2000 *rpm* e o tempo da amostra sob campo centrífugo foi 3 minutos. A repetibilidade foi dois tubos teste juntos na centrífuga, o que também serviu para equilíbrio na centrífuga. Informações sobre a estabilidade da emulsão contra o campo centrífugo e distribuição de tamanho de gotas foram proporcionados pelo instrumento.

Durante cada experimento, duas amostras eram analisadas na centrífuga, a primeira quando o sistema passava por 40 °C durante o aquecimento, e a outra quando o sistema atingia também 40 °C, só que durante o resfriamento (emulsificação *PIT*).

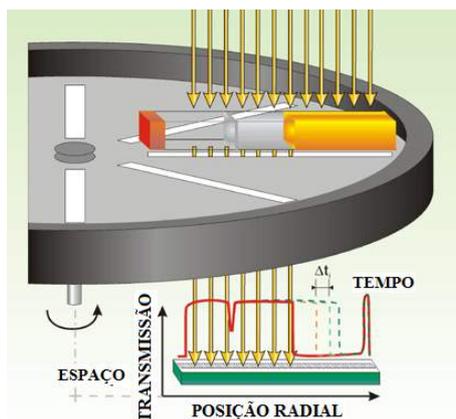


Figura 3.23: Esquema de operação do equipamento. É uma centrífuga analítica multi-amostra que obtém perfis de extinção de luz *NIR* no espaço e no tempo.

Experimentos de Equilíbrio de Fases - Sistemas Contendo e não Contendo Fase de Cristal Líquido

O experimento de comportamento de fases foi realizado em tubos teste com tampa de rosca de volume 20 mL. Os tubos foram preenchidos com 8 mL de solução aquosa contendo salinidade de 1 gNaCl/100g de H₂O, 8 mL de heptano e uma quantidade de surfactante tal que a composição atingia 3 wt%. Em tubo teste selecionado, álcool (n-butanol) foi adicionado. As amostras de comportamento de fases eram gentilmente agitadas de tal forma que todos os componentes eram colocados em contato sem possibilidade de ocorrência de emulsificação proeminente. Isto foi repetido três vezes durante o primeiro dia do experimento e então os sistemas equilibraram por aproximadamente um mês sob temperatura ambiente. Os tubos teste resultantes foram avaliados pela câmara de luz polarizada cruzada. A fase líquida cristalina foi detectada pelo brilho.

A Figura 3.24 mostra os dois tubos teste para as duas formulações desenvolvidas. O tubo da esquerda contém o sistema que equilibrou na ausência de cosurfactante. O segundo tubo, o da direita, é exatamente o mesmo sistema, exceto por conter n-butanol a 2 vol%. É evidente a diferença entre os tubos teste, o tubo da esquerda apresenta uma fase com propriedade birrefringente, enquanto o tubo da direita não apresenta fase com tal propriedade. As outras fases presentes nos tubos são uma fase óleo em excesso, uma solução coloidal, e uma microemulsão aquosa.

Testando os Padrões - Inversão de fases em Sistemas Contendo e Não Contendo Fase de Cristal Líquido

Ciclos *PIT* foram estabelecidos para ocorrerem em um recipiente de mistura (Figura 3.15) com os padrões de comportamento de fases conhecidos. Considerando o sis-

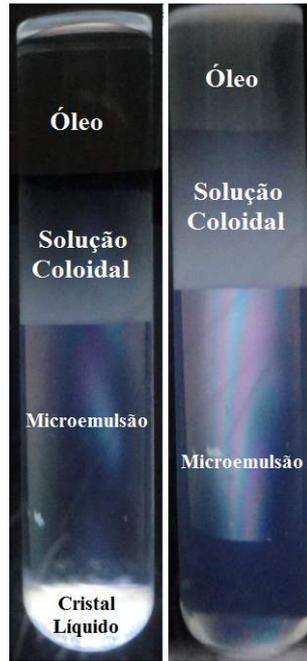


Figura 3.24: Fotografia do estudo de equilíbrio de fases. Sistemas contendo e não contendo fase líquida cristalina. O cristal líquido é observado pelo brilho.

tema contendo cristal líquido, os resultados de condutividade e a variação das linhas de base dos espectros foram similares aos experimentos de validação do *NIR* para o sistema contendo surfactante não iônico (experimentos apresentados na seção anterior). O monitoramento por condutividade resultou em uma curva bem conhecida da literatura [85, 124, 139, 150], caracterizada por uma drástica queda de condutividade seguida por um discreto aumento e decréscimo da mesma (Figura 3.25).

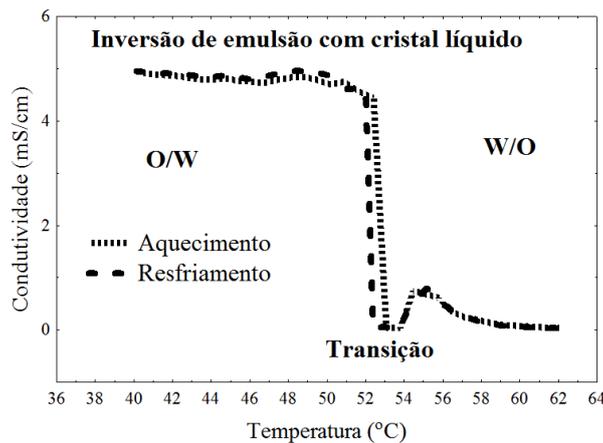


Figura 3.25: Resultados de Condutividade *versus* Temperatura para a inversão da emulsão do sistema contendo cristal líquido.

O processo resultou em um comportamento de histerese [120] na saída da região de transição durante o processo *PIT*, que também foi detectado de maneira repro-

dutível pelo *NIR*, como evidencia a Figura 3.26 para o número de onda de 6.000 cm^{-1} . Os dois mínimos e o máximo de absorbância durante a região de transição de fase também foram evidenciados e as linhas de base do aquecimento e do resfriamento foram diferentes, porém, desta vez existiu um cruzamento entre elas. As linhas de base da emulsificação direta (aquecimento) e da emulsificação pelo método *PIT* (resfriamento) foram distintas, provando que essas emulsões são diferentes. Os argumentos ficarão mais claros a partir da apresentação das respostas obtidas pela centrífuga analítica, que serão mostradas adiante.

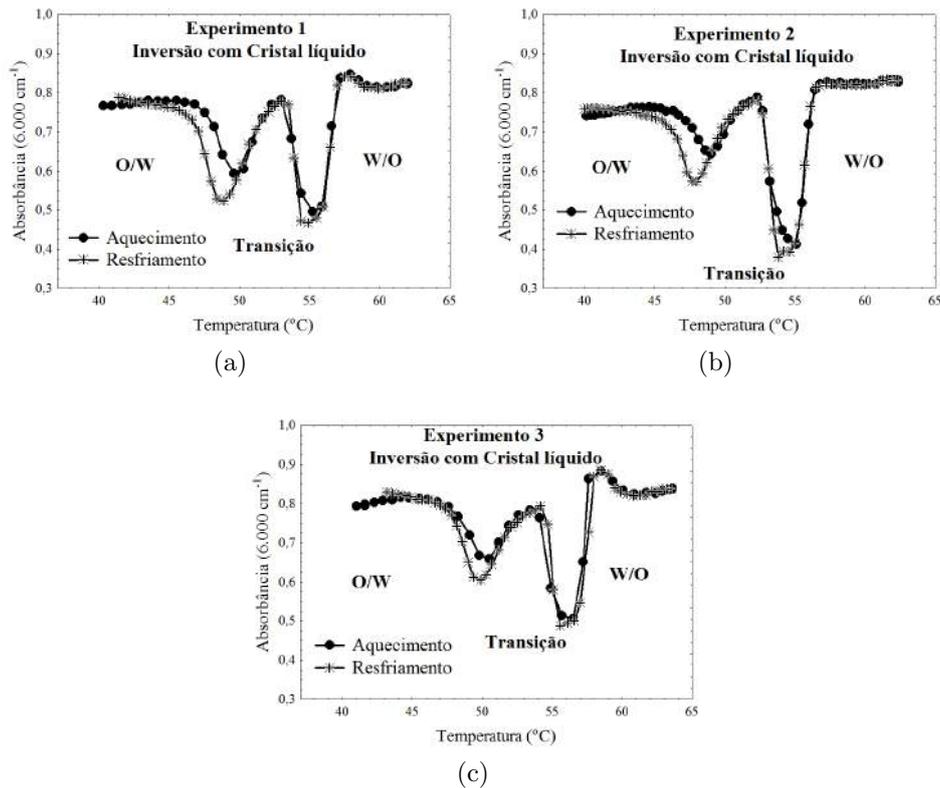


Figura 3.26: Resultado *NIR* dos três ciclos *PIT* (triplicatas a, b e c). Emulsão contendo cristal líquido. Uma histerese reproduzível foi detectada no processo de resfriamento.

O outro sistema investigado, o que não forma cristal líquido, apresentou um padrão de inversão peculiar. Durante o aquecimento, o processo de inversão apresentou um comportamento esperado, mas o processo de resfriamento foi caracterizado pela inversão da emulsão somente a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que pode ser considerado uma histerese pronunciada (Figura 3.27). As respostas usando o *NIR* (Figura 3.28) foram bastante distintas se comparado ao sistema contendo cristal líquido. Primeiro, não é possível reconhecer os dois mínimos de tamanho de gotas durante o processo de inversão de fases da emulsão mas, apesar disso, é possível observar a região de transição de fases para este sistema. A Figura 3.27 mostra os resultados de condutividade, enquanto a Figura 3.28 mostra os resultados obtidos pelo *NIR*.

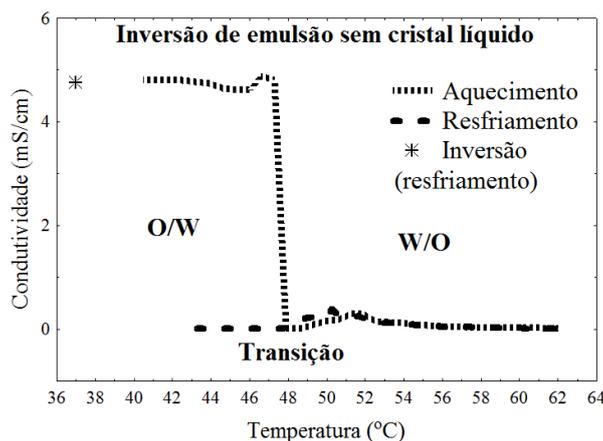


Figura 3.27: Resultados de Condutividade *versus* Temperatura para a inversão da emulsão do sistema sem cristal líquido.

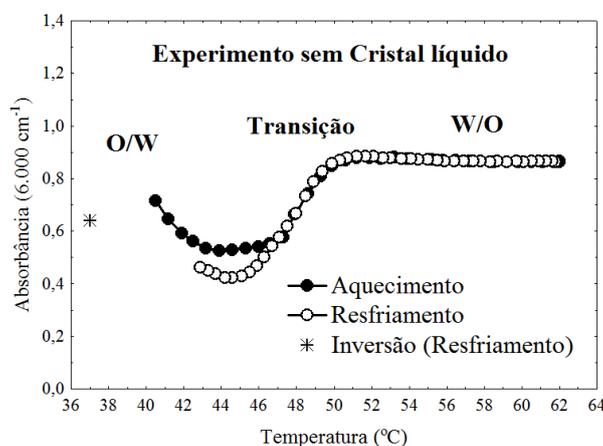
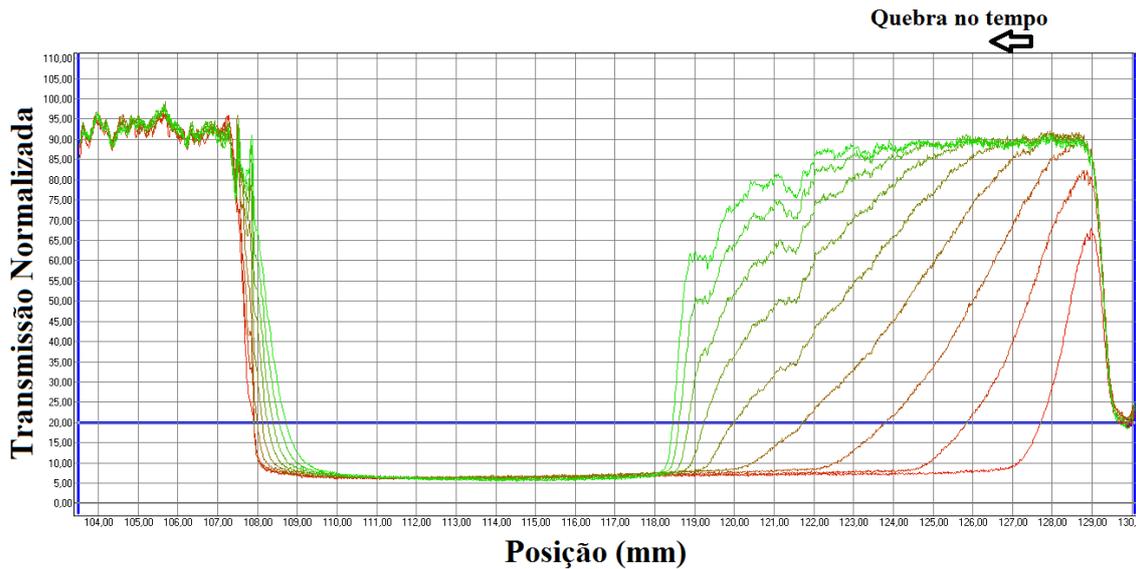


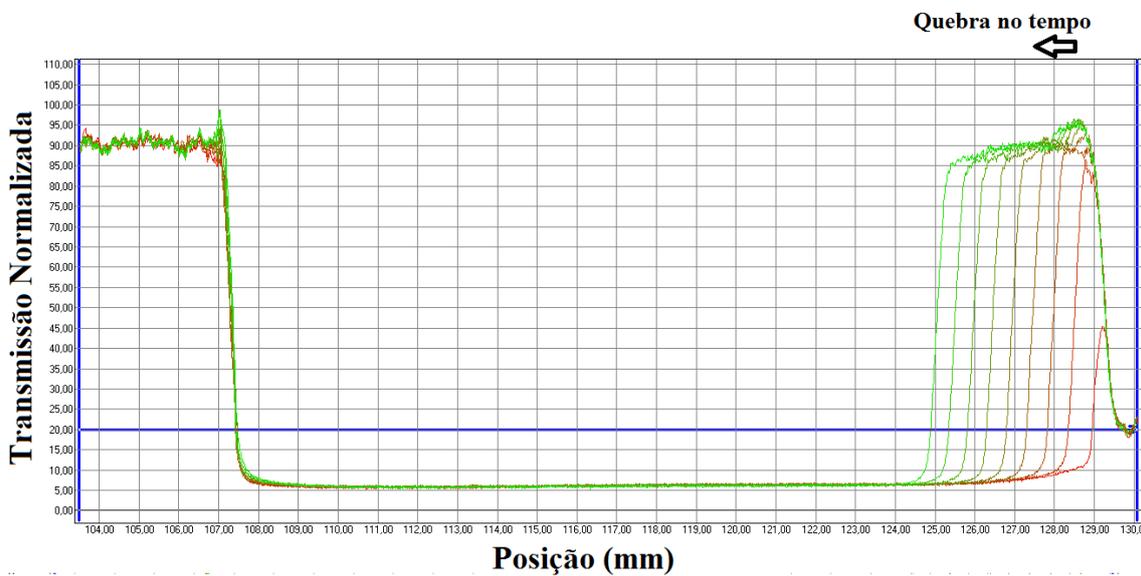
Figura 3.28: Resultado *NIR* de um ciclo *PIT*. Emulsão sem cristal líquido. Uma grande histerese foi detectada no processo de resfriamento.

Durante o início e o final de cada ciclo, dois pequenos volumes eram amostrados do vaso de agitação, um durante o processo de aquecimento (emulsificação direta) e outro durante o processo de resfriamento (emulsificação *PIT*), para serem analisados na centrífuga analítica. A Figura 3.29 mostra os resultados provindos de um teste de estabilidade no tempo para um ciclo *PIT* usando a emulsão que continha cristal líquido. Pode-se comparar os resultados obtidos na emulsificação direta (aquecimento) e na emulsificação *PIT* (resfriamento). De acordo com os perfis ao longo dos tubos, fica claro que a emulsão produzida pelo *PIT* era muito mais estável contra o campo centrífugo que a emulsão preparada diretamente.

A Figura 3.30 mostra os resultados para a emulsão que não continha cristal líquido. Como a emulsão só invertia a 37 °C, essa foi a temperatura de amostragem tanto durante o aquecimento quanto durante o resfriamento. Para ambas emulsões,



(a)

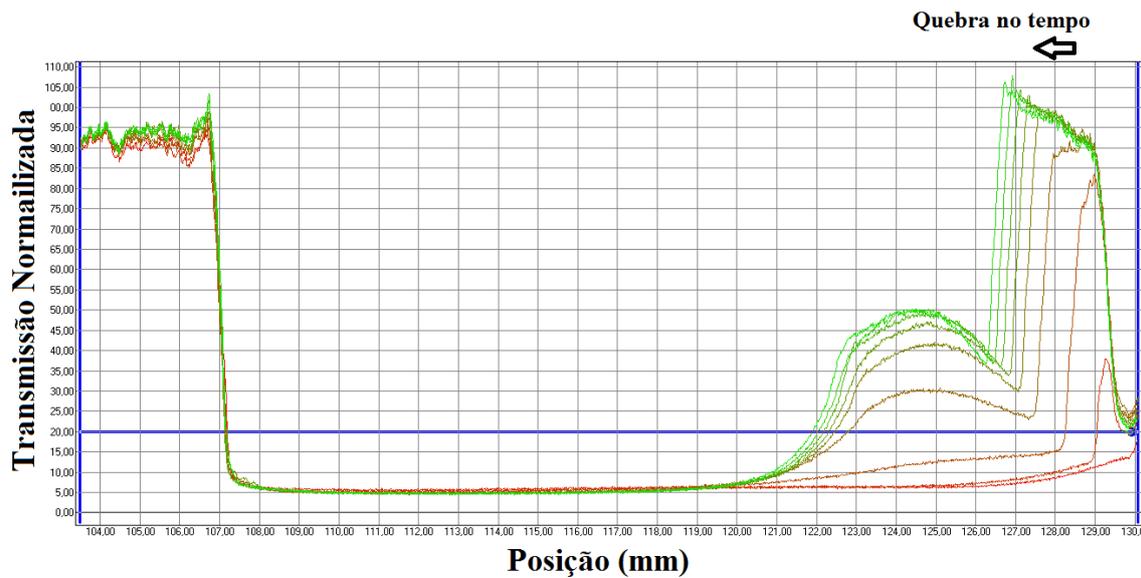


(b)

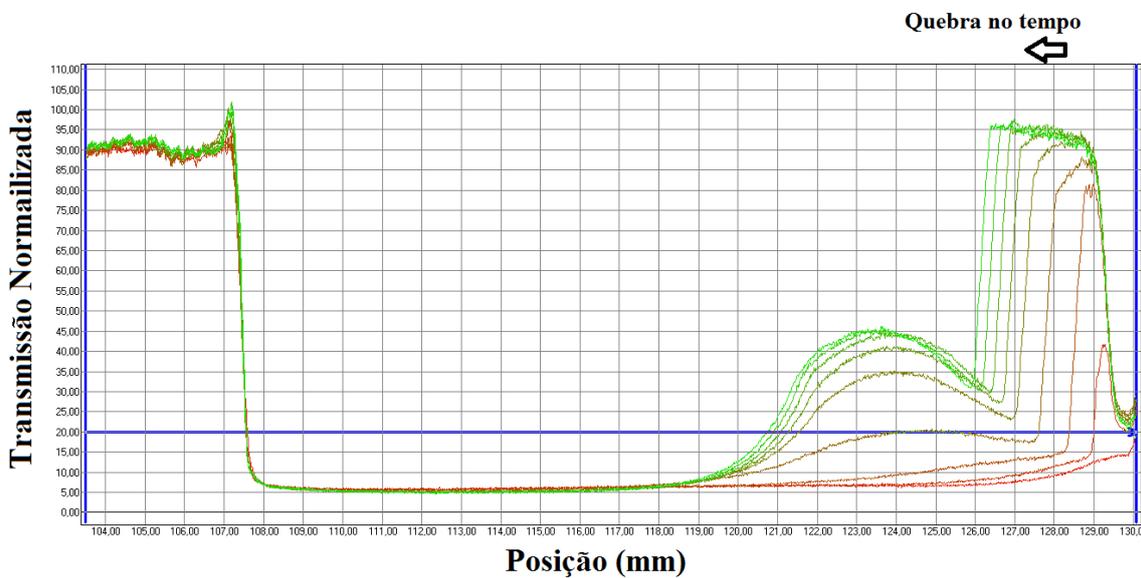
Figura 3.29: Estudo da estabilidade da emulsão via Centrífuga analítica. Sistema contendo cristal líquido. Comparação entre a estabilidade da emulsão preparada diretamente (a, aquecimento) e pelo método *PIT* (b, resfriamento). Os resultados mostram claramente que a emulsão produzida pelo *PIT* é mais estável.

os perfis de estabilidade foram quase iguais entre si. A característica do resultado de estabilidade encontrado para esse sistema, que apresenta dois máximos, provavelmente se dá pelo comportamento trifásico com duas fases turvas, onde uma deve ser uma emulsão, e a outra uma microemulsão.

A análise da distribuição de tamanhos de gotas nesses sistemas leva às mesmas conclusões que aquelas obtidas para a estabilidade. Como mostrado na Figura 3.31, para a emulsão contendo cristal líquido, a inversão *PIT* resulta em gotas menores e a distribuição de tamanhos é mais estreita se comparado à emulsão preparada



(a)

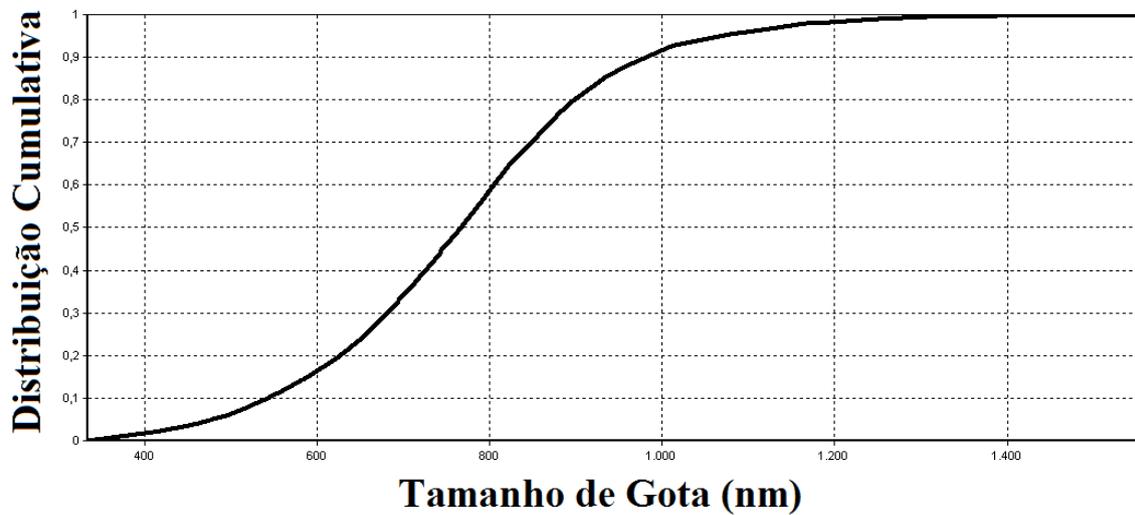


(b)

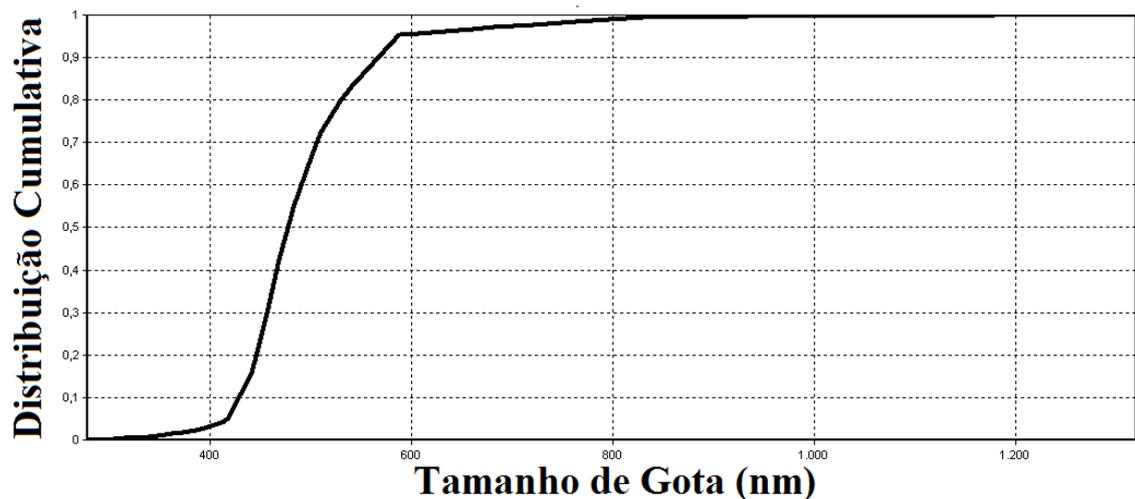
Figura 3.30: Estudo da estabilidade da emulsão via centrífuga analítica. Sistema sem cristal líquido. Comparação entre a estabilidade da emulsão preparada diretamente (a, aquecimento) e pelo método *PIT* (b, resfriamento). Os resultados mostram que as emulsões são equivalentes em termos de estabilidade.

diretamente, a qual apresenta uma curva de distribuição acumulada que ocupa uma faixa ampla de tamanhos. Considerando todos os experimentos realizados com o sistema contendo cristal líquido, o tamanho médio de gota do processo de emulsificação durante o aquecimento foi de aproximadamente $0,8 \mu m$, enquanto que para o processo de emulsificação por resfriamento foi $0,4 \mu m$. A respeito do sistema sem cristal líquido, considerando todos os experimentos realizados, as gotas foram bastante similares em tamanho (média próxima de $0,7 \mu m$) e distribuição (faixa ampla), para ambos processos, resfriamento e aquecimento (Figura 3.32). Dessa forma,

os resultados de estabilidade e tamanho de gotas estão conectados pela relação conhecida que existe entre essas propriedades. Emulsões contendo gotas de pequenos tamanhos e distribuição estreita, normalmente são estáveis.



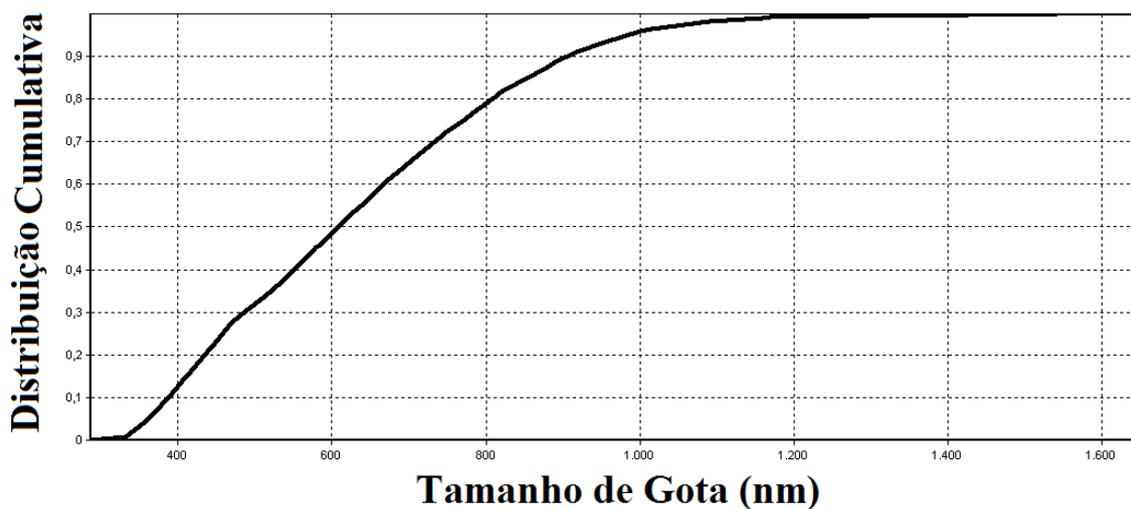
(a)



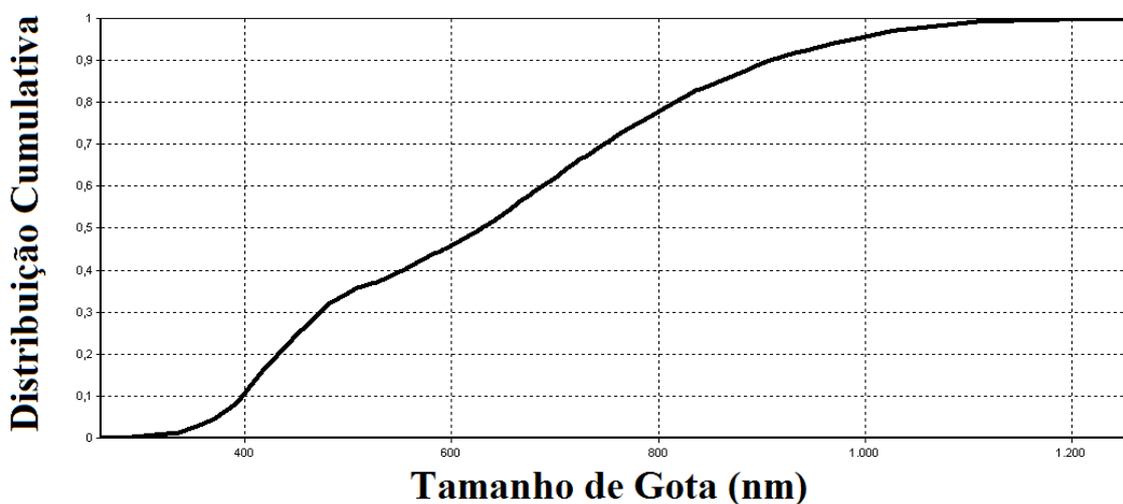
(b)

Figura 3.31: Estudo da distribuição de tamanho de gotas via centrífuga analítica. Sistema contendo cristal líquido, comparação entre o aquecimento (a, emulsificação direta) e o resfriamento (b, emulsificação *PIT*). Os resultados mostram claramente que a emulsão produzida pelo *PIT* apresenta gotas menores e de distribuição mais estreita.

Os resultados encontrados aqui ajudam a compreender o método de emulsificação *PIT*. A região de transição da inversão apresenta um potencial de formulação de emulsão equilibrado, um *HLD* próximo de zero. Em outras palavras, o potencial de formação de emulsão, de acordo com a Regra de Bancroft, é equilibrado quando o sistema *SOW* sob agitação encontra-se na região de transição. Apesar da formulação balanceada, algumas evidências, que surgiram principalmente a partir dos resultados



(a)



(b)

Figura 3.32: Estudo da distribuição de tamanho de gotas via centrífuga analítica. Sistema sem cristal líquido, comparação entre o aquecimento (a, emulsificação direta) e o resfriamento (b, emulsificação *PIT*). Os resultados mostram claramente que as emulsões são equivalentes em termos de *DTG*.

obtidos pelo *NIR*, apontam que a região de transição da inversão pode ser subdividida em três partes. Uma parte mais hidrofílica, uma outra mais lipofílica, e uma terceira que seria o balanço total, correspondente efetivamente ao *HLD* zero.

É importante reconhecer e diferenciar estas regiões, pois elas apresentam diferentes tendências para a formação de diferentes morfologias, as quais são melhor definidas quando fases líquidas cristalinas estão presentes, de acordo com a discussão que segue.

É importante notar que a Regra de Bancroft deve agir na região de transição da inversão, produzindo emulsões com diferentes graus de estabilidade dinâmica. Somente no ponto exato de inversão ($HLD = 0$), o mecanismo que é o cerne das

emulsões, o qual explica a Regra de Bancroft, não age. Nesta condição, pode-se dizer que uma dispersão de líquido é formada ao invés de uma emulsão. Dessa forma, uma outra questão importante aqui, é a diferença entre emulsões e dispersões líquidas, que já fora discutida no Capítulo II, Revisão Bibliográfica [18]. É importante assumir que a fronteira entre emulsão e dispersão líquida existe. Muito embora tal transição não possa ser facilmente determinada, mais importante que isso considerando o desenvolvimento científico atual, é reconhecer a sua existência.

Neste sentido, comparando o sistema contendo fase de cristal líquido e o sistema sem esta fase, considerando as regiões de transição das inversões estudadas, é evidente que a emulsão contendo cristal líquido apresenta uma morfologia melhor definida se comparada com a segunda emulsão. Embora a escala do gráfico não permita uma boa visualização, durante a região de transição da emulsão sem cristal líquido (Figura 3.27), a medida de condutividade foi um tanto ruidosa, o que indica menor estabilidade dinâmica [18]. Já a emulsão do sistema contendo cristal líquido apresenta medidas pouco ruidosas de condutividade durante a região de transição. Considerando agora os resultados obtidos pelo *NIR*, os dois mínimos de tamanhos médios de gotas são claramente detectados para os sistemas contendo cristal líquido, o que não ocorre para o outro sistema. Na verdade, esses dois mínimos também devem ocorrer para o sistema sem fase de cristal líquido na formulação, porém, esta diferença deve ser mais discreta por causa da menor estabilidade dinâmica da emulsão durante a região transicional. Em outras palavras, os dois mínimos ainda devem existir, mas o *NIR* não apresenta resolução suficiente para detectá-los.

A presença dos cristais líquidos proporciona estabilidade dinâmica para as emulsões múltiplas na região transicional. Considerando a última parte da região de transição do ciclo *PIT*, o resfriamento, quando o sistema está na última transição termodinâmica, para enfim, a emulsão tornar-se tipo *O/W* pelo método *PIT*, as gotículas ultra-pequenas formadas durante a região de transição permanecem por causa da estabilidade dinâmica proporcionada pela fase de cristal líquido.

Considerando o sistema sem cristal líquido cruzando a região de transição, ele realiza este percurso muito mais como uma dispersão de líquido do que como uma emulsão, e nesse caso, uma relação caótica entre a quebra e coalescência das gotas prevalece na região transicional. Em outras palavras, este sistema não mantém a morfologia pois a estabilidade dinâmica é baixa. Contudo, as transições de comportamento de fases são respeitadas, como pode ser visto pelo mapeamento *NIR* (Figura 3.28).

Dessa forma, de acordo com essa discussão, pode-se concluir que a presença de cristal líquido proporciona uma estabilidade dinâmica para as gotas da emulsão durante a região de transição da inversão de fases. As pequenas gotas criadas neste estágio da inversão são mantidas quando a emulsão deixa a região de transição.

Fases de cristais líquidos apresentam um papel similar na emulsificação por inversão de fases catastrófica [115], aumentando a estabilidade na região anormal do mapa *WOR*.

3.3 Influência dos Antiaglomerantes de Hidratos nas Propriedades de Emulsões de Petróleo Parafínico

Durante a produção de petróleo *offshore*, condições de alta pressão e baixa temperatura favorecem a formação de hidratos, o que pode induzir grandes quedas de pressão e bloqueio do escoamento. A forma tradicional de contornar tal adversidade é injetar inibidores termodinâmicos de hidratos (*Thermodynamic Hydrate Inhibitors, THI*) como metanol e monoetileno glicol. A ação destes químicos sobre o sistema é a de levar o *PVT* da formação de hidratos para longe da condição da operação.

Algumas vezes, a remediação por *THIs* é desfavorável por razões econômicas [209]. Por exemplo, em condições de produção sob elevado corte de água, a quantidade de *THI* injetada deve ser alta devido à proporcionalidade direta entre os volumes do produto químico e da água. Neste caso, inibidores de *plug* de hidratos de baixa dosagem *Low Dosage Hydrate Inhibitors (LDHIs)* são desejáveis. Os *LDHIs* são distintos em dois grupos de acordo com o mecanismo inibidor do *plug* [93]; o inibidor cinético (*Kinetic Hydrate Inhibitor, KHI*) e o antiaglomerante (*Antiagglomerant, AA*). O inibidor cinético desacelera a formação de hidratos proporcionando tempo suficiente para o transporte da produção sem grandes quantidades de hidratos. O antiaglomerante [66] age na interface inibindo a aglomeração das partículas, permitindo que os hidratos sejam carregados junto com as outras fases sem risco de *plug*.

O mecanismo que evita a aglomeração das partículas de hidratos é um complexo fenômeno interfacial e seu estudo deve levar em conta interações entre diferentes variáveis [68]. Alguns compostos de quaternário de amônio (*QAs*) podem ser usados como dispersantes de particulados. Eles são com frequência usados como químicos ativos na formulação de *AAs*. No geral, a molécula ativa de *AA* contém uma parte hidrofóbica, a qual previne a aglomeração das partículas, e uma parte hidrofílica, que deve ligar-se na superfície da partícula de hidrato [210, 228]. Apesar dos *QAs* serem os mais citados químicos ativos na formulação de *AAs*, outros princípios ativos têm sido testados como antiaglomerantes de hidratos efetivos [94–96, 187, 210].

O interesse exposto nos artigos encontrados na literatura a respeito do comportamento de fluxo da suspensão dizem respeito à prevenção de *plug* [69] e a propriedades reológicas [222].

Durante a produção de óleo, uma elevada taxa de cisalhamento proporciona as condições necessárias para a formação de emulsões, que contribuem para definir o comportamento do escoamento no tubo. Em particular, a estabilidade da emulsão [103] e a morfologia da emulsão [131] são fatores chave para a prevenção da aglomeração dos hidratos. A ação do *AA* deve influenciar as variáveis físico-químicas que governam as propriedades das emulsões, uma vez que esses químicos são surfactantes. Isto é relevante, pois a formação dos hidratos pode ocorrer em uma sub-estrutura emulsionada. ZERPA *et al.* [230] e SALAGER e FORGIARINI [167] recentemente revisaram alguns aspectos da engenharia de formulação de emulsões que devem englobar questões relacionadas com a garantia de fluxo.

A mistura de petróleo e a solução aquosa em fluxo usualmente possui potencial físico-químico para a formação de emulsões do tipo água em óleo (*W/O*). A formulação do sistema contendo petróleo corresponde ao *HLD* positivo. Quando agentes tensoativos hidrofílicos são adicionados ao sistema, como surfactantes catiônicos (principais componentes dos *AAs*), o *HLD* tende a aproximar de zero, onde a ótima desemulsificação ocorre (mínima estabilidade). No caso de adição de mais agente hidrofílico, o potencial de formação da emulsão aponta para emulsão do tipo *O/W* ($HLD < 0$).

Estudos envolvendo sistemas óleo/água/gás com formação de hidratos em elevados cortes de água têm recebido alguma atenção da literatura. GREAVES *et al.* [76] investigaram as propriedades de formação e dissociação de hidratos usando um vaso de alta pressão com medida de condutividade (indicativo da fase contínua) e análise morfológica das partículas *in-situ* (*PVM* e *FBRM*) para sistemas de óleo cru sob elevados cortes de água. Eles sugeriram que a dissociação de hidratos poderia inverter a formulação do sistema de emulsão *W/O* para emulsão *O/W*.

MORADPOUR *et al.* [131] estudaram a inversão de fases em emulsões com e sem a formação de hidratos. Eles observaram que o corte de água e o tipo de emulsão antes da formação de hidratos são fatores importantes para determinar a morfologia da suspensão contendo hidratos que estaria em fluxo.

GAO [68] realizaram experimentos em sistemas contendo antiaglomerantes para vários cortes de água através de um aparato experimental chamado *rocking cell*, que permite avaliar a floabilidade de uma suspensão. Segundo o autor, para elevados cortes de água, o processo de antiaglomeração depende fortemente da salinidade (força iônica).

SUN e FIROOZABADI [210] propuseram um novo surfactante para antiaglomeração clamando que ele seria efetivo para qualquer corte de água, inclusive efetivo para sistemas livres de óleo. Os resultados reportados diziam respeito a sistemas modelo contendo água deionizada, ou solução aquosa com *NaCl* e n-octano. Recentemente os autores revisaram a formulação do antiaglomerante para o mesmo cobrir

processos contendo CO_2 [211].

As razões pelas quais ocorre a formação de emulsões durante a produção de petróleo já foram apresentadas na seção de Revisão Bibliográfica da presente Tese de Doutorado. Nas bases discutidas, temos que o conhecimento satisfatório do processo de antiaglomeração depende das propriedades de formulação das emulsões. Particularmente, questões relacionadas com precipitação de parafina e formação de hidratos representam uma das maiores preocupações para a garantia de escoamento de produção *offshore* em águas profundas brasileiras [33, 52]. Sistemas contendo petróleo parafínico podem produzir emulsões de alta estabilidade, como já descrito por outros trabalhos [24, 138, 142]. A ação dos antiaglomerantes deve causar impacto sobre as propriedades dessas emulsões, que são importantes, uma vez que a formação de hidratos pode ocorrer em uma matriz emulsionada.

Dessa forma, a presente Seção da Tese de Doutorado mostra um estudo sobre a influência de antiaglomerantes comerciais e compostos de quaternário de amônio na estabilidade de uma emulsão parafínica de petróleo. Uma inversão de fases transicional de *W/O* para *O/W* foi realizada pelo aumento do conteúdo de composto de quaternário de amônio.

3.3.1 Avaliação da Influência de Agentes Antiaglomerantes na Estabilidade e Formulação de Emulsões de Petróleo Parafínico

O petróleo utilizado aqui ($^{\circ}API$ 27) foi cedido pela Petrobras. É um petróleo contendo uma quantidade elevada de parafina (temperatura de início do aparecimento dos cristais de parafina, DSC , $TIAC = 37,5$ $^{\circ}C$) e com potencial para formação de emulsões bastante estáveis, o que é desejável para a realização deste trabalho, uma vez que esta propriedade ajuda na identificação das perturbações causadas pelos químicos com boa resolução. O *SARA* do petróleo é o seguinte; $wt\%$ Saturados = 37,72 +/-1,2; $wt\%$ Aromáticos = 44,39 +/-0,5; $wt\%$ Resinas = 14,35 +/-0,5; $wt\%$ Asfaltenos = 3,54 +/-0,2. As amostras de petróleo foram submetidas a um processo de quarteamento para homogeneização e garantia da reprodutibilidade dos experimentos.

Três antiaglomerantes comerciais de hidratos provindos de diferentes marcas foram testados. Eles são chamados aqui de *AA1*, *AA2* e *AA3*. Além deles, dois compostos de quaternário de amônio de fórmula química conhecida foram usados para comparar os resultados obtidos com os químicos comerciais. Os compostos de quaternário de amônio são o Hesterquat 16-29 (cloreto de cetil trimetil amônio; 29 % de material ativo; chamado aqui de *QA1*) e o Hesterquat BKC-50 (cloreto de alquil dimetil benzil amônio; 50 % de material ativo; chamado aqui de *QA2*). A

Figura 3.33 mostra a formula molecular desses sais de quaternário de amônio. Água deionizada e cloreto de sódio (Vetec) também foram utilizados.

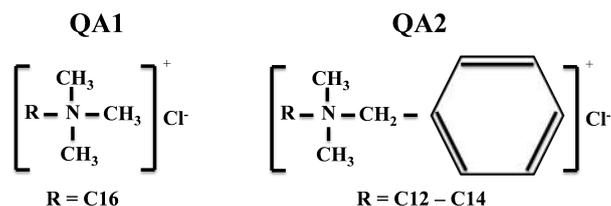


Figura 3.33: Formulas moleculares dos quaternários de amônio (*QAs*) usados no trabalho.

As emulsões foram preparadas de acordo com o seguinte protocolo. A solução aquosa contendo água, cloreto de sódio e produto químico (se fosse o caso) era adicionada ao óleo durante agitação por três minutos, e o cisalhamento continuava por mais dois minutos sem qualquer acréscimo. A emulsificação era realizada pelo agitador de alta performance Polytron *PT3100*, numa rotação de 8000 *rpm*. O volume de emulsão produzido era 200 *mL*. No final do procedimento a emulsão alcançava a temperatura de aproximadamente 45 °C.

As *WORs* investigadas foram 0,428 e 1 (frações volumétricas de água, f_w , de 0,3 e 0,5) e as salinidades testadas foram 1 e 3 (*gNaCl/100g de H₂O*). A quantidade de antiaglomerante comercial e composto de quaternário de amônio usados, bem como os outros dados de formulação para cada emulsão, estão descritos nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4.

Tabela 3.2: Variáveis de composição investigadas durante os experimentos dos sistemas contendo antiaglomerantes comerciais; *AA1* e *AA2*. Experimentos 1 a 5. Em cada experimento de centrifugação, variou-se a marca do antiaglomerante.

Experimento 1 a 5	[AA] (mLAA/100mLH ₂ O)	[AA] (mLAA/100mLemulsão)	[NaCl] (gNaCl/100gH ₂ O)	[WOR] (Vol.água/Vol.óleo)
1	0,10	0,050	1	1:1
2	0,20	0,100	1	1:1
3	0,05	0,025	1	1:1
4	0,10	0,050	3	1:1
5	0,10	0,030	1	0,428:1

Devido às emulsões *W/O* serem bastante estáveis, elas requeriam um longo tempo de teste centrífugo para promover uma separação mensurável. Dois tipos de instabilidades eram observadas, a sedimentação e a água separada, como mostrado na Figura 3.34. A sedimentação é o resultado do assentamento das gotas de água. Esta

Tabela 3.3: Variáveis de composição investigadas durante os experimentos dos sistemas contendo QA1. Experimento 6, variou-se a composição.

Experimento	[QA1] (mLAA/100mLH ₂ O)	[QA1] (mLAA/100mLemulsão)	[NaCl] (gNaCl/100gH ₂ O)	[WOR] (Vol.água/Vol.óleo)
6	0,050 0,020 0,010	0,025 0,010 0,005	1	1:1

Tabela 3.4: Variáveis de composição investigadas durante os experimentos dos sistemas contendo QA2. Experimento 7, variou-se a composição.

Experimento	[QA2] (mLAA/100mLH ₂ O)	[QA2] (mLAA/100mLemulsão)	[NaCl] (gNaCl/100gH ₂ O)	[WOR] (Vol.água/Vol.óleo)
7	0,015 0,010 0,005	0,0075 0,0050 0,0025	1	1:1

instabilidade é reversível, contudo, sua observação poderia acrescentar alguma informação sobre o sistema. A outra instabilidade avaliada é um resultado proveniente da coalescência, que pode ser visualizado pela água separada no fundo do tubo teste.



Figura 3.34: Fotografia da avaliação de instabilidades na emulsão durante um teste centrífugo. Sedimentação e Água separada. Resultado do Experimento 1 com AA1 no final do teste centrífugo (terceira visualização).

Duas variáveis, sedimentação e água separada eram monitoradas durante o tempo por inspeção visual em tubos graduados durante o teste centrífugo, como mostrado na Figura 3.34. Para quantificar estas variáveis o cálculo foi efetuado usando as seguintes relações;

$$\% \text{Óleo sep. sedim.} = \frac{\text{Óleo sep. (mL)}}{\text{Óleo total na emulsão (mL)}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\% \text{Água sep.} = \frac{\text{Água sep. (mL)}}{\text{Água total na emulsão (mL)}} \times 100 \quad (3.2)$$

O objetivo dos experimentos foi avaliar a influência de agentes interfaciais comparando com uma emulsão padrão. Dessa forma, essa emulsão de referência era sempre produzida, isto é, uma emulsão sem a perturbação dos produtos químicos. A reprodutibilidade dos experimentos foi acompanhada em triplicatas para cada condição experimental. As amostras eram retiradas da centrífuga a cada 30 minutos, três vezes. Então o processo como um todo demorava 90 minutos. A velocidade de rotação da centrífuga era 2000 *rpm* e a temperatura da centrífuga era de 40 °C. O instrumento usado foi uma centrífuga Novatecnica *NT870*.

As gotas de água foram observadas em um microscópio Zeiss (*Axiovert 40 MAT*; 100x) com diluição da amostra em *Spindle* (1 mL de *Spindle*/uma gota de emulsão). A contagem para a média na determinação da *DGT* era de 200 gotas.

Como já mencionado anteriormente, os experimentos de estabilidade realizados estão organizados nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4, que apresentam as quantidades relativas de todas as substâncias, incluindo os antiaglomerantes comerciais. O *AA3* não está incluído na Tabela 3.2, pois este produto apresentou resultados particulares que serão discutidos adiante. Não é intenção do trabalho comparar a performance de diferentes antiaglomerantes, mas ao invés disso, o objetivo é proporcionar conhecimento sobre os padrões gerais de comportamento físico-químico no tocante a formulação de emulsões. As variáveis manipuladas incluíram a *WOR*, a salinidade (*gNaCl/100g de H₂O*), a concentração dos antiaglomerantes, e o tipo do antiaglomerante.

As Tabelas 3.3 e 3.4 contém informações sobre experimentos realizados para avaliar o efeito dos compostos de quaternário de amônio de fórmula molecular conhecida sobre as emulsões. Para o caso da Tabela 3.2, cada experimento compreende as formulações avaliadas ao mesmo tempo durante o teste centrífugo. Para os casos das Tabelas 3.3 e 3.4, comparou-se diferentes conteúdos de quaternário de amônio.

A Figura 3.35 mostra as triplicatas experimentais de quantidade de óleo separado por sedimentação nos Experimentos 3 e 7, respectivamente. É possível perceber que os resultados estão dentro da mesma faixa de erro experimental. Esta tendência foi observada em todos os experimentos em que a sedimentação foi avaliada. Da mesma forma, os resultados de microscopia não apresentaram diferenças mensuráveis entre as formulações estudadas aqui. O diâmetro de gota médio flutuou entre 3,2 e 3,6 μm .

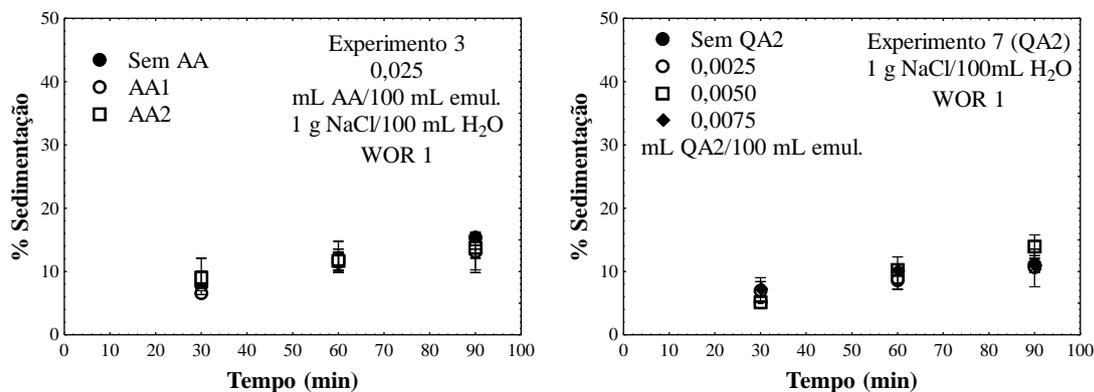


Figura 3.35: Resultado para a Sedimentação. Experimentos 3 e 7. Resultados na mesma faixa de erro experimental.

Resultados de água separada durante o teste centrífugo são mostrados na Figura 3.36. Encontrou-se que as emulsões sem antiaglomerante eram tão persistentes que não apresentaram água livre até o final do teste centrífugo.

As emulsões contendo AA1 e AA2 mostraram um aumento na separação de água ao longo do tempo, como mostrado pelo Experimento 1 na Figura 3.36. Quando a concentração de AA dobrou (comparando Experimento 2 com Experimento 1), a amostra de AA2 não formou emulsão estável. Isto significa que a formulação da emulsão contendo AA2 no Experimento 2 não corresponde a emulsão do tipo *W/O*, ou seja, o *HLD* da mistura deve ser próximo de zero. O resultado para o AA1 no Experimento 2 foi a emulsão quebrando durante o teste centrífugo, como indicado. Esse resultado mostra que os antiaglomerantes podem diminuir a estabilidade da emulsão *W/O* nas proximidades da formulação ótima. No Experimento 3, as concentrações de antiaglomerante foram diminuídas pela metade comparado com o Experimento 1. Porém, as emulsões do Experimento 3 apresentaram o mesmo comportamento de estabilidade que as emulsões do Experimento 1. Isto significa que esses AAs afetam de maneira igual a estabilidade das emulsões para certa faixa de concentração. Ou seja, a certa “distância” da formulação ótima, a mudança de *HLD* afeta discretamente a estabilidade da emulsão.

No Experimento 4, testou-se uma salinidade mais elevada se comparado ao Experimento 1. A estabilidade diminuiu como indicado pela emulsão contendo AA2, a qual separou 100 % durante o teste centrífugo. Isso é indicado no gráfico pela le-

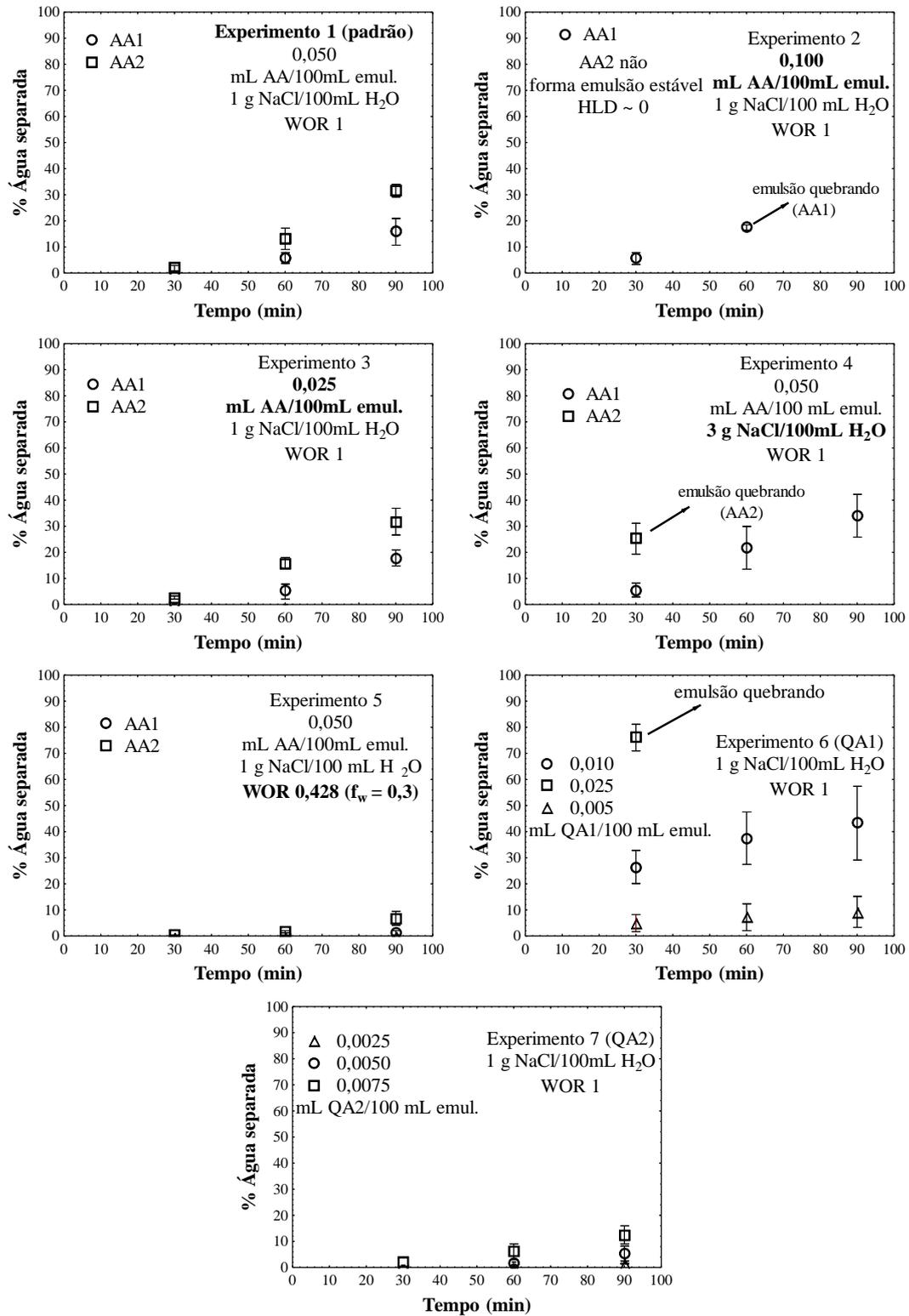


Figura 3.36: Resultado para água separada durante o teste centrífugo. Experimentos 1 ao 5, antiaglomerantes comerciais. Experimento 6, QA1. Experimento 7, QA2.

genda “emulsão quebrando”. Contudo, algumas experiências mostraram que quando

a salinidade era aumentada, o sistema tornava-se menos hidrofílico para um mesmo conteúdo de *AA*, ou seja, *HLD* mais longe da formulação ótima.

No Experimento 5, a concentração de *AA* em base aquosa (*mL de AA/100mL de H₂O*) é a mesma que a concentração do Experimento 1, mas o corte de água é 30 % ao invés de 50 %. Dessa forma o conteúdo de antiaglomerante é menor considerando a concentração de *AA* em base de emulsão (*mL de AA/100mL de emulsão*). Como resultado, as emulsões tornam-se mais estáveis pois os *AAs* afetaram menos o *HLD*, porém, esta comparação deve levar em conta o mesmo protocolo realizado sobre diferentes *WORs*, o que nesse caso atrapalha a base de comparação.

Em comparação aos outros antiaglomerantes investigados, o *AA3* (mais hidrofílico) não formou emulsão para as composições investigadas na Tabela 3.2, exceto na condição do Experimento 3. Mas mesmo para esse caso, não foi possível mensurar a quantidade de água separada pois uma espuma formou na interface entre a água separada e a emulsão.

Os Experimentos 6 e 7 foram realizados usando dois tipos de compostos de quaternário de amônio. O *QA2* mostrou uma ação mais “hidrofílica” na formulação da emulsão que o *QA1*.

Verificou-se durante os experimentos de estabilidade que a emulsão atingia uma pronunciada condição de instabilidade para determinada concentração de cada químico que foi avaliado aqui. Uma vez que tais aditivos são compostos tensoativos hidrofílicos, numa dada concentração dos químicos na emulsão, a mesma quebrava instantaneamente tão logo o agitador parava quando o sistema estava nas proximidades da formulação ótima. Isto ocorreu devido à formulação das emulsões atingirem uma condição balanceada no tocante à formação de emulsões (*O/W* ou *W/O*).

Os antiaglomerantes comerciais são compostos por surfactantes hidrofílicos e devem influenciar fortemente as propriedades relacionadas com a transição de fases em sistemas *SOW* lipofílicos, como é o caso geral das emulsões de petróleo. Dito de outra forma, o sistema sem antiaglomerante possui um *HLD* positivo, e a tendência de formação de emulsão é para emulsão do tipo *W/O*. Através da adição de um componente tensoativo hidrofílico, como o antiaglomerante, isso induz a diminuição da tendência lipofílica da emulsão de petróleo, e faz o sistema atingir determinada concentração a qual equilibra as ações hidrofílica e lipofílica em relação a formulação de emulsões. No ponto exato de equilíbrio ($HLD = 0$), pode-se dizer novamente que uma dispersão líquida deve ser formada ao invés de uma emulsão.

Partindo da formulação supracitada, caso mais químico seja adicionado ao sistema, este muda para tipo hidrofílico (*HLD* negativo), em que as emulsões formadas têm a tendência de ser do tipo *O/W*, de acordo com a Regra de Bancroft.

A tendência de pronunciada instabilidade da emulsão em certa concentração de antiaglomerante foi similar testando ambos, *AAs* e *QAs*. A formação de emulsão

O/W foi avaliada para os químicos testados. O protocolo de emulsificação descrito anteriormente não facilita a formação de emulsão do tipo *O/W*. Contudo, invertendo o protocolo, ou seja, adicionando óleo na água com quantidade suficiente de agente hidrofílico, foi possível formar emulsões do tipo *O/W*. Estas emulsões não eram muito estáveis, separavam rapidamente, mas não instantaneamente como as emulsões de formulação balanceada (*HLD* próximo de zero).

A formação de hidratos acontece em condição de alta pressão na presença de gás, onde a composição do óleo difere bastante se comparado a condição de baixa pressão em ambiente livre. Isso afeta a formulação das emulsões, e portanto os dados reportados aqui são qualitativos. Contudo, a importância desses dados reside em reconhecer os padrões de formulação de emulsões em função da influência dos antiaglomerantes.

3.3.2 Inversão Dinâmica de Emulsão por Adição de Antiaglomerante

Seguindo a resposta do Experimento 6, Figura 3.36, e considerando a concentração do *QA1* de $0,025 \text{ mL de AA}/100\text{mL de emulsão}$, este sistema apresenta uma formulação de emulsão que parece estar muito próxima da afinidade balanceada. Verifica-se na Figura 3.36 (Experimento 6) que a emulsão quebra quase 80 % em termos de água separada na primeira meia hora do teste de estabilidade na centrífuga. A partir da segunda meia hora, o sistema compreendendo tal formulação já estava separado.

Sabendo que a *WOR* afeta pouco a formulação de emulsões, esta configuração foi trazida para o fração volumétrica de água $f_w = 0,3$. É importante ressaltar que tal procedimento eleva a quantidade de óleo em relação a água, sendo que o óleo adicional trás consigo uma formulação lipofílica. Contudo, este fator não foi importante a ponto de impedir o plano da inversão dinâmica. A rota de inversão (Figura 3.37) foi preparada a partir da formulação de referência citada anteriormente. Esta nova emulsão apresenta a mesma concentração de *AA* em base emulsão comparado com o Experimento 6 ($0,025 \text{ mL de AA}/100\text{mL de emulsão}$), mas a concentração de antiaglomerante em base aquosa muda de 0,05 para $0,08333 \text{ mL de AA}/100\text{mL de } H_2O$. De acordo com a rota de inversão (Figura 3.37), a concentração de *AA* em base emulsão aumenta com o bombeamento contínuo da solução aquosa, e a inversão será atingida.

Para a aproximação desenvolvida aqui, a concentração de *AA* na emulsão foi a variável de formulação. A Figura 3.38 apresenta o esquema experimental desenvolvido para este experimento de inversão de emulsões. A solução que é bombeada para o recipiente de mistura continha uma concentração fixa de *AA* e *NaCl*. Como

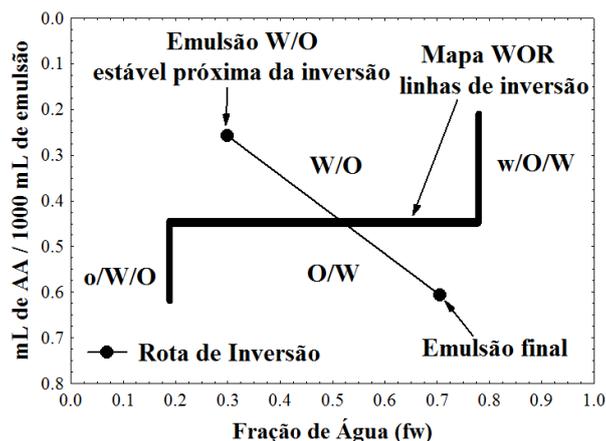


Figura 3.37: Rota de inversão. Concentração de QA na emulsão como variável de formulação.

o corte de água aumenta numa razão constante, a concentração de AA aumenta linearmente para o sistema emulsionado sob agitação. A produção do sistema inicial no recipiente de mistura correu de acordo com o mesmo protocolo usado para os experimentos de estabilidade. O banho de circulação foi usado para manter a temperatura em aproximadamente $40\text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que essa foi a temperatura usada como referência para a construção da rota de inversão. A temperatura também deve ser mantida nesse patamar para evitar que a viscosidade do óleo afete negativamente a dinâmica da inversão da emulsão, dado o protocolo de emulsificação empregado.

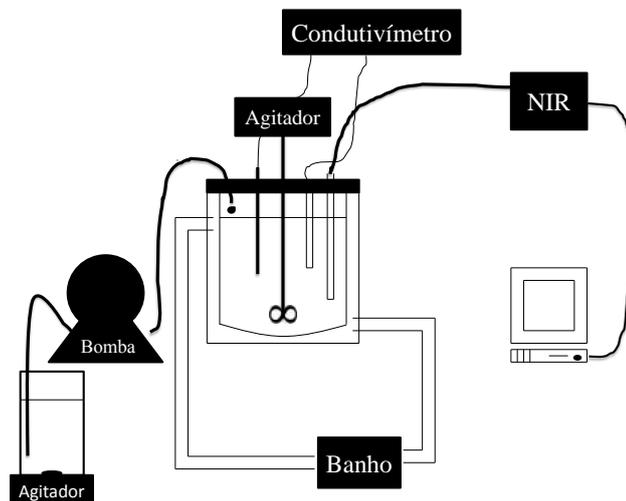


Figura 3.38: Esquema experimental para a inversão de emulsão de petróleo parafínico contendo antiaglomerantes.

As sondas de condutividade e NIR eram posicionadas no recipiente de mistura e a agitação (Ika Eurostar; 700 rpm ; impelidor de 4 hélices), coleta de espectros NIR

(*ABB FTLA – 154*), coleta de dados de condutividade (*Gehaka CG2000* acoplado com uma sonda modificada sem o sino de proteção) e o bombeamento (*Watson Marlon 120s*) iniciavam o processo de fazer a emulsão dinâmica monitorada seguir o percurso definido na rota de inversão do mapa *WOR* (Figura 3.37).

A vazão foi de $12,56 \text{ mL/min}$. O processo de inversão foi realizado vagarosamente o suficiente para a coleta de espectros ocorrer em uma faixa de composição discreta. A respeito das configurações do *NIR*, a resolução foi 4 cm^{-1} , o caminho óptico por transfectância foi $2 \times 0,5 \text{ mm}$ (1 mm como total) e a repetição foram $64 \text{ scans/espectro}$. O *software GRAMS* foi usado para coletar cada espectro durante o processo de inversão. Um total de quarenta e três espectros eram obtidos durante cada experimento. Algo importante que notou-se durante a realização desses experimentos, é que o *NIR* proporciona melhor relação sinal/ruído quando ligado por mais de 3 horas antes do procedimento. Essa melhora é visível pelo melhor resultado de alinhamento do equipamento (calibração interna, vantagem de Connes). Quando o equipamento permanecia ligado por apenas 1 hora, o máximo alinhamento não passava de 54 %. Mas depois de 3 horas, o alinhamento normalmente ficava em 63 %. Dessa forma, mesmo tratando-se de uma emulsão concentrada em fase dispersa, escura e sob cisalhamento, os espectros obtidos durante o procedimento de inversão eram de alta qualidade, como mostrado na Figura 3.39.

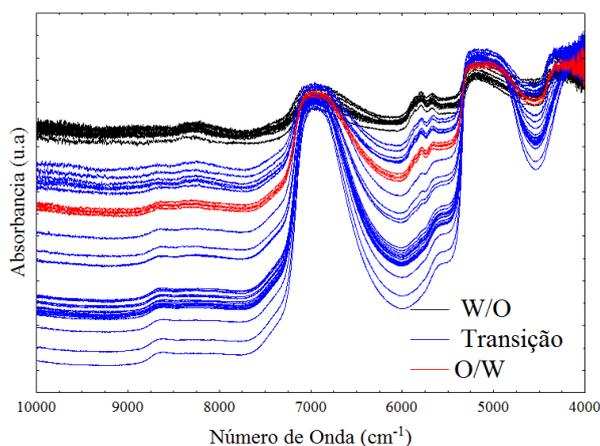


Figura 3.39: Espectros obtidos durante o processo de inversão de fases, Réplica 1.

Portanto, mostra-se aqui que o *NIR* também pode ser útil para monitorar inversão de fases em emulsões contendo petróleo (Figura 3.40). Em conjunto com o condutímetro, três transições puderam ser acompanhadas durante o processo. Na primeira transição, a emulsão inicial *W/O* torna-se uma dispersão líquida instável, mas com a formulação ainda tendendo para a fase óleo. Esta inversão foi visualmente detectada pela emulsão mudando da cor marrom para preta, e por uma súbita mudança na linha de base do espectro. O condutímetro não detectou essa transição.

A segunda transição foi de “dispersão instável lipofílica” para “dispersão instável hidrofílica”. Esta transição representa o ponto de inversão transicional da emulsão. Finalmente, a terceira transição foi da “dispersão instável hidrofílica” para a emulsão *O/W*. Esta transição foi bem detectada por ambos, *NIR* e condutímetro. Novamente, a emulsão *O/W* formada era instável, mas não tão instável quanto as dispersões da região de transição. Muito embora a reprodutibilidade desse procedimento não tenha sido tão bom quanto aquele realizado para os sistemas modelo, as transições de extrema complexidade puderam ser detectadas.

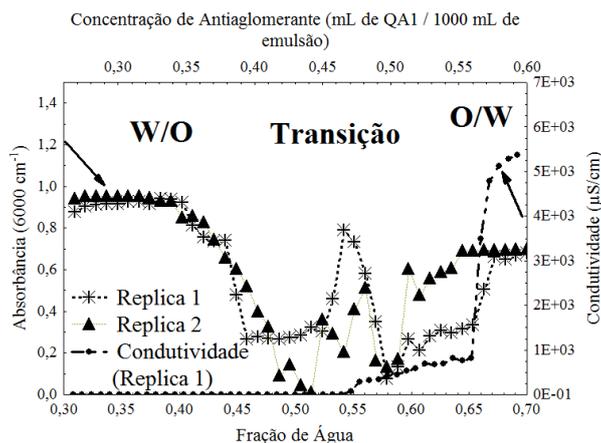


Figura 3.40: Resultados de inversão. Absorbância de 6.000 cm^{-1} e condutividade (eixo y); esquerda e direita, respectivamente. Eixo x superior e inferior; acompanha a rota em termos de fração de água e concentração de antiaglomerante.

A respeito dos resultados *NIR*, o número de onda de 6.000 cm^{-1} apresentou bons resultados, mas outros números de onda que não têm relação com os picos de *OH*, como 4.500 cm^{-1} ou 8.000 cm^{-1} , também podem ser utilizados.

A inversão de emulsão realizada aqui mostra que é possível estudar o comportamento de fases de sistemas no que diz respeito a formulação de emulsões, a partir de experimentos dinâmicos de inversão. Nos resultados apresentados, o experimento dinâmico gerou informações sobre as propriedades relacionadas como o *HLD*. A inversão de emulsão e a instabilidade na região de transição foram as premissas para correlacionar o sistema dinâmico ao comportamento físico-químico. De acordo com os resultados obtidos, é possível fazer um *re-plot* das transições avaliadas na rota de inversão, como mostrado na Figura 3.41. O procedimento desenvolvido aqui poderia ser útil também para a avaliação de desemulsificantes.

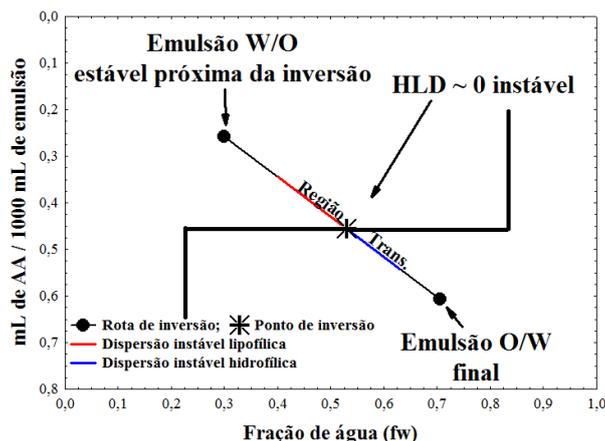


Figura 3.41: Inclusão dos resultados da inversão na rota de inversão de acordo com os resultados obtidos. Informações sobre as propriedades físico-químicas através de um experimento dinâmico.

3.4 Aparato e Método para Obtenção de Condutividade de Petróleo até Altas Temperaturas em Célula Pressurizada

O objetivo desta seção é apresentar um aparato/metodologia para caracterizar amostras de petróleo por condutividade elétrica até altas temperaturas em célula pressurizada.

3.4.1 Apresentação do Aparato

O aparato experimental proposto consiste de um vaso de pressão enjaquetado (material *SS316L* / pressão até 130 bar / temperatura até 350 °C), uma bomba seringa de alta pressão Teledine Isco 260D (pressão até 517 bar), um banho termostático Thermo Haake / *A28F* (temperatura até 200 °C), um agitador magnético IKA *HS – 7* e um Picoamperímetro / Fonte Keythley 6485 (medida até 25 μA / voltagem até 500 V).

A célula de condutividade é um reator de alta pressão modificado que consiste de quatro partes, o copo, a cabeça, a jaqueta e o eletrodo. A Figura 3.42 mostra o reator antes e depois das modificações. O volume total interno é 473 mL dos quais aproximadamente 2/3 são preenchidos com amostra de petróleo durante o experimento (315 mL). A cabeça da célula de condutividade contém entradas para o eletrodo, termopar tipo *k* especial (envolto por teflon), conexão de pressurização e medidor de pressão / válvula de descarga. A condutividade do óleo é obtida através de um Picoamperímetro / Fonte Keythley 6485. Esta fonte de voltagem é tipo *DC*

(corrente direta). O equipamento é conectado ao eletrodo que entra isolado pela cabeça da célula. As conexões especiais para o termopar e o eletrodo são mostradas na Figura 3.43. O eletrodo apresenta uma elevada área específica que contribui para a obtenção de um sinal suficiente para a medida. O Picoamperímetro também é conectado ao exterior da célula, que constitui o outro eletrodo. As conexões elétricas são feitas com cabos especiais de baixo ruído, próprios do equipamento, que preservam as medidas de baixa magnitude.



Figura 3.42: Modificação do reator de alta pressão para célula de condutividade. Direita, reator de alta pressão antes da modificação. Esquerda, célula de condutividade.

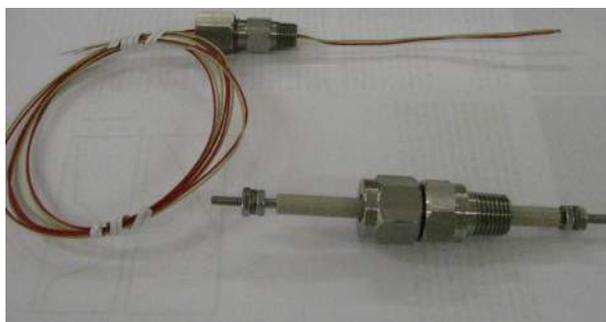


Figura 3.43: Conexões *Conax* de alta pressão, com entradas elétrica isoladas.

O aparato experimental montado e o esquema experimental são mostrados na Figura 3.44 e na Figura 3.45, respectivamente.

O procedimento consiste em criar uma corrente elétrica de baixa tensão (entre 0,1 e 10 V) e medir a resistência. A distância entre os eletrodos é de 7 mm. Dessa forma, 1 V gera um campo elétrico de 143 V/m. A resistência medida (R) é convertida para condutância (G). Por meio da constante geométrica da célula, a constante K é calculada aproximando a equação do transporte dada por cilindros concêntricos.

As equações para obter a condutividade (σ) do petróleo usando o aparato são as seguintes: Convertendo resistência para condutância; $G = 1/R$. Calculando o fator



Figura 3.44: Aparato experimental para obtenção de condutividade elétrica de petróleo até altas temperaturas em célula pressurizada.

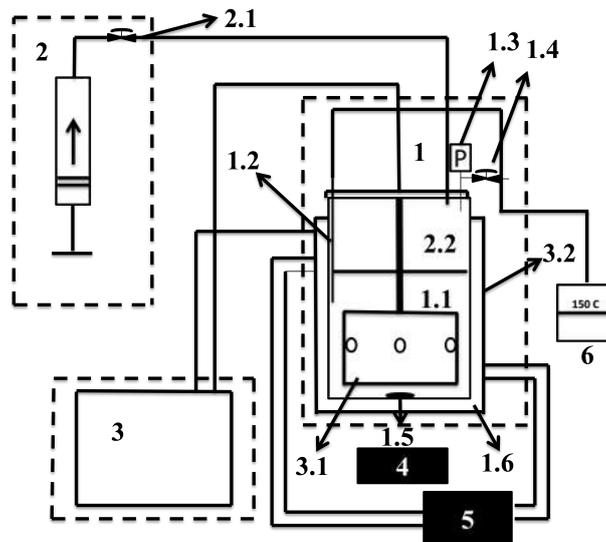


Figura 3.45: Esquema experimental para obtenção de condutividade elétrica de petróleo até altas temperaturas em célula pressurizada. (1) Célula de condutividade; 1.1, Amostra de petróleo; 1.2, Termopar; 1.3, Manômetro; 1.4, Válvula de descarga; 1.5, Barra magnética; 1.6, Jaqueta de aquecimento. (2) Sistema de pressurização pela bomba seringa; 2.1, Válvula de pressurização, 2.2, Gás inerte para pressurização (N_2). (3) Arranjo do Picoamperímetro; 3.1, Eletrodo interno; 3.2, Eletrodo externo. (4) Agitador magnético. (5) Banho de circulação. (6) Indicador de temperatura.

geométrico; $K = \ln(r_2/r_1)/2\pi h$. Onde r_1 e r_2 são os raios internos e externos do cilindro e h é a altura do cilindro. O K resultante foi $0,399029 \text{ m}^{-1}$. Dessa forma,

calcula-se a condutividade do petróleo por; $\sigma = G \times K$ ou $\sigma = G \times 0,399029$.

O primeiro procedimento aplicado para obtenção da condutividade de um petróleo até elevadas temperaturas de acordo com a metodologia desenvolvida, era colocar a amostra em um *becker* e medir sua temperatura e condutividade em condições ambiente. A condutividade era obtida usando o instrumento *emcee* electronics de acordo com a (*ASTM D 4308 – 89*) [20]. Este equipamento foi desenvolvido para atuar na medição de combustíveis derivados de petróleo, os quais apresentam uma magnitude de condutividade mais baixa que o petróleo, usualmente variando entre 10^{-12} a 10^{-15} *S/m*.

Devido à baixa condutividade, é comum “dopar” os combustíveis para aumentar a sua condutividade, evitando assim, que qualquer energia estática possa vir a causar uma explosão [116]. O mecanismo de transporte de cargas em combustíveis ocorre devido a impurezas carreadoras que se movimentam na direção dos eletrodos, e por este motivo o tipo de condutividade que o equipamento *emcee* mede é a “condutividade em repouso” (*rest conductivity*), a qual corresponde a medida provinda da corrente que passa por uma amostra descarregada, isto é, durante o primeiro momento de aplicação da tensão [20]. Existem equipamentos de medida *emcee* para resoluções especiais, as quais se ajustam a magnitude da medida da amostra de petróleo. Apesar de medir um modo diferente de condutividade, o instrumento *emcee* de resolução apropriada, serve como um bom padrão de comparação, uma vez que o valor da “condutividade de repouso” e da “condutividade resistiva” são muito próximas.

Retornando ao procedimento, uma barra magnética especial para fluidos viscosos era cuidadosamente posicionada no interior da célula. Então, a amostra era vertida para a célula e todos os procedimentos de selagem do autoclave eram realizados. A célula era então conectada a alguns componentes do aparato; (a) o banho de circulação para manipular a temperatura, (b) a bomba seringa para pressurizar a célula em 10 *bar* e ao mesmo tempo manter esta pressão durante o aquecimento, (c) o Picoamperímetro / Fonte de Tensão para realizar a medida e (d) um termopar para medir a temperatura no interior do vaso de pressão. O próximo passo era pressurizar a célula até 10 *bar* usando nitrogênio (N_2). A amostra em ambiente pressurizado não atinge o seu ponto de bolha, e o pistão da bomba seringa recua no interior do equipamento quando a temperatura é aumentada para manter a pressão constante.

O banho de circulação era então ligado e transferia óleo de silicone para a jaqueta da célula de forma que o analito atingisse a temperatura na qual o *emcee* havia realizado a medida. A importância desse passo de comparação reside no fato de que, apesar do aparato ser robusto, a medida realizada por ele é extremamente delicada. Em geral, as diferenças de medida entre o *emcee* e o aparato não vari-

avam mais do que 10 %. Contudo, para atingir tal precisão, era essencial assegurar que a temperatura da condutividade medida pelo *emcee* e aparato eram exatamente as mesmas. Devido à relação exponencial entre a condutividade e a temperatura, qualquer desvio significa um desastre completo. Portanto, o mesmo medidor de temperatura deve ser usado nos casos postos sob comparação. Atingida a temperatura desejada, a medida de condutividade através do aparato era realizada junto com os cálculos pertinentes.

As primeiras medidas de condutividade de petróleo durante o desenvolvimento da metodologia foram realizadas pela aplicação de uma corrente *DC* de voltagem 1 V. Posteriormente, a metodologia avançou para um tipo de medida mais sofisticada, teoricamente correta, a medida sobre uma tensão alternada (*AV*). Durante a apresentação dos resultados a diferença entre as medidas *DC* e *AV* será melhor explanada. Para realizar a medida *AV*, 3 ciclos de 30 segundos alternando 2 V e 0 V eram realizados. Uma terceira memória era criada pela subtração das medidas correspondentes entre as duas fases do processo. A resistência era tomada como uma média geral do procedimento. A voltagem alternada visa cancelar parte das correntes de fundo (*background*), as quais não são provindas de efeitos resistivos da amostra, incluindo a capacitância da mesma. Isso assegura a acurácia na coleta de dados de resistividade. O procedimento *AV* também trabalha na supressão de ruído experimental.

A temperatura de coleta de dados iniciou a 40 °C e continuou até 150 °C, discretizada em passos de 10 °C. Uma vez que a condutividade aumenta exponencialmente com a temperatura, o processo de aquisição de dados deve ser lento suficiente para evitar qualquer atraso. O procedimento geralmente levava cerca de 12 horas para cobrir a faixa de temperatura referida.

3.4.2 Teste de Estabilidade de Corrente

Devido à complexidade do petróleo e sua discreta condutividade elétrica, informações acuradas a respeito do mecanismo de transporte de carga são escassas na literatura. A Figura 3.46 mostra o resultado de um experimento realizado a fim de avaliar a polarização do eletrodo durante a aplicação de uma corrente *DC*. A célula foi preenchida com uma amostra de petróleo pesado em temperatura ambiente e uma tensão de 1 V (campo de 143 V/m) foi aplicada por 4 horas. O resultado da Figura 3.46 mostra que a corrente se manteve aproximadamente constante, próxima de 60 nA durante as 4 horas.

Este experimento foi inspirado na metodologia apresentada por MARUSKA *et al.* [122], já discutida no capítulo anterior. Os autores usaram uma amostra de resíduo de fundo de uma torre de destilação. No caso específico, os autores usaram um campo

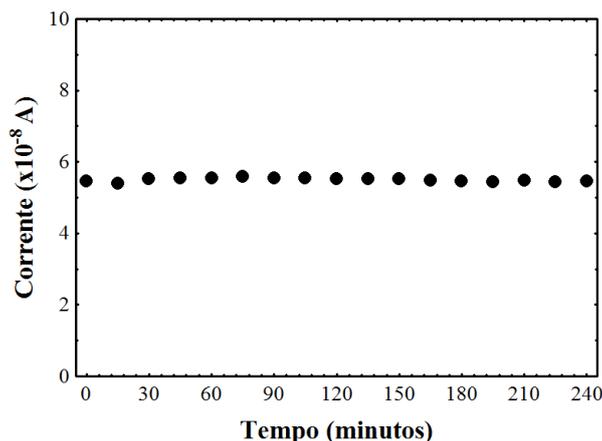


Figura 3.46: Teste de estabilidade de corrente *DC*. A corrente permaneceu inalterada.

consideravelmente maior, 106 V/m . A corrente permaneceu praticamente inalterada por quase três meses. Essas evidências caracterizam o tipo de transferência de carga elétrica. O caso da corrente constante significa que nenhuma polarização ocorre nos eletrodos, pois eles não foram consumidos durante o processo. Além disso, resistências adicionais não foram criadas. As moléculas que participam do processo de transferência de carga transmitem os elétrons entre elas, os elétrons são os carreadores, ou seja, uma transferência de carga tipo eletrônica. Este mecanismo é atribuído às características de saltos eletrônicos. FORSTER [59] mostra esta diferença de uma forma bastante clara. Duas células de condutividade foram preenchidas com benzeno e ciclohexano, elas foram sujeitas a uma voltagem constante de 1 kV por 1500 horas. A corrente constante foi aferida para o benzeno, mas não para o ciclohexano. No caso do benzeno, o transporte de carga é promovido por elétrons. Já o excesso de carga nas proximidades do eletrodo evidenciou que impurezas são carreadores para a amostra alifática (ciclohexano).

No presente trabalho, uma resposta bastante interessante foi obtida quando tolueno foi adicionado ao petróleo pesado. Para concentrações de até 20 %, a condutividade aumentou como resultado da diminuição da viscosidade. Esta característica será discutida adiante, nos próximos parágrafos, mas o surpreendente foi a troca de mecanismo de transferência de carga quando a fração de tolueno atingiu 20 %. O rápido aumento da resistência indicou um transporte de carga por moléculas carregadas em direção aos eletrodos. Um comportamento idêntico ocorreu quando n-pentanol foi testado na célula.

A corrente elétrica atravessa uma substância da maneira que se apresenta mais fácil. Dessa forma, pode-se entender a transição detectada com a adição de tolueno, como uma troca de mecanismo de transferência de carga. Esta discussão

chama atenção quando o assunto é trabalhos que diluem precipitados asfáltênicos em solvente para medir propriedades elétricas dessa mistura. Tal procedimento pode fornecer ótimas informações a respeito do asfalto, mas não se sabe até que ponto pode oferecer informações relevantes sobre o petróleo completo, principalmente no que diz respeito à sua estrutura coloidal.

3.4.3 Condutividade Elétrica de Dois Óleos de Naturezas Distintas

Dois tipos de petróleo foram avaliados em termos de condutividade usando o aparato desenvolvido. O primeiro era um petróleo pesado ($^{\circ}API$ 19,4), a outra amostra era um petróleo parafínico mais leve ($^{\circ}API$ 27), o mesmo que serviu para produzir as emulsões no estudo anterior. O petróleo mais pesado é rico em componentes poli-aromáticos de alta massa molecular, que permitem a passagem de corrente elétrica. O petróleo parafínico possui elevado teor de parafinas, contendo considerável conteúdo de alcanos normais de alto peso molecular, que não conduzem eletricidade.

As medidas de condutividade foram obtidas aplicando uma tensão DC constante de 1 V nas amostras de petróleo. Os resultados de resistência obtidos foram diretamente convertidos em condutividade. A Figura 3.47 mostra esses resultados.

A metodologia avançou e a aplicação da medida AV foi desenvolvida como a alternativa mais correta para medir a condutividade do petróleo. A vantagem dessa medida é o desconto dos efeitos de polarização para obtenção dos efeitos resistivos puros.

No caso do petróleo, quando um campo DC é aplicado, as moléculas rotacionam para se opor ao campo (polarização de orientação), então, parte da resposta obtida quando se aplica uma corrente DC , na verdade é uma resposta dielétrica não resistiva. A Figura 3.47 mostra um comparativo das medidas DC e AV , percebe-se pela diferença, que o petróleo pesado apresenta uma maior contribuição de capacitância na medida DC comparado com o petróleo leve parafínico. Isso ocorre pela maior presença de compostos polares no petróleo pesado, especialmente contendo heteroátomos como S , N e O . A Figura 3.48 mostra o resultado de um ciclo da medida AV . Essa curva poderá ser útil para mensurar as propriedades de capacitância do petróleo.

A medida AV é a mais correta para obtenção da condutividade resistiva, pura, que é o objetivo. Ambas amostras, a de petróleo pesado e parafínico, foram analisadas através do modo de medida tensão alternada (AV). Os resultados dessas medidas estão mostradas como triplicatas na Figura 3.47, junto com as medidas DC . Observa-se que as medidas podem ter sua ordem de magnitude aumentada

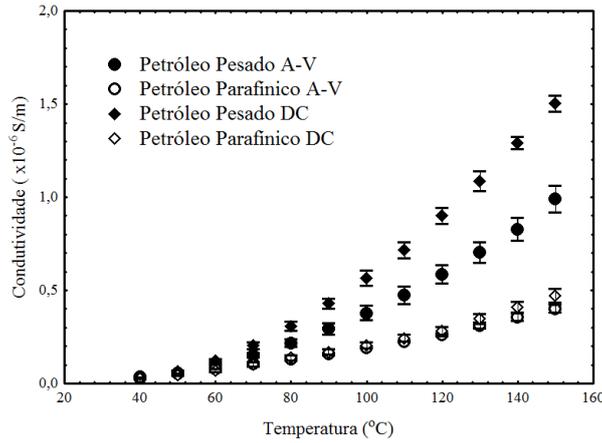


Figura 3.47: Condutividade de petróleo até altas temperaturas, resultado pelos modos *DC* e *AV*.

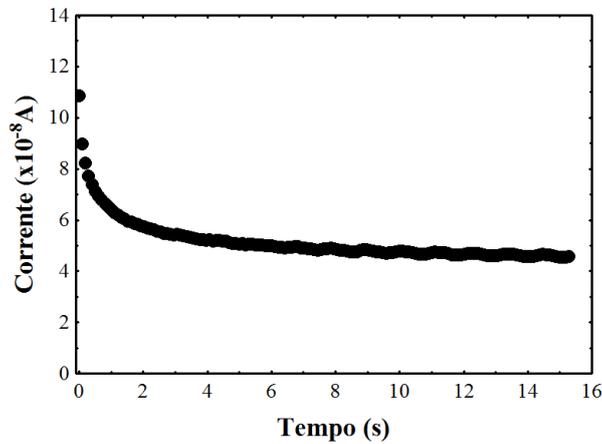


Figura 3.48: Curva de relaxamento para uma medida *AV* de petróleo pesado.

em 3 vezes comparando as medidas sob temperatura ambiente com as medidas sob temperatura de 150 °C. O petróleo pesado é mais condutivo que o parafínico para temperaturas mais altas, enquanto que o petróleo parafínico é mais condutivo para baixas temperaturas. Isso não pode ser verificado pela Figura 3.47 por causa da grande faixa de magnitude do eixo. A condutividade varia quase que exponencialmente com a temperatura, dessa forma, é mais conveniente apresentar esses dados por meio de uma dependência do tipo Arrhenius, mostrada na Figura 3.49. As medidas realizadas pelo *emcee* confirmaram que o petróleo mais leve era mais condutivo sob temperatura ambiente. Intuitivamente, pensando apenas em aspectos físico-químicos, seria de esperar que óleos mais pesados apresentassem sempre condutividade superior aos óleos leves, contudo, a viscosidade apresenta um papel importante no transporte de carga elétrica do petróleo e suas frações [107, 122]. De acordo com FORSTER [58], para compostos poli-aromáticos, a transferência de

carga por saltos eletrônicos é possível sempre que ocorre uma sobreposição planar de orbitais π , e esta situação é favorecida pelo decréscimo da viscosidade (aumento da temperatura).

A Figura 3.49 também mostra que o *plot* tipo Arrhenius muda sua inclinação em determinada temperatura para ambos óleos. No petróleo pesado esta mudança ocorre entre 70 e 80 °C, enquanto que para o óleo leve, essa transição ocorre entre temperatura de 60 e 70 °C. O petróleo apresenta um certo grau de organização em sua estrutura proveniente de sua natureza coloidal. Isto significa que as moléculas tendem a organizar estruturas as quais governam as propriedades do óleo cru, como um líquido. Esta mudança de inclinação pode significar uma transição na complexa estrutura do petróleo.

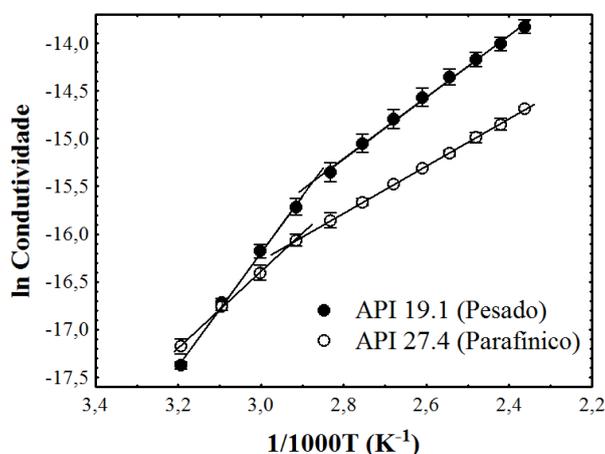


Figura 3.49: *Plot* tipo Arrhenius para a condutividade AV . Cruzamento entre as condutividades elétricas do óleo pesado e do óleo leve.

O aparato desenvolvido prove condutividade elétrica de óleo cru para diferentes temperaturas. O desenvolvimento da medida AV deverá fornecer também informações sobre a capacitância do petróleo. Condutividade elétrica de emulsões do tipo W/O também poderá ser avaliada.

Capítulo 4

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

- Emulsões modelo, inversão usando o *NIR*.

Um dos focos da presente Tese foi estudar a inversão transicional dinâmica em emulsões, que provê boa compreensão à respeito das emulsões pois permite a comparação de efeitos termodinâmicos opostos/balanceados e a cinética das emulsões.

A Espectroscopia de Infravermelho Próximo *insitu* provou ser uma ferramenta útil para o acompanhamento da inversão. Principalmente no que diz respeito a região de transição de fases, que até os dias de hoje permanecia praticamente ignorada na literatura. Esta condição balanceada em termos de afinidade química, mostrou aqui, importância fundamental na metodologia de inversão de fases *PIT*. Experimentos evidenciaram que a estabilidade dinâmica proporcionada pelos cristais líquidos na região transicional é importante para o método de emulsificação *PIT*. Uma vantagem do *NIR in-situ* é proporcionar clara informação sobre os dois tipos de fases contínuas, a fase água e a fase óleo, o que geralmente não ocorre usando o condutivímetro.

A investigação usando o *NIR* esclareceu muitos aspectos do tipo de inversão de fases transicional, mas também trouxe muitas questões e possibilidades para trabalhos futuros. Como exemplo, deverão ser testadas inversões usando outras classes de surfactante, como os *Tweens* e os *Spans*. A detecção da inversão de fases catastrófica pode ser acompanhada usando o *NIR*.

Estudos exclusivos sobre a “histerese” que ocorre na inversão transicional irão contribuir para melhor conhecimento sobre a relação entre os aspectos termodinâmicos e cinéticos das emulsões dinâmicas. Também, inspirado nos resultados obtidos aqui, outros tipos de sondas e aparelhos *NIR* devem ser testados, como a sonda de reflectância difusa e um *NIR* do tipo *AOFT*, que produz

resultados rápidos para uma faixa estreita de comprimentos de onda. Outra metodologia que deve ser útil para monitorar a inversão de emulsões é o *focused beam reflectance method (FBRM)*.

- Emulsões contendo petróleo, influência dos antiaglomerantes.

As características físico-químicas da inversão de fases transicional mostraram representar um aspecto importante para a influência que antiaglomerantes de hidratos impõem sobre as propriedades das emulsões. Os resultados reportados na presente Tese de Doutorado sugerem que o processo de antiaglomeração de hidratos contendo elevados cortes de água devem ter a sua formulação controlada para evitar que o sistema mude para tipo hidrofílico, a depender de outras propriedades. Outros produtos devem ser desenvolvidos afim de encontrar a melhor molécula de *AA*, levando em conta os resultados obtidos aqui. Mostrou-se que as propriedades das emulsões de petróleo estão sujeitas a sofrer alterações bruscas em sua formulação por adição de substâncias tensoativas.

Os antiaglomerantes de hidratos, que são na sua maioria formulados a partir de surfactantes catiônicos hidrofílicos, devem agir na formulação das emulsões de petróleo no sentido de trazer o potencial de formação de emulsões do tipo *W/O* para emulsões instáveis na afinidade físico-química balanceada, e até mesmo inverter a tendência de formação de emulsões para emulsões do tipo *O/W*. Os padrões de emulsões observados aqui devem ser testados em *autoclaves*, *loops* e *rocking cells*, com formação de hidratos em sua estrutura, para o prosseguimento dessa linha de pesquisa.

- Condutividade elétrica de petróleo.

Um aparato para obter a condutividade de petróleo pelo método da tensão alternada foi desenvolvido no presente trabalho. Este método visa anular as correntes de fundo (*background*) e melhorar a relação do sinal/ruído. Uma curva de relaxamento interessante também resultou da medida. Novos testes deverão confirmar a qualidade dessa curva para a caracterização dos efeitos capacitivos das amostras de petróleo através da representação do aparato de medida por um circuito elétrico. Os resultados mostraram uma relação interessante entre a condutividade e a viscosidade dos óleos, em que para certa faixa de temperatura, por ser menos viscoso, um óleo pobre em compostos pesados poli-aromáticos foi mais condutivo do que um óleo rico nesses compostos. Este foi o início de uma linha de pesquisa irá culminar com a medida de condutividade de emulsão *W/O*. A curto prazo, esta promissora linha de pesquisa deve ser aliada a estudos de espectroscopia de impedância, reologia e eletrocoalescência.

Referências Bibliográficas

- [1] ABB-ANALYTICAL AND ADVANCED SOLUTIONS, 2003, “FT-IR Reference Manual”, *Reference Manual*, pp. 1–101.
- [2] ABDEL-RAOUF, M., 2012, “Factors Affecting the Stability of Crude Oil Emulsions”. In: *Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization*, InTech.
- [3] ABDURAHMAN, N., ROSLI, Y., AZHARI, N., et al., 2012, “Pipeline transportation of viscous crudes as concentrated oil-in-water emulsions”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 90-91, pp. 139–144.
- [4] AL-SABAGH, A., 2002, “The relevance HLB of surfactants on the stability of asphalt emulsion”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 204, pp. 73–83.
- [5] ALLENSON, S., YEN, A., LANG, F., 2011, “Application of emulsion viscosity reducers to lower produced fluid viscosity”. In: *OTC Brasil*, Rio de Janeiro.
- [6] ALLOUCHE, J., TYRODE, E., SADTLER, V., 2003, “Single-and two-step emulsification to prepare a persistent multiple emulsion with a surfactant-polymer mixture”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, pp. 3982–3988.
- [7] ALLOUCHE, J., TYRODE, E., SADTLER, V., et al., 2004, “Simultaneous conductivity and viscosity measurements as a technique to track emulsion inversion by the phase-inversion-temperature method.” *Langmuir*, v. 20, pp. 2134–2140.
- [8] ALVARADO, V., WANG, X., MORADI, M., 2011, “Role of Acid Components and Asphaltenes in Wyoming Water-in-Crude Oil Emulsions”, *Energy & Fuels*, v. 25, pp. 4606–4613.
- [9] ALVES, O. L., “Espectroscopia infravermelho com transformada de fourier”, *LQES-Laboratório de Química do Estado Sólido*, pp. 1–21.

- [10] ANTON, R., RIVAS, H., SALAGER, J.-L., 1996, “Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part X: Emulsions made with anionic-nonionic surfactant mixtures”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 17, pp. 553–566.
- [11] ANTON, R. E., GARCES, N., YAJURE, A., 1997, “A correlation for three phase behavior of cationic surfactant oil water systems”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 18, pp. 539–555.
- [12] ANTON, R., SALAGER, J.-L., 1986, “Emulsion Instability in the Three-Phase Behavior Region of Surfactant-Alcohol-Oil-Brine Systems”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 111, pp. 54–59.
- [13] ANTÓN, R., CASTILLO, P., SALAGER, J., 1986, “Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part IV: Emulsion inversion temperature”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 7, pp. 319–329.
- [14] ANTÓN, R., GRACIAA, A., LACHAISE, J., et al., 1992, “Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part VIII: Optimum formulation and phase behavior of mixed anionic-nonionic systems versus temperature”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 13, pp. 565–579.
- [15] ANTON, R., GÓMEZ, D., GRACIAA, A., et al., 1993, “Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part IX: Optimum formulation and phase behavior of mixed anionic-cationic systems”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 14, pp. 401–416.
- [16] ANTÓN, R., ANDÉREZ, J., BRACHO, C., et al., 2008, “Practical surfactant mixing rules based on the attainment of microemulsion–oil–water three-phase behavior systems”, *Advances in Polymer Science*, v. 218, pp. 83–113.
- [17] ARAI, H., SHINODA, K., 1967, “The effect of mixing of oils and of nonionic surfactants on the phase inversion temperatures of emulsions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 25, pp. 396–400.
- [18] ARAÚJO, B. C., 2013, “Inversão de Fases em Emulsões Usando Protocolo de Agitação no Estado Estacionário Variando Salinidade, Tamanho da Cadeia Hidrofílica do Surfactante e Concentração do Cosurfactante”, *Dissertação de Mestrado - TPQB/EQ*.
- [19] ASKE, N., KALLEVIK, H., SJÖBLOM, J., 2002, “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.
- [20] ASTM International (Ed.), 2014, *Standard test method for electrical conductivity of liquid hydrocarbons by precision meter*. West Conshohocken.
- [21] AUFLEM, I., HAVRE, T., SJÖBLOM, J., 2002, “Near-IR study on the dispersive effects of amphiphiles and naphthenic acids on asphaltenes in model heptane-toluene mixtures”, *Colloid & Polymer Science*, v. 280, pp. 695–700.
- [22] BAGHERI, S., BAZYLEVA, A., GRAY, M., et al., 2010, “Observation of Liquid Crystals in Heavy Petroleum Fractions”, *Energy & Fuels*, v. 22, pp. 4327–4332.
- [23] BANCROFT, W. D., 1913, “The theory of emulsification”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 17, pp. 501–519.
- [24] BARBATO, C., NOGUEIRA, B., KHALIL, M., et al., 2014, “A contribution to a more reproducible method for measuring yield stress of waxy crude oil emulsions”, *Energy & Fuels*, v. XX, n. 1, pp. XX.
- [25] BARRABINO, A., KELESOGLU, S., SORLAND, G., et al., 2014, “Phase inversion in emulsions studied by low field NMR”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 443, pp. 368–376.
- [26] BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R., 2005, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. New Jersey, Wiley.
- [27] BECHER, P., 1965, *Emulsions: Theory and Practice*. New York, Reinhold Publishing Corporation.
- [28] BIBETTE, J., LEAL-CALDERON, F., 1996, “Surfactant-stabilized emulsions”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 1, pp. 746–751.
- [29] BORGES, B., RONDÓN, M., SERENO, O., et al., 2009, “Breaking of water-in-crude-oil emulsions. 3. Influence of salinity and water oil ratio on demulsifier action”, *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 1568–1574.
- [30] BOURREL, M., LIPOW, A., WADE, W., et al., 1978, “Properties of Amphiphile/Oil/Water Systems At an Optimum Formulation for Phase Behavior”. In: *Proceedings of SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition*, Houston, out. Society of Petroleum Engineers.

- [31] BOURREL, M., SALAGER, J., SCHECHTER, R., et al., 1980, “A correlation for phase behavior of nonionic surfactants”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 75, pp. 451–461.
- [32] BROOKS, B., RICHMOND, H., 1994, “The application of a mixed nonionic surfactant theory to transitional emulsion phase inversion 2. The relationship between surfactant partitioning and transitional inversion - A Thermodynamic Treatment”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 162, pp. 67–74.
- [33] CAMARGO, R., GONÇALVES, M., MONTESANTI, J., et al., 2004, “A perspective view of flow assurance in deepwater fields in Brazil”. In: *Offshore Technology Conference*, Houston.
- [34] CAMPBELL, S., LARSON, T., SMEETS, N., et al., 2012, “Miniemulsification by catastrophic phase inversion”, *Chemical Engineering Journal*, v. 183, pp. 534–541.
- [35] CASH, L., CAYIAS, J., MACALLISTER, D., et al., 1977, “The Application of Low Interfacial Tension Scaling Rules to Binary Hydrocarbon Mixtures”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 59, pp. 39–44.
- [36] CASTILHO, R., 2012, “Surfactants and Microemulsions”, <http://www.fisica.unam.mx/liquids/micelles.php>.
- [37] CAYIAS, J., SCHECHTER, R., WADE, W., 1976, “Modeling crude oils for low interfacial tension”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, pp. 351–357.
- [38] CERÓN-CAMACHO, R., MARTÍNEZ-PALOU, R., CHÁVEZ-GÓMEZ, B., et al., 2013, “Synergistic effect of alkyl-O-glucoside and -cellobioside biosurfactants as effective emulsifiers of crude oil in water. A proposal for the transport of heavy crude oil by pipeline”, *Fuel*, v. 110, pp. 310–317.
- [39] CHARIN, R., NELE, M., TAVARES, F., 2013, “Transitional phase inversion of emulsions monitored by in situ near-infrared spectroscopy.” *Langmuir*, v. 29, pp. 5995–6003.
- [40] CHARIN, R., FARIAS, A., NELE, M., et al., 2015, “On the influence of liquid crystalline phase during emulsification by phase inversion temperature method”, *A ser submetido na Langmuir*.
- [41] CHARIN, R., SALATHE, G., TAVARES, F., et al., 2015, “Influence of commercial antiagglomerants and ammonium quaternary compounds on the properties of waxy crude oil emulsion”, *Acta para Energy & Fuels*.

- [42] COLODETTE, G., PEREIRA, C., SIQUEIRA, C., et al., 2008, “Flow Assurance and Artificial Lift Innovations for Jubarte Heavy Oil in Brazil”, *SPE Projects Facilities*, , n. 2007, pp. 1–8.
- [43] CZARNECKI, J., 2008, “Stabilization of Water in Crude Oil Emulsions. Part 2”, *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 1253–1257.
- [44] DAI, B., LEAL, L., 2008, “The mechanism of surfactant effects on drop coalescence”, *Physics of Fluids*, v. 20, pp. 040802.
- [45] DAVIS, H., 1994, “Factors determining emulsion type: Hydrophile—lipophile balance and beyond”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 91, pp. 9–24.
- [46] DEBYE, P., 1936, “Methods to determine the electrical and geometrical structure of molecules”. In: *Nobel Lecture*, pp. 383–401.
- [47] DELGADO-LINARES, J., MAJID, A., SLOAN, E., et al., 2013, “Model Water-in-Oil Emulsions for Gas Hydrate Studies in Oil Continuous Systems”, *Energy & Fuels*, v. 27, pp. 4564–4573.
- [48] DICHARRY, C., ARLA, D., SINQUIN, A., et al., 2006, “Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 297, pp. 785–91.
- [49] DICKINSON, E., 1981, “Interpretation of Emulsion Phase Inversion as a Cusp Catastrophe”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 84, pp. 284–287.
- [50] DONG, J., TSOURIS, C., 2007, “Phase Inversion of Liquid – Liquid Dispersions Under Applied Electric Fields”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 22, pp. 57–69.
- [51] ERSOY, G., YU, M., SARICA, C., 2008, “Modeling of inversion point for heavy oil-water emulsion systems”. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, pp. 21–24.
- [52] ESTRELLA, G., 2003, “The Importance of Brazilian Deepwater Activities to the Oil Industry Technological Development”. In: *Offshore Technology Conference*.
- [53] EUPHEMIO, M., OLIVEIRA, R., NUNES, G., 2007, “Subsea Oil/Water Separation of Heavy Oil: Overview of the Main Challenges for the Marlim Field-Campos Basin”. In: *Offshore Technology Conference*.

- [54] FORGIARINI, A., ESQUENA, J., GONZALEZ, C., et al., 2001, “Formation of nano-emulsions by low-energy emulsification methods at constant temperature”, *Langmuir*, v. 17, pp. 2076–2083.
- [55] FORSTER, E., 1962, “Electric Conduction in Liquid Hydrocarbons. I. Benzene”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, pp. 1021.
- [56] FORSTER, E., 1964, “Electric Conductance in Liquid Hydrocarbons. II. Methyl-Substituted Benzenes”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 40, pp. 86.
- [57] FORSTER, E., 1964, “Electric Conduction in Liquid Hydrocarbons. III. Comparison of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 40, pp. 91.
- [58] FORSTER, E., 1964, “On the activation energy for conductance in aromatic hydrocarbons”, *Electrochimica Acta*, v. 9, pp. 1319–1327.
- [59] FORSTER, E., 1967, “Electric Conductance in Liquid Hydrocarbons”, *Electrical Insulation, IEEE Transactions on electrical insulation*, v. 21, pp. 10–18.
- [60] FRIBERG, S., JANSSON, P., CEDERBERG, E., 1976, “Surfactant association structure and emulsion stability”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 55, pp. 614–623.
- [61] FRIBERG, S., 1971, “Liquid crystalline phases in emulsions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 37, pp. 291–295.
- [62] FRIBERG, S., 2006, “Weight fractions in three-phase emulsions with an $L\alpha$ phase”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 282-283, pp. 369–376.
- [63] FRIBERG, S., 2007, “Some Emulsion Features”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 28, pp. 1299–1308.
- [64] FRIBERG, S., AL-BAWAB, A., BOZEYA, A., et al., 2009, “Geranyl acetate emulsions: surfactant association structures and emulsion inversion.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 336, pp. 345–351.
- [65] FRIBERG, S., CORKERY, R., BLUTE, I., 2011, “Phase Inversion Temperature (PIT) Emulsification Process”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, pp. 4282–4290.

- [66] FROSTMAN, L., 2000, “Anti-agglomerant hydrate inhibitors for prevention of hydrate plugs in deepwater systems”. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*.
- [67] GALINDO-ALVAREZ, J., SADTLER, V., CHOPLIN, L., et al., 2011, “Viscous Oil Emulsification by Catastrophic Phase Inversion: Influence of Oil Viscosity and Process Conditions”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, pp. 5575–5583.
- [68] GAO, S., 2008, “Investigation of interactions between gas hydrates and several other flow assurance elements”, *Energy & Fuels*, v. 22, pp. 3150–3153.
- [69] GAO, S., 2009, “Hydrate Risk Management at High Watercuts with Anti-agglomerant Hydrate Inhibitors”, *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 2118–2121.
- [70] GAO, S., MORAN, K., XU, Z., et al., 2009, “Role of bitumen components in stabilizing water-in-diluted oil emulsions”, *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 2606–2612.
- [71] GOLDSZAL, A., BOURREL, M., 2000, “Demulsification of Crude Oil Emulsions: Correlation to Microemulsion Phase Behavior”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, pp. 2746–2751.
- [72] GOUAL, L., 2009, “Impedance spectroscopy of petroleum fluids at low frequency”, *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 2090–2094.
- [73] GOUAL, L., SEDGHI, M., ZENG, H., et al., 2011, “On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by DC-conductivity and centrifugation”, *Fuel*, v. 90, pp. 2480–2490.
- [74] GOUAL, L., SEDGHI, M., MOSTOWFI, F., et al., 2014, “Cluster of asphaltene nanoaggregate by DC conductivity and centrifugation.” *Energy & Fuels*, v. 28, pp. 5002–5013.
- [75] GRACIAA, A., ANDEREZ, J., BRACHO, C., et al., 2006, “The selective partitioning of the oligomers of polyethoxilated surfactant mixture between interface and oil and water phases”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 123-126, pp. 63–73.
- [76] GREAVES, D., BOXALL, J., MULLIGAN, J., et al., 2008, “Hydrate formation from high water content-crude oil emulsions”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 4570–4579.

- [77] HAGER, M., ESE, M., SJOBLÖM, J., 2005, “Emulsion Inversion in an Oil Surfactant Water System Based on Model Naphthenic Acids under Alkaline Conditions”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 26, pp. 673–682.
- [78] HASAN, S. W., GHANNAM, M. T., ESMAIL, N., 2010, “Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation”, *Fuel*, v. 89, pp. 1095–1100.
- [79] HAVRE, T. E., 2002, *Formation of Calcium Naphthenate in Water/Oil Systems, Naphthenic Acid Chemistry and Emulsion Stability by Trond*. Thesis for phd, Norwegian University of Science and Technology.
- [80] HILL, R., HE, M., DAVIS, H., et al., 1994, “Comparison of the Liquid Crystal Phase Behavior of Four Trisiloxane Superwetter Surfactants”, *Langmuir*, v. 10, pp. 1724–1734.
- [81] HORVÁTH-SZABÓ, G., CZARNECKI, J., MASLIYAH, J., 2001, “Liquid Crystals in Aqueous Solutions of Sodium Naphthenates.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 236, pp. 233–241.
- [82] HORVÁTH-SZABÓ, G., MASLIYAH, J., CZARNECKI, J., 2001, “Phase Behavior of Sodium Naphthenates, Toluene, and Water”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 242, pp. 247–254.
- [83] HORVÁTH-SZABÓ, G., MASLIYAH, J. H., CZARNECKI, J., 2003, “Emulsion stability based on phase behavior in sodium naphthenates containing systems: Gels with a high organic solvent content”, *Colloid and Interface Science*, v. 257, pp. 299–309.
- [84] HUMMEL, R. E., 2011, *Electronic Properties of Materials*. Springer.
- [85] IZQUIERDO, P., ESQUENA, J., TADROS, T., et al., 2002, “Formation and Stability of Nano-Emulsions Prepared Using the Phase Inversion Temperature Method”, *Langmuir*, v. 18, pp. 26–30.
- [86] JAHANZAD, F., SAHA, B., SAJJADI, S., et al., 2007, “Preparation of Polymerizable Hybrid Miniemulsions by Transitional Phase Inversion Emulsification”, *Macromolecules*, v. 40, pp. 4182–4189.
- [87] JAHANZAD, F., CROMBIE, G., INNES, R., et al., 2009, “Catastrophic phase inversion via formation of multiple emulsions: A prerequisite for formation of fine emulsions”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 87, pp. 492–498.

- [88] JAHANZAD, F., JOSEPHIDES, D., MANSOURIAN, A., et al., 2010, “Dynamics of Transitional Phase Inversion Emulsification: Effect of Addition Time on the Type of Inversion and Drop Size”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, pp. 7631–7637.
- [89] JAIN, G. C., 2002, *Properties of Electrical Engineering Materials*. Harper International Editors.
- [90] JOHANS, C., KONTTURI, K., 2007, “Electrochemically driven emulsion inversion”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, pp. 375102.
- [91] JOSHI, N., MULLINS, O., JAMALUDDIN, A., et al., 2001, “Asphaltene Precipitation from Live Crude Oil”, *Energy & Fuels*, v. 15, pp. 979–986.
- [92] KARBSTEIN, H., SCHUBERT, H., 1995, “Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions”, *Chemical Engineering and Processing*, v. 34, pp. 205–211.
- [93] KELLAND, M., 2006, “Reviews History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors”, *Energy & Fuels*, v. 20, pp. 825–847.
- [94] KELLAND, M., SVARTAAS, T., OVSTHUS, J., et al., 2006, “Studies on some zwitterionic surfactant gas hydrate anti-agglomerants”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 4048–4059.
- [95] KELLAND, M., SVARTAAS, T., OVSTHUS, J., et al., 2006, “Studies on some alkylamide surfactant gas hydrate anti-agglomerants”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 4290–4298.
- [96] KELLAND, M., SVARTAAS, T., ANDERSEN, L., 2009, “Gas hydrate anti-agglomerant properties of polypropoxylates and some other demulsifiers”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 64, pp. 1–10.
- [97] KILPATRICK, P., 2012, “Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions”, *Energy & Fuels*, v. 26, pp. 4017–4026.
- [98] KOKAL, S., 2005, “Crude-Oil Emulsions : A State-Of-The-Art Review”. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, n. December 2004, pp. 1–11, Santo Antonio.
- [99] KOKAL, S., ALVAREZ, C., 2003, “Reducing Pressure drop in Offshore Pipelines by Controlling the Viscosities of Pressurized emulsions”. In: *SPE Middle East Oil Show*.

- [100] KOKAL, S., AL-DAWOOD, N., FONTNILLA, J., et al., 2003, “Productivity decline in oil wells related to asphaltene precipitation and emulsion blocks”. In: *SPE Production & Facilities*, pp. 247–256.
- [101] KOKAL, S., 2007, “Crude Oil Emulsions”. In: *Petroleum Engineering Handbook*, cap. Chapter 12.
- [102] KUDLA, P., SOKOLOWSKI, T., BLÜMICH, B., et al., 2010, “Phase behavior of liquid-crystalline emulsion systems.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 349, pp. 554–559.
- [103] LACHANCE, J., DENDY SLOAN, E., KOH, C., 2008, “Effect of hydrate formation/dissociation on emulsion stability using DSC and visual techniques”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 3942–3947.
- [104] LEAL-CALDERON, F., SCHIMITT, V., BIBETTE, J., 2007, *Emulsion Science: Basic Principles*. Second edi ed. Nova York, Springer.
- [105] LEE, J., LIM, K., SMITH, D., 2002, “Formation of two-phase multiple emulsions by inclusion of continuous phase into dispersed phase”, *Langmuir*, v. 18, pp. 7334–7340.
- [106] LEE, R., 1999, “Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions”, *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 5, pp. 117–126.
- [107] LESAIN, C., SPETS, O., GLOMM, W., et al., 2010, “Dielectric response as a function of viscosity for two crude oils with different conductivities”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 369, pp. 20–26.
- [108] LESAIN, C., SIMON, S., WILHEIM, R., et al., 2013, “Dielectric Properties of Asphaltene Solutions: Solvency Effect on Conductivity”, *Energy & Fuels*, v. 27, pp. 75–81.
- [109] LESS, S., VILAGINES, R., 2012, “The electrocoalescers’ technology: Advances, strengths and limitations for crude oil separation”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 81, pp. 57–63.
- [110] LESS, S., HANNISDAL, A., BJØ RKLUND, E., et al., 2008, “Electrostatic destabilization of water-in-crude oil emulsions: Application to a real case and evaluation of the Aibel VIEC technology”, *Fuel*, v. 87, pp. 2572–2581.
- [111] LI, M., PENG, B., ZHENG, X., et al., 2001, “Interfacial Rheology of Crude Oil Emulsions”. In: *Emulsion Science and Technology*.

- [112] LIN, T., PH, D., KURIHARA, H., 1975, “Effects of Phase Inversion and Surfactant Location on the Formation of O/W Emulsions”, *Journal of Society Cosmetic Chemists*, v. 139, pp. 121–139.
- [113] LIU, Y., FRIBERG, S., 2010, “Perspectives of phase changes and reversibility on a case of emulsion inversion.” *Langmuir*, v. 26, pp. 15786–15793.
- [114] LIU, Y., CARTER, E., GORDON, G., et al., 2012, “An investigation into the relationship between catastrophic inversion and emulsion phase behaviors”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 399, pp. 25–34.
- [115] LIU, Y., FRIBERG, S. E., 2009, “Role of liquid crystal in the emulsification of a gel emulsion with high internal phase fraction.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 340, pp. 261–8.
- [116] LUDT, W. C., 1974, “Conductivity measurement system”, *Patent*.
- [117] MAALI, A., MOSAVIAN, M., 2013, “Preparation and Application of Nanoemulsions in the Last Decade (2000–2010)”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 34, pp. 92–105.
- [118] MACIERZANKA, A., SZELAG, H., MOSCHAKIS, T., et al., 2006, “Phase transitions and microstructure of emulsion systems prepared with acylglycerols/zinc stearate emulsifier.” *Langmuir*, v. 22, pp. 2487–2497.
- [119] MAESTRO, A., SOLÈ, I., GONZÁLEZ, C., et al., 2008, “Influence of the phase behavior on the properties of ionic nanoemulsions prepared by the phase inversion composition method.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 327, pp. 433–439.
- [120] MÁRQUEZ, L., GRACIAA, A., LACHAISE, J., et al., 2003, “Hysteresis behaviour in temperature-induced emulsion inversion”, *Polymer International*, v. 52, pp. 590–593.
- [121] MARTÍNEZ-PALOU, R., MOSQUEIRA, M., ZAPATA-RENDÓN, B., et al., 2011, “Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 75, pp. 274–282.
- [122] MARUSKA, H., FORSTER, E., ENARD, J., 1985, “Electrical transport processes in heavy hydrocarbon fluids”, *Electrical Insulation, IEEE Transactions on electrical insulation*, v. EI-20, pp. 947–955.

- [123] MCLEAN, J., KILPATRICK, P., 1997, “Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 196, pp. 23–34.
- [124] MEI, Z., XU, J., SUN, D., 2011, “O/W nano-emulsions with tunable PIT induced by inorganic salts”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 375, pp. 102–108.
- [125] MENDEZ, Z., ANTON, R., SALAGER, J.-L., 1999, “Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part XI. pH sensitive emulsions containing carboxylic acids”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 20, pp. 883–892.
- [126] MENGUAL, O., MEUNIER, G., CAYRÉ, I., et al., 1999, “TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis.” *Talanta*, v. 50, pp. 445–56.
- [127] MERINOGARCIA, D., ANDERSEN, S., 2005, “Calorimetric Evidence about the Application of the Concept of CMC to Asphaltene Self Association”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 26, pp. 217–225.
- [128] MIRA, I., ZAMBRANO, N., TYRODE, E., et al., 2003, “Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 2. Effect of the stirring intensity on the dynamic inversion frontier”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, pp. 57–61.
- [129] MIRIANA-PÉREZ, M., JARRY, P., PÉREZ-SÁNCHEZ, M., et al., 1986, “Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part V: Properties of emulsions”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 7, pp. 331–343.
- [130] MORADI, M., ALVARADO, V., HUZURBAZAR, S., 2011, “Effect of Salinity on Water-in-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy”, *Energy & Fuels*, v. 25, pp. 260–268.
- [131] MORADPOUR, H., CHAPOY, A., TOHIDI, B., 2011, “Phase inversion in water–oil emulsions with and without gas hydrates”, *Energy & Fuels*, v. 25, pp. 5736–5745.
- [132] MOREIRA, L., FIROOZABADI, A., 2009, “Thermodynamic modeling of the duality of linear 1-alcohols as cosurfactants and cosolvents in self-assembly of surfactant molecules.” *Langmuir*, v. 25, pp. 12101–12113.

- [133] MULLINS, O., 2010, “The modified Yen Model”, *Energy & Fuels*, v. 24, pp. 2179–2207.
- [134] MULLINS, O., 2012, “Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model”, *Energy & Fuels*, v. 26, pp. 3986–4003.
- [135] MURGICH, J., 2002, “Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins”, *Petroleum Science Technology*, v. 20, pp. 983–997.
- [136] MYERS, D., 2006, *Surfactant Science and Technology*. New Jersey, Wiley.
- [137] NAGARAJAN, R., RUCKENSTEIN, E., 2000, “Molecular Theory of Microemulsions”, *Langmuir*, v. 16, pp. 6400–6415.
- [138] OLIVEIRA, M., CARVALHO, R., CARVALHO, A., et al., 2010, “Waxy Crude Oil Emulsion Gel: Impact on Flow Assurance”, *Energy & Fuels*, v. 24, pp. 2287–2293.
- [139] ONTIVEROS, J., PIERLOT, C., CATTÉ, M., et al., 2014, “A simple method to assess the hydrophilic lipophilic balance of food and cosmetic surfactants using the phase inversion temperature of C10E4/n-octane/water emulsions”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 458, pp. 32–39.
- [140] ORTIZ, D., BAYDAK, E., YARRANTON, H., 2010, “Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 351, pp. 542–555.
- [141] OSTERTAG, F., WEISS, J., MCCLEMENTS, D., 2012, “Low-energy formation of edible nanoemulsions: factors influencing droplet size produced by emulsion phase inversion.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 388, pp. 95–102.
- [142] PASO, K., SILSET, A., SORLAND, G., et al., 2009, “Characterization of the formation, flowability, and resolution of Brazilian crude oil emulsions”, *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 471–480.
- [143] PASQUINI, C., 2003, “Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, pp. 198–219.
- [144] PAUCHARD, V., SJOBLÖM, J., KOKAL, S., et al., 2009, “Role of Naphthenic Acids in Emulsion Tightness for a Low-Total-Acid-Number (TAN)/High-Asphaltenes Oil”, *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 1269–1279.

- [145] PEÑA, A., SALAGER, J., 2001, “Effect of stirring energy upon the dynamic inversion hysteresis of emulsions”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 181, pp. 319–323.
- [146] PEREIRA, J., SCORZZA, C., ROND, M., et al., 2011, “Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 4. Estimation of the Demulsifier Surfactant Performance To Destabilize the Asphaltenes Effect”, *Energy & Fuels*, v. 25, pp. 1045–1050.
- [147] PÉREZ, M., ZAMBRANO, N., RAMIREZ, M., et al., 2002, “Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part XII: Emulsion drop size versus formulation and composition”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 23, pp. 55–63.
- [148] PIERLOT, C., POPRAWSKI, J., CATTÉ, M., et al., 2003, “Experimental design for the determination of the physicochemical parameters of optimum water-oil-surfactant systems”, *Polymer International*, v. 52, pp. 614–618.
- [149] PIZZINO, A., CATTÉ, M., VAN HECKE, E., et al., 2009, “On-line light backscattering tracking of the transitional phase inversion of emulsions”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 338, pp. 148–154.
- [150] PIZZINO, A., MOLINIER, V., CATTÉ, M., et al., 2013, “Relationship between Phase Behavior and Emulsion Inversion for a Well-Defined Surfactant (C10E4)/n-Octane/Water Ternary System at Different Temperatures and Water/Oil Ratios”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, pp. 4527–4538.
- [151] PIZZINO, A., RODRIGUEZ, M. P., XUEREBA, C., et al., 2007, “Light backscattering as an indirect method for detecting emulsion inversion.” *Langmuir*, v. 23, pp. 5286–8.
- [152] PSATHAS, P., JANOWIAK, M., GARCIA-RUBIO, L., et al., 2002, “Formation of Carbon Dioxide in Water Miniemulsions Using the Phase Inversion Temperature Method”, *Langmuir*, v. 18, pp. 3039–3046.
- [153] QUESTE, S., SALAGER, J., STREY, R., et al., 2007, “The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 312, pp. 98–107.
- [154] RADIOMETER ANALYTICAL REFERENCE MANUAL, 2003, “Conductivity Theory and Practice”, *Reference Manual*.

- [155] RODGERS, R. P., MCKENNA, A. M., 2011, “Petroleum Analysis”, *Analytical Chemistry*, v. 83, pp. 4665–4687.
- [156] RODRIGUES, V., NEUMANN, L., MIURA, K., et al., 2007, “Formation Damage History in the Mature Fields of Campos Basin Offshore Brazil”. In: *Offshore Technology Conference*.
- [157] RONDÓN, M., BOURIAT, P., LACHAISE, J., et al., 2006, “Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action”, *Energy & Fuels*, v. 20, pp. 1600–1604.
- [158] RONDÓN, M., PEREIRA, J. C., BOURIAT, P., et al., 2008, “Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 2. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action”, *Energy & Fuels*, v. 22, pp. 702–707.
- [159] RONDÓN-GONZÁLEZ, M., MADARIAGA, L., SADTLER, V., et al., 2009, “Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 8. Effect of formulation on the inversion produced by continuous stirring”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, pp. 2913–2919.
- [160] ROSEVEAR, F., 1968, “Liquid Crystals: The Mesomorphic Phases of Surfactant Compositions”, *Journal of Society Cosmetic Chemists*, v. 19, pp. 581–594.
- [161] SAJJADI, S., 2006, “Nanoemulsion formation by phase inversion emulsification: on the nature of inversion.” *Langmuir*, v. 22, pp. 5597–5603.
- [162] SAJJADI, S., 2006, “Effect of mixing protocol on formation of fine emulsions”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 3009–3017.
- [163] SAJJADI, S., JAHANZAD, F., YINNESKI, M., et al., 2003, “Phase inversion in abnormal O/W/O emulsions. 2. Effect of surfactant hydrophilic-lipophilic balance”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, pp. 3571–3577.
- [164] SALAGER, J.-L., 1977, *Physical-chemical properties of surfactant-oil-water mixture: phase behavior*. Phd dissertation, University of Texas at Austin.
- [165] SALAGER, J.-L., 1996, “Quantifying the concept of physico-chemical formulation in surfactant-oil-water systems—state of the art”, *Progress in Colloid and Polymer Science*, v. 100, pp. 137–142.

- [166] SALAGER, J.-L., 2000, “Formulation concepts for the emulsion maker”. In: *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, Drugs and the Pharmaceutical Sciences, CRC Press.
- [167] SALAGER, J.-L., FORGIARINI, A., 2012, “Emulsion Stabilization, Breaking, and Inversion Depends upon Formulation: Advantage or Inconvenience in Flow Assurance”, *Energy & Fuels*, v. 26, pp. 4027–4033.
- [168] SALAGER, J.-L., QUINTERO, L., RAMOS, E., et al., 1980, “Properties of Surfactant/Oil/Water Emulsified Systems in the Neighborhood of the Three-Phase Transition”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 77, pp. 288–289.
- [169] SALAGER, J.-L., MIÑANA PEREZ, M., PÉREZ-SÁNCHEZ, M., et al., 1983, “Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part III: The two kinds of emulsion inversion”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 4, pp. 313–328.
- [170] SALAGER, J.-L., ANTÓN, R., BRACHO, C., et al., 1999, “Attainment of emulsion properties on design, a typical case of formulation engineering”. In: *Second European Congress of Chemical Engineering*, pp. 1–8, Montpellier.
- [171] SALAGER, J.-L., MARQUEZ, N., GRACIAA, A., et al., 2000, “Partitioning of Ethoxilated Octylphenol Surfactants in Microemulsion - Oil - Water Systems : Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation”, *Langmuir*, v. 16, pp. 5534–5539.
- [172] SALAGER, J.-L., MORENO, N., ANTÓN, R., et al., 2002, “Apparent equilibration time required for a surfactant-oil-water system to emulsify into the morphology imposed by the formulation”, *Langmuir*, v. 18, pp. 607–611.
- [173] SALAGER, J.-L., FORGIARINI, A., MÁRQUEZ, L., et al., 2004, “Using emulsion inversion in industrial processes.” *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 108-109, pp. 259–272.
- [174] SALAGER, J.-L., ANTÓN, R., SABATINI, D., et al., 2005, “Enhancing solubilization in microemulsions—State of the art and current trends”, *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 8, pp. 3–21.
- [175] SALAGER, J.-L., BRICEÑO, M. I., BRACHO, C. L., 2001, “Heavy Hydrocarbon Emulsions . Making use of the State of the Art in Formulation Engineering”, v. 20, pp. 455–495.

- [176] SALAGER, J., MORGAN, J., SCHECHTER, R., et al., 1979, “Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 19, pp. 107–115.
- [177] SALAGER, J., LOAIZA-MALDONADO, I., MINANA-PEREZ, M., et al., 1982, “Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part I: Relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and stability”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 3, pp. 279–292.
- [178] SALAGER, J., NINANA-PÉREZ, M., ANDÉREZ, J., et al., 1983, “Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part II: Viscosity of emulsified systems”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 4, pp. 161–173.
- [179] SALAGER, J., LOPÉZ-CASTELLANOS, G., MINANA-PEREZ, M., 1990, “Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part VI: Emulsions with viscous hydrocarbons”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 11, pp. 397–407.
- [180] SALAGER, J., LOPEZ-CASTELLANOS, G., MIÑANA PÉREZ, M., et al., 1991, “Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part VII: Phase behavior and emulsions with polar oils”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 12, pp. 59–67.
- [181] SALAGER, J., PEREZ-SANCHEZ, M., GARCIA, Y., 1996, “Physicochemical parameters influencing the emulsion drop size”, *Colloid and Polymer Science*, v. 274, pp. 81–84.
- [182] SALAGER, J., BRICEÑO, M., BRACHO, C., 2001, “Heavy hydrocarbon emulsions. Making use of the state of the art in formulation engineering”. In: *Handbook of Emulsion Science and Technology*, .
- [183] SALAGER, J., ANTON, R., BRICEÑO, M., et al., 2003, “The emergence of formulation engineering in emulsion making-transferring know-how from research laboratory to plant”, *Polymer International*, v. 52, pp. 471–478.
- [184] SALAGER, S., TYRODE, E., CELIS, M.-T., et al., 2001, “Influence of the Stirrer Initial Position on Emulsion Morphology. Making Use of the Local Water-to-Oil Ratio Concept for Formulation Engineering Purpose”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, pp. 4808–4814.

- [185] SCHRAMM, L., 2000, *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge University Press.
- [186] SCHRAMM, L., 2005, *Emulsions, Foams, and Suspensions*. Weinheim, FRG, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [187] SEO, Y., SHIN, K., KIM, H., et al., 2014, “Preventing Gas Hydrate Agglomeration with Polymer Hydrogels”, *Energy & Fuels*, v. 28, pp. 4409–4420.
- [188] SHENG, J., 2010, *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. Gulf Professional Publishing.
- [189] SHEU, E. Y., STORM, D. A., SHIELDS, M. B., 1994, “Dielectric response of asphaltenes in solvent”, *Energy & Fuels*, v. 8, pp. 552–556.
- [190] SHEU, E., MULLINS, O., 2004, “Frequency-Dependent Conductivity of Utah Crude Oil Asphaltene and Deposit”, *Energy & Fuels*, v. 18, pp. 1531–1534.
- [191] SHINODA, K., ARAI, H., 1964, “The Correlation between Phase Inversion Temperature In Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 68, pp. 3485–3490.
- [192] SHINODA, K., SAITO, H., 1968, “The effect of temperature on the phase equilibria and the types of dispersions of the ternary system composed of water, cyclohexane, and nonionic surfactant”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 26, pp. 70–74.
- [193] SILVA, F., PEÑA, A., MIÑANA PÉREZ, M., et al., 1998, “Dynamic inversion hysteresis of emulsions containing anionic surfactants”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 132, pp. 221–227.
- [194] SILVA, I., BORGES, B., BLANCO, R., et al., 2014, “Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 5. Effect of Acid-Alkaline Additives on the Performance of Chemical Demulsifiers”, *Energy & Fuels*, v. 28, pp. 3587–3593.
- [195] SJÖBLOM, J., 1996, *Emulsion and Emulsion Stability*. CRC Press.
- [196] SJÖBLOM, J., ASKE, N., AUFLEM, I., et al., 2003, “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.
- [197] SMITH, D., COVATCH, G., LIM, K., 1991, “Temperature dependence of emulsion morphologies and the dispersion morphology diagram”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, pp. 1463–1466.

- [198] SOLANS, C., SOLÉ, I., 2012, “Nano-emulsions: Formation by low-energy methods”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 17, pp. 246–254.
- [199] SOLÈ, I., MAESTRO, A., GONZALEZ, C., et al., 2006, “Optimization of nano-emulsion preparation by low-energy methods in an ionic surfactant system.” *Langmuir*, v. 22, pp. 8326–8332.
- [200] SOLÈ, I., MAESTRO, A., PEY, C., et al., 2006, “Nano-emulsions preparation by low energy methods in an ionic surfactant system”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 288, pp. 138–143.
- [201] SOLÈ, I., PEY, C., MAESTRO, A., et al., 2010, “Nano-emulsions prepared by the phase inversion composition method: preparation variables and scale up.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 344, pp. 417–423.
- [202] SOLYMAR, L., WALSH, D., SYMS, R. R. A., 2000, *Electrical Properties of Materials*. Oxford University Press.
- [203] SONG, D., ZHANG, W., GUPTA, R., et al., 2008, “Relating Viscosity Changes to Phase Inversion during the Synthesis of Tackifier Emulsions”, *AIP Conference Proceedings*, v. 1027, pp. 866–868.
- [204] SONG, D., ZHANG, W., MELBY, E., et al., 2008, “An instrumented mixer setup for making tackifier dispersions used to make pressure-sensitive adhesives”, *Measurement Science and Technology*, v. 19, pp. 045801.
- [205] SONNEVILLEAUBRUN, O., 2004, “Nanoemulsions: a new vehicle for skin-care products”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 108-109, pp. 145–149.
- [206] SPIECKER, P., GAWRYS, K., TRAIL, C., et al., 2003, “Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 220, pp. 9–27.
- [207] SUEMAR, P., FONSECA, E., COUTINHO, R., et al., 2012, “Quantitative Evaluation of the Efficiency of Water-in-Crude-Oil Emulsion Dehydration by Electrocoalescence in Pilot-Plant and Full-Scale Units”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, pp. 13423–13437.
- [208] SULLIVAN, A., KILPATRICK, P., 2002, “The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, pp. 3389–3404.

- [209] SUM, A., KOH, C., SLOAN, E., 2012, “Developing a Comprehensive Understanding and Model of Hydrate in Multiphase Flow: From Laboratory Measurements to Field Applications”, *Energy & Fuels*, v. 26, pp. 4046–4052.
- [210] SUN, M., FIROOZABADI, A., 2013, “New surfactant for hydrate anti-agglomeration in hydrocarbon flowlines and seabed oil capture.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 402, pp. 312–319.
- [211] SUN, M., FIROOZABADI, A., 2014, “Natural Gas Hydrate Particles in Oil-Free Systems with Kinetic Inhibition and Slurry Viscosity Reduction”, *Energy & Fuels*, v. 28, pp. 1890–1895.
- [212] SZTUKOWSKI, D., YARRANTON, H., 2005, “Oilfield solids and water-in-oil emulsion stability.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 285, pp. 821–33.
- [213] TADROS, T., IZQUIERDO, P., ESQUENA, J., et al., 2004, “Formation and stability of nano-emulsions.” *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 108-109, pp. 303–318.
- [214] TADROS, T., 2009, *Emulsion Science and Technology*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [215] VRALSTAD, H., SPETS, O., LESAIN, C., et al., 2009, “Dielectric Properties of Crude Oil Components”, *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 5596–5602.
- [216] WALSTRA, P., 1993, “Principles of emulsion formation”, *Chemical Engineering Science*, v. 48, pp. 333–349.
- [217] WANG, X., BRANDVIK, A., ALVARADO, V., 2010, “Probing Interfacial Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Controls Using Electrorheology”, *Energy & Fuels*, v. 24, pp. 6359–6365.
- [218] WATTANA, P., FOGLER, H. S., YEN, A., et al., 2005, “Characterization of polarity-based asphaltene subfractions”, *Energy & Fuels*, v. 19, pp. 101–110.
- [219] WILLIAMS, J. W., 1930, “Recent dielectric constant theory and its relation to problems of electrical insulation”. In: *Third Annual Meeting of the Committee on Electrical Insulation of the National Research Council*, Washington, D.C.
- [220] WINSOR, V., 1954, *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*. London, Butterworths Scientific Publication.

- [221] WITTHAYAPANYANON, A., HARWELL, J., SABATINI, D., 2008, “Hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants.” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 325, pp. 259–266.
- [222] YAN, K.-L., SUN, C.-Y., CHEN, J., et al., 2014, “Flow characteristics and rheological properties of natural gas hydrate slurry in the presence of anti-agglomerant in a flow loop apparatus”, *Chemical Engineering Science*, v. 106, pp. 99–108.
- [223] YANG, X., VERRUTO, V., KILPATRICK, P., 2007, “Dynamic Asphaltene - Resin Exchange at the Oil/Water Interface : Time-Dependent W/O Emulsion Stability for Asphaltene/Resin Model Oils”, *Energy & Fuels*, v. 21, pp. 1343–1349.
- [224] YEUNG, A., DABROS, T., MASLIYAH, J., 1998, “Does Equilibrium Interfacial Tension Depend on Method of Measurement?” *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 208, pp. 241–247.
- [225] YEUNG, A., DABROS, T., CZARNECKI, J., et al., 1999, “On the interfacial properties of micrometre-sized water droplets in crude oil”, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 455, pp. 3709–3723.
- [226] YOON, Y., HSU, A., LEAL, L., 2007, “Experimental investigation of the effects of copolymer surfactants on flow-induced coalescence of drops”, *Physics of Fluids*, v. 19, pp. 023102.
- [227] ZAMBRANO, N., TYRODE, E., MIRA, I., et al., 2003, “Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology . 1 . Effect of the Water-to-Oil Ratio Rate of Change on the Dynamic Inversion Frontier”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, pp. 50–56.
- [228] ZANOTA, M., DICHARRY, C., GRACIAA, A., 2005, “Hydrate plug prevention by quaternary ammonium salts”, *Energy & Fuels*, v. 19, pp. 584–590.
- [229] ZENG, H., SONG, Y.-Q., JOHNSON, D. L., et al., 2009, “Critical nano-aggregate concentration of asphaltenes by direct-current (DC) electrical conductivity”, *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 1201–1208.
- [230] ZERPA, L., SALAGER, J.-L., KOH, C., et al., 2011, “Surface Chemistry and Gas Hydrates in Flow Assurance”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, pp. 188–197.

- [231] ZHANG, W., LIU, L., 2013, “Study on the Formation and Properties of Liquid Crystal Emulsion in Cosmetic”, *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications*, v. 3, pp. 139–144.