



ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA-EM-ÓLEO SOB AÇÕES
ELETROCISALHANTES E CAMPOS ELÉTRICO E CENTRÍFUGO

Monique Lombardo de Almeida

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

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
Márcio Nele de Souza

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019

ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA-EM-ÓLEO
SOB AÇÕES ELETROCISALHANTES E CAMPOS ELÉTRICO E CENTRÍFUGO

Monique Lombardo de Almeida

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, DSc.

Prof. Marcio Nele de Souza, DSc.

Prof^a. Helen Conceição Ferraz, DSc.

Prof^a. Ana Maria Percebom, DSc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, DSc.

Prof^a. Luciana Spinelli Ferreira, DSc.

RIO DE JANEIRO – RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

Almeida, Monique Lombardo de

Estabilidade de Emulsões de Água-em-Óleo sob Ações Eletrocisalhantes e Campos Elétrico e Centrífugo/ Monique Lombardo de Almeida. – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2019.

XIV, 107 p.: il.; 29,7 cm

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Marcio Nele de Souza

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 100-107.

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

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”*

Madre Teresa de Calcutá

*Dedico esta Tese aos meus pais José Carlos e Marta,
a minha irmãzinha Karen e
ao meu companheiro Thiago.*

Vocês são os amores da minha vida!

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por ter concluído mais essa etapa da minha vida, e por todas aquelas que ainda virão.

Agradeço aos meus pais, José Carlos e Marta, por todo apoio durante minha formação, por sempre acreditarem em minha capacidade e por nunca terem me deixado desistir nos momentos mais difíceis e desanimadores. Foram muitas lutas e dificuldades encaradas para que eu tivesse a oportunidade que vocês não tiveram.

A minha irmãzinha Karen, agradeço por toda alegria que trás a nós todos os dias com sua presença. Me formo Doutora com a promessa de que farei o melhor para você ter todas as oportunidades que você deseja ter.

Ao meu eterno namorado Thiago, agradeço pelos 7 anos ao meu lado encarando batalhas diárias da pós-graduação e da vida. Agradeço também pelas nossas aventuras, desejando que elas nunca tenham fim.

Aos meus orientadores da pós-graduação Frederico Wanderley Tavares e Márcio Nele de Souza, e aos de graduação Rosana Janot Martins e Luiz Sérgio Radino Lamego, agradeço por serem sempre muito mais que orientadores para mim, pelo carinho e pelo acolhimento, por não me enxergarem apenas como uma aluna, mas como um ser humano único e especial.

Agradeço também as minhas alunas Karoline Kaiser, Nailla Mendes e Iasmin Passos, por me ajudarem em etapas diferentes da tese e por me darem a experiência de como ser uma profissional melhor para atender as necessidades de vocês. Espero ter conseguido contribuir com algo nas suas formações. Agradeço também pela amizade que ficou.

Agradeço ao Laboratório de Engenharia de Colóides, ao ATOMS, ao Programa de Engenharia Química da COPPE e ao CNPq pelo apoio financeiro.

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

ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA-EM-ÓLEO SOB AÇÕES
ELETROCISALHANTES E CAMPOS ELÉTRICO E CENTRÍFUGO

Monique Lombardo de Almeida

Fevereiro/2019

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Márcio Nele de Souza

Programa: Engenharia Química

Nesta tese, foram produzidas vinte emulsões modelos e duas emulsões de óleo cru do tipo água-em-óleo. Nas emulsões modelo, a adsorção dos surfactantes escolhidos é espontânea e a área ocupada pelas moléculas interface é função da presença (ou ausência) de cargas formais na cabeça polar e do impedimento histórico causado pela estrutura de cada molécula. Observou-se também correlação entre o tamanho de gotas das emulsões e os seus respectivos módulos elásticos com a estabilidade dos sistemas nas diferentes técnicas aplicadas. Para os experimentos em campo elétrico, a célula de eletrocoalescência confeccionada foi aprimorada e validada utilizando-se a técnica de eletro-reologia. Ao aplicar campo elétrico durante um ensaio de viscoelasticidade, constatou-se que as emulsões modelo apresentam, além do CEC, um campo elétrico mínimo capaz de superar a barreira imposta pelo movimento Browniano das gotas e produzir o alinhamento de suas gotas. Tal campo mínimo está diretamente relacionado tanto com a quantidade de estabilizante usada para produzir a emulsão, quanto com o campo elétrico crítico. Já para as emulsões de petróleo, a quebra eletrostática ocorre de forma singular para cada óleo bruto diferente utilizado como fase contínua.

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

WATER-IN-OIL EMULSIONS STABILITY UNDER ELETRO-SCISSORING AND
ELECTRIC AND CENTRIFUGAL FIELDS

Monique Lombardo de Almeida

Fevereiro/2019

Advisors: Frederico Wanderley Tavares
Márcio Nele de Souza

Department: Chemical Engineering

Twenty model emulsions and two water-in-oil crude oil emulsions were produced. In model emulsions, the adsorption of surfactants chosen is spontaneous and the area occupied by molecules on interface is a function of the formal charges presence (or absence) on polar head and the hysterical impediment caused by the structure of each molecule. There was also a correlation between emulsions droplet size and elastic moduli with systems' stability in different applied techniques.

For the experiments under electric field, the electrocoalescence cell was improved and validated using the electro-rheology technique. When applying electric field during a rheological test, besides de CEF, model emulsions present a minimum electric field to overcome drops' Brownian motion barrier and to produce the alignment between electrodes. Such minimum field is directly related to both the stabilizer amount used to produce the emulsion and the critical electric field. For crude oil emulsions, the electrostatic breakage occurs in a unique way for each different crude oil used as a continuous phase.

Índice

Capítulo I – Introdução.....	1
1– Motivação	1
2– Objetivos.....	2
3– Apresentação dos capítulos.....	3
Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....	4
1 – Emulsões: aspectos gerais	4
2 – Termodinâmica de formação de emulsões	7
3 – Formulação de emulsões	9
3.1 - Parâmetros físico-químicos de formulação.....	9
3.2 - Variáveis de composição.....	11
3.3 - Protocolo de emulsificação	11
4 – Conceito de estabilidade e fatores que a afetam	12
5 – As emulsões de óleo bruto	15
6 – Métodos de desestabilização de emulsões.....	19
6.1 – Desemulsificação por tratamento térmico	19
6.2 – Desemulsificação por adição de agentes químicos.....	20
6.3 – Desemulsificação utilizando centrifugação	21
6.4 – Desemulsificação utilizando campo elétrico.....	23
7 – Comentários finais.....	30
Capítulo III – Materiais e Métodos.....	32
1 - Caracterização das fases óleo	32
2 - Desenvolvimento das emulsões modelo	33
3 – Preparo das emulsões de óleo cru	36
4 – Caracterização das emulsões modelo quanto à condutividade elétrica.....	38

5 – Caracterização das emulsões quanto à distribuição de tamanhos de gota e tamanho médio das gotas.....	39
6 - Medida da tensão interfacial dos estabilizantes utilizados nas emulsões modelo e cálculo das propriedades termodinâmicas de interface.....	40
7 - Caracterização reológica das emulsões	41
8 – Estudo de estabilidade em campo centrífugo.....	42
9 – Estudo de estabilidade em campo elétrico através da determinação do campo elétrico crítico	43
10 – Validação da célula e comportamento eletro-reológico das emulsões modelo.....	47
Capítulo IV – Resultados e Discussões	49
1 – Caracterização das fases óleo	49
2 – Caracterização das emulsões modelo quanto à condutividade elétrica.....	51
3 – Caracterização das emulsões quanto à distribuição de tamanhos de gota e tamanho médio das gotas	52
4 - Medida da tensão interfacial dos estabilizantes utilizados e cálculo das propriedades termodinâmicas de interface.....	56
5 – Caracterização reológica das emulsões quanto às propriedades viscoelásticas	71
6 – Estudo da estabilidade das emulsões em campo centrífugo	77
7 – Estudo da estabilidade das emulsões em campo elétrico	80
8 – Validação da célula e comportamento eletro-reológico das emulsões	85
Capítulo V – Conclusões	95
Referências Bibliográficas	100

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema de micela normal e micela inversa.....	6
Figura 2: Esquema de formação/quebra de uma emulsão.....	7
Figura 3: Esquema de formação de agregados coloidais formado em emulsões de petróleo.....	18
Figura 4: Esquema de desemulsificação de emulsões w/o (i) e o/w (ii) em campo centrífugo. O tamanho das gotas é meramente ilustrativo.....	22
Figura 5: Protocolo de emulsificação das emulsões modelo dos tipos S e ST.....	35
Figura 6: Protocolo de emulsificação das emulsões modelo dos tipos SA e SC.	36
Figura 7: Esquema de montagem da célula confeccionada. Em (a) temos a placa de acrílico da base. Esta é coberta por um dos eletrodos de latão (b). Coloca-se então a folha de Teflon com o espaço para a amostra (c). Por cima, coloca-se o segundo eletrodo de latão (d) e a placa de acrílico (e) superiores contendo os orifícios para a alimentação de amostra.	45
Figura 8: Esquema do aparato completo de eletrocoalescência, contendo a célula, a fonte de tensão e o computador de controle.	46
Figura 9: Condutividade elétrica (em $\mu\text{S}/\text{cm}$) das vinte emulsões modelo.....	51
Figura 10: Micrografia da emulsão estabilizada por 2% wt da mistura Span 80/AOT. 53	
Figura 11: Distribuição de tamanho de gotas da emulsão do tipo 3 contendo 0,5% wt da mistura Span 80/AOT. O mesmo perfil polidisperso é observado para as demais emulsões.	53
Figura 12: Distribuição de tamanho de gotas da emulsão de petróleo B. As duas emulsões de petróleo produzidas possuem tamanho de gotas bem pequeno e distribuição mais estreita que as emulsões modelo.	54
Figura 13: Curva de CMC para o Span 80 puro na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.....	57
Figura 14: Curva de CMC para o Tween 80 puro na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.....	58
Figura 15: Curva de CMC para o AOT puro na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.	58
Figura 16: Curva de CMC para o CTAB puro na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.....	59

Figura 17: Fórmulas estruturais dos surfactantes (i) CTAB, (ii) AOT, (iii) Span 80 e (iv) Tween 80.	62
Figura 18: Curva de CMC para a mistura Span 80/Tween 80 na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.....	64
Figura 19: Curva de CMC para a mistura Span 80/AOT na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.....	64
Figura 20: Curva de CMC para a mistura Span 80/CTAB na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.....	65
Figura 21: Curva experimental e teórica predita pelo modelo de Gibbs/ Langmuir para a mistura Span 80/Tween 80 na interface água deionizada/óleo mineral.....	68
Figura 22: Curva experimental e teórica predita pelo modelo de Gibbs/ Langmuir para a mistura Span 80/AOT na interface água deionizada/óleo mineral.	69
Figura 23: Curva experimental e teórica predita pelo modelo de Gibbs/ Langmuir para a mistura Span 80/CTAB na interface água deionizada/óleo mineral.....	69
Figura 24: Curvas de G'/G'' versus deformação de uma das emulsões modelo (a) e da emulsão de petróleo A (b).	72
Figura 25: G'/G'' versus a concentração de surfactante para as emulsões do tipo S, estabilizadas apenas por Span 80. Para qualquer concentração de surfactante, as emulsões apresentam-se predominantemente viscosas.	73
Figura 26: G'/G'' versus a concentração de surfactante para as emulsões do tipo ST, estabilizadas pela mistura de Span 80 com Tween 80. Neste caso, o caráter elástico das emulsões aumenta com o aumento da quantidade de surfactante.	73
Figura 27: G'/G'' versus a concentração de surfactante para as emulsões do tipo SA, estabilizadas pela mistura de Span 80 com AOT. Analogamente, o caráter elástico das emulsões aumenta com o aumento da quantidade de surfactante.	74
Figura 28: G'/G'' versus a concentração de surfactante para as emulsões do tipo SC, estabilizadas pela mistura de Span 80 com CTAB. Analogamente, o caráter elástico das emulsões aumenta com o aumento da quantidade de surfactante.	74
Figura 29: G' versus a concentração de surfactante para as emulsões modelo.....	76
Figura 30: Curvas de eficiência de separação em campo centrífugo das emulsões modelo produzidas.....	77
Figura 31: Correlação entre eficiência de separação da fase aquosa e diâmetro médio de gotas.....	79

Figura 32: Foto do eletrodo de cobre desgastado após uma das análises de CEC feitas durante a dissertação de Mestrado. Nele podemos encontrar manchas pretas de óxido de cobre (II).	81
Figura 33: Curva típica de corrente <i>versus</i> campo elétrico, contruída com os dados provenientes das análises de CEC. O pico de corrente corresponde à quebra da emulsão.	82
Figura 34: CEC <i>versus</i> quantidade de surfactante para as emulsões modelo produzidas.	82
Figura 35: Correlação entre campo elétrico crítico e módulo elástico para as emulsões modelo avaliadas.	84
Figura 36: Esquema da disposição das amostras de emulsão em relação à geometria de placas paralelas no reômetro DRH-3.	87
Figura 37: Valores de CEC para as emulsões do tipo S. A curva em roxo representa os valores obtidos utilizando-se a célula com gap de 0,59 mm. A curva em vermelho aponta os valores medidos por eletro-reologia (gap = 1mm). O ponto em verde mostra o CEC medido por eletro-reologia da emulsão de 0,5% wt de Span 80 (gap = 2mm).	88
Figura 38: Cruzamento entre G' e G'' durante a aplicação de campo elétrico para as emulsões estabilizadas por Span 80.	90
Figura 39: Dependência do campo elétrico crítico e do campo de cruzamento dos módulos com a quantidade de surfactante utilizada nas emulsões do tipo S.	92
Figura 40: CEC <i>versus</i> campo de cruzamento entre G'/G'' das emulsões do tipo S. A linearidade da curva demonstra a alta correlação entre esses dois pontos importantes de modificação da estrutura da emulsão. Além disso, pode-se ver que o campo elétrico necessário para as gotas de água se alinharem é aproximadamente a metade do valor do campo necessário para quebrar a emulsão.	92
Figura 41: Monitoramento de G' e G'' da emulsão de petróleo A com a aplicação de campo elétrico. O cruzamento entre os módulos ocorre durante a quebra da emulsão, como podemos visualizar através do aumento de corrente que passa pela amostra.	93
Figura 42: Monitoramento de G' e G'' da emulsão de petróleo B com a aplicação de campo elétrico. Não ocorre cruzamento dos módulos nesse caso. O eixo y principal encontra-se em escala logarítmica e o secundário em escala absoluta.	94

Índice de Tabelas

Tabela 1: Análise de SARA dos petróleos A e B, seus respectivos teores de parafina (tudo em percentual mássico) e seus graus API.	49
Tabela 2: Densidade e viscosidade do óleo mineral comercial e dos óleos A e B.	50
Tabela 3: Tamanho médio, desvio padrão e faixa de diâmetros de gota para as emulsões do tipo S, estabilizadas por Span 80.	55
Tabela 4: Tamanho médio, desvio padrão e faixa de diâmetros de gota para as emulsões do tipo ST, estabilizadas pela mistura de Span 80 e Tween 80.	55
Tabela 5: Tamanho médio, desvio padrão e faixa de diâmetros de gota para as emulsões do tipo SA, estabilizadas pela mistura de Span 80 e AOT.	55
Tabela 6: Tamanho médio, desvio padrão e faixa de diâmetros de gota para as emulsões de petróleo A e B.	56
Tabela 7: Medidas de tensão (em mN/m) para as diferentes interfaces à 25°C.	57
Tabela 8: Valores de $\Gamma_{máx}$, K e CMC calculados a partir do ajuste à isoterma de adsorção de Gibbs/Langmuir para os diferentes surfactantes puros a 25°C.	60
Tabela 9: Valores de ΔG_{ads} e A calculados para os diferentes surfactantes puros a 25°C.	61
Tabela 10: Valores de $\Gamma_{máx}$, $\Gamma_{1máx}$, $\Gamma_{2máx}$, y_1 , y_2 e CMC estimados pelo ajuste à isoterma de adsorção de Gibbs/Langmuir para as misturas de surfactante a 25°C.	67
Tabela 11: Valores de ΔG_{ads} , A_1 e A_2 calculados para a mistura Span 80/Tween 80 a 25°C.	70
Tabela 12: Valores de G' e G'' para as emulsões de petróleo.	75
Tabela 13: Eficiência de separação das emulsões de petróleo em campo centrífugo. ...	79
Tabela 14: Campo elétrico crítico das emulsões de petróleo.	83
Tabela 15: Comparativo dos resultados obtidos para as emulsões de petróleo.	85
Tabela 16: Comparativo dos resultados de CEC para as emulsões de petróleo, obtidos usando-se a célula de eletrocoalescência e o reômetro DHR.	87
Tabela 17: Tamanho médio, desvio padrão e faixa de diâmetros de gota para as emulsões do tipo S, estabilizadas por Span 80, obtidos após o cruzamento dos módulos G'/G''	91

Capítulo I – Introdução

1– Motivação

A quebra de emulsões estáveis na indústria do óleo e gás é extremamente importante durante os processos de extração, processamento, preparação e transporte do óleo (KOVALEVA *et al.*, 2011). O petróleo bruto contém naturalmente uma quantidade significativa de água, que pode ser proveniente do próprio poço – também chamada de água de formação – ou ser introduzida ao sistema por algum processo de recuperação, como injeção de água ou vapor.

Emulsões do tipo água-em-óleo (w/o) são facilmente formadas, por exemplo, durante a extração e o refinamento de petróleo, causando problemas em diferentes estágios do processamento, como a corrosão de dutos, bombas e outros equipamentos, complicações devido ao aumento da viscosidade do óleo por causa das gotas de água dispersas, e a desativação do catalisador usado no craqueamento através da adsorção das gotas de água. Além disso, há uma série de outras razões comerciais para realizar a remoção dessa água emulsionada (EOW E GHADIRI, 2002).

A separação de fases usando campo elétrico tem sido utilizada na indústria do petróleo há décadas para separar água dispersa em óleo bruto (EOW *et al.*, 2001). A primeira instalação industrial a utilizar a técnica de desidratação eletrostática foi desenvolvida pela Petreco, na Califórnia/EUA, em 1911. Atualmente, os eletrocoalescedores comerciais são tanques equipados com eletrodos, nos quais pelo menos um deles é aterrado e outro é isolado (LESS E VILAGINES, 2012). Antes de entrar nesses tanques, é comum adicionar agentes químicos à corrente a ser processada e, em seguida, o sistema pode ser aquecido e/ou pressurizado, com o intuito de aumentar a eficiência de separação do tratamento eletrostático (MHATRE *et al.*, 2015).

Há também alguns protótipos que combinam eletrocoalescência e centrifugação, evitando assim o uso de produtos químicos ou tratamento térmico para diminuir a viscosidade do fluido. Neste caso, o campo elétrico é aplicado para provocar a coalescência e aumentar o diâmetro de gotas suficientemente para as forças centrífugas

separarem as gotas sem produzir cisalhamento suficiente para quebrá-las (LESS E VILAGINES, 2012).

Os estudos apresentados na literatura que abordam a separação eletrostática de emulsões, sendo elas de petróleo ou não, dispõem-se apenas a verificar como variáveis operacionais influenciam na eficiência do processo, sem se ater aos fenômenos termodinâmicos envolvidos durante a quebra eletrostática da emulsão.

Sendo o petróleo uma mistura complexa de inúmeros compostos orgânicos que varia de acordo com a sua formação, a estabilidade das emulsões de óleo cru depende das propriedades físicas e elétricas de sua fase óleo, que são diferentes em cada um dos reservatórios (MHATRE et al., 2015).

Ao utilizar emulsões modelos como substituintes para averiguar as variáveis que afetam a estabilidade de emulsões reais de óleo bruto, podemos avaliar de forma mais clara como cada uma de suas propriedades se comportam, sem correr o risco de mascará-las, uma vez que as emulsões modelos são construídas de forma a possuírem composição mais simples possível, mas sem perder as propriedades fundamentais dos sistemas reais.

2– Objetivos

O objetivo principal desta tese é realizar estudos experimentais para avaliar as propriedades termodinâmicas de emulsões modelo de água-em-óleo e sua estabilidade sob a ação de campo elétrico. Além disso, visa-se investigar possíveis mecanismos de quebra das emulsões utilizando a técnica de eletro-reologia.

Para tanto, as seguintes etapas foram traçadas:

- ✓ Desenvolvimento de emulsões modelo estáveis do tipo água-em-óleo;
- ✓ Desenvolvimento de emulsões do tipo água-em-óleo cru;
- ✓ Caracterização das emulsões modelo quanto à condutividade elétrica;

- ✓ Caracterização do tamanho e da distribuição de tamanhos gotas da fase dispersa utilizando-se a técnica de microscopia ótica;
- ✓ Medição da tensão interfacial e cálculo das propriedades termodinâmicas dos estabilizantes utilizados para compor as emulsões modelo;
- ✓ Caracterização reológica das emulsões modelo e de óleo cru através de seu caráter viscoelástico;
- ✓ Estudo da estabilidade das emulsões na presença de campo centrífugo;
- ✓ Estudo da estabilidade das emulsões na presença de campo elétrico através da determinação do campo elétrico crítico;
- ✓ Validação da célula de campo elétrico crítico e estudo da estabilidade das emulsões na presença de campo elétrico por eletro-reologia.

3– Apresentação dos capítulos

Esta tese encontra-se dividida em seis capítulos. O Capítulo II apresenta a revisão bibliográfica referente aos aspectos gerais de uma emulsão, a termodinâmica envolvida na formação dos sistemas emulsionados, formulação de emulsões, o conceito de estabilidade e os fatores que a afetam, as emulsões reais de óleo cru e os métodos existentes para acelerar a desestabilização.

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

A tese é encerrada com o Capítulo V, que contém as principais conclusões e sugestões para dar continuidade ao trabalho ora desenvolvido, e as Referências Bibliográficas utilizadas como base para o desenvolvimento desta tese.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

Esta revisão bibliográfica representa um apanhado contendo os principais tópicos estudados para o entendimento e desenvolvimento da tese. Primeiramente, são abordados os aspectos gerais das emulsões, como suas estruturas, nomenclaturas e a importância dos agentes estabilizantes. A segunda parte deste capítulo apresenta os conceitos termodinâmicos envolvidos durante a formação dos sistemas emulsionados.

A terceira parte aborda as principais variáveis envolvidas na formulação de emulsões. O quarto tópico versa sobre o conceito de estabilidade cinética, levando em conta os mecanismos de desestabilização e os fatores que de alguma forma os influenciam.

O quinto tópico trata das emulsões de óleo cru, abordando a composição do petróleo, de como as emulsões de água-em-óleo cru são formadas e estabilizadas pelos surfactantes naturais do óleo. O sexto e último tópico discrimina os tipos de métodos comumente utilizados para desestabilizar emulsões; são eles: desemulsificação por tratamento térmico, por adição de agentes químicos, por centrifugação e por aplicação de campo elétrico.

1 – Emulsões: aspectos gerais

Denomina-se emulsão a mistura física entre líquidos que apresentam certo grau de imiscibilidade. Tal sistema é composto por uma fase apolar, geralmente composta por hidrocarbonetos - também chamada de “óleo” ou fase oleosa - e uma fase polar, geralmente composta por água - chamada de fase aquosa.

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

Além destas, SALAGER (2000) relata a existência das chamadas emulsões duplas, em que estas contêm dois tipos diferentes de fase dispersa, como por exemplo duas fases óleo diferentes e imiscíveis entre si dispersos em uma fase aquosa.

Os sistemas emulsionados não são obtidos espontaneamente e, portanto, necessitam de algum processo mecânico que dê energia suficiente ao sistema para fragmentar uma fase na outra, aumentando a área interfacial entre elas. Na presença de um composto estabilizante, esta energia consegue ser armazenada pelo sistema durante algum tempo até que o mesmo busque minimizá-la pela diminuição da área interfacial, culminando na separação das fases novamente.

EL-DIN (2011) define estabilizante como qualquer substância com atividade superficial capaz de formar uma fina camada na interface de dois líquidos pouco miscíveis e manter a estabilidade de uma emulsão, minimizando a floculação e a coalescência da fase dispersa. Segundo MYERS (1999), existem 4 tipos de materiais que podem atuar como estabilizantes, a saber: materiais iônicos, sólidos coloidais, polímeros e surfactantes.

A maior classe de emulsificantes são os surfactantes, que são compostos químicos que tendem a se adsorver na interface água/óleo com a finalidade de minimizar a energia livre do sistema, diminuindo a tensão interfacial e aumentando sua estabilidade cinética.

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

Para SALAGER (2000), as moléculas de surfactante apresentam um comportamento bastante peculiar, que é inerente a sua estrutura. Primeiro porque elas tendem a se adsorver nas interfaces, onde podem ter a parte polar em contato com a fase aquosa e a parte apolar com a fase oleosa ou o ar. E segundo porque elas reduzem a

incompatibilidade com o solvente através de um tipo específico de agregados: as chamadas micelas.

Ainda segundo SALAGER (2000), micelas são agregados coloidais que se formam acima de uma concentração específica de surfactante, a concentração micelar crítica (CMC). Na Figura 1 vemos que numa micela normal os grupos hidrofílicos estão voltados para a fase contínua aquosa e as caudas hidrofóbicas estão voltadas para a região interna da micela, onde se localiza a parte oleosa. Já na situação de uma micela inversa, as caudas apolares estão voltadas para a fase contínua oleosa, enquanto que suas cabeças polares estão voltadas para o interior da micela.

Devido a sua alta efetividade, os surfactantes são de importância vital na maioria dos sistemas reais, facilitando a formação de gotas pequenas de fase dispersa com baixo *input* de energia (MYERS, 1999). Para tanto, o surfactante deve reduzir a tensão interfacial entre os líquidos de tal forma que as gotas sejam formadas e recobertas rapidamente, de forma a evitar a coalescência (LINDMAN *et al.*, 2000).

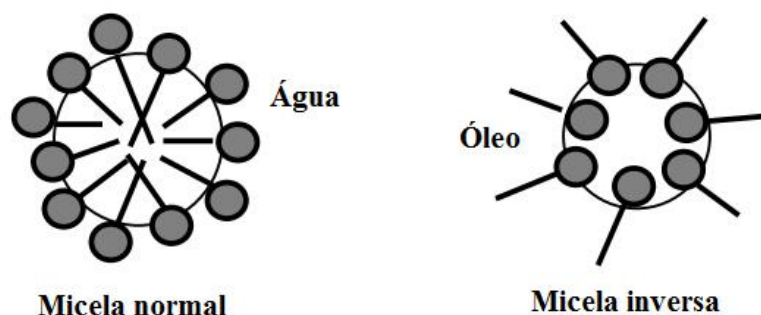


Figura 1: Esquema de micela normal e micela inversa.

Adaptada de SALAGER (2000).

2 – Termodinâmica de formação de emulsões

ISAACS e CHOW (1992) e TADROS (2013) explicam que, para entendermos termodinamicamente o processo de formação de uma emulsão, devemos considerar um estado inicial hipotético onde existe uma única gota grande de área A_1 imersa na fase contínua. Após a aplicação de energia mecânica, tal sistema passa a um estado final II que contém um grande número de pequenas gotas de área A_2 dispersas na mesma fase contínua ($A_2 \gg A_1$), como mostra a Figura 2.

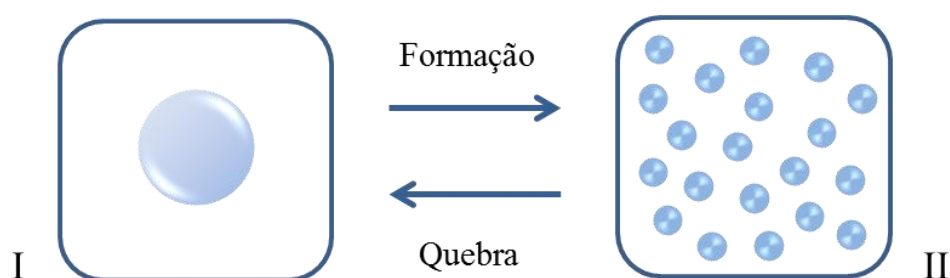


Figura 2: Esquema de formação/quebra de uma emulsão.

Adaptada de TADROS (2013).

A variação de energia livre de Gibbs ΔG associada à passagem do estado I para o estado II (formação da emulsão) é dada por duas contribuições: um termo relacionado com a energia superficial $\gamma \Delta A$ – onde $\Delta A = A_2 - A_1$ e γ é a tensão interfacial entre as fases contínua e dispersa – e um termo entrópico $T \Delta S$ relacionado ao aumento da entropia configuracional produzido pelo aumento do número de gotas dispersas. Assim, pela relação termodinâmica, temos:

$$\Delta G = \gamma \Delta A - T \Delta S \quad (2)$$

Para emulsões, $\gamma \Delta A \gg T \Delta S$ e então ΔG é positivo, o que significa que o processo de emulsificação é, a princípio, não-espontâneo e termodinamicamente desfavorável, como mencionado anteriormente.

Quando compostos estabilizantes são adicionados a uma das fases da emulsão, estes são adsorvidos na interface e uma monocamada é formada em volta das gotas de fase dispersa. O decréscimo da tensão interfacial causado pela monocamada é chamado de pressão superficial Π (mN/m):

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (3)$$

Sendo γ_0 é a tensão interfacial entre as fases sem estabilizante e γ é a tensão interfacial após a adição de estabilizante, ambos em mN/m. (LANGEVIN, 2000).

A concentração de tensoativo que se adsorve às novas interfaces formadas durante a emulsificação depende da concentração no seio da fase e, portanto, é definida cineticamente pela equação de adsorção de Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{1}{KT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \quad (4)$$

Em que Γ é o chamado excesso superficial (número de mols de surfactante adsorvido por unidade de área interfacial em mol/nm²), K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin e C é a concentração total de estabilizante no meio em mol/L (LANGEVIN, 2000; EL-DIN, 2011).

O processo de emulsificação está também relacionado à cinética de adsorção de moléculas de tensoativo. Quando as fases contínua e dispersa são misturadas, uma grande área superficial é formada. Então, após algum tempo, tais moléculas migram do seio da fase para as interfaces das gotas e se aderem à superfície. Considerando-se que a dinâmica de adsorção é apenas governada pela difusão das moléculas, o excesso superficial pode ser escrito termodinamicamente da seguinte forma:

$$\Gamma = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} C \quad (5)$$

Em que D representa o coeficiente de difusão do tensoativo (em nm²/s) no seio da fase contínua e t o tempo (em segundos) em que as moléculas levam pra sair do seio da solução e se adsorverem na interface (LANGEVIN, 2000).

No caso de emulsões estabilizadas por polímeros ou proteínas, a cinética de adsorção é bem mais lenta que a prevista pelo mecanismo de difusão, uma vez que as moléculas tendem a rearranjar e formar uma estrutura mais favorável na interface. O mesmo ocorre com os surfactante iônicos, que rearrumam suas moléculas carregadas de forma a minimizar a repulsão entre elas, tornando sua adsorção mais lenta que o previsto (LANGEVIN, 2000).

Uma vez transpostas as barreiras difusionais/estruturais à adsorção e formada a monocamada ao redor das gotas da fase dispersa, os compostos tensoativos são então responsáveis por retardar a reversão do estado II para o estado I, ou seja, a quebra da emulsão. Tal fenômeno é chamado de estabilização cinética, conceito que será melhor discutido mais a diante.

3 – Formulação de emulsões

SALAGER et. al. (2003) dividem em três grupos os principais fatores que influenciam as propriedades das emulsões:

3.1 - Parâmetros físico-químicos de formulação

Os parâmetros físico-químicos de formulação envolvem a natureza de cada componente da emulsão e a temperatura do sistema. Em relação à fase polar, esta pode ser composta por uma solução salina - contendo cloreto de sódio ou algum outro sal de cálcio ou potássio – ou uma solução ácida/básica. Sendo assim, duas variáveis de formulação comumente relacionadas com a fase aquosa são a salinidade e o pH.

A fase apolar, no entanto, influencia as propriedades das emulsões de acordo com a sua lipofilicidade. Porém, classificar o quão apolar é esta fase pode se tornar algo complexo, já que, na maioria das emulsões reais, a fase orgânica é composta por uma mistura de compostos com diferentes propriedades. De qualquer maneira, cabe caracterizá-la e identificar a sua composição para se ter um indício de como seus componentes podem estar influenciando em propriedades como estabilidade ou viscosidade da emulsão.

A natureza e a concentração dos estabilizantes são vitais para a descrição da formulação das emulsões. A escolha do surfactante para uma dada aplicação deve levar em consideração o tipo de emulsão desejada e a natureza da fase óleo. No início do século XX, Bancroft denominou em seus estudos que surfactantes solúveis em fase aquosa geram emulsões o/w, enquanto surfactantes solúveis em fase oleosa produzem emulsões w/o. Na tentativa de tornar essa regra mais quantitativa, Griffin introduziu o conceito de HLB (hydrophilic-lipophilic balance), uma aproximação baseada numa escala empírica adimensional de 0 a 20, que descreve o balanço entre tamanho e força dos grupamentos hidrofílicos e lipofílicos de uma molécula emulsificante.

Segundo essa escala, para formar uma emulsão w/o, o emulsificante precisa ter um HLB na faixa de 3-6, enquanto que para formar uma emulsão o/w o emulsificante precisa ter HLB acima de 8. O conceito de Griffin foi primeiramente desenvolvido para surfactantes não-iônicos e, posteriormente, aperfeiçoado por Davies de forma a estender o conceito de HLB para os surfactantes iônicos.

As faixas de HLB propostas por Griffin não levam em consideração o efeito da temperatura, da concentração de sais, do pH do meio e da razão mássica (ou volumétrica) entre as fases. Porém, os surfactantes não-iônicos são muito sensíveis a essas variáveis, de tal forma que um mesmo surfactante pode produzir uma emulsão o/w em baixa temperatura e uma emulsão w/o em alta temperatura, por exemplo.

Temperatura e pressão são duas variáveis intensivas que afetam diretamente a natureza de cada um dos componentes do sistema, alterando o equilíbrio entre as fases, e, por isso, estão aqui inclusas nesta classe de fatores. Pequenas variações podem alterar a afinidade do estabilizante em relação às fases água e óleo, aumentar/diminuir a solubilidade de uma fase na outra, ou até mesmo modificar completamente a morfologia do sistema, causando uma inversão de fases.

3.2 - Variáveis de composição

As variáveis de composição estão relacionadas com a quantidade das substâncias presentes na emulsão. Em um sistema ternário surfactante-óleo-água (SOW, surfactant-oil-water), é conveniente retratar a relação entre as três fases pela fração mássica de cada uma delas. Porém, também é comum mensurar a razão entre as fases óleo e água (WOR, water to oil ratio) através de suas frações volumétricas e a quantidade de surfactante através de seu percentual mássico.

Cabe ressaltar que sistemas ternários simples - contendo um componente como fase óleo, um componente como fase água e estabilizada por apenas um surfactante - são bastante raros na prática. O mais usual são diagramas pseudo-ternários, onde cada fase é tratada como uma substância simples apesar de ser uma mistura. Nesse caso, a fase óleo é composta por mais de uma espécie apolar, a fase aquosa é geralmente salina, ácida ou básica, e o estabilizante é uma mistura de surfactantes.

3.3 - Protocolo de emulsificação

O protocolo de emulsificação dá conta do passo-a-passo de como a emulsão é produzida. Qualquer alteração no protocolo a ser seguido pode produzir um sistema completamente diferente do almejado. A primeira variável ligada ao protocolo de emulsificação é a intensidade da agitação (ou cisalhamento) do sistema, o que definitivamente altera a distribuição de tamanho de gotas: quanto mais intensa a agitação, menores tamanhos de gotas são produzidos, além de distribuições mais estreitas. O tipo de equipamento utilizado para produzir a fragmentação da fase dispersa (que pode ser do tipo rotor-estator, um dispersor ultrassônico, uma pá de agitação, um shaker, entre outros métodos) e a sua geometria também influenciam na DTG.

Outras características do protocolo de emulsificação que alteram o sistema final obtido são: a ordem de adição dos componentes durante a produção da emulsão, a forma que esses componentes são adicionados (se são gotejados ou colocados de uma só vez), a incorporação/solubilização do(s) surfactante(s) às fases do sistema e o tempo de agitação.

Uma vez estabelecido um passo-a-passo de como produzir a emulsão desejada, é recomendável repetir o mais rigorosamente possível o protocolo estabelecido de forma a garantir uma melhor reprodutibilidade do sistema.

4 – Conceito de estabilidade e fatores que a afetam

Por maior que seja o tempo de permanência da integridade do sistema com a adição de compostos tensoativos, a desestabilização é certa, uma vez que emulsões são termodinamicamente desfavoráveis. Dentro deste contexto, a estabilidade cinética de uma emulsão é, sem dúvida, uma de suas propriedades mais importante.

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

O processo de quebra de emulsões pode ocorrer por vários mecanismos, como cremação, sedimentação, floculação e coalescência. Os processos de cremação e sedimentação são resultados da diferença de densidade entre as fases, enquanto que no processo de floculação as gotas de fase dispersa se aglomeram formando um “bloco”, sem perder a identidade individual de cada gota. Estes três processos são reversíveis, onde o estado original pode ser restabelecido através de forças de cisalhamento, uma vez que as gotas não perdem sua integridade. Já o fenômeno de coalescência é mais severo e, portanto, irreversível, pois as gotículas se fundem umas com as outras formando gotas maiores, que podem se manter dispersos na fase aquosa, decantar ou flutuar. Outro mecanismo de desestabilização é o chamado amadurecimento ou envelhecimento de Ostwald, onde as gotículas menores difundem suas moléculas através do meio contínuo para as gotículas maiores, que crescem em tamanho (GOODWIN, 2004).

Vários fatores influenciam na estabilidade das emulsões, incluindo tamanho de gota, viscosidade da fase contínua, temperatura, salinidade, pH, presença de emulsificante, diferença de densidade entre as fases e cisalhamento do sistema.

A instabilidade cinética de uma emulsão pode ser avaliada pela variação do tamanho das gotas de fase dispersa, ou seja, à medida que elas se aglomeraram, tendem a se separar como uma segunda fase. Os surfactantes (emulsificantes) são adicionados ao meio de forma a diminuir a tensão interfacial e, assim, retardar a segregação das fases (GOODWIN, 2004).

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

A taxa de coalescência - e portanto a instabilidade de uma emulsão - está intimamente ligada à formação de gotas maiores em função da colisão de gotas menores (FAINERMAN *et al.*, 2001). A frequência de colisão entre as gotas de fase dispersa é função da viscosidade da fase contínua, uma vez que um meio mais viscoso diminui o movimento Browniano.

Mudanças na temperatura do sistema fazem variar a solubilidade do surfactante na fase contínua, podendo desestabilizar a emulsão e, portanto, favorecer a coalescência. Além disso, o aumento da temperatura diminui a viscosidade da fase contínua (η) e, também, a resistência do filme interfacial, que causa aumento na velocidade de sedimentação das gotas (V_S), segundo a lei de Stokes (Equação 6) (ANISA E NOUR, 2010):

$$V_S = \frac{2 r^2 \cdot g \cdot \Delta\rho}{9 \eta} \quad (6)$$

Sendo r o tamanho (raio) das gotas de fase dispersa e $\Delta\rho$ a diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa.

Porém, segundo EL-DIN (2011), durante o processo de emulsificação, o aumento da temperatura pode favorecer a formação das novas interfaces por meio da diminuição da viscosidade de ambas as fases e da tensão entre elas; e ressalta que a existência de uma temperatura ótima de emulsificação para cada surfactante.

Em relação ao cisalhamento aplicado para formar uma emulsão, maiores velocidades e tempos de agitação produzem menores tamanhos de gota, o que aumenta a área interfacial e a viscosidade final do sistema, e, portanto, conferem maior estabilidade cinética (LIM *et al.*, 2015; ASHRAFIZADEH e KAMRAN, 2010). É conveniente ressaltar que acima de uma determinada velocidade ou tempo de cisalhamento, o tamanho de gotas da emulsão atinge um mínimo e, portanto, não faz sentido empregar mais energia para a emulsificação uma vez que as propriedades físico-químicas não serão mais alteradas.

Salinidade e pH são duas variáveis que definitivamente influenciam a estabilidade dos sistemas emulsionados, porém seus efeitos causam controvérsias entre os autores da literatura.

TAMBE e CHARMA (1993) se propõem a estudar o efeito do pH e da presença de sais na estabilidade de emulsões modelo contendo água deionizada como fase aquosa, decano como fase orgânica e estabilizadas por ácido esteárico e partículas coloidais (carbonato de cálcio, sulfato de bário, bentonita, sílica/alumina e carbono grafite). Ao fazer uma varredura de pH utilizando NaOH e HCl diluídos, os autores observam que em baixos valores de pH (4 e 6) é favorável a formação de emulsões do tipo óleo-em-água, enquanto que em pH's altos (8 e 10), emulsões de w/o são formadas. Tal varredura de pH, portanto, causa inversão de fases nos sistemas modelo.

Além disso, ao acrescentar sais inorgânicos (NaCl e CaCl) à fase aquosa, TAMBE e CHARMA (1993) concluíram que quando os sais estão presentes na fase contínua (formando uma emulsão o/w) estes diminuem a estabilidade da emulsão, uma vez que causam a contração da camada elétrica que envolve as gotas e reduz a barreira

eletrostática que previne coalescência. Em contrapartida, quando a solução salina é a fase dispersa da emulsão (formando uma emulsão de w/o), a presença de sais têm influência reduzida na estabilidade.

BADOLATO et al. (2008), ao estudar o efeito de sal na estabilidade de emulsões modelo de o/w - contendo óleo vegetal como fase dispersa, solução salina como fase contínua (de concentrações entre 0 e 300 mM) e estabilizadas por diferentes tipos de Tween (20, 65 e 80) – também pôde observar que quanto maior a concentração de sal utilizada, menos estável era a emulsão formada.

Já ASHRAFIZADEH e KAMRAN (2010) observaram que, ao fazer uma varredura de pH em emulsões de petróleo pesado utilizando soluções de NaOH e HCl como fase contínua, o aumento do pH da fase aquosa faz aumentar a estabilidade da emulsão, uma vez que aumenta o valor absoluto do potencial zeta das gotas. Em relação à presença de sais inorgânicos, os mesmos autores reportam que o aumento da concentração de sal na fase aquosa - neste caso, a fase contínua da emulsão – aumenta a estabilidade da emulsão pois os íons funcionariam como barreiras eletrostáticas entre as gotas de óleo e a fase contínua.

5 – As emulsões de óleo bruto

O petróleo é um líquido viscoso, insolúvel em água, inflamável, de odor característico, cuja coloração varia desde incolor até preto, e é encontrado em jazidas no subsolo da crosta terrestre. É composto basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos, com quantidades menores de oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais associados, cuja concentração de cada componente no óleo varia de jazida para jazida. (ANP, 2018)

Dependendo de sua densidade, os óleos são classificados pelo American Petroleum Institute em graus ($^{\circ}$ API), apresentando maior graduação os petróleos mais leves, que também são os de maior valor agregado. Alguns fatores podem afetar o $^{\circ}$ API dos óleos, como a idade geológica do poço, a profundidade do reservatório, a salinidade (reservatórios marinhos tendem a ter óleos de maior graduação) e o teor de enxofre do óleo.

Devido a sua complexidade e composição variada, é comum dividir os compostos presentes no petróleo em quatro grandes grupos: saturados (que incluem os hidrocarbonetos saturados de cadeia normal e de cadeia cíclica), aromáticos (compostos com um ou mais anéis benzênicos), resinas e asfaltenos. As resinas e os asfaltenos são moléculas de alta massa molecular, que podem conter heteroátomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e/ou metais. Cada molécula desses compostos possui em sua estrutura três ou mais anéis aromáticos com cadeia lateral alifática que formam agregados micelares.

A classificação do petróleo de acordo com seus constituintes é de amplo interesse, seja para relacionar suas características com a rocha-mãe e medir o seu grau de degradação, ou mesmo para saber a quantidade das diversas frações que podem ser obtidas, assim como sua composição e propriedades físicas. Os óleos chamados parafínicos, constituídos majoritariamente de hidrocarbonetos saturados (75% ou mais de parafinas), são excelentes para a produção de querosene de aviação, diesel, lubrificantes e parafinas. São óleos leves e fluidos, com densidade inferior a 0,85. Há também os óleos parafínicos-naftênicos, cuja concentração de saturados gira em torno de 50-70% com quantidade de naftênicos de aproximadamente 20%.

Os óleos chamados naftênicos (>70% de naftênicos) apresentam baixo teor de enxofre e se originam da alteração bioquímica de óleos parafínicos ou parafínico-naftênicos. Costumam produzir gasolina de alta octanagem, óleos lubrificantes e resíduo asfáltico. Já os petróleos aromáticos possuem mais de 50% de hidrocarbonetos aromáticos, são frequentemente pesados e viscosos, podendo também possuir uma quantidade considerável de naftênicos (mais de 35% de naftênicos) ou ter quantidade considerável de asfálticos (mais de 35% de asfaltenos e resinas).

Nos reservatórios juntamente com o petróleo, encontram-se também água de formação - contendo sais, sedimentos, alguns gases dissolvidos e um pouco de óleo solubilizado - e uma mistura de gases - composta por hidrocarbonetos leves, vapor de água e impurezas como CO₂ e H₂S. Em função da forte agitação durante a extração do óleo e do cisalhamento causado pela depressurização da válvula choke, as fases óleo/água/gás acabam intimamente misturadas. Em poços mais antigos e com baixo teor de gases, onde a pressão interna não é suficiente para provocar a elevação do óleo, é comum reinjetar água proveniente do próprio poço que foi extraída previamente.

Assim, a formação de emulsões de água-em-óleo é inevitável e a separação da água é necessária, pois pode causar uma série de problemas como corrosão e formação de depósitos inorgânicos. Ademais, a presença de água emulsionada aumenta a viscosidade do óleo, aumentando assim a perda de carga e podendo comprometer a eficiência do sistema de bombeio e transferência.

As emulsões de petróleo são estabilizadas por filmes de moléculas polares de alta massa molecular, formados na interface das gotas de água. Os surfactantes naturais do petróleo estão concentrados na fração do óleo bruto de maior ponto de ebulição, e constituem-se dos asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos e carboxílicos, e bases (KOKAL, 2005).

Segundo McLEAN e KILPATRICK (1997), o mecanismo de estabilização se dá através da formação de agregados de asfaltenos parcialmente solvatados por moléculas de resinas, que se aderem à interface das gotas de fase dispersa como se fossem partículas sólidas finamente divididas. Assim, enquanto os agregados de asfaltenos envolvem as gotas formando uma película, as moléculas de resinas solvatadas impedem a floculação/coalescência por repulsão estérica.

Ainda segundo esses autores, o grau de solvatação dos asfaltenos pelas resinas influencia diretamente na natureza dos agregados e, conseqüentemente, na coalescência das gotas de fase dispersa. Caso um óleo bruto apresente uma composição predominante de resinas, suas moléculas de asfaltenos se encontrariam completamente solvatadas e não sob a forma de agregados coloidais, o que as tornam inúteis para estabilizar emulsões de água-em-óleo cru. Além da concentração de resinas, outros dois principais fatores que influenciam na estabilidade das emulsões de petróleo são:

(i) a concentração de compostos aromáticos no óleo que, caso seja alta, solvata as moléculas de asfaltenos, impedindo que elas assumam seu papel de estabilizantes das gotas de água;

(ii) a grande quantidade de interações de hidrogênio entre as moléculas de asfaltenos e resinas – provocadas pela presença de grupamentos polares doadores de prótons como as carbonilas, por exemplo - aumentam o grau de solvatação entre essas moléculas e, portanto, afetam a atividade interfacial dos agregados coloidais formados (Figura 3).

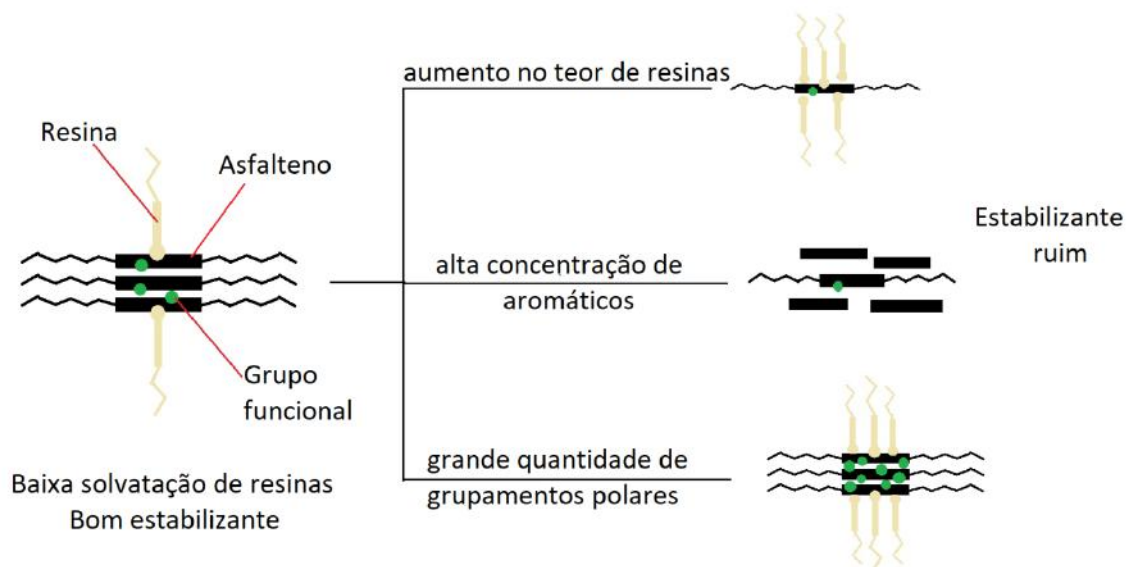


Figura 3: Esquema de formação de agregados coloidais formado em emulsões de petróleo.

Baseada em *MCLEAN E KILPATRICK (1997)*.

ALI e ALQAM (2000) confirmaram através de seus experimentos com emulsões de água-em-óleo cru que a razão entre a concentração de resinas e asfaltenos (R/A) dita a estabilidade da amostra. Emulsões cuja fase óleo possui alta razão R/A são muito instáveis. Em contrapartida, quanto menor a razão R/A mais resistente é a emulsão à quebra, seja por centrifugação ou por adição de desmulsificantes. Assim, os autores confirmam que altas concentrações de resinas no óleo fazem com que os agregados de asfaltenos se dissolvam no óleo e saiam da interface.

6 – Métodos de desestabilização de emulsões

Como mencionado anteriormente, a desestabilização dos sistemas emulsionados ocorrem basicamente em duas etapas principais: a floculação e a coalescência. No processo de floculação, as gotas de fase dispersa se agregam, porém estas não perdem a sua integridade, o que é suficiente para classificarmos o processo como reversível. Já a coalescência ocorre quando as gotas se combinam e formam uma única gota de tamanho maior. Esse processo é portanto irreversível, uma vez que diminui a quantidade de gotas dispersas até levar a separação completa das fases imiscíveis (BECHER, 1972).

As técnicas tradicionais de quebra de emulsões se baseiam no princípio de acelerar as etapas de floculação e coalescência, e incluem o tratamento térmico, a adição de agentes químicos, a centrifugação e o tratamento elétrico (GOODWIN, 2004).

6.1 – Desemulsificação por tratamento térmico

A desestabilização cinética por tratamento térmico se baseia no princípio que o aumento da temperatura do sistema aumenta o movimento Browniano das gotas dispersas (pois diminui a viscosidade da fase contínua) e, ao mesmo tempo, diminui a elasticidade interfacial. Assim, há uma maior probabilidade de choques seguidos de ruptura das interfaces, o que aumenta a taxa de coalescência (BECHER, 1972; ANISA E NOUR, 2010).

De uma forma geral, o tratamento térmico é aplicado juntamente com uma das demais técnicas de desestabilização que serão apresentadas a seguir, de forma a aumentar a eficiência de separação entre as fases óleo e água.

6.2 – Desemulsificação por adição de agentes químicos

Na indústria do petróleo, a desemulsificação por adição de agentes químicos é a técnica mais utilizada para retirar a água residual que fica emulsionada ao óleo durante o seu processamento (PEÑA *et al.*, 2005).

Os desemulsificantes são misturas de compostos de atividade superficial que, quando adicionados à emulsão, se adsorvem preferencialmente nas interfaces óleo/água e retiram os compostos que as estabilizam, promovendo a ruptura do filme de fase contínua, culminando na coalescência das gotas dispersas (WASAN, 1992).

Essas misturas consistem de: (i) um solvente que serve de veículo (tolueno, xileno, alcoóis de cadeia curta ou nafta aromática pesada); (ii) o desemulsificante em si (escolhido de forma a modificar o HLB da emulsão para quebrá-la); (iii) e agentes floculantes, que facilitam a aproximação entre as gotas (geralmente são poliéteres de cadeia longa) (WASAN, 1992; PEÑA *et al.*, 2005).

Para a quebra da emulsão ser eficiente, deve-se seguir os seguintes critérios (JONES *et al.*, 1978; WASAN, 1992; WU *et al.*, 2003; PEÑA *et al.*, 2005):

(i) O desemulsificante deve ser solúvel na fase contínua.

(ii) Sua concentração deve ser suficiente para suas moléculas se difundirem para as interfaces das gotas. Porém, não deve exceder a concentração micelar crítica. Geralmente, é usada uma concentração entre 10-1000 ppm.

(iii) Se adsorver rapidamente à interface. Para tanto, este deve ser misturado vigorosamente com a emulsão. No caso das emulsões de água-em-óleo cru, tal adsorção também é dependente da quantidade de grupos polares ou da aromaticidade das moléculas do desemulsificante, uma vez que compostos com esses grupamentos tendem a solubilizar os clusters de asfaltenos que estabilizam a emulsão.

WU *et al.* (2003) ressalta que a seleção do melhor desemulsificante a ser usado em uma dada emulsão é feita por tentativa e erro, com o auxílio de *bottle testing* ou em conjunto com centrifugação.

6.3 – Desemulsificação utilizando centrifugação

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

LERCHE (2002) explica que para emulsões diluídas com concentração de fase dispersa abaixo de 5% em volume, a quebra por centrifugação também é governada pela equação de Stokes (rever Equação 6), uma vez que esta equação assume que as gotas dispersas são esferas rígidas e não há interações entre elas e com as paredes do recipiente.

Porém, para sistemas com fração volumar acima de 0,05, as interações hidrodinâmicas entre as gotas no meio contínuo devem ser levadas em consideração e, neste caso, a equação de Stokes sozinha superestimaria a velocidade de sedimentação. Assim, é acrescentado à ela um fator que leva em consideração a fração volumar de fase dispersa (φ) :

$$V_{conc} = V_s \frac{(1-\varphi)^2}{\eta_{emulsão}} \quad (7)$$

em que V_{conc} é a velocidade de sedimentação para uma emulsão concentrada, V_s é a velocidade de sedimentação calculada pela equação de Stokes e $\eta_{emulsão}$ é a viscosidade da emulsão em função da fração de fase dispersa (LERCHE, 2002).

Pela Equação 7, o fator hidrodinâmico é igual à unidade no caso de emulsões diluídas e decresce monotonicamente com o aumento de φ , até aproximar-se de zero quando é atingida a fração de empacotamento máximo da emulsão. Além disso, LERCHE (2002) ressalta que a Equação 7 descreve apropriadamente apenas sistemas que não apresentam tensão de escoamento.

Outro ponto importante de se ressaltar é que tanto a equação de Stokes quanto a Equação 7 para emulsões concentradas podem ser usadas para emulsões mono e polidispersas. No caso de uma emulsão monodispersa, ambas as equações darão apenas

um valor de velocidade para o sistema. Porém, para uma emulsão polidispersa, devido à distribuição de tamanhos de gotas, o campo centrífugo proporciona diferentes velocidades de sedimentação para grupos de partículas com tamanhos diferentes (LERCHE, 2002).

Dependendo da concentração de surfactante utilizada, da velocidade e do tempo de centrifugação, três estruturas diferentes podem ser observadas após a centrifugação: (i) as fases água e óleo completamente separadas, (ii) quebra parcial da emulsão, formando um sistema trifásico de óleo/emulsão/água, ou (iii) emulsão não quebrada, com apenas uma parte da fase contínua separada devido a diferença de densidade entre as fases (Figura 4) (KREBS *et al.*, 2012). Assim, como forma de acompanhar a evolução da quebra da emulsão, é possível aferir a quantidade de fase óleo/água separada em função do tempo de centrifugação.

Em seu trabalho de revisão sobre estabilidade de emulsões o/w, GARRET (1965) menciona que a taxa de coalescência em campo centrífugo das gotas de óleo dispersas é relativamente independente da concentração de emulsificante acima da sua CMC a uma razão óleo/água constante, mas que antes da CMC a taxa de coalescência é proporcional a tal concentração. E justifica que acima da CMC é atingido o potencial máximo de adsorção de surfactante nas interfaces das gotas.

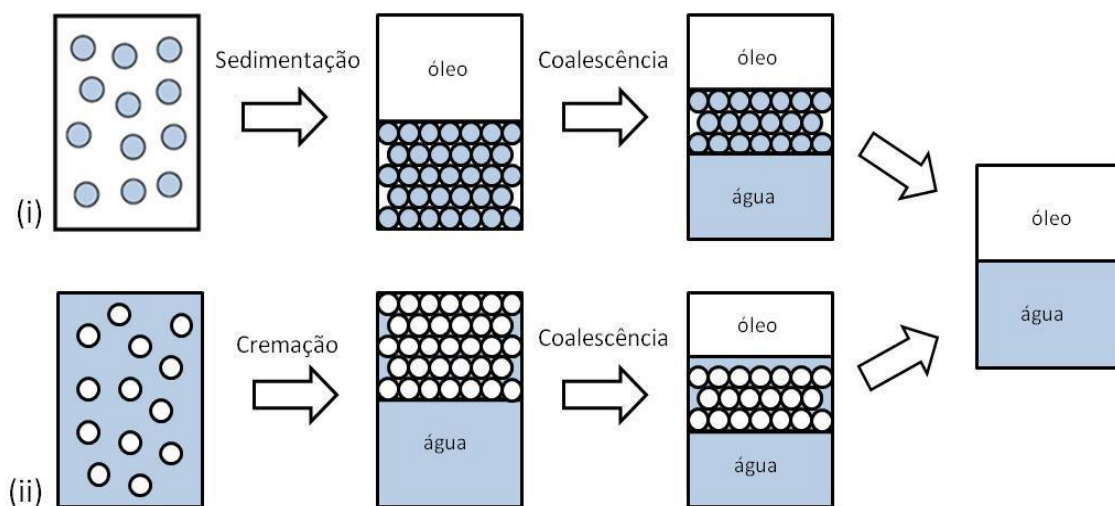


Figura 4: Esquema de desemulsificação de emulsões w/o (i) e o/w (ii) em campo centrífugo. O tamanho das gotas é meramente ilustrativo.

Baseado em KREBS *et al.* (2012).

Analogamente, podemos pensar que para emulsões w/o, onde o estabilizante é diluído na fase óleo, a taxa de coalescências das gotas de água é sempre inversamente proporcional à concentração de estabilizante - a uma razão óleo/água constante. Tal conclusão é baseada-se no trabalho de RUCKENSTEIN e NAGARAJAN (1980), onde é relatado que em sistemas não-aquosos as propriedades termodinâmicas mudam gradualmente com o aumento da concentração de surfactante, e, portanto, se é chegado a um veredito que não há CMC em meio não-aquoso, mas há formação de micelas inversas, contendo número de agregação raramente maior que 10.

Em relação à velocidade de centrifugação, VOLD e GROOT (1962) mencionam que a taxa de separação de fase dispersa de uma emulsão diminui com o decréscimo da velocidade. E ainda alegam que a coalescência não ocorre abaixo de uma velocidade mínima, onde a atuação da força centrífuga não excede a necessária para drenar a fase contínua e romper a barreira causada pela camada de surfactante que protege as gotas.

Segundo KREBS *et al.* (2013), a centrifugação é usada industrialmente para a separação de água/óleo em hidrociclones, para a desnatação do leite na indústria alimentícia e para avaliar o prazo de validade de alimentos e cosméticos.

6.4 – Desemulsificação utilizando campo elétrico

Independentemente da composição da fase óleo (seja ela petróleo ou não), a aplicação de campo elétrico em emulsões w/o estáveis causa polarização e aglomeração das gotas de água, podendo levar à coalescência. Após coalescer, a separação gravitacional das gotas maiores formadas é governada pela equação de Stokes (Equação 6) (EOW *et al.*, 2001).

Assim, pode-se descrever o comportamento da emulsão w/o em três etapas:

(1) Na ausência de campo elétrico, as gotas de água estão distribuídas em movimento Browniano, ou segundo as condições de formação e história da emulsão. Além disso, pode ocorrer um certo grau de floculação.

(2) Ao aplicarmos o campo, as gotas se polarizam e se ordenam, alinhando-se entre os eletrodos.

(3) Ao atingir um valor de campo específico – chamado de campo elétrico crítico (CEC) – as gotas começam a coalescer e decantar, formando uma fase aquosa livre (ASKE *et. al.*, 2002).

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

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

Podemos encontrar na literatura a existência de algumas variáveis que afetam a quebra de um sistema emulsionado quando este encontra-se sob tratamento eletrostático:

a) O campo elétrico

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

Corrente contínua (d.c.), corrente alternada (a.c.) e corrente contínua pulsada tem sido utilizadas para separar as emulsões do tipo w/o, onde cada tipo de campo induz diferentes mecanismos de coalescência. Ao aplicar um campo a.c., este polariza as gotas, enquanto o campo d.c. induz o efeito eletroforético. No caso do campo pulsado, são formadas cadeias de gotas durante os períodos de alta corrente, enquanto observa-se coalescência nos períodos de baixa tensão (EOW E GHADIRI, 2002).

Uma variável que deve ser considerada ao escolher o tipo e a intensidade de campo a ser aplicado é o teor de água da emulsão, já que a água é condutora de eletricidade e pode induzir um curto-circuito. O campo elétrico a.c. é geralmente utilizado quando tem-se uma percentagem alta de fase dispersa e, por isso, sua intensidade deve variar com o teor de água no meio (EOW E GHADIRI, 2002; MHATRE et al., 2015).

O campo elétrico d.c. é capaz de produzir um rápido fluxo eletroforético das gotas de água e, por isso, segundo MHATRE et al. (2015), seu uso é mais favorável em emulsões com baixos percentuais de gotas de água dispersas. Primeiramente, as gotas são carregadas por contato direto com os eletrodos. A crescente taxa de colisões entre as gotas é causada pelo movimento rápido destas entre os eletrodos, tornando mais significativa também a taxa de coalescência. Além disso, há a possibilidade de se formar uma camada de água próxima à superfície dos eletrodos (EOW E GHADIRI, 2002).

Assim como o campo a.c., o método de separação de emulsões usando o campo d.c. pulsado é baseado em induzir o momento de dipolo nas gotas de água, causando atração e coalescência entre elas. Neste caso, a intensidade do campo varia também com o teor de água da emulsão (EOW E GHADIRI, 2002).

É reportado na literatura que a eficiência de separação de uma emulsão aumenta com o aumento da tensão aplicada. Porém, caso a força do campo se torne excessivamente intensa, ao invés de provocar coalescência, este faz com que as gotas de fase dispersa se deformem e se rompam, formando gotas bem menores e estabilizando ainda mais a emulsão. Tal mecanismo é chamado de *drop breakup* e é mais comum de ocorrer em sistemas formados por gotas grandes pois estas são mais deformáveis (EOW et al., 2001; RAYAT E FEYZI, 2012; RODIONOVA et al., 2014).

b) A frequência

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

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

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

Ao contrário, JORDAN e SHAW (1989) em suas pesquisas sobre eletro-reologia relataram que, para um campo a.c., quanto maior a frequência utilizada, mais rápido é a oscilação do campo e, portanto, as partículas dispersas não têm tempo suficiente para se organizar em relação ao campo aplicado, o que prejudica a coalescência das gotas.

LESAINTE *et al.*(2009), em seus estudos de desestabilização de emulsões modelo de água-em-óleo em campo a.c. por eletro-reologia, verificaram que quanto maior a frequência aplicada maior a eficiência de separação. Porém, acima de um determinado valor, as emulsões apenas apresentaram floculação e nenhuma coalescência, mostrando que há um limite superior de frequência a ser aplicada na desestabilização.

RODIONOVA *et al.* (2014) ressaltam que ao variar a frequência aplicada para um determinado sistema em temperaturas maiores que a ambiente, o aumento da taxa de coalescência não pode ser atribuído à variação da frequência, mas sim da redução da viscosidade da fase contínua devido ao aumento da temperatura do sistema.

c) O formato de onda aplicado

LESAINT *et al.*(2009) relatam que, ao usar um campo a.c. para desestabilizar suas emulsões modelo, o formato de onda aplicado influencia na eficiência de separação de forma que a onda quadrada é mais eficiente que a senoidal que, por sua vez, é mais eficiente que a triangular. Sua explicação baseia-se na geometria da própria onda e alegam que quanto maior a área da onda aplicada, maior a taxa de coalescência das gotas.

De forma contrária, MOUSAVI *et al.* (2014) reporta que para os sistemas avaliados por eles a onda triangular possibilitava uma maior taxa de coalescência, quando comparada com as ondas senoidal e quadrada.

Já RODIONOVA *et al.* (2014) explicam que, apesar de intuitivamente esperar que a onda quadrada fosse mais eficiente que os demais formatos, tal perfil pode variar de sistema para sistema. Para suas emulsões de água-em-óleo cru, a onda senoidal produziu maior taxa de coalescência, seguida da triangular e depois da quadrada.

d) Os eletrodos

As características e a geometria de um eletrodo – que geralmente é cilíndrica ou placa – determinam a performance do eletrocoalescedor. Por questões de segurança e praticidade, o tanque do eletrocoalescedor é geralmente um vaso cilíndrico pressurizado. (EOW E GHADIRI, 2002).

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

Para eletrodos sem revestimento, amostras com alto teor de água causam sobrecarga no equipamento, causando curto-circuito e colapso do campo elétrico. Porém, se neste caso adotarmos um eletrodo isolado, o potencial elétrico na interface eletrodo/emulsão será diminuído. Uma solução possível seria utilizar a combinação de

eletrodos isolados com campo elétrico d.c. pulsado. Alguns exemplos de materiais isolantes usados na fabricação dos eletrodos são: vidro, quartzo, cerâmica e óxidos de metais refratários (EOW E GHADIRI, 2002).

e) A quantidade de fase dispersa

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

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

f) A viscosidade da fase contínua

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

COUTINHO *et al.* (2011) ressalta que, apesar da viscosidade da fase contínua ter uma forte influência na desestabilização eletrostática de emulsões, deve-se tomar cuidado para não confundir o efeito da viscosidade com os efeitos causados pela natureza interfacial do filme que envolve as gotas, que também influenciam na taxa de coalescência. Caso haja um forte desvio da relação entre viscosidade e CEC exposta acima, as características do filme interfacial apresentam então um importante papel na estabilidade da emulsão.

g) A salinidade

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

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

h) O fluxo turbulento

O fluxo turbulento dentro de um vaso eletrocoalescedor pode ser causado por cisalhamento ou por borbulhamento de gás. BAILES E KUIPA (2001) reportam que o uso de borbulhamento de gás juntamente com a aplicação de campo d.c. pulsado aumenta a taxa de coalescência das gotas, utilizando-se um fluxo de ar otimizado. E alertam que um excessivo fluxo de ar borbulhado pode prejudicar o contato entre as gotas. Analogamente, MELHEIN E CHIESA (2006) atestaram por modelagem e simulação que o fluxo turbulento aumenta a eletrocoalescência para várias concentrações de fase aquosa dispersa.

Em contrapartida, segundo MHATRE *et al.* (2015), os eletrocoalescedores construídos antes da década de 60 eram todos operados em regime turbulento. Porém, os mais modernos mantêm o fluxo laminar para facilitar a separação gravitacional da água dentro do vaso, uma vez que o fluxo turbulento pode quebrar as gotas e suspendê-las novamente.

j) Presença de impurezas

A taxa de coalescência das gotas depende diretamente da estabilidade das interfaces das gotas de água. Segundo BERG *et al.* (2010), a presença de impurezas no óleo altera suas propriedades elétricas e físicas, como a viscosidade e a tensão interfacial.

SJÖBLOM *et al.* (1990) e SJÖBLOM *et al.* (1992), revelam que a interface das gotas de água em óleo cru possuem uma quantidade considerável de compostos orgânicos polares não-identificáveis e de finas partículas sólidas de parafinas que aumentam a estabilidade das emulsões. Tal constatação é reafirmada mais tarde em estudos de separação eletrostática por NOIK *et al.* (2002), onde esse autores afirmam que tai impurezas aumentam a probabilidade de ocorrer o fenômeno de drop breakup, formando emulsões ainda mais estáveis.

7 – Comentários finais

Neste capítulo foram apresentados os principais estudos desenvolvidos sobre sistemas emulsionados, tomando como referência a formação desses sistemas, suas propriedades, estabilidade e principais técnicas de desestabilização, de forma a contextualizar o leitor.

Ao revisar a literatura constatamos que, em se tratando da separação eletrostática de emulsões, não encontramos um estudo sistemático que correlacione as propriedades termodinâmicas dos sistemas com a quebra provocada pelo campo elétrico. Apesar dos vários estudos experimentais com emulsões de petróleo das mais diferentes origens e composições, os mecanismos de quebra permanecem sem uma descrição acertiva, o que dificulta a escolha das melhores variáveis operacionais para se obter uma boa eficiência de separação em campo e minimizar a adição de agentes químicos que podem mais adiante provocar uma reemulsificação em outro estágio de processamento.

Sabendo disso, uma das propostas dessa tese é investigar a separação eletrostática através da técnica de eletro-reologia, onde podemos aplicar campo concomitantemente à realização de análises reológicas que possam dar indício das mudanças na morfologia da emulsão até o momento de sua quebra, possibilitando demonstrar os diferentes mecanismos de quebra que possam existir.

Esperamos que este trabalho sirva de base para o desenvolvimento de novos sistemas modelo estáveis que se aproximem cada vez mais de uma emulsão real em suas propriedades e que instigue a investigação dos mecanismos de quebra das emulsões em campo elétrico para possivelmente agrupá-las segundo esses mecanismos, permitindo, assim, desenvolver protocolos com variáveis operacionais ótimas para separações mais eficientes das emulsões de óleo bruto em campo.

Capítulo III – Materiais e Métodos

Este capítulo contém a descrição das técnicas utilizadas para realizar os experimentos da tese, bem como a metodologia aplicada a cada uma delas. Ele está dividido em dez tópicos. O primeiro deles contempla a caracterização das fases óleo das emulsões produzidas por viscosidade, massa específica e análise de SARA. O segundo e terceiro tópicos contemplam os protocolos de preparo das emulsões modelo e de óleo bruto. Do quarto ao sétimo tópico estão discriminadas as metodologias de caracterização das emulsões produzidas quanto a sua condutividade elétrica, reologia, tamanho de gotas e propriedades termodinâmicas de interface. O oitavo e o nono tópicos abordam a metodologia de estudo da estabilidade das emulsões em campo elétrico e centrífugo. O décimo e último tópico descreve a metodologia de validação da célula de eletrocoalescência construída e do comportamento eletro-reológico da emulsão.

1 - Caracterização das fases óleo

1.1 - Reagentes

- ✓ Óleos parafínicos brutos, cedidos pela Petróleo Brasileiro S.A.
- ✓ Óleo mineral (vaselina líquida), da Vetec Química Fina LTDA/RJ, com viscosidade (20°C) entre 150-230 mPa.s e densidade relativa (d 20°C/ 4°C) 0,8560 - 0,8780.

1.2 – Materiais e Equipamentos

- ✓ Densímetro e viscosímetro Stabinger modelo SVM 3000, da Anton Paar.
- ✓ Iatroskan MK-6, da NTS International, pertencente à Petróleo Brasileiro S.A.

1.3 - Procedimento Experimental

Os petróleos parafínicos (que serão denominados óleo A e óleo B), cedidos pela Petróleo Brasileiro S.A., foram caracterizados através de análises de SARA por cromatografia em camada fina com detecção por ionização com chama (TLC-FID) usando o Iatroscan MK-6. Além disso, realizou-se a separação seletiva das parafinas do petróleo por meio do método padrão UOP 46-85, que confere a porcentagem mássica de parafinas precipitadas até -30°C de petróleos isentos de asfaltenos.

Tanto os petróleos parafínicos quanto o óleo mineral comercial foram caracterizados quanto a sua massa específica e viscosidade dinâmica utilizando-se o viscosímetro Stabinger SVM 3000. Um volume de aproximadamente 6mL de cada óleo é injetado no viscosímetro e tais propriedades do fluido foram medidas à 25°C em triplicata.

2 - Desenvolvimento das emulsões modelo

2.1 - Reagentes

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

✓ Span 80 (monooleato sorbitano), da Tokyo Chemical Industry CO. LTD, importado por Tédia Brazil Produtos para Laboratórios LTDA, com densidade relativa (d $20^{\circ}\text{C}/ 4^{\circ}\text{C}$) 0,9900 - 0,9940, MM = 428,62 g/mol e HLB = 4,3.

✓ Tween 80 (polissorbato 80), da Vetec Química Fina LTDA/RJ, com número de hidroxilas entre 65-80, densidade relativa (d $20^{\circ}\text{C}/ 4^{\circ}\text{C}$) 1,060 – 1,090, MM = 1228 g/mol e HLB = 15.

✓ Docusato de sódio (AOT) 98,5% P.A., da Vetec Química Fina LTDA/RJ, com MM= 444,57 g/mol.

✓ Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), da Sigma Aldrich Brasil LTDA, com pureza $\geq 99\%$, MM= 364,45 g/mol e HLB = 10.

✓ Água deionizada.

2.2 – Materiais e Equipamentos

✓ Balança Mark série M, da BEL Engineering, com precisão de 0,01g e carga máxima de 1700g.

✓ Placa de aquecimento com agitação C-MAG HS7, da IKA, com temperatura até 500°C e velocidade de agitação entre 100-800 rpm.

✓ Ultra-Turrax digital T25 , da IKA, com haste modelo S25N-25F.

2.3 - Procedimento Experimental

As emulsões modelo produzidas possuem óleo mineral como fase contínua e água deionizada como fase dispersa, numa proporção de 4:1 em peso. O óleo mineral é um produto secundário derivado da destilação do petróleo no processo de produção de gasolina. É incolor, quase inerte e composto de hidrocarbonetos alifáticos hidrogenados.

Foram desenvolvidos 4 tipos diferentes de emulsões modelo:

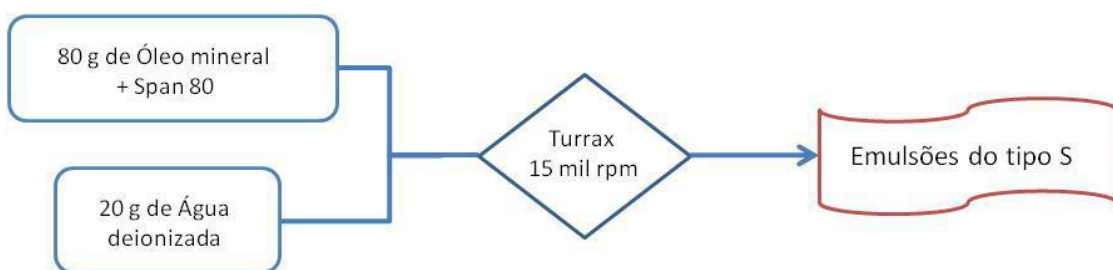
(i) emulsões do tipo S – utilizam apenas Span 80 como estabilizante;

(ii) emulsões do tipo ST – estabilizadas por uma mistura de Span 80 com Tween 80 (9:1 em mol);

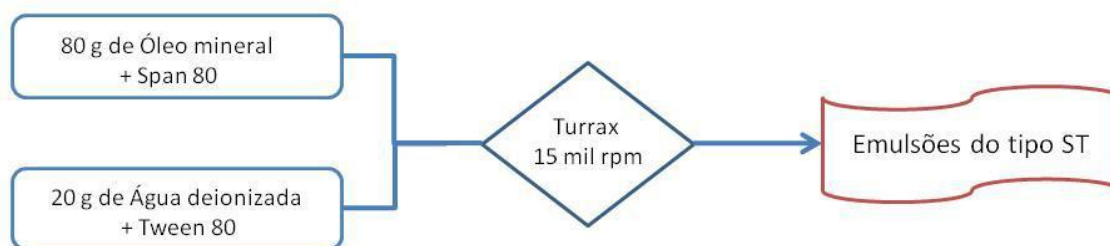
(iii) emulsões do tipo SA – estabilizadas por uma mistura de Span 80 com AOT (9:1 em mol);

(iv) emulsões do tipo SC – estabilizadas por uma mistura de Span 80 com CTAB (9:1 em mol).

Para cada tipo de emulsão produzido, variou-se o teor total de estabilizante em 0,25%, 0,5%, 1%, 2% e 3% em peso, perfazendo 20 emulsões modelo diferentes. As misturas de surfactante foram feitas de forma que o HLB final de todas as misturas fossem iguais a 5 para favorecer a formação de emulsões de água-em-óleo. Em cada uma delas, o Span 80 foi solubilizado no óleo mineral, enquanto que os demais surfactantes (AOT, CTAB ou Tween 80) foram solubilizados em água deionizada. Adicionou-se instantaneamente a fase aquosa à fase óleo e cisalhou-se com o Ultra-Turrax – utilizando-se a haste modelo S25N-25F – a 15 mil rpm por aproximadamente 2 minutos. Os protocolos de emulsificação encontram-se dispostos nas Figuras 5 e 6.

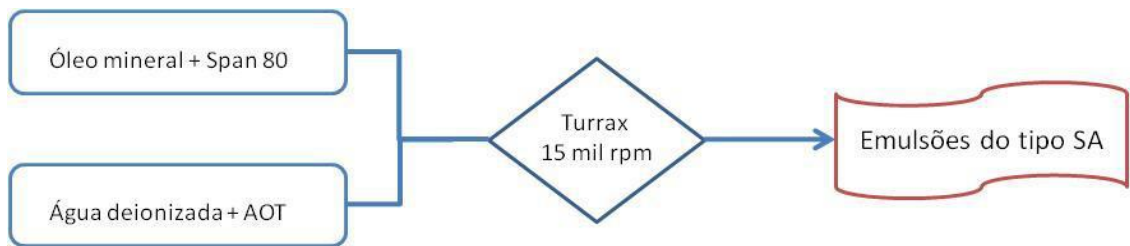


- Concentração de Span 80: 0,25% ; 0,5% ; 1% ; 2% ; e 3% (p/p).
- Tempo de agitação: 2 minutos.

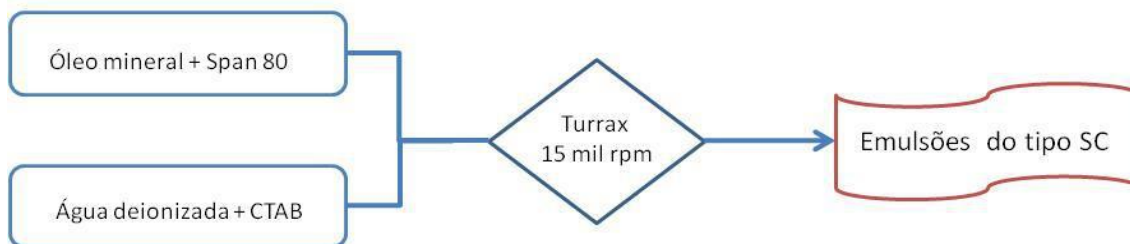


- Concentração total de surfactante: 0,25% ; 0,5% ; 1% ; 2% ; e 3% (p/p).
- Tempo de agitação: 2 minutos.

Figura 5: Protocolo de emulsificação das emulsões modelo dos tipos S e ST.



- Teor de água : 20% (p/p).
- Concentração total de surfactante: 0,25% ; 0,5% ; 1% ; 2% ; e 3% (p/p).
- Tempo de agitação: 2 minutos.



- Teor de água : 20% (p/p).
- Concentração total de surfactante: 0,25% ; 0,5% ; 1% ; 2% ; e 3% (p/p).
- Tempo de agitação: 2 minutos.

Figura 6: Protocolo de emulsificação das emulsões modelo dos tipos SA e SC.

3 – Preparo das emulsões de óleo cru

3.1 - Reagentes

- ✓ Óleo parafínico bruto dos tipos A e B, cedido pela Petróleo Brasileiro S.A.
- ✓ Água deionizada
- ✓ Cloreto de sódio P.A., da Merck KGaA Germany, com massa molar 58,44g/mol.

3.2 – Materiais e Equipamentos

- ✓ Estufa com aquecimento modelo 400-3ND, da Ethik Technology, com temperatura até 300°C.
- ✓ Balança Mark série M, da BEL Engineering, com precisão de 0,01g e carga máxima de 1700g.
- ✓ Placa de aquecimento com agitação C-MAG HS7, da IKA, com temperatura até 500°C e velocidade de agitação entre 100-800 rpm.
- ✓ Polytron System PT6100, da Kinematica AG.

3.3 – Procedimento experimental

Para a fase aquosa das emulsões de petróleo, produziu-se uma solução salina contendo 3,5% (p/p) de cloreto de sódio em água deionizada. Tal solução foi armazenada em garrafa de vidro de 1L com tampa.

Com relação a fase óleo, os petróleos parafínicos A e B foram submetidos a aquecimento em estufa a 80°C por 2 horas e foram deixados esfriar naturalmente dentro da capela por 2h antes de utilizá-los para preparar as emulsões.

Foram preparadas duas emulsões de água-em-óleo cru com teor de água de 50% (p/p) e diferentes tipos de fase contínua (óleos parafínicos A e B). Primeiramente, colocou-se o óleo cru para cisalhar no Polytron PT6100 a 8 mil rpm e depois adicionou-se a solução de cloreto de sódio. O cisalhamento das fases foi feito alternando 15 segundos com o bécher parado e 15 segundos agitando o bécher, até atingir o tempo final de 3 minutos.

4 – Caracterização das emulsões modelo quanto à condutividade elétrica

4.1 - Reagentes

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

✓ Água deionizada.

4.2 – Materiais e Equipamentos

✓ Condutivímetro Gehaka modelo CG2000, acoplado a uma célula de condutividade Senso glass modelo SCC04 (K=1).

4.3 – Procedimento Experimental

Foram preparadas as vinte emulsões modelo segundo o procedimento descrito anteriormente e mediu-se a condutividade de cada uma delas inserindo a ponteira da célula nos bécheres que continham as amostras.

Utilizando-se este mesmo procedimento, mediu-se a condutividade do óleo mineral puro e da água deionizada. Todas as medidas foram feitas em triplicata, a temperatura e pressão ambientes.

5 – Caracterização das emulsões quanto à distribuição de tamanhos de gota e tamanho médio das gotas

5.1 – Reagentes

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

5.2 - Materiais e Equipamentos

- ✓ Microscópio de luz invertida Axiovert 40MAT, da Carl Zeiss.
- ✓ Lamínulas de vidro para microscopia, da Glasscuto, de 24x60x0,16 mm.
- ✓ Agulhas descartáveis.

5.3 – Procedimento Experimental

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

Assim, uma gota de emulsão pura é colocada entre duas lamínulas previamente limpas. Cada um dos sistemas produzidos – tanto os modelos quanto os de petróleo - foi disposto individualmente no microscópio para ser fotografado utilizando-se a técnica de microscopia de campo claro. A medição dos diâmetros das gotas foi realizada com a ajuda do software livre de processamento de imagens *ImageJ*, onde foram contabilizadas aproximadamente 2000 gotas para cada um dos diferentes sistemas. A partir disso, foram contruídas curvas de distribuição de frequências de tamanhos e pôde-se extrair o valor de diâmetro médio de cada curva de distribuição.

6 - Medida da tensão interfacial dos estabilizantes utilizados nas emulsões modelo e cálculo das propriedades termodinâmicas de interface

6.1 – Reagentes

- ✓ Óleo mineral (vaselina líquida), da Vetec Química Fina LTDA/RJ, com viscosidade (20°C) entre 150-230 mPa.s e densidade relativa (d 20°C/ 4°C) 0,8560 - 0,8780.
- ✓ Span 80 (monooleato sorbitano), da Tokyo Chemical Industry CO. LTD, importado por Tédia Brazil Produtos para Laboratórios LTDA, com densidade relativa (d 20°C/ 4°C) 0,9900 - 0,9940, MM = 428,62 g/mol e HLB = 4,3.
- ✓ Tween 80 (polissorbato 80), da Vetec Química Fina LTDA/RJ, com número de hidroxilas entre 65-80, densidade relativa (d 20°C/ 4°C) 1,060 – 1,090, MM = 1228 g/mol e HLB = 15.
- ✓ Docusato de sódio (AOT) 98,5% P.A., da Vetec Química Fina LTDA/RJ, com MM= 444,57 g/mol.
- ✓ Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), da Sigma Aldrich Brasil LTDA, com pureza $\geq 99\%$, MM= 364,45 g/mol e HLB = 10.
- ✓ Água deionizada.

6.2 – Materiais e Equipamentos

- ✓ Balança Mark série M, da BEL Engineering, com precisão de 0,01g e carga máxima de 1700g.
- ✓ Placa de aquecimento com agitação C-MAG HS7, da IKA, com temperatura até 500°C e velocidade de agitação entre 100-800 rpm.
- ✓ Tensiômetro de força modelo K100, da Krüss.

6.3 – Procedimento Experimental

Com o intuito de estimar os valores de algumas propriedades termodinâmicas de cada surfactante na interface água/óleo, mediu-se primeiramente o valor da tensão interfacial entre água deionizada e óleo mineral puros.

Então, foram realizadas medidas de tensão na interface água/óleo variando-se a concentração de cada surfactante isoladamente (Span 80, Tween 80, AOT e CTAB) entre 2% e 1.10^{-5} % em peso. Com as curvas de tensão *versus* concentração obtidas para cada surfactante, ajustou-se os dados experimentais à isoterma de adsorção de Gibbs/Langmuir, de forma a estimar os valores dos parâmetros K (em m^3/mol) e excesso interfacial ($\Gamma_{\text{máx}}$ ou Γ_{CMC} em mol/m^2). A partir dos parâmetros estimados podemos inferir os dados de tensão interfacial na CMC (γ_{CMC} em mN/m), área ocupada por molécula na interface (A em Å^2), e energia livre de Gibbs de adsorção do surfactante na interface (ΔG_{ads} em KJ/mol).

Analogamente, foram realizadas medidas de tensão na interface água/óleo para as misturas de surfactantes utilizadas nas emulsões modelo (Span 80+Tween 80, Span 80+AOT e Span 80+CTAB na proporção de 9:1 em mol), variando-se a concentração da mistura entre 2% e 1.10^{-5} % em peso em sua fase preferencialmente solúvel. Então, os parâmetros estimados para os surfactantes puros foram utilizados na equação do modelo de Gibbs/Langmuir deduzido para misturas bicomponente, com o intuito de observar se tal modelo prediz bem os dados experimentais.

7 - Caracterização reológica das emulsões

7.1 – Materiais e Equipamentos

- ✓ Reômetro AR-G2, da TA Instruments.

7.2 – Procedimento Experimental

A caracterização reológica das emulsões produzidas foram realizadas usando um reômetro AR-G2, à temperatura constante de 25°C, e a um computador com software de comando (Rheology Advantage, da TA Instruments). Para as análises, foi utilizado uma geometria placa-cone com um gap de 53 μm e ângulo interno $\alpha= 2^\circ$. Em todas as medidas realizadas, as amostras foram pré-cisalhadas a uma taxa de cisalhamento de 0,2 s^{-1} por 5 minutos e depois deixadas equilibrar por adicionais 5 minutos.

Foram realizadas varreduras de deformação de 0,01% a 50% a uma frequência de oscilação de 1 Hz para determinar a faixa de viscoelasticidade linear das emulsões modelo e das emulsões de óleo cru. Por fim, foram realizados ensaios de varredura de tempo à 5% de deformação e a uma frequência de 1 Hz, a fim de determinar os módulos de elástico (G') e viscoso (G'') das emulsões. Estes valores de deformação e frequência foram escolhidos de modo ao equipamento ter sensibilidade suficiente para a medida. Todos os ensaios reológicos foram feitos em triplicata.

8 – Estudo de estabilidade em campo centrífugo

8.1 - Materiais e Equipamentos

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

8.2 - Procedimento Experimental

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

- i. Pesou-se por diferença a massa de emulsão contida em cada tubo de centrífuga.
- ii. Assumindo a hipótese de mistura perfeita, afirmou-se que 20% da massa de emulsão em cada tubo é composta por água.
- iii. Após colocar os tubos na centrífuga nas condições descritas acima, anotou-se o volume de água separada no fim das 2 horas de centrifugação.
- iv. Assumindo a hipótese que a densidade da água separada é igual a densidade da água pura, transformou-se o volume de água separada em massa para calcular a percentagem mássica de água separada.

9 – Estudo de estabilidade em campo elétrico através da determinação do campo elétrico crítico

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

Para a determinação do CEC das emulsões modelo produzidas, foi confeccionada uma célula de eletrocoalescência baseada nos experimentos de HEMMINGSEN *et al.* (2005) e ASKE *et al.* (2002). A célula consiste de dois eletrodos de latão, separados por uma folha de Teflon com uma cavidade no centro ($r = 5\text{mm}$) de espessura 0,59 mm. Tal sistema é então isolado por duas placas de acrílico. O eletrodo e a placa de acrílico superiores possuem orifícios para inserir a amostra. A Figura 7 mostra o esquema de montagem da célula.

Com a célula devidamente montada, os eletrodos são então ligados a uma fonte geradora de tensão (Agilent modelo 6634B) com tensão variável de 0-100 V e amperagem variável de 0-1 A. A fonte é controlada por um software de computador especialmente desenvolvido para este fim (Figura 8).

O software de comando permite que o analista escolha o método de análise em rampa ou em patamar. Caso a escolha seja o método de rampa, o programa solicita como variáveis de entrada os valores de tensão inicial e final (em Volts), e o tempo total de experimento (em segundos). Desta forma, o próprio programa calcula a variação de tensão por unidade de tempo, em Volts por segundo. Caso a escolha seja pelo método de patamar, além dos valores de tensão inicial e final, deve-se especificar incremento de tensão (em Volts por segundo) e o tempo de cada patamar (em segundos). Além disso, para qualquer um dos métodos, o programa solicita o espaçamento intereletrodos utilizado, em milímetros.

O software permite também que o analista acompanhe o experimento visualmente, por meio gráfico, na tela do computador, em tempo real, onde é possível ver uma linha de base – em rampa ou patamar – com as variáveis de entrada e o sinal de corrente que passa através da amostra. Além disso, no canto superior direito da tela mostram-se em números as variações de corrente (em miliAmpère) e de campo elétrico (em Volts por milímetro), e o tempo decorrido de experimento (em segundos).

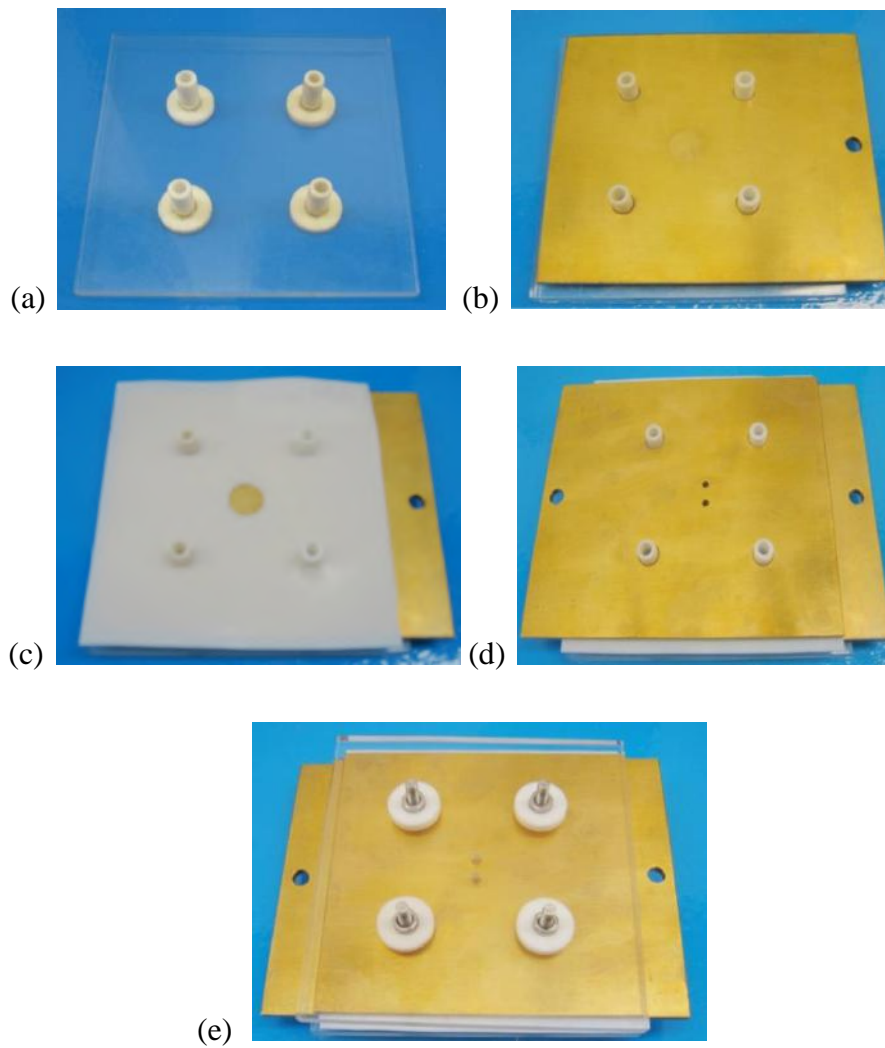


Figura 7: Esquema de montagem da célula confeccionada. Em (a) temos a placa de acrílico da base. Esta é coberta por um dos eletrodos de latão (b). Coloca-se então a folha de Teflon com o espaço para a amostra (c). Por cima, coloca-se o segundo eletrodo de latão (d) e a placa de acrílico (e) superiores contendo os orifícios para a alimentação de amostra.

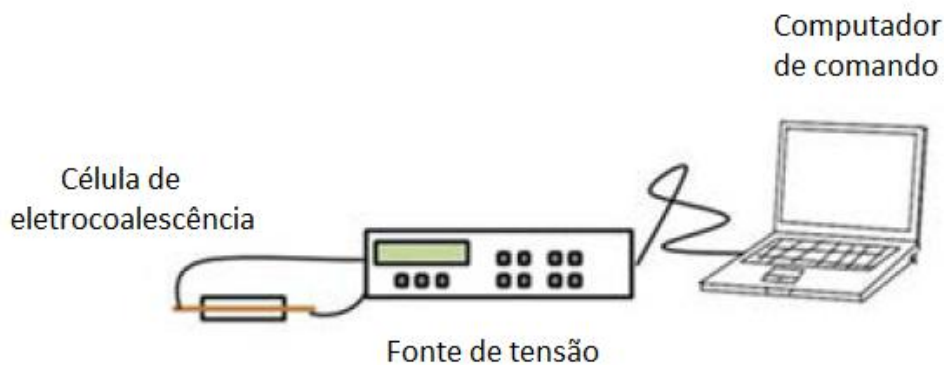


Figura 8: Esquema do aparato completo de eletrocoalescência, contendo a célula, a fonte de tensão e o computador de controle.

9.1 - Materiais e Equipamentos

- ✓ Seringas descartáveis de 10 mL.
- ✓ Agulha de aço inoxidável tamanho 15.
- ✓ Fonte DC Agilent Modelo 6634B, da Agilent Technologies, com tensão de 0-100 V e corrente de 0-1 A.
- ✓ Notebook Positivo modelo SIM 5070m, com 500GB de HD, 6GB DDR3 de RAM e processador Intel Core i3.
- ✓ Célula de eletrocoalescência confeccionada para este fim (Figura 7).

9.2 - Procedimento Experimental

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

Com o sistema célula+fonte+computador corretamente acoplados e ligados, o software de comando da fonte é ativado no método de rampa. Então, ajusta-se a tensão inicial de análise para 0V e a tensão final para 100V para todas as amostras. O tempo total de experimento é de 1200 segundos e a distância intereletrodos mede 0,59 mm, como mencionado anteriormente.

As medições de CEC de cada uma das emulsões foram realizadas em triplicata.

10 – Validação da célula e comportamento eletro-reológico das emulsões modelo

10.1 - Materiais e Equipamentos

✓ Discovery Hybrid Rheometer, da TA Instruments, acoplado a uma fonte amplificadora de tensão Trek modelo 609E-6, que aplica tensões até 4KV e permite correntes até 20A.

- ✓ Microscópio de luz invertida Axiovert 40MAT, da Carl Zeiss.
- ✓ Lamínulas de vidro para microscopia, da Glasscuto, de 24x60x0,16 mm.
- ✓ Agulhas descartáveis.

10.2 - Procedimento Experimental

Para determinar os valores de campo elétrico crítico das emulsões pela técnica de eletro-reologia, utilizou-se um reômetro DHR-3 (da TA Instruments) à temperatura constante de 25°C, acoplado a um computador com software de comando (Trios, da TA Instruments). Para as análises, foi utilizado a geometria de placas paralelas com um gap de 1000 µm. Uma rampa de voltagem em corrente contínua foi aplicada a uma taxa de 0,08V/s concomitantemente ao teste de peak hold utilizando-se a taxa de cisalhamento de $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Posteriormente, foram feitos ensaios oscilatórios utilizando-se uma deformação de 5% a uma frequência fixa de 1Hz, juntamente com a aplicação de uma rampa de tensão de 0,08V/s. Após cada análise, foram feitas micrografias das amostras em campo claro utilizando-se o microscópio Axiovert 40 MAT (da Carl Zeiss), que foram analisadas utilizando-se o software livre ImageJ, com o objetivo de averiguar possíveis mudanças na morfologia das emulsões após a aplicação de campo elétrico. Todos os experimentos foram feitos em triplicatas.

Capítulo IV – Resultados e Discussões

As vinte emulsões modelo produzidas, segundo o procedimento anteriormente descrito, são opacas, de cor branca, têm aspecto oleoso, não são voláteis e não possuem odor característico. Já as duas emulsões de óleo cru são opacas, de cor marrom, têm aspecto oleoso, não são voláteis e possuem odor forte, característico do petróleo bruto. Todas elas são estáveis à temperatura e pressão ambiente, sem apresentar separação de fases visível por meses.

1 – Caracterização das fases óleo

Na Tabela 1 podemos encontrar quantificadas a fração de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos dos dois óleos, além do grau API e do teor de parafinas de cada um deles. Vemos que ambos os óleos possuem densidades relativamente próximas, alto teor de saturados ($> 50\%$ p/p) e baixo teor de asfaltenos ($< 0,5\%$ p/p), além de possuírem grau API médio. Entretanto, o teor de parafinas de cada óleo é menor que 6% em peso, indicando a presença de outros compostos saturados, como os cicloalcanos por exemplo. Ainda assim, o óleo B possui teor de parafinas pouco maior que o óleo A.

Tabela 1: Análise de SARA dos petróleos A e B, seus respectivos teores de parafina (tudo em percentual mássico) e seus graus API.

Óleo	Saturados (% p/p)	Aromáticos (% p/p)	Resinas (% p/p)	Asfaltenos (% p/p)	°API	Teor de parafina (%p/p)
A	54,0	24,0	21,5	$< 0,5$	28,2	$3,72 \pm 0,32$
B	53,1	25,6	21,13	$< 0,17$	23,3	$5,72 \pm 0,40$

Além disso, tanto os petróleos parafínicos quanto o óleo mineral comercial foram caracterizados quanto a sua massa específica e viscosidade dinâmica (Tabela 2) à 25°C.

Para realizar essa análise, os petróleos foram aquecidos a 80°C por 2 horas e deixados esfriar naturalmente por 2h, com o intuito de apagar o seu histórico térmico e reproduzir suas condições para a preparação das emulsões. O histórico térmico de um petróleo parafínico é criado devido a precipitação das parafinas em baixa temperatura.

Tabela 2: Densidade e viscosidade do óleo mineral comercial e dos óleos A e B.

	Óleo mineral	Óleo A	Óleo B
Densidade (g/mL)	0,866 ± 0,005	0,9036 ± 0,005	0,9184 ± 0,005
Viscosidade (mPa.s)	136,56 ± 0,10	32,07 ± 1,85	376,52 ± 1,45

Comparativamente, o óleo mineral comercial é um pouco menos denso que os petróleos brutos, porém não é o menos viscoso dos três. O petróleo A é o menos viscoso e o B de maior viscosidade.

O óleo mineral é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, obtido como produto do refino do petróleo e submetido a vários processos para garantir sua pureza. Possui as seguintes características: é incolor, inodoro quando frio, insípido e passa no teste de parafina sólida. É muito versátil, sendo utilizado em vários segmentos da indústria devido ao seu grau de pureza, como a indústria farmacêutica, cosmética, alimentícia, veterinária, agropecuária, têxtil e de lubrificantes.

Como mencionado anteriormente, a alta viscosidade da fase contínua é um fator preponderante na estabilidade da emulsão, porém não é o único para a produção de uma emulsão w/o cineticamente estável. Outros fatores também são bastante influentes, como um pequeno tamanho médio de gotas e a capacidade de retardar a coalescência de seus compostos ativos na interface, através da formação de um filme viscoelástico e resistente a deformações.

2 – Caracterização das emulsões modelo quanto à condutividade elétrica

Primeiramente, foram quantificadas as condutividades elétricas da água deionizada e do óleo mineral a temperatura ambiente. Para a água deionizada, a condutividade elétrica medida foi de $1,65 \mu\text{S}/\text{cm}$, enquanto que para o óleo mineral era virtualmente nula ($0,00 \pm 0,01 \mu\text{S}/\text{cm}$).

Em seguida, mediu-se a condutividade elétrica das emulsões modelo com o intuito de confirmar se realmente foram produzidas emulsões de água-em-óleo. Podemos notar que a condutividade das emulsões cresce linearmente com o aumento da concentração se surfactante, como observado na Figura 9. Além disso, é possível observar que os sistemas contendo surfactantes iônicos são mais condutivos que os que contém apenas surfactante não-iônicos.

SALAGER (2000), ao estudar a inversão de fases de emulsões por medidas de condutividade elétrica observou que emulsões de óleo-em-água possuem condutividade na faixa de mS/cm . Assim, pode-se concluir que as emulsões modelo produzidas são realmente de w/o como desejado.

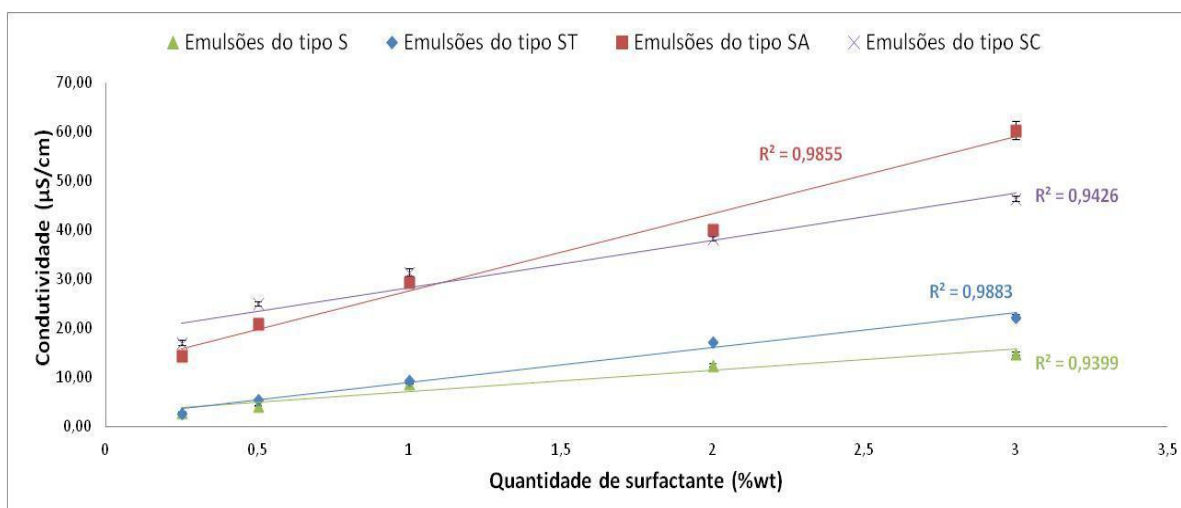


Figura 9: Condutividade elétrica (em $\mu\text{S}/\text{cm}$) das vinte emulsões modelo.

3 – Caracterização das emulsões quanto à distribuição de tamanhos de gota e tamanho médio das gotas

A distribuição de tamanho de gotas (DTG) de uma emulsão fornece informação sobre a fragmentação da fase dispersa. Tal informação é valiosa na prática, já que tanto a estabilidade do sistema quanto sua viscosidade final depende diretamente desta distribuição (SALAGER, 2000).

Para cada uma das diferentes emulsões produzidas, uma pequena alíquota do sistema foi colocada entre duas lamínulas de vidro previamente higienizadas. O conjunto de lamínulas com as amostras foram observadas e fotografadas (Figura 10) utilizando-se a técnica de microscopia de campo claro, através de um microscópio Axiovert 40MAT Microscope (Carl Zeiss, Alemanha).

A medição dos diâmetros das gotas foi realizada com a ajuda do software livre de processamento de imagens *ImageJ*, onde foram contabilizados aproximadamente 2000 diâmetros de gotas para cada um dos sistemas. A partir disso, foram contruídos histogramas de distribuição de frequências de tamanhos. Através desses histogramas foi possível observar que as emulsões modelo possuem uma distribuição polidispersa de tamanhos de gotas (Figura 11). Já as emulsões de petróleo possuem distribuições mais estreitas (Figura 12).

O tamanho médio das gotas, seus respectivos desvios padrão e a faixa de diâmetros de gotas foram usadas para caracterizar e comparar as emulsões (Tabelas 3, 4, 5 e 6). O alto valor de desvio padrão das emulsões modelo associado a sua respectiva média demonstra a amplitude da curva de distribuição para cada emulsão produzida, caracterizando apropriadamente a polidispersão de suas gotas. Já no caso das emulsões de petróleos parafínicos, o desvio padrão menor em torno da média caracteriza que a dispersão da distribuição das suas gotas é mais estreita que as distribuições das emulsões modelo.

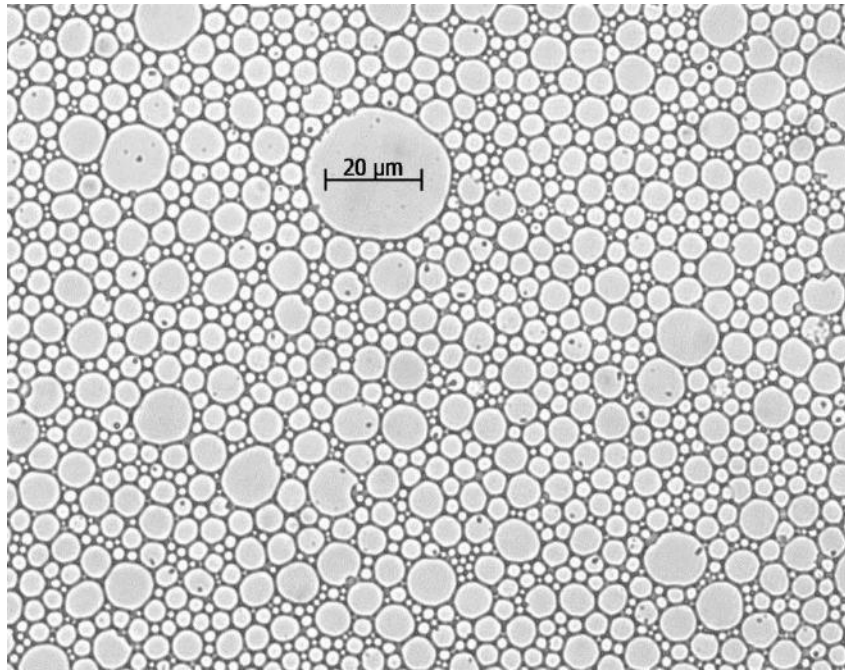


Figura 10: Micrografia da emulsão estabilizada por 2% p/p da mistura Span 80/AOT.

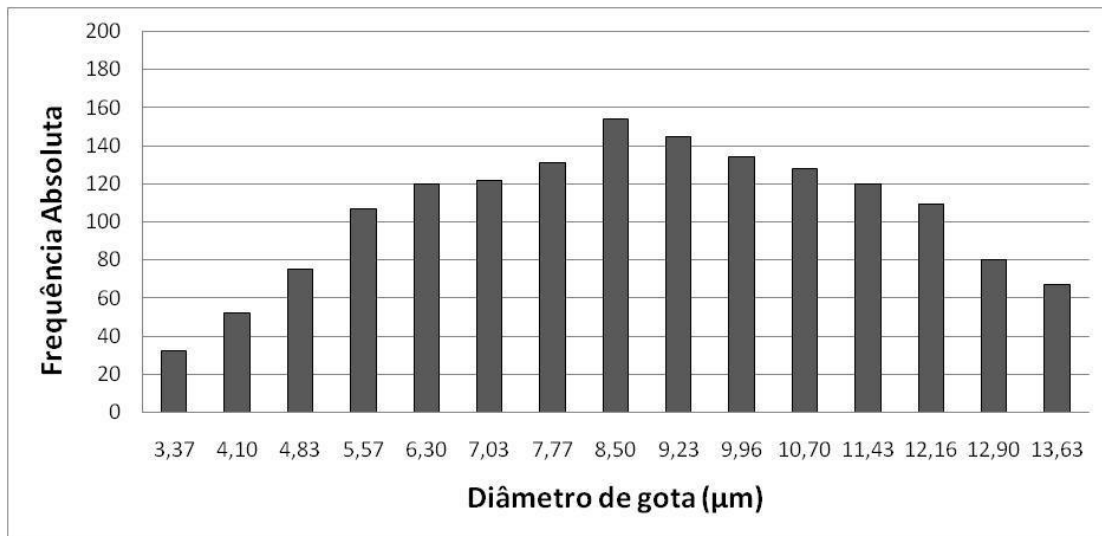


Figura 11: Distribuição de tamanho de gotas da emulsão do tipo 3 contendo 0,5% p/p da mistura Span 80/AOT. O mesmo perfil polidisperso é observado para as demais emulsões.

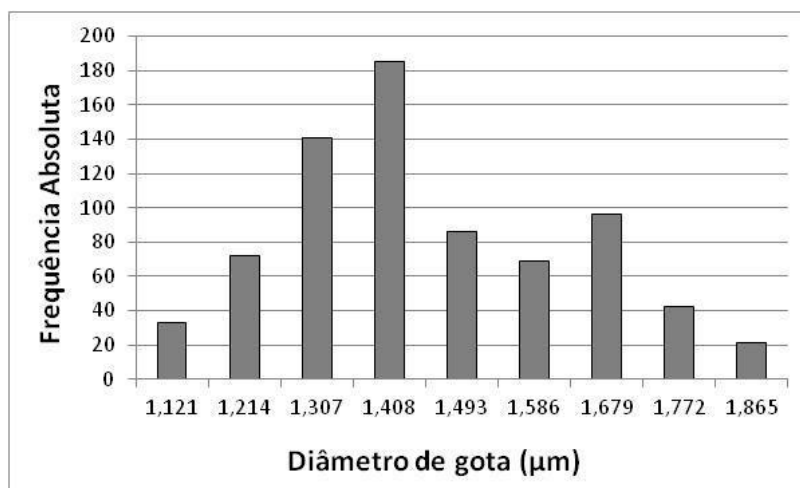


Figura 12: Distribuição de tamanho de gotas da emulsão de petróleo B. As duas emulsões de petróleo produzidas possuem tamanho de gotas bem pequeno e distribuição mais estreita que as emulsões modelo.

Ao analisarmos as Tabelas 3, 4 e 5, observamos que para as emulsões modelo, não apenas o tamanho médio das gotas diminui, mas também a faixa de distribuição desses tamanhos se estreita com o aumento da quantidade de surfactante. Isso pode ser um indício de aumento de estabilidade com a variação da quantidade de surfactante, uma vez que a estabilidade é afetada diretamente pelo tamanho das partículas do sistema.

As emulsões do tipo SC – as que são estabilizadas pela mistura de Span 80/CTAB – não puderam ser fotografadas, uma vez que elas desestabilizavam com a mínima incidência de luz do microscópio.

Tabela 3: Tamanho médio, desvio padrão e faixa de diâmetros de gota para as emulsões do tipo S, estabilizadas por Span 80.

Quantidade de surfactante (%wt)	Diâmetro médio (µm)	Desvio Padrão(µm)	Faixa de diâmetros de gota (µm)
0,25	13,42	3,26	6,99 – 19,99
0,5	10,48	2,21	5,39 – 14,92
1,0	7,38	2,17	3,04 – 11,99
2,0	5,54	1,19	2,65 – 7,99
3,0	4,57	0,80	2,23 – 5,99

Tabela 4: Tamanho médio, desvio padrão e faixa de diâmetros de gota para as emulsões do tipo ST, estabilizadas pela mistura de Span 80 e Tween 80.

Quantidade de surfactante (%wt)	Diâmetro médio (µm)	Desvio Padrão(µm)	Faixa de diâmetros de gota (µm)
0,25	11,77	2,16	4,23 - 19,96
0,5	10,00	2,23	4,68 – 14,98
1,0	7,90	2,21	4,89 – 9,98
2,0	4,13	0,89	2,03 – 6,00
3,0	3,52	1,40	1,82 – 4,99

Tabela 5: Tamanho médio, desvio padrão e faixa de diâmetros de gota para as emulsões do tipo SA, estabilizadas pela mistura de Span 80 e AOT.

Quantidade de surfactante (%wt)	Diâmetro médio (µm)	Desvio Padrão(µm)	Faixa de diâmetros de gota (µm)
0,25	11,38	3,11	4,90 – 18,00
0,5	8,93	2,66	3,00 – 13,99
1,0	5,75	1,19	2,11 – 6,98
2,0	4,82	1,01	2,16 – 6,49
3,0	3,18	0,93	1,72 – 5,99

Para as emulsões de petróleo, o tamanho médio de gotas e a amplitude do intervalo de diâmetros é praticamente invariante para os dois diferentes óleos, como observado na Tabela 6. Provavelmente, o cisalhamento de 8 mil rpm por 3 minutos utilizado no Polytron foi suficiente para chegar um tamanho mínimo de gotas.

Assim, isso pode significar que as emulsões de óleo bruto devem ser mais estáveis que as de óleo mineral, uma vez que seus tamanhos de gota são bem menores e a amplitude da faixa de seus diâmetros é bem mais estreita, não caracterizando suas distribuições como polidispersas.

As conclusões de estabilidade apontadas nesse tópico serão confirmadas mais adiante através da avaliação da estabilidade sob a ação dos campos centrífugo e elétrico.

Tabela 6: Tamanho médio, desvio padrão e faixa de diâmetros de gota para as emulsões de petróleo A e B.

Óleo	Diâmetro médio (μm)	Desvio Padrão(μm)	Faixa de diâmetros de gota (μm)
A	1,77	0,26	1,02 - 2,26
B	1,46	0,20	1,06 – 2,00

4 - Medida da tensão interfacial dos estabilizantes utilizados e cálculo das propriedades termodinâmicas de interface

Primeiramente, foram medidos os valores de tensão superficial da água deionizada, de tensão superficial do óleo mineral e de tensão interfacial entre água deionizada e óleo mineral puros (ou seja, sem a presença de qualquer surfactante) à 25°C, para servir de branco para as análises posteriores. Os valores obtidos em cada um dos sistemas encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Medidas de tensão (em mN/m) para as diferentes interfaces à 25°C.

Interface	Tensão (mN/m)
Água deionizada/ar	70,9 ± 0,2
Óleo mineral/ar	31,3 ± 0,1
Água/ óleo mineral	50,7 ± 0,1

Então, foram realizadas medidas de tensão na interface água/óleo à 25°C variando-se a concentração de cada surfactante isoladamente (Span 80, Tween 80, AOT e CTAB) entre 2% e $1 \cdot 10^{-5}$ % em peso e obtiveram-se quatro curvas de tensão *versus* concentração (Figuras 13 a 16). Nestas curvas, o eixo y é dado pela diferença entre a tensão da interface água/óleo em branco (chamada de γ_0) e a tensão da interface água/óleo contendo o surfactante a uma dada concentração (chamada de γ).

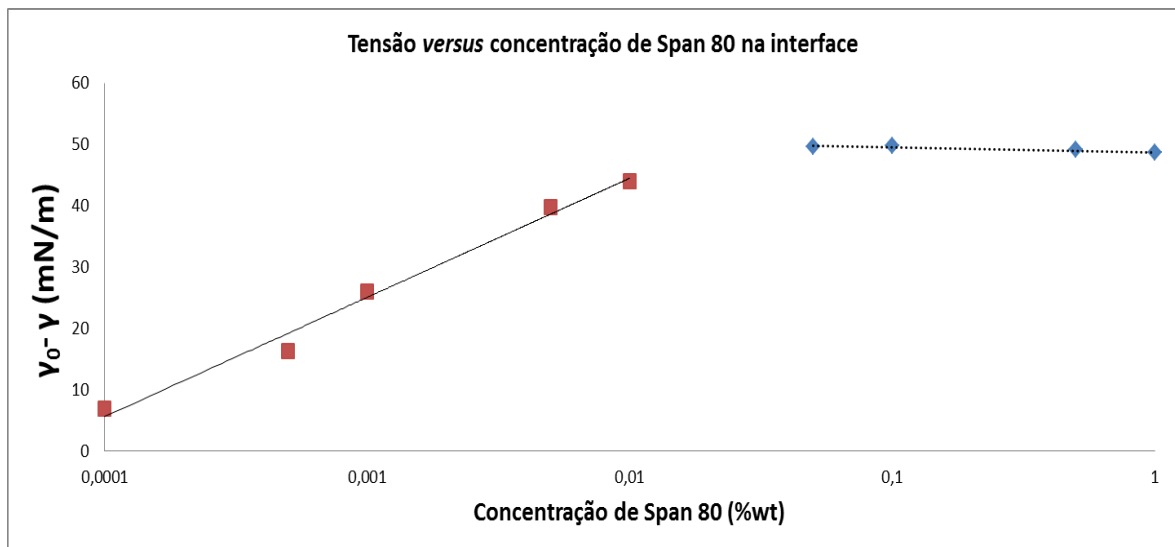


Figura 13: Curva de CMC para o Span 80 puro na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.

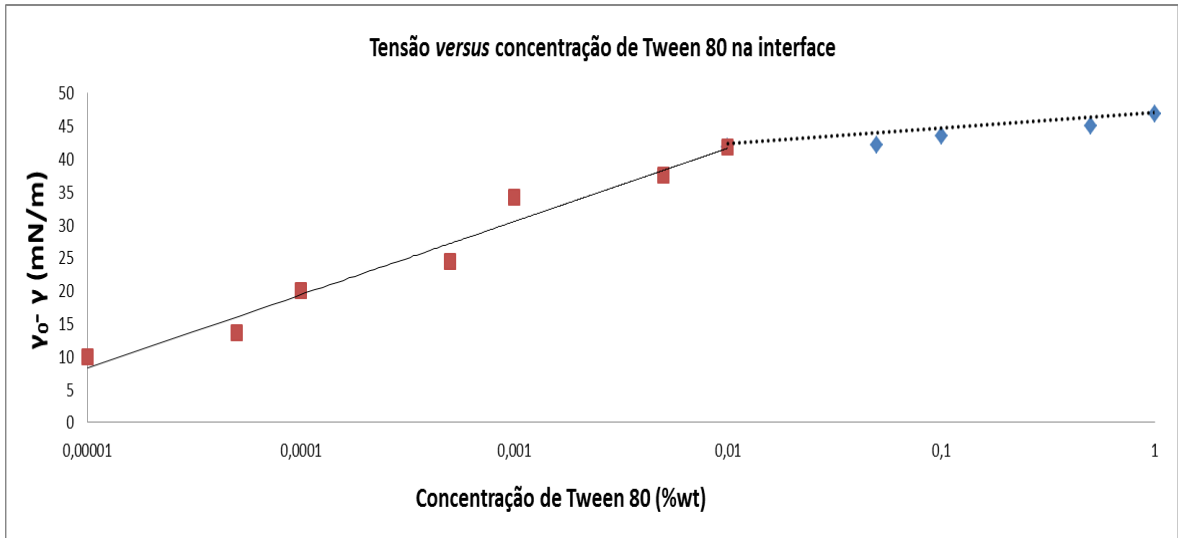


Figura 14: Curva de CMC para o Tween 80 puro na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.

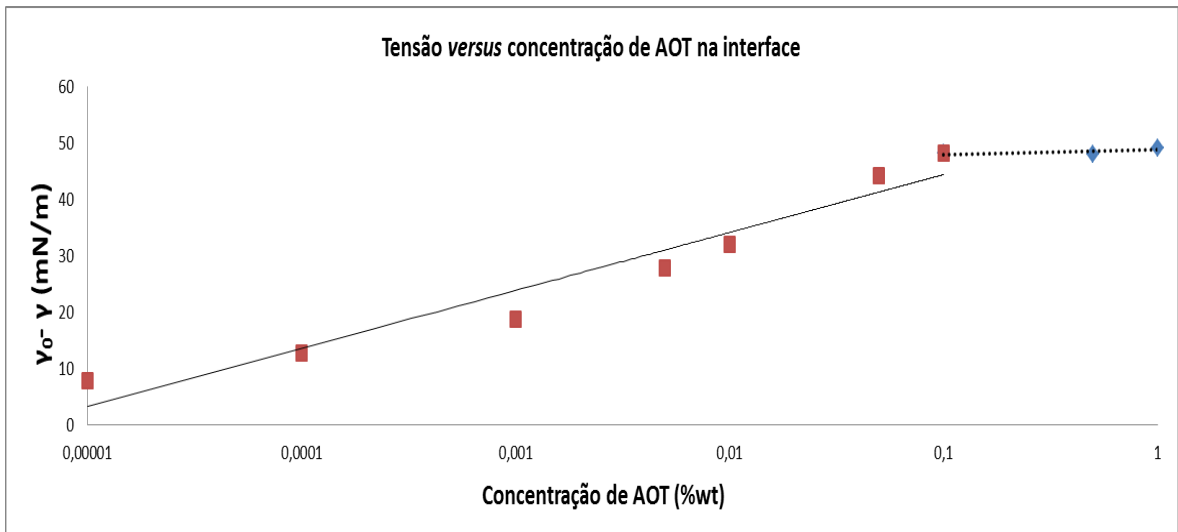


Figura 15: Curva de CMC para o AOT puro na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.

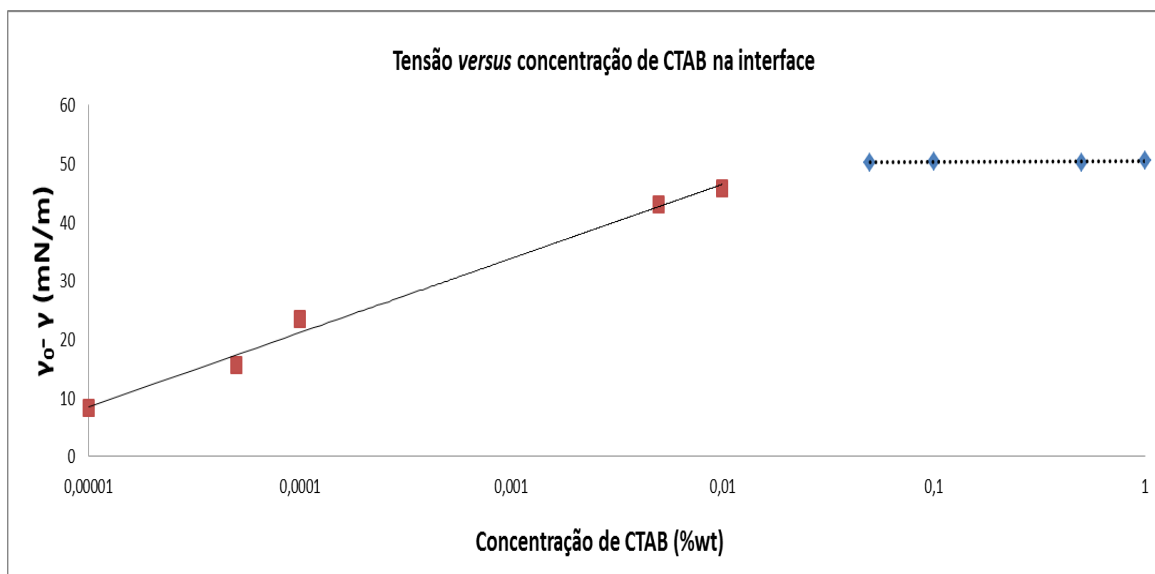


Figura 16: Curva de CMC para o CTAB puro na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.

Para calcular a concentração micelar crítica de cada um dos surfactantes na interface água/óleo, ajustou-se os valores experimentais nos quais a tensão varia com a concentração à isoterma de adsorção de Gibbs/Langmuir para um componente, dada pela Equação 8:

$$\gamma_0 - \gamma = \Gamma_{máx} RT \ln(1 + K C_s) \quad (8)$$

Em que $\gamma_0 - \gamma$ é a diferença de tensão entre a interface sem surfactante e a tensão da interface com surfactante em uma dada concentração (em N/m), $\Gamma_{máx}$ é o recobrimento máximo de moléculas de surfactante na interface formando uma monocamada (em mol/m²), R é a constante dos gases perfeitos (que no SI assume o valor 8,314 J/mol K), T é a temperatura do sistema em Kelvin, K é a constante de equilíbrio de adsorção (em m³/mol) e C_s é a concentração de surfactante no meio (ROSEN, 2004).

Assim, para os valores medidos de $\gamma_0 - \gamma$ variando-se com C_s , pôde-se estimar primeiramente os valores dos parâmetros $\Gamma_{máx}$ e K e, a partir disso, calcular os valores de suas respectivas CMCs (Tabela 8).

Tabela 8: Valores de $\Gamma_{máx}$, K e CMC calculados a partir do ajuste à isoterma de adsorção de Gibbs/Langmuir para os diferentes surfactantes puros a 25°C.

Surfactante na Interface	$\Gamma_{máx}$ (mol/m ²)	K (m ³ /mol)	CMC (mol/m ³)	R ²
Span 80	3,92. 10 ⁻⁶	5,82. 10 ²	0,28	0,99
Tween 80	1,97. 10 ⁻⁶	2,58. 10 ⁴	0,34	0,97
AOT	2,34. 10 ⁻⁶	1,57. 10 ⁴	0,27	0,97
CTAB	2,31. 10 ⁻⁶	1,63. 10 ⁴	0,40	0,99

Uma vez estimados esses parâmetros, podemos também calcular a energia livre de Gibbs de adsorção do surfactante à interface (ΔG_{ads}) e a área ocupada por molécula na interface (A) através das seguintes relações:

$$\Delta G_{ads} = RT \ln C_{CMC} \quad (9)$$

$$A = \frac{10^{20}}{N \Gamma_{máx}} \quad (10)$$

Em que ΔG_{ads} é dado em J/m³, C_{CMC} é a concentração de surfactante na CMC (em mol/m³), A é dada em ângstroms quadrados e N é o número de Avogadro (ROSEN, 2004). Os valores de ΔG_{ads} e A para cada surfactante encontram-se na Tabela 9.

A partir dos dados da Tabela 9, podemos notar que a energia de Gibbs de adsorção dos surfactantes são bastante próximas em ordem de grandeza. Todas são negativas, demonstrando que a adsorção dos mesmos na interface é um processo espontâneo, como já esperado. Porém, comparativamente, Span 80 e AOT possuem uma tendência mais acentuada à adsorção que Tween 80 e CTAB.

Tabela 9: Valores de ΔG_{ads} e A calculados para os diferentes surfactantes puros a 25°C.

Surfactante na Interface	ΔG_{ads} (kJ/m ³)	A (Å ² /molécula)
Span 80	-3,20	42,4
Tween 80	-2,67	84,3
AOT	-3,24	71,0
CTAB	-2,27	71,9

Em relação ao recobrimento interfacial de cada surfactante (Tabela 8), podemos notar que todos eles saturam a interface com aproximadamente a mesma concentração. A diferença entre os valores de $\Gamma_{máx}$ para cada um deles é pequena, haja vista a ordem de grandeza da variável. Mesmo assim, podemos destacar que o Tween 80 é o surfactante que apresenta menos moléculas na interface quando esta já está saturada. Em contrapartida, o Span 80 é o surfactante que consegue acomodar maior quantidade de suas espécies na interface água-óleo mineral.

Os valores de $\Gamma_{máx}$ influenciam diretamente a área ocupada por molécula na interface (Equação 10) e, para tanto observamos que uma molécula de Tween 80 na interface ocupa aproximadamente o dobro da área de uma molécula de Span 80 (Tabela 9). Tal fato é coerente se observarmos que, estruturalmente, a molécula de Tween 80 é bem maior que a de Span 80, apresentando uma cabeça polar com várias ramificações de tamanho considerável (Figura 17). Essas ramificações devem gerar impedimento histórico e dificuldade de compactação das moléculas na interface.

Em relação às moléculas de CTAB e AOT, enquanto a molécula de CTAB é composta por um grupamento pequeno como cabeça polar e apenas uma cauda apolar sem ramificações, a molécula de AOT apresenta duas caudas apolares, com ramificações em cada uma. Intuitivamente, poderíamos pensar que o CTAB deveria apresentar a menor área por molécula na interface dentre todos os compostos, devido a sua estrutura compacta em relação às demais.

Porém, podemos especular que isso não ocorre devido ao seu grupamento polar ser carregado positivamente, o que causa repulsão entre as suas moléculas na interface. O mesmo ocorre com o AOT, uma vez, que além de apresentar duas caudas, este também possui uma cabeça polar carregada negativamente. Dessa forma, a área por molécula na interface água/óleo desses dois compostos é diretamente afetada pelas repulsões causadas pelas cargas de suas cabeças polares e, portanto, são aproximadamente iguais, como mostrado na Tabela 9.

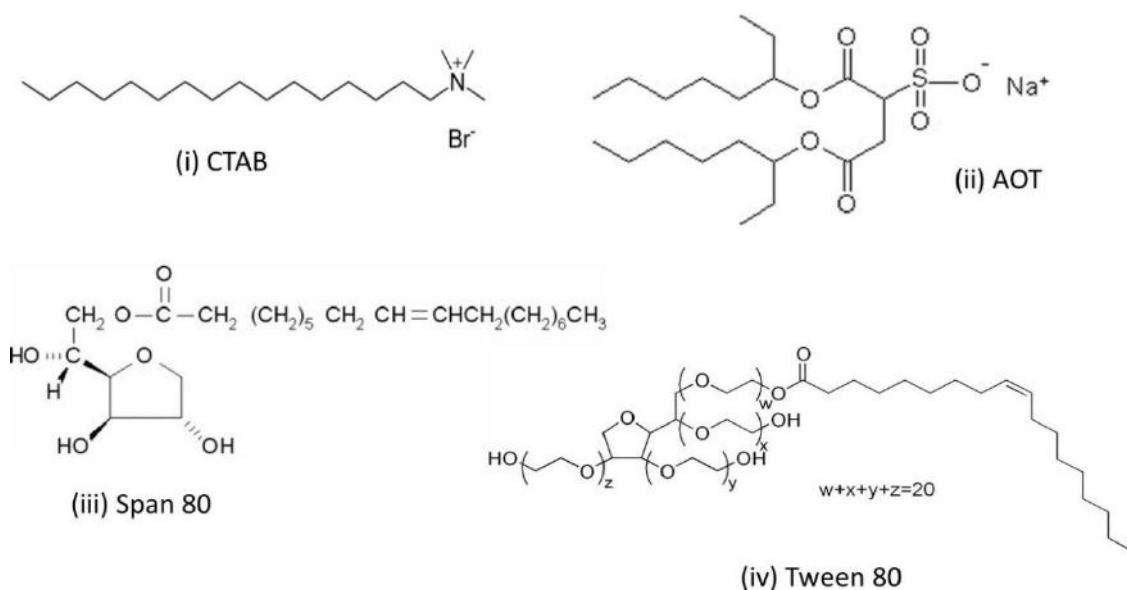


Figura 17: Fórmulas estruturais dos surfactantes (i) CTAB, (ii) AOT, (iii) Span 80 e (iv) Tween 80.

OPAWALE e BURGESS (1998), a partir de medidas de tensão interfacial em que o Span 80 puro encontra-se na interface entre um óleo mineral leve e água deionizada a 25°C, puderam estimar para este sistema que cada molécula de Span 80 ocupa uma área interfacial de 32,45 Å². Já EL-DIN (2011) relata que os cálculos feitos a partir de medidas de tensão na interface água deionizada/querosene a 30°C obtém que a molécula de Span 80 ocupa uma área de 100,32 ηm².

Em pesquisas subsequentes, EL-DIN et. al (2013) relata que a partir de medidas de tensão na interface água deionizada/diesel a 30°C contendo apenas moléculas de Span 80, este surfactante possui um $\Gamma_{máx}$ de $1,96 \cdot 10^{-6}$ mol/m², ocupa uma área interfacial de 0,85 nm² e o seu ΔG_{ads} é de -17,42 KJ/mol. Para a mesma interface a 30°C contendo apenas moléculas de Tween 80 puro, este surfactante possui um $\Gamma_{máx}$ de $0,82 \cdot 10^{-6}$ mol/m², ocupa uma área interfacial de 2,02 nm² e o seu ΔG_{ads} é de -20,59 KJ/mol.

LI et. al (2014) utilizou tanto a técnica de tensão interfacial quanto a de reflexão de nêutrons para obter, direta ou indiretamente, a área ocupada por uma molécula de CTAB na interface água deionizada/ar a 30°C. Através da curva de CMC por tensão interfacial, os autores obtiveram uma área por molécula de 42 Å² com um $\Gamma_{máx}$ de $3,4 \cdot 10^{-6}$ mol/m², enquanto que pela técnica de reflexão de nêutrons a área por molécula de CTAB é de 44 Å² com um $\Gamma_{máx}$ de $3,8 \cdot 10^{-6}$ mol/m², mostrando que por ambas as técnicas os valores das propriedades obtidas são similares e que a isoterma de Gibbs/Langmuir é adequada para a estimativa de tais propriedades.

Em trabalho anterior, seguindo as mesmas técnicas de análise, LI et. al (1998) estimou a área ocupada por uma molécula de AOT e seu respectivo $\Gamma_{máx}$ na interface água/ar a 30°C, cuja composição da fase aquosa poderia variar em apenas água deionizada e diferentes soluções salinas contendo cátions de valências variadas. Para a interface água deionizada/ar a 30°C, através da curva de tensão interfacial, os autores obtiveram uma área por molécula de 100 Å², enquanto que pela técnica de reflexão de nêutrons a área por molécula de AOT é de 78 Å², mostrando que as estimativas feitas pela isoterma de Gibbs/Langmuir nem sempre dão resultados acurados quando avaliamos surfactantes iônicos.

Sendo assim, comparando as estimativas feitas para cada surfactante em diferentes trabalhos da literatura que se utilizaram da isoterma de Gibbs/Langmuir com os dados obtidos pelas estimativas deste trabalho, podemos concluir que suas propriedades interfaciais variam de acordo com a composição das fases com as quais eles estão em contato e com a temperatura do sistema.

Analogamente, foram realizadas medidas de tensão na interface água/óleo para as misturas de surfactantes utilizadas nas emulsões modelo (Span 80+Tween 80, Span 80+AOT e Span 80+CTAB na proporção de 9:1 em mol), variando-se a concentração da mistura entre 2% e 1.10^{-5} % em peso em sua fase preferencialmente solúvel. A partir disso, foram obtidas três curvas de $\gamma_0 - \gamma$ versus concentração para as misturas (Figuras 18, 19 e 20).

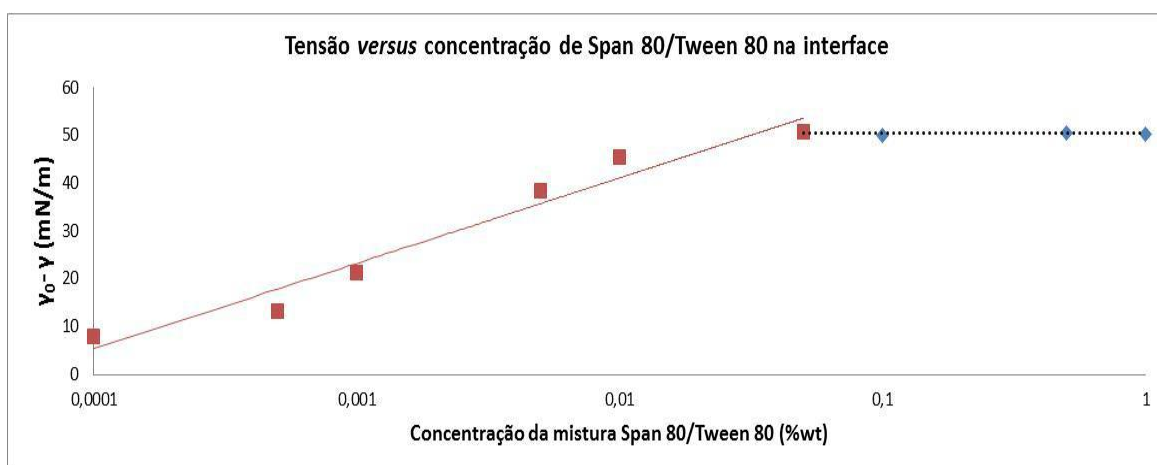


Figura 18: Curva de CMC para a mistura Span 80/Tween 80 na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.

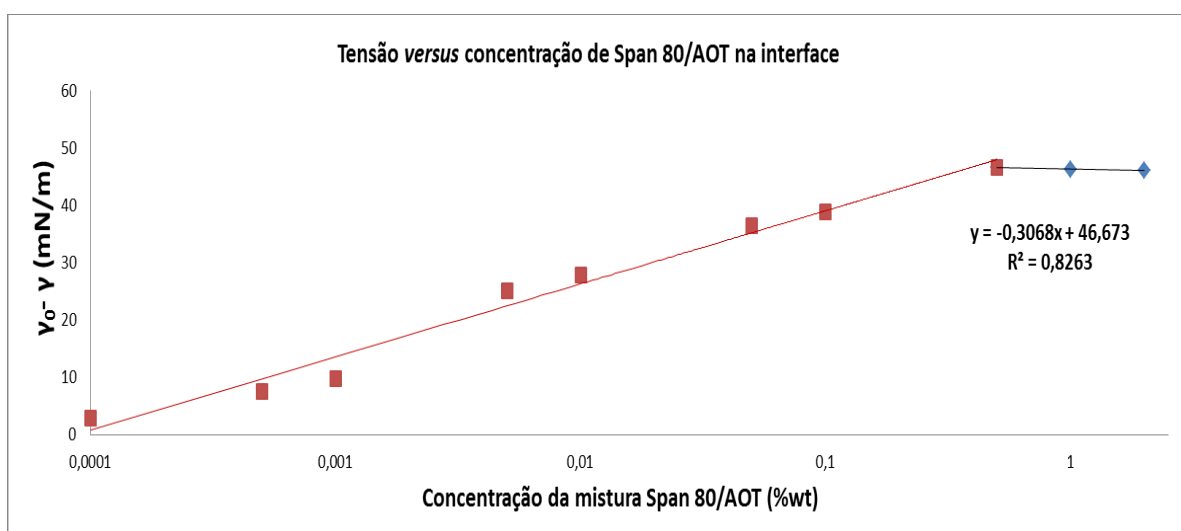


Figura 19: Curva de CMC para a mistura Span 80/AOT na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.

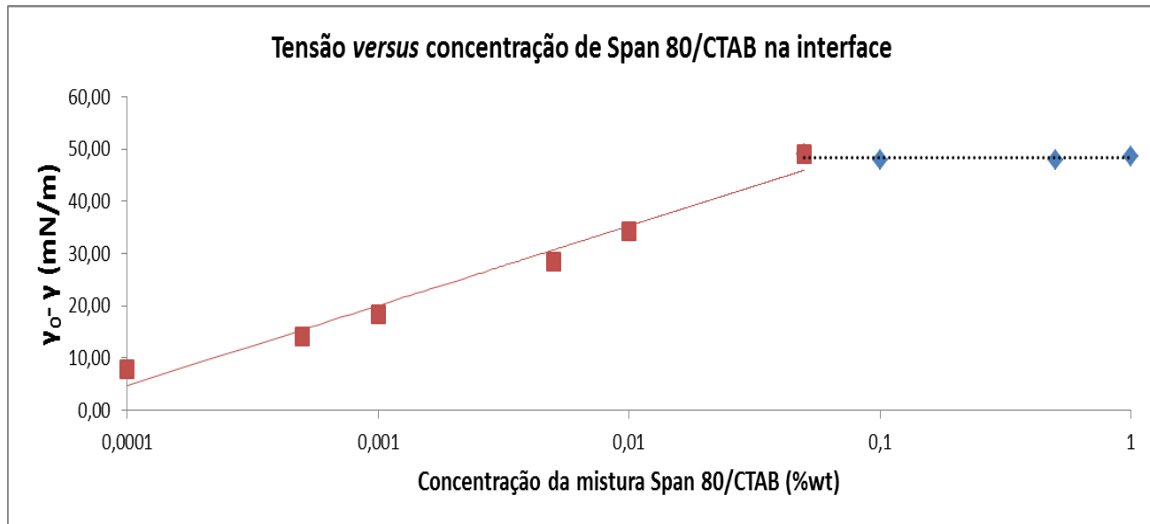


Figura 20: Curva de CMC para a mistura Span 80/CTAB na interface água deionizada/óleo mineral à 25°C.

Para prever o comportamento das misturas de surfactante na interface água/óleo, a isoterma de Gibbs/Langmuir foi deduzida para sistemas bicomponentes, de forma que:

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (11)$$

em que $d\gamma$ é a variação de tensão na interface causada pela presença dos surfactantes, Γ_1 e Γ_2 são os recobrimentos da interface pelos surfactantes 1 e 2 respectivamente, e $d\mu_1$ e $d\mu_2$ é a variação de potencial químico na interface causado pelas espécies 1 e 2 respectivamente. Assim, considerando-se que o sistema é uma solução ideal, teremos:

$$d\gamma = -\Gamma_1 \frac{RT}{C_1} dC_1 - \Gamma_2 \frac{RT}{C_2} dC_2 \quad (12)$$

em que C_1 e C_2 são as concentrações dos surfactantes 1 e 2 no seio da fase (em mol/m³). Porém, da isoterma de Langmuir temos que:

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma_1^{\text{máx}} C_1 K_1}{1 + C_1 K_1 + C_2 K_2} \quad (13)$$

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_2^{\text{máx}} C_2 K_2}{1 + C_1 K_1 + C_2 K_2} \quad (14)$$

Em que $\Gamma_1^{\text{máx}}$ e $\Gamma_2^{\text{máx}}$ representam o recobrimento máximo dos surfactantes 1 e 2 respectivamente na interface (em mol/m²), e K_1 e K_2 são as constantes dos surfactantes 1 e 2 (em m³/mol). Então, a isoterma de Gibbs/Langmuir pra dois componentes fica:

$$d\gamma = - \frac{\Gamma_1^{\text{máx}} K_1}{1 + C_1 K_1 + C_2 K_2} R T dC_1 - \frac{\Gamma_2^{\text{máx}} K_2}{1 + C_1 K_1 + C_2 K_2} R T dC_2 \quad (15)$$

Chamamos:

$$m = - \frac{\Gamma_1^{\text{máx}} K_1}{1 + C_1 K_1 + C_2 K_2} R T \quad (16)$$

$$n = - \frac{\Gamma_2^{\text{máx}} K_2}{1 + C_1 K_1 + C_2 K_2} R T \quad (17)$$

E, para testar a consistência termodinâmica da Equação 15, fazemos:

$$\frac{\delta m}{\delta C_2} = \frac{\delta n}{\delta C_1} \quad (18)$$

Assim, chega-se a conclusão que, para a Equação 15 ser consistente, ou seja, para que ela possua uma diferencial exata:

$$\Gamma_1^{\text{máx}} = \Gamma_2^{\text{máx}} \quad (19)$$

Definiu-se, então, uma regra de mistura como:

$$\frac{1}{\Gamma^{\text{máx}}} = \frac{y_1}{\Gamma_1^{\text{máx}}} + \frac{y_2}{\Gamma_2^{\text{máx}}} \quad (20)$$

em que y_1 e y_2 são as frações molares dos surfactantes 1 e 2 na interface respectivamente. Por fim, chegamos que o modelo a ser resolvido é:

$$d\gamma = - \frac{\Gamma^{\text{máx}} K_1}{1 + C_1 K_1 + C_2 K_2} R T dC_1 - \frac{\Gamma^{\text{máx}} K_2}{1 + C_1 K_1 + C_2 K_2} R T dC_2 \quad (21)$$

Assim, utilizaram-se os dados dos puros juntamente com a Equação 21 deduzida para ver se eles predizem de forma satisfatória o comportamento experimental das misturas na interface. O primeiro método de otimização utilizado foi o de enxame de partículas. Este método é estocástico, ou seja, dentro de um intervalo de busca ele procura aleatoriamente os melhores parâmetros que ajustam o modelo aos dados experimentais. Então, os resultados obtidos por enxame é utilizado em um método determinístico como aproximação inicial para que a resposta seja mais precisa, através da minimização da função objetivo (mínimos quadrados).

Os resultados finais obtidos para cada parâmetro estimado a partir dos dados dos puros e do modelo bicomponente deduzido encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10: Valores de $\Gamma^{\text{máx}}$, $\Gamma_1^{\text{máx}}$, $\Gamma_2^{\text{máx}}$, y_1 , y_2 e CMC estimados pelo ajuste à isoterma de adsorção de Gibbs/Langmuir para as misturas de surfactante a 25°C.

Surfactante na Interface	$\Gamma^{\text{máx}}$ (mol/m ²)	$\Gamma_1^{\text{máx}}$ (mol/m ²)	$\Gamma_2^{\text{máx}}$ (mol/m ²)	y_1	y_2	CMC (mol/m ³)
Span 80/ Tween 80	2,78. 10 ⁻⁶	1,35. 10 ⁻⁶	9,43. 10 ⁻⁷	0,59	0,41	1,675. 10 ⁻³
Span 80/AOT	3,10. 10 ⁻⁶	1,84. 10 ⁻⁶	1,20. 10 ⁻⁶	0,61	0,39	1,97. 10 ⁻³
Span 80/CTAB	3,05. 10 ⁻⁶	1,50. 10 ⁻⁶	1,04. 10 ⁻⁶	0,59	0,41	1,675. 10 ⁻³

Através dos dados da Tabela 10, podemos notar que os parâmetros teóricos do modelo bicomponente nos mostra um maior recobrimento interfacial das moléculas de Span 80 ($\Gamma_1^{\text{máx}}$) que do segundo componente da mistura, o que poderíamos esperar intuitivamente, já que as misturas de surfactantes eram compostas de Span 80 mais um segundo surfactante a uma proporção de 9:1 em mols no bulk.

Porém, enquanto que na mistura contida no bulk temos uma fração molar de 0,9 de Span 80 e 0,1 do segundo componente, a estimacão feita nos permitiu constatar que na interface a fração molar de Span 80 é de aproximadamente 0,6 e a do segundo componente é de aproximadamente 0,4, para todas as três misturas preparadas. Isso facilita o entendimento de que a interface é realmente uma região diferente do bulk, onde até mesmo os surfactantes encontram-se em uma proporção diferente.

As Figuras 21, 22 e 23 mostram as curvas experimentais e as curvas teóricas obtidas pelo modelo de Gibbs/Langmuir bicomponente para cada mistura de surfactante. Podemos notar que o modelo bicomponente conseguiu prever de forma satisfatória os dados de tensão *versus* concentração da mistura de Span 80/Tween 80, dois surfactantes não-iônicos.

Porém, para as outras duas misturas, a curva teórica ficou bem acima da curva experimental, levando a crer que o modelo de Gibbs/Langmuir bicomponente não seria adequado para misturas de um surfactante iônico com um não-iônico, provavelmente por não contabilizar os efeitos de interação lateral entre as cargas dos surfactantes iônicos e as moléculas de Span 80.

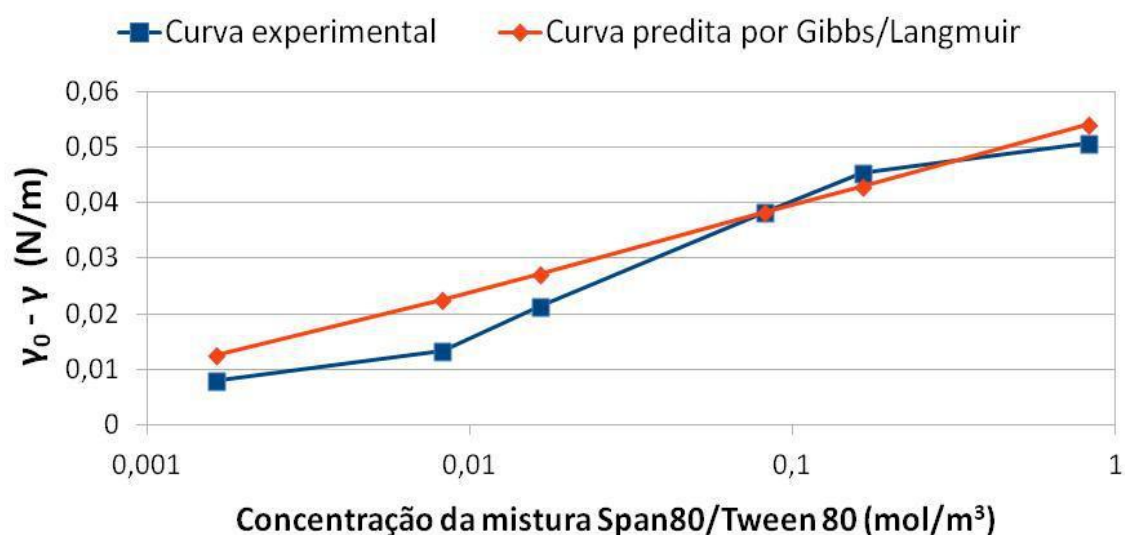


Figura 21: Curva experimental e teórica predita pelo modelo de Gibbs/ Langmuir para a mistura Span 80/Tween 80 na interface água deionizada/óleo mineral.

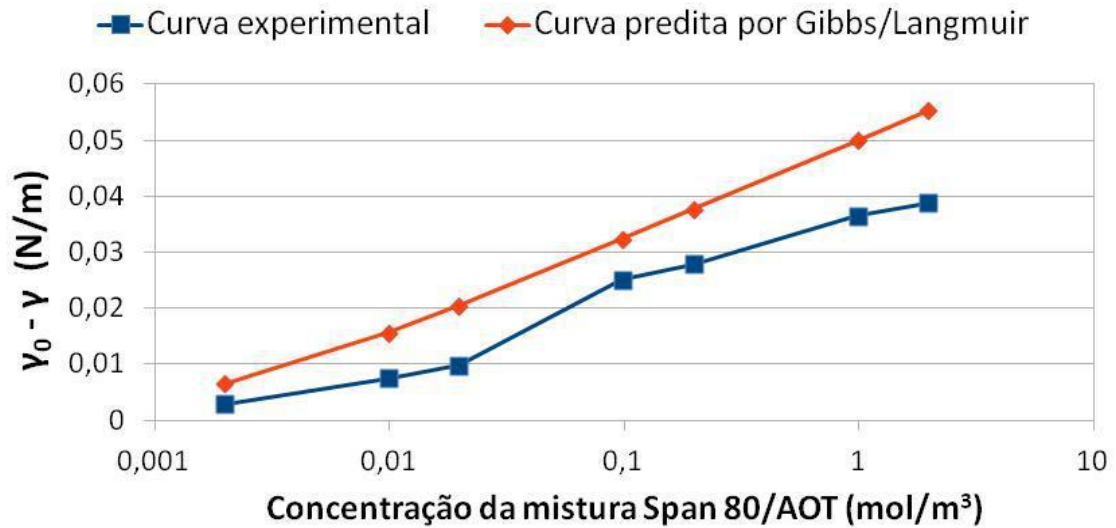


Figura 22: Curva experimental e teórica predita pelo modelo de Gibbs/ Langmuir para a mistura Span 80/AOT na interface água deionizada/óleo mineral.

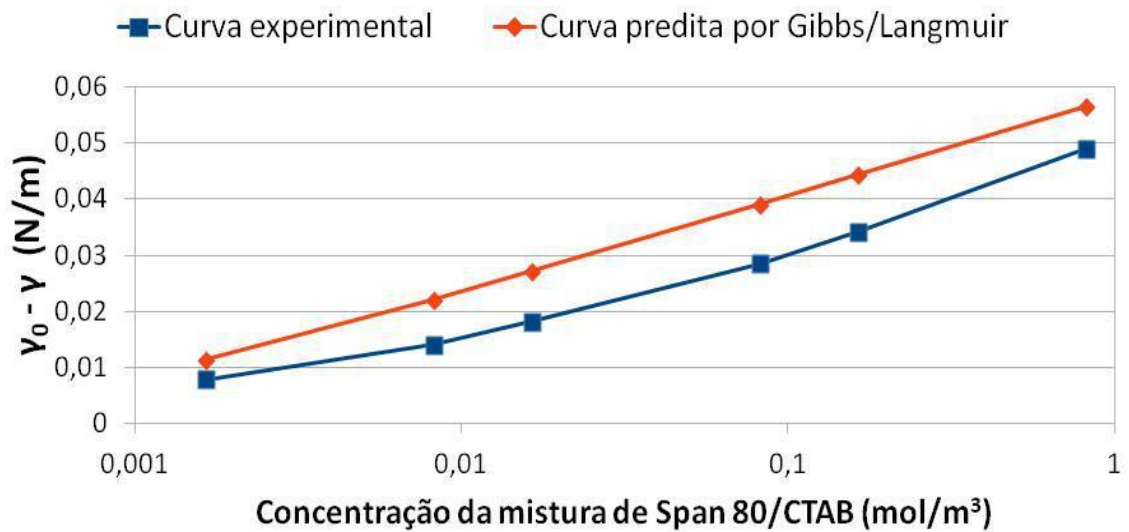


Figura 23: Curva experimental e teórica predita pelo modelo de Gibbs/ Langmuir para a mistura Span 80/CTAB na interface água deionizada/óleo mineral.

Sendo assim, podemos apenas calcular com boa confiabilidade a energia livre de Gibbs de adsorção da mistura Span 80/Tween 80 à interface (ΔG_{ads}), a área ocupada por molécula de Span 80 na interface (A_1) e área ocupada por molécula de Tween 80 na interface (A_2), através das equações 9 e 10 mostradas anteriormente, devido ao seu melhor ajuste a isoterma de Gibbs/Langmuir (Tabela 11).

Tabela 11: Valores de ΔG_{ads} , A_1 e A_2 calculados para a mistura Span 80/Tween 80 a 25°C.

Surfactante na Interface	ΔG_{ads} (kJ/m ³)	A_1 (Å ² /molécula)	A_2 (Å ² /molécula)
Span 80/Tween 80	-15,88	123,05	176,15

A adsorção da mistura na interface água/óleo é mais negativa e, portanto, mais espontânea que a dos surfactantes quando se adsorvem isoladamente. Isso nos dá um indício de que a mistura Span 80/Tween 80 estabilizaria melhor as interfaces das gotas que apenas as moléculas de Span 80 sozinhas.

Porém, em relação a área ocupada por molécula na interface, tanto a molécula de Span 80 quanto a de Tween 80 ocupam áreas maiores quando estão misturados do que quando estão na interface individualmente. Isso mostra que, mesmo sendo surfactantes não-iônicos, pode haver algum tipo de interação repulsiva entre as moléculas de Span e Tween ou tal aumento de área pode ser causado por impedimentos históricos durante a orientação e compactação de duas moléculas diferentes na interface.

Na literatura, podemos encontrar relatos de EL-DIN et. al (2013) que estimou os parâmetros da isoterma de Gibbs/Langmuir para a mistura Span 80/Tween 80 na interface água deionizada/diesel a 30°C e obteve uma área por molécula de 1,77 nm², um ΔG_{ads} de -18,39 KJ/mol e um $\Gamma_{máx}$ de 0,94.10⁻⁶ mol/m². Porém, tais autores não utilizaram um modelo bicomponente para fazer tais estimações e consideraram as moléculas de Span 80 e Tween 80 como se fossem iguais, de mesmo tamanho, e com interações semelhantes entre si.

Fazer esta mesma análise com as misturas de Span/AOT e Span/CTAB torna-se inviável uma vez que a isoterma bicomponente teórica não teve um bom ajuste à curva de dados experimentais. Porém, podemos intuitivamente pensar que, no caso destas misturas, também haverá um aumento da área ocupada por cada molécula na interface, que pode ser ainda maior que no caso da mistura Span/Tween, uma vez que as misturas contendo surfactantes iônicos possuem forças de repulsão ainda mais acentuadas devido à carga formal dos surfactantes.

5 – Caracterização reológica das emulsões quanto às propriedades viscoelásticas

Foram realizadas varreduras de deformação de 0,01% a 50% a uma frequência de 1 Hz de modo a determinar a região de viscoelasticidade linear das emulsões modelo e de petróleo. Nesta região, ainda é possível medir as propriedades viscoelásticas da emulsão em baixas deformações e taxas de cisalhamento, onde a morfologia do sistema não é alterada.

Como observado na Figura 24, os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') se mantêm dentro da linearidade mesmo em baixas deformações, tanto para as emulsões modelo (Figura 24a) quanto para as emulsões de petróleo (Figura 24b). A partir disso, foram escolhidas a deformação de 5% e a frequência de 1 Hz como condições para caracterizar as emulsões em ensaios de varredura de tempo.

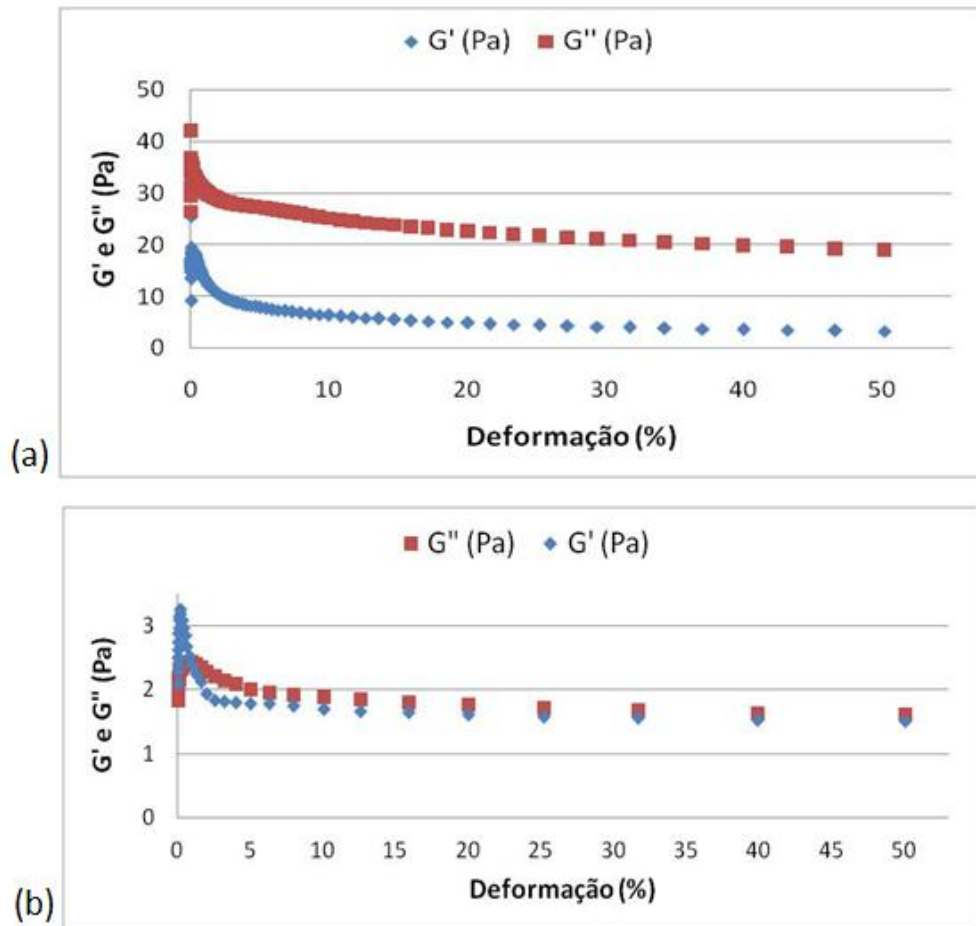


Figura 24: Curvas de G'/G'' versus deformação de uma das emulsões modelo (a) e da emulsão de petróleo A (b).

Nos ensaios feitos com as emulsões modelo, observou-se que as emulsões do tipo S são predominantemente viscosas, independente da quantidade de surfactante utilizada, e tanto G' quanto G'' aumentam com o aumento da concentração de Span 80 (Figura 25). Já para demais tipos, o caráter elástico da emulsão é mais predominante e aumenta com a quantidade de surfactante no meio (Figuras 26, 27 e 28).

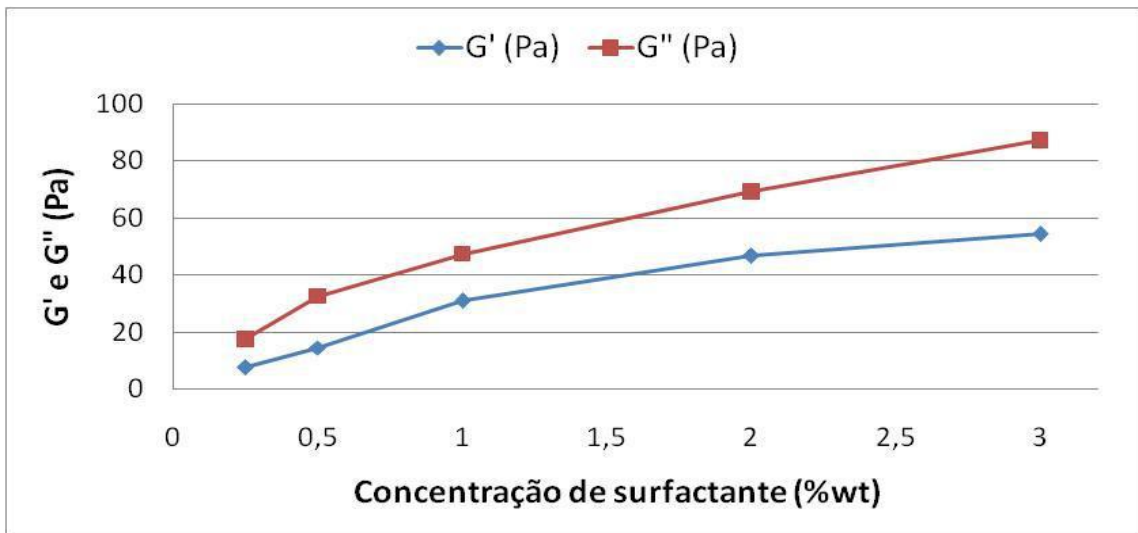


Figura 25: G'/G'' versus a concentração de surfactante para as emulsões do tipo S, estabilizadas apenas por Span 80. Para qualquer concentração de surfactante, as emulsões apresentam-se predominantemente viscosas.

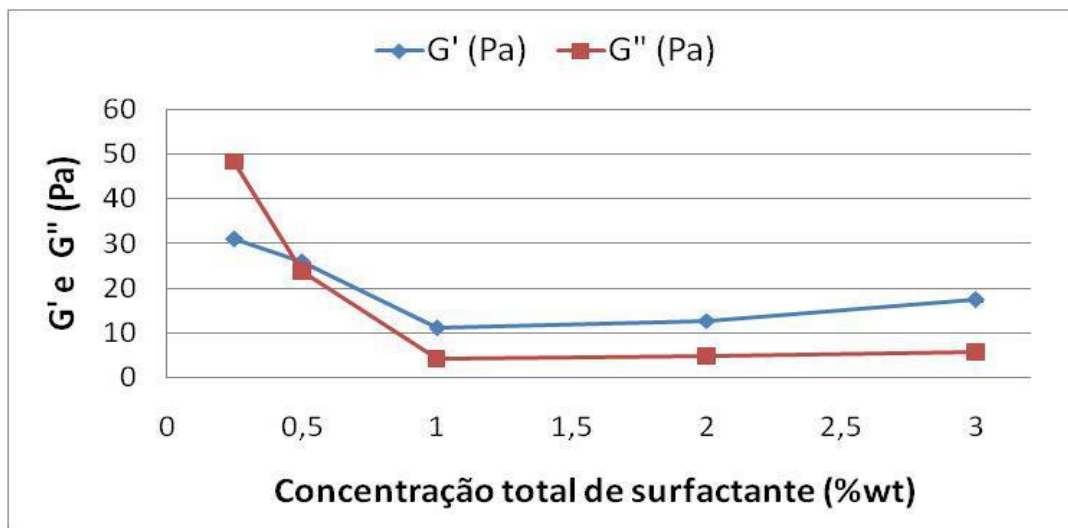


Figura 26: G'/G'' versus a concentração de surfactante para as emulsões do tipo ST, estabilizadas pela mistura de Span 80 com Tween 80. Neste caso, o carácter elástico das emulsões aumenta com o aumento da quantidade de surfactante.

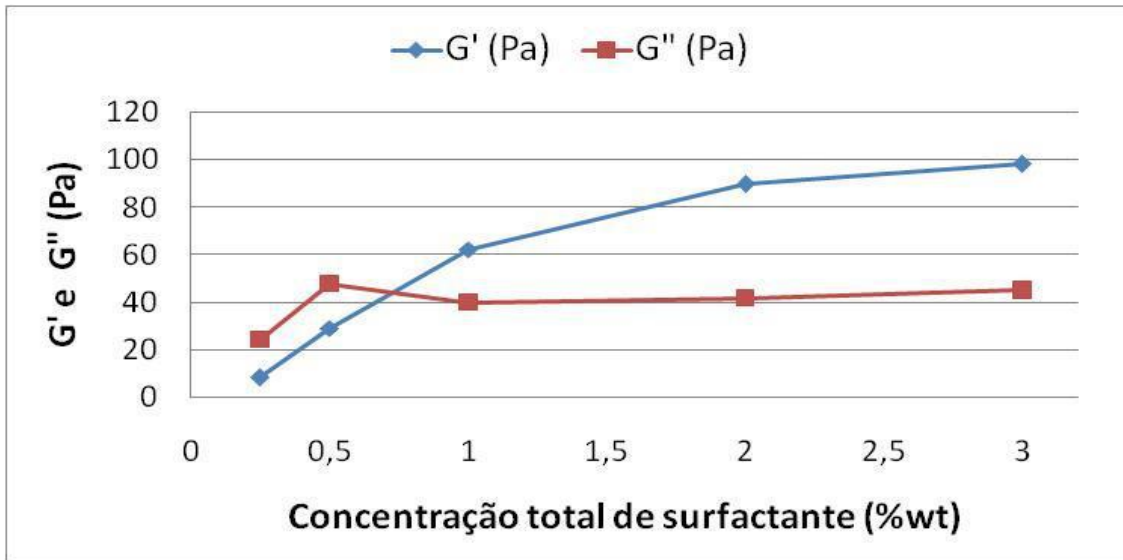


Figura 27: G'/G'' versus a concentração de surfactante para as emulsões do tipo SA, estabilizadas pela mistura de Span 80 com AOT. Analogamente, o caráter elástico das emulsões aumenta com o aumento da quantidade de surfactante.

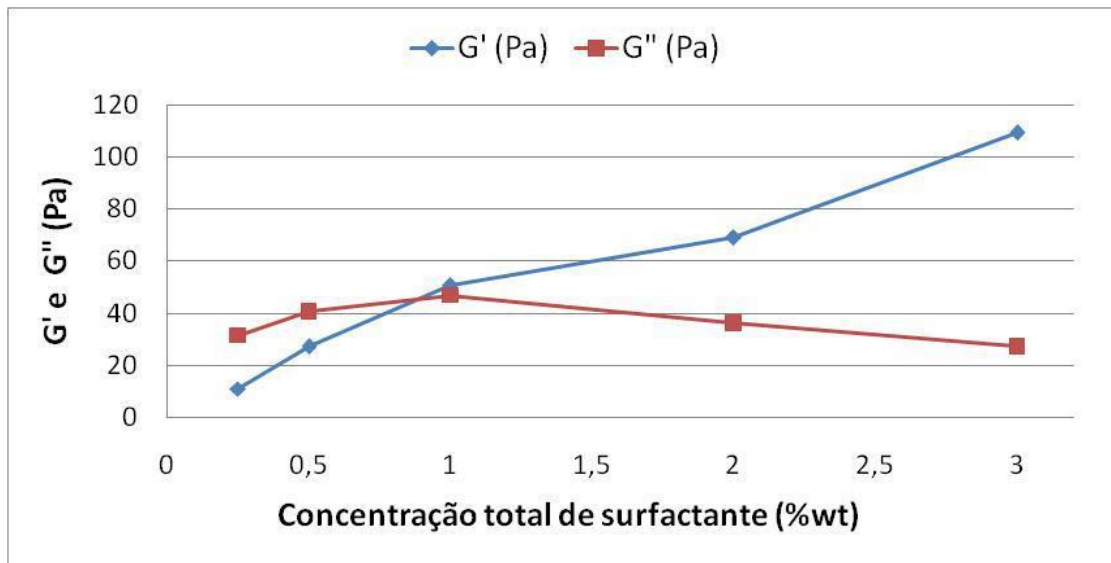


Figura 28: G'/G'' versus a concentração de surfactante para as emulsões do tipo SC, estabilizadas pela mistura de Span 80 com CTAB. Analogamente, o caráter elástico das emulsões aumenta com o aumento da quantidade de surfactante.

No caso das emulsões de petróleo, assim como as emulsões de Span 80, ambas possuem caráter viscoso predominante, como mostrado na Tabela 12. Assim, podemos perceber que os módulos da emulsão B são maiores que os da emulsão A. Este comportamento pode estar ligado ao teor de parafinas no óleo, que é ligeiramente maior no óleo B.

Tabela 12: Valores de G' e G'' para as emulsões de petróleo.

Óleo	G' (Pa)	G'' (Pa)
A	$1,64 \pm 0,02$	$2,04 \pm 0,05$
B	$9,09 \pm 0,12$	$26,72 \pm 0,92$

Sabe-se que G' indica o quanto um dado material resiste à deformação quando sofre a ação de uma força, ou seja, o quanto ele é capaz de armazenar a tensão sofrida sem escoar. Segundo MAIA FILHO *et al.* (2012) emulsões relativamente estáveis possuem caráter elástico predominante ao caráter viscoso e, portanto, estabilidade e o valor de G' estão intimamente ligados, de forma que quanto maior G' mais estável é a emulsão. Analogamente, FINGAS e FIELDHOUSE (2009) relataram em seus estudos reológicos que quanto mais estável é a emulsão, mais baixo o seu valor de $\tan\delta$ (razão entre G'' e G') e, portanto, maior G' .

Com base apenas nos dados reológicos contidos na Figura 29, pode-se tirar como conclusão parcial que, no geral, a estabilidade das emulsões modelo estudadas pode seguir a escala crescente:

$$\text{emulsões do tipo ST} < \text{emulsões do tipo S} < \text{emulsões do tipo SC} < \text{emulsões do tipo SA} .$$

Além disso, com excessão das emulsões contendo Span 80/Tween 80, o aumento da quantidade de surfactante torna o caráter elástico mais pronunciado, o que afetaria diretamente a estabilidade. As emulsões do tipo ST entretanto têm um comportamento característico, em que as G' é maior em baixas concentrações da mistura estabilizante.

Da mesma forma, em relação as emulsões de petróleo, espera-se que a emulsão contendo o óleo B seja mais estável que a emulsão contendo o óleo A, uma vez que a primeira possui maior caráter viscoelástico.

Porém, assim como o tamanho de gotas, o perfil de estabilidade mostrado pela tendência de G' das emulsões será confirmado através dos ensaios de estabilidade em campo centrífugo e elétrico discutido à seguir.

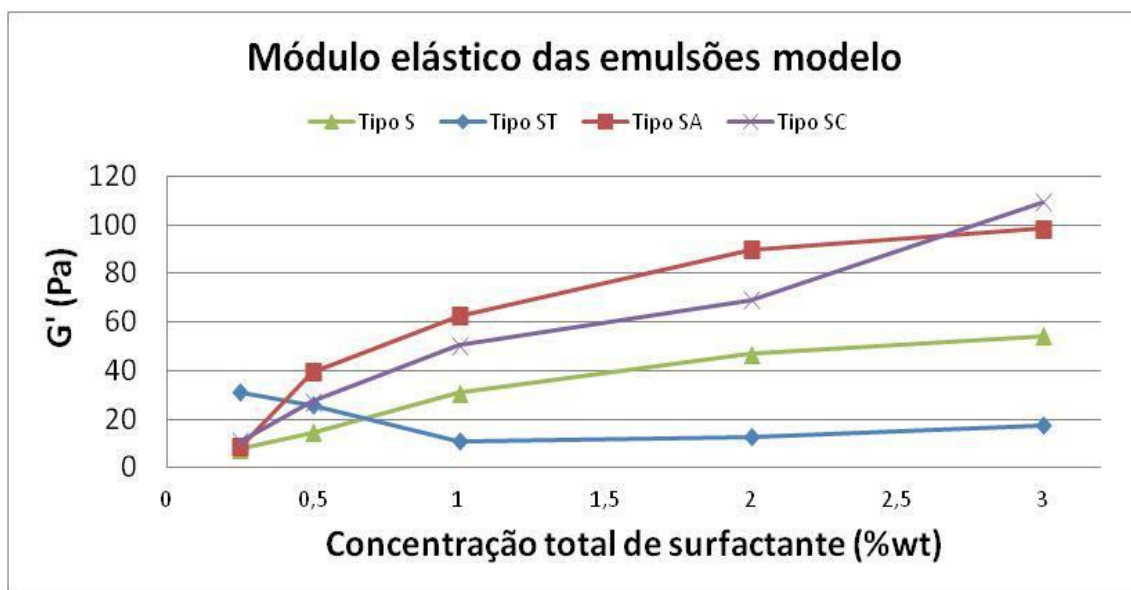


Figura 29: G' versus a concentração de surfactante para as emulsões modelo.

6 – Estudo da estabilidade das emulsões em campo centrífugo

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

Dos dados de eficiência de separação *versus* quantidade de surfactante para as emulsões modelo (Figura 30), pôde-se observar que, em relação à eficiência de separação em campo centrífugo, as emulsões do tipo 1 são as emulsões menos estáveis, enquanto que as emulsões do tipo 2 são as mais estáveis.

Além disso, independente do tipo de emulsão modelo analisado, quanto maior a quantidade de surfactante total na emulsão, menor a eficiência de separação e, portanto, maior a estabilidade da emulsão.

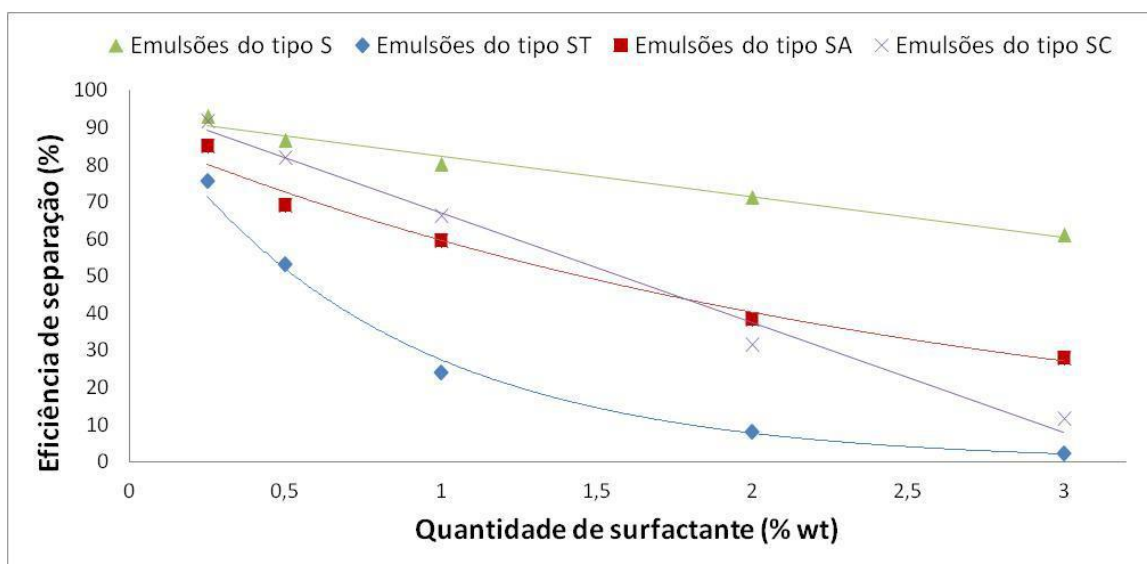


Figura 30: Curvas de eficiência de separação em campo centrífugo das emulsões modelo produzidas.

A diminuição da eficiência de separação com a variação da concentração de surfactante tem correlação não-linear com a diminuição do tamanho médio de gotas (Figura 31), como prevê a literatura através da equação de Stokes. (FAINERMAN *et al.*, 2001; ANISA E NOUR, 2010). Porém, como mencionado anteriormente, as emulsões produzidas não são diluídas e outros fatores afetam a separação em campo centrífugo, como as interações hidrodinâmicas entre as gotas e a viscosidade da emulsão (LERCHE, 2002).

Para as emulsões modelo do tipo 4, mesmo não tendo dados de tamanho de gotas, é possível especular que a eficiência de separação também esteja relacionada com a diminuição do tamanho de gotas, uma vez que esta igualmente decai com o aumento da concentração de estabilizante na emulsão.

É importante notar que, mesmo as moléculas de Span 80 puro possuindo uma melhor compactação na interface água/óleo que as moléculas de Span 80 e Tween 80 juntas, as emulsões que contém a mistura Span 80/Tween 80 são muito mais estáveis em campo centrífugo que as emulsões de Span 80 puro, ao contrário do que esperaríamos para a estabilidade de ambas com base apenas nos valores obtidos pelas propriedades interfaciais dos surfactantes.

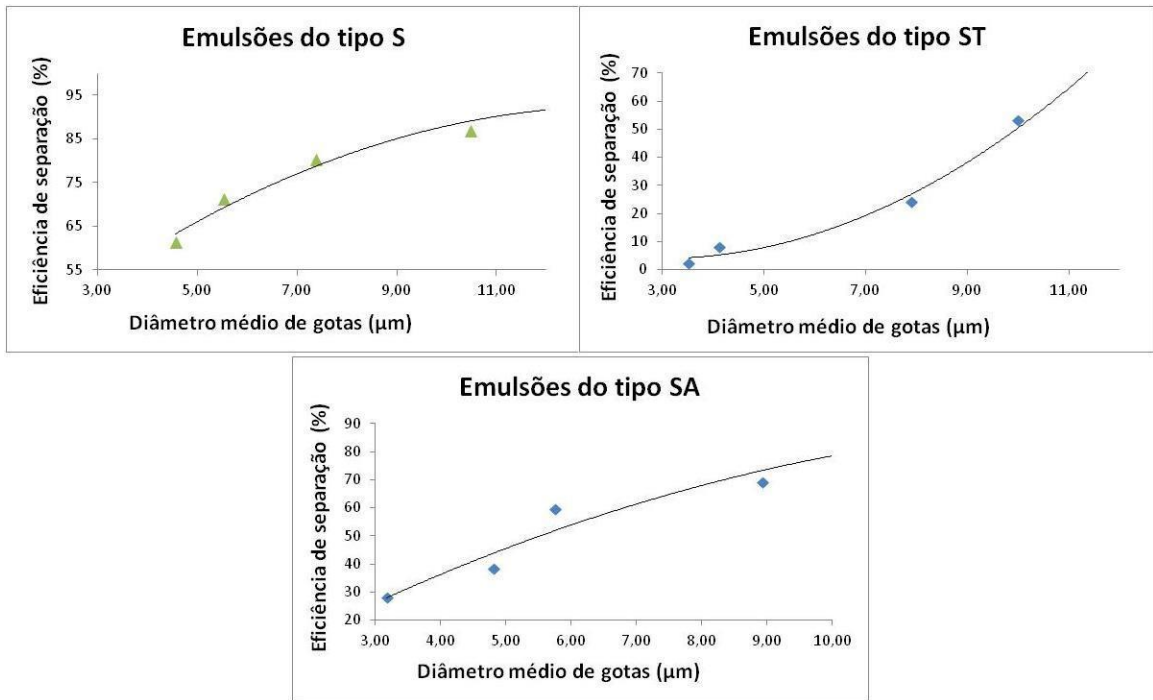


Figura 31: Correlação entre eficiência de separação da fase aquosa e diâmetro médio de gotas.

Para as emulsões de petróleo A e B, o tamanho de gotas tem contribuição irrelevante para a estabilidade dessas emulsões em campo centrífugo, uma vez que para ambas ele é mínimo e praticamente constante. Porém, a emulsão B é mais estável que a emulsão A (Tabela 13), seguindo a tendência de suas componentes viscoelásticas mostradas na Tabela 12, e o teor de parafinas contido na fase contínua, que é maior para o óleo B.

Tabela 13: Eficiência de separação das emulsões de petróleo em campo centrífugo.

Emulsão	Eficiência de separação (%)
A	15,11 ± 0,01
B	4,90 ± 0,003

7 – Estudo da estabilidade das emulsões em campo elétrico

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

Durante a dissetação de Mestrado, foi confeccionada uma célula de eletrocoalescência contendo dois eletrodos de fibra de vidro recobertos com cobre, separados por uma folha de Teflon de 0,59 mm de espessura com uma cavidade no centro ($r = 5\text{mm}$). Tal sistema é então isolado por duas placas de Teflon de 10 mm de espessura cada. O eletrodo e a placa de Teflon superiores possuíam orifícios para inserir a amostra.

Porém, o material utilizado para a confecção dos eletrodos se mostrou inadequado devido à ocorrência de oxidação e corrosão durante as análises, como mostrado na Figura 32. Foi observado que uma quantidade razoável de óxido metálico era liberado, o que provavelmente afetou os resultados obtidos durante todo o experimento, impedindo um estudo mais claro e aprofundado dos fenômenos de estabilidade que se desejava observar.

Então, para o desenvolvimento desta tese, os eletrodos que antes eram de cobre, foram substituídos por eletrodos de latão e as medidas de campo elétrico crítico das emulsões modelo produzidas foram refeitas.



Figura 32: Foto do eletrodo de cobre desgastado após uma das análises de CEC feitas durante a dissertação de Mestrado. Nele podemos encontrar manchas pretas de óxido de cobre (II).

A célula é ligada em série a uma fonte geradora de tensão (Agilent modelo 6634B) controlada por um software de computador especialmente desenvolvido para este fim, como mostrado na Figura 7.

Para mensurar o CEC das emulsões, utilizou-se o método de análise em rampa, com tensão inicial de 0V e tensão final de 100V. O tempo total de cada experimento foi de 1200 segundos (gradiente de tensão de 0,08 V/s) e a distância intereletrodos usada foi 0,59 mm (campo elétrico máximo aplicado de 169,46 V/mm). Foram feitas análises em triplicata.

Seguindo a metodologia proposta por HAVRE e SJOBLÖM (2003), para fins de análise de resultados, considerou-se o CEC de uma determinada emulsão como o valor campo elétrico associado a um aumento repentino da corrente através da amostra analisada, ou seja, ao pico de corrente obtido no experimento (Figura 33).

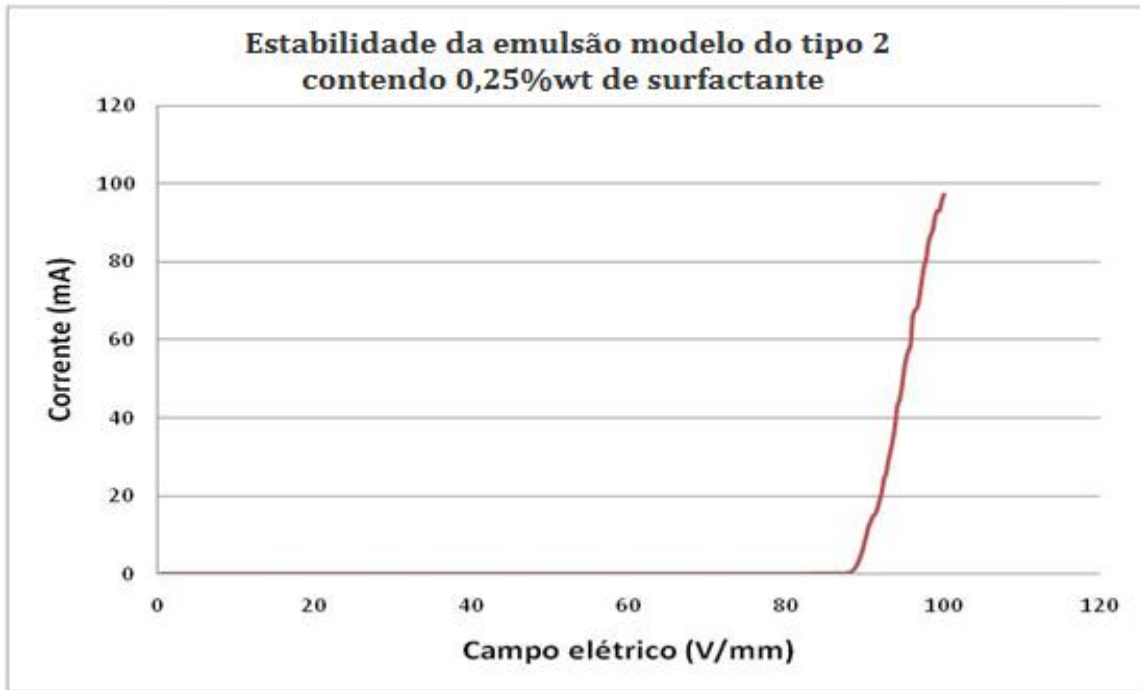


Figura 33: Curva típica de corrente *versus* campo elétrico, contruída com os dados provenientes das análises de CEC. O pico de corrente corresponde à quebra da emulsão.

Os valores de CEC obtidos e o perfil em relação à variação da quantidade de surfactante, para cada um dos tipos de emulsão modelo produzidos, encontram-se na Figura 34. Os valores de CEC obtidos para as emulsões de petróleo encontram-se na Tabela 14.

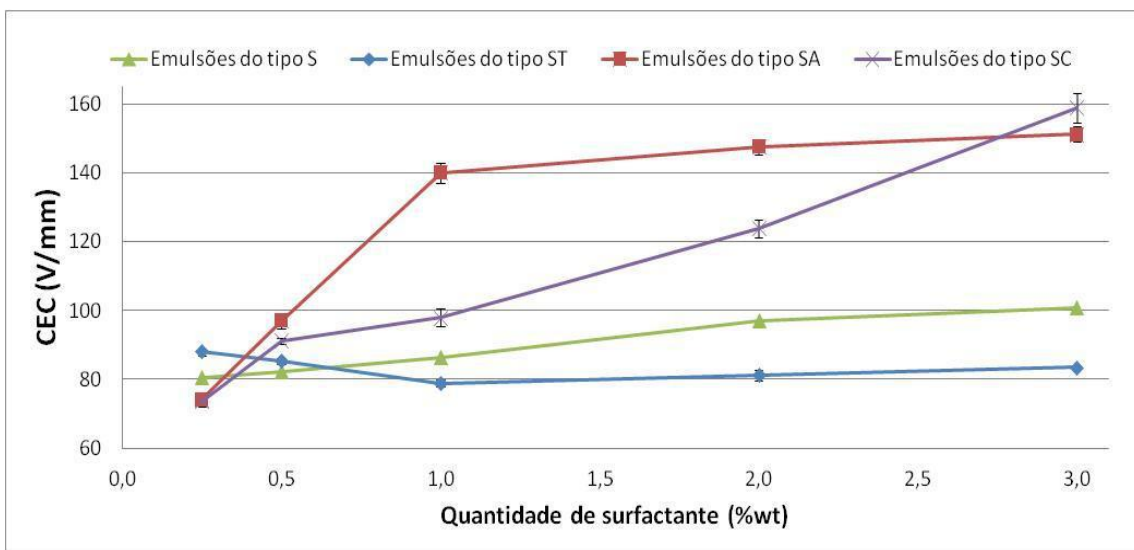


Figura 34: CEC *versus* quantidade de surfactante para as emulsões modelo produzidas.

Tabela 14: Campo elétrico crítico das emulsões de petróleo.

Emulsão	CEC (V/mm)
A	62,71 ± 1,76
B	> 169,46

Como mencionado anteriormente, quanto maior o CEC, mais estável é a emulsão. Assim sendo, para as emulsões modelo dos tipos S, SA e SC, o aumento da quantidade de surfactante aumenta a estabilidade das emulsões em campo elétrico. Já no caso das emulsões do tipo ST – estabilizadas pela mistura de Span 80 com Tween 80 – as emulsões contendo baixa concentração de surfactante (0,25% e 0,5% em peso) são mais estáveis que as demais concentrações. Já caso das emulsões de petróleo, a emulsão B é mais estável que a emulsão de A, e o campo máximo aplicado pela fonte não foi suficiente para quebrar a emulsão de petróleo B.

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

Porém, mais do que correlacionar CEC com a viscosidade, é possível afirmar, comparando-se as Figuras 29 e 34 e as Tabelas 12 e 14, que os valores de campo elétrico crítico são diretamente dependentes dos módulos de armazenamento G' das emulsões, para qualquer um dos sistemas estudados. Ao cruzarmos os valores de CEC e G' para as emulsões modelo (Figura 35), nota-se que ambas as propriedades possuem uma correlação linear, o que comprova elevada dependência entre elas.

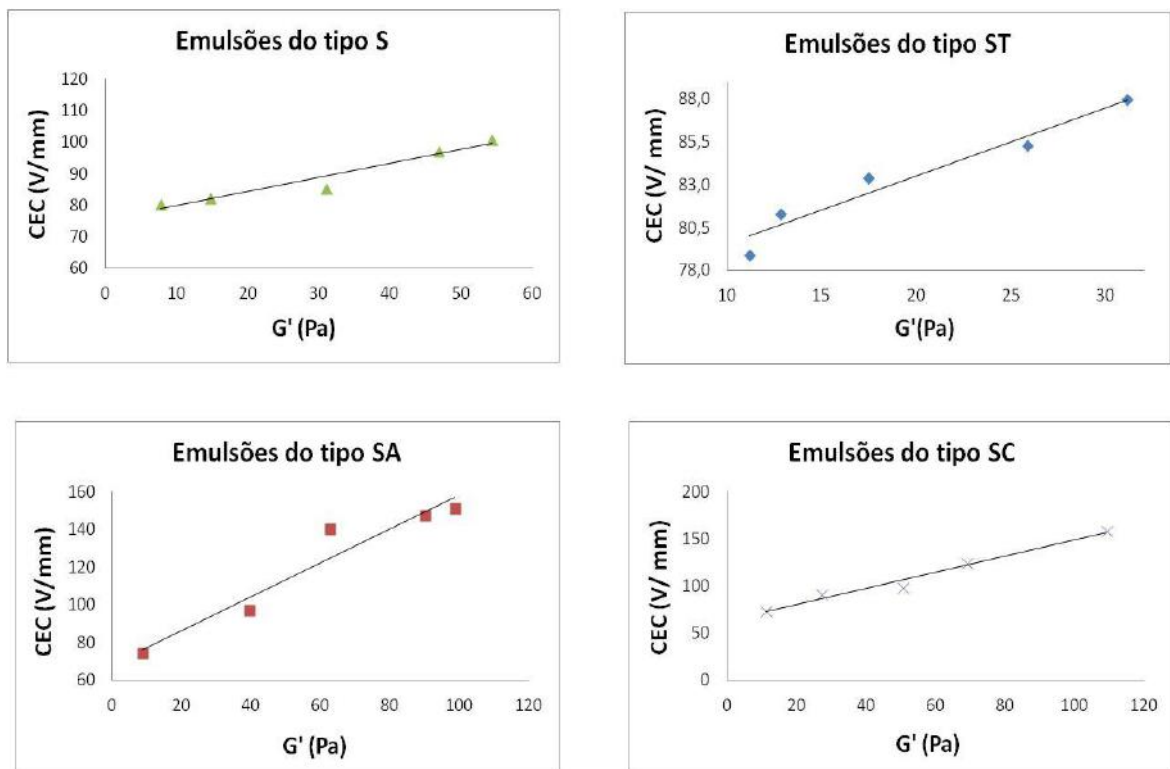


Figura 35: Correlação entre campo elétrico crítico e módulo elástico para as emulsões modelo avaliadas. A linearidade entre as duas variáveis confirma a forte dependência entre elas.

Comparando-se o perfil de estabilidade encontrado para as emulsões modelo em campo centrífugo com o perfil de estabilidade em campo elétrico (Figuras 30 e 34), mostra-se que diferentes métodos de separação apontam estabilidades diferentes, uma vez que cada técnica é governada por uma propriedade predominante: enquanto a estabilidade em campo centrífugo apresenta uma correlação com o tamanho de gotas, a estabilidade em campo elétrico pode ser diretamente associada ao caráter elástico da emulsão.

Já no caso das emulsões de petróleo, cujo tamanho de gotas é invariante para as duas emulsões feitas, a emulsão mais estável em campo centrífugo também é a mais estável em campo elétrico, possui maior caráter viscoelástico e maior teor de parafinas (Tabela 15). Assim, podemos inferir que nem sempre é possível prever a estabilidade de emulsões em campo elétrico usando centrifugações ou *bottletests*, algo que é bastante comum na literatura.

Tabela 15: Comparativo dos resultados obtidos para as emulsões de petróleo.

Emulsão	CEC (V/mm)	Eficiência de separação (%)	Módulo Elástico (Pa)	Módulo Viscoso (Pa)	Teor de parafinas (%wt)
A	62,71± 1,76	15,11± 0,01	1,64 ± 0,02	2,04 ± 0,05	3,72 ± 0,32
B	> 169,46	4,90± 0,003	9,09 ± 0,12	26,72 ± 0,92	5,72 ± 0,40

8 – Validação da célula e comportamento eletro-reológico das emulsões

O conceito de fluidos eletro-reológicos surgiu no final da década de 1940, quando WINSLOW (1949) relatou a existência de suspensões concentradas de partículas semicondutoras imersas em óleos de baixa viscosidade que, quando em presença de campo elétrico, formam estruturas fibrosas na direção das linhas de campo entre os eletrodos.

Mais tarde, BLOCK *et al.* (1990) atribuíram a formação dessas estruturas fibrosas à capacidade das partículas de polarizar sua interface e criar forças eletromagnéticas entre elas. Esta polarizabilidade varia de acordo com o tipo de material, e influencia o tamanho médio e o número de partículas por agregado formado, o que afeta drasticamente a viscosidade do fluido.

Até o fim da década de 90, o uso da técnica de eletro-reologia estava restrito ao estudo e a modelagem do comportamento dessas suspensões de semicondutores, que, ainda segundo BLOCK *et. al* (1990), apresenta grande importância em aplicações hidráulicas e mecânicas, como em embreagens elétricas e amortecedores de veículos.

Ela só foi adotada para estudar a desestabilização de emulsões de água-em-óleo no início dos anos 2000, devido às dificuldades encontradas no processamento de óleo cru nas refinarias: pouco se entende sobre os fenômenos intrínsecos das emulsões que regem a separação eletrostática e a eficiência de separação nos eletrocoalescedores ainda é bem mais baixa que o desejado.

Diferentes autores (Less *et al.*, 2008; Lesaint *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2010; Perles *et al.*, 2012; Rodionova *et al.*, 2014; Rodionova e Sjöblom, 2015) usaram os campos AC ou DC para avaliar o impacto de variáveis importantes na eletrocoalescência através da eletro-reologia. Estes estudos incluem salinidade com influência de diferentes cátions, temperatura, fração de água dispersa, tamanho de gota, intensidade de campo, forma de onda e frequência. Porém, esses estudos eletro-reológicos relatados foram realizados aplicando-se campo elétrico em conjunto com uma taxa de cisalhamento considerável, de modo que a floculação da emulsão e a coalescência fossem afetados pelo campo elétrico e pelo cisalhamento.

Com o intuito de validar a célula contruída, os valores de CEC das emulsões do tipo 1 – as que são estabilizadas por Span 80 – e das emulsões de petróleo foram aferidos novamente utilizando-se o reômetro DRH-3 acoplado ao acessório de eletro-reologia. Aplicou-se uma rampa de tensão de 0,08V/s em um gap de 1mm entre os eletrodos, gap este que é padrão do aparelho.

Como o reômetro não permite a aplicação de campo elétrico sem nenhum cisalhamento, foi aplicada uma taxa bem baixa ($\dot{\gamma} = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$) de forma a minimizar sua influência na desestabilização da emulsão. Os eletrodos para aplicação de campo elétrico no reômetro consistem de uma geometria circular ($d = 40\text{mm}$) paralela à placa Peltier. Neste arranjo, a amostra ocupa toda a área abaixo da e os efeitos de borda podem vir a influenciar os valores CEF medidos, como mostrado no esquema da Figura 36.

Para os sistemas do tipo S, em ambas as técnicas, o campo elétrico crítico – assim como a estabilidade – aumenta com o aumento da concentração de Span 80, na faixa de concentrações avaliada (Figura 37). No caso das emulsões de petróleo, como mostrado na Tabela 16, o campo elétrico crítico obtido foi aproximadamente igual para as duas técnicas no caso da emulsão A e, no caso da B, há um forte indício de conformidade entre as técnicas. Tal constatação é suficiente para validar os resultados obtidos em ambos os aparatos.

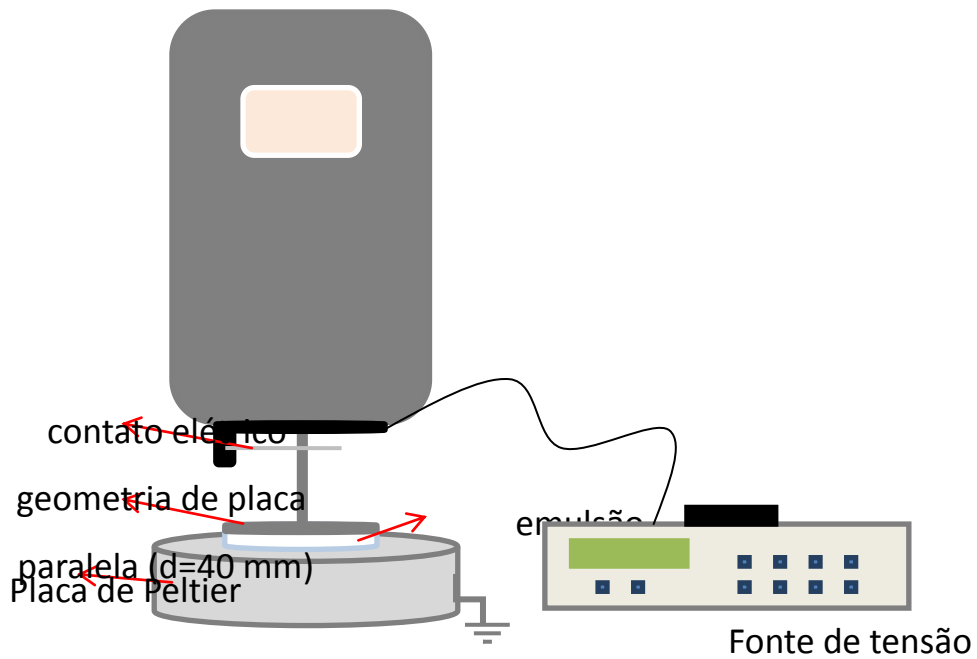


Figura 36: Esquema da disposição das amostras de emulsão em relação à geometria de placas paralelas no reômetro DRH-3. Neste caso, a amostra ocupa toda a área entre os eletrodos e as linhas de campo que passam na amostra não são homogêneas em todos os pontos da placa. Próximo as bordas do eletrodo, as linhas de campo se encurvam, o que pode alterar a coalescência das gotas e, portanto, o campo elétrico crítico.

Tabela 16: Comparativo dos resultados de CEC para as emulsões de petróleo, obtidos usando-se a célula de eletrocoalescência e o reômetro DHR.

Emulsão	CEC célula (V/mm)	CEC reômetro (V/mm)
A	62,71 ± 1,76	60,33 ± 2,08
B	> 169,46	182,33 ± 4,04

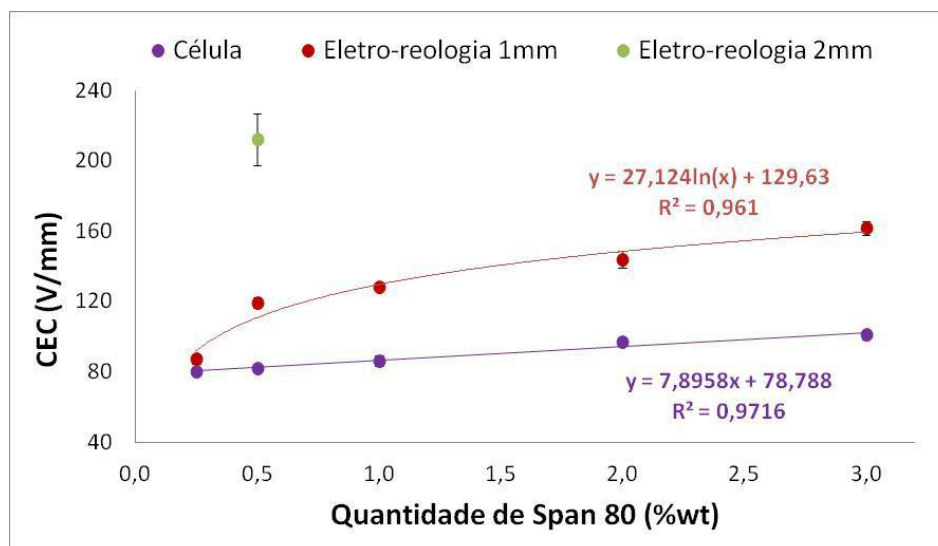


Figura 37: Valores de CEC para as emulsões do tipo S. A curva em roxo representa os valores obtidos utilizando-se a célula com gap de 0,59 mm. A curva em vermelho aponta os valores medidos por eletro-reologia (gap = 1mm). O ponto em verde mostra o CEC medido por eletro-reologia da emulsão de 0,5% wt de Span 80 (gap = 2mm).

Frente à diferença encontrada nos valores de CEC de ambas as técnicas para as emulsões modelo, o procedimento de aplicação de campo elétrico foi repetido para a amostra contendo 0,5% wt de Span 80, aumento-se o gap das placas do reômetro para 2mm. Assim, foi possível confirmar que o campo elétrico crítico das emulsões modelo com mais de 0,5% wt de Span 80 foi afetado diretamente pela distância entre os eletrodos, ou seja, os valores de CEC obtidos através do reômetro DHR são maiores que os obtidos pela célula devido à distância intereletrodos no reômetro (1mm) ser maior que a da célula (0,59mm), para análises feitas a uma mesma taxa de aumento de tensão (0,08V/s). Podemos especular então que esse efeito deve estar ligado a um excesso de surfactante no meio.

No caso das emulsões de petróleo, não houve diferença entre os resultados obtidos nas duas técnicas, mesmo com a variação da distância intereletrodos entre uma e outra, assim como no caso da emulsão contendo 0,25%wt de Span 80. Então, podemos dizer que emulsões modelo contendo baixas concentrações de surfactante (menor que 0,5%) representam melhor o comportamento das emulsões de petróleo sob a ação de campo elétrico em ambas as técnicas, mesmo apresentando diferentes valores de CEC e de tamanho de gotas.

Além disso, para elucidar alguns fenômenos por trás da separação eletrostática, foi realizado o monitoramento de G'/G'' das emulsões aplicando-se uma rampa de tensão a mesma taxa de 0,08V/s (gap de 1 mm), concomitante a uma deformação oscilatória de 5% strain e 1Hz de frequência.

Inicialmente, as emulsões modelo avaliadas possuem caráter predominantemente viscoso ($G'' > G'$), como já constatado anteriormente (Figura 25). Porém, no decorrer da aplicação de campo elétrico, o caráter viscoso das emulsões modelo decresce muito mais abruptamente que o elástico, até que os dois módulos se cruzam, e a partir daí as emulsões se tornam predominantemente elásticas (Figura 38). Tal fenômeno pode estar associado a duas possíveis razões: polarização e alinhamento das gotas em função das linhas de campo (como proposto por ASKE *et. al.*, 2002) ou aumento no tamanho médio das gotas.

Para descobrir o verdadeiro motivo desse ponto de cruzamento, foram feitas micrografias em campo claro de alíquotas de emulsão retiradas após o cruzamento G'/G'' durante a análise de eletro-reologia, usando o microscópio Axiovert 40 MAT (da Carl Zeiss). Os diâmetros das gotículas foram medidos usando o software livre ImageJ e depois agrupados de acordo com a sua distribuição de frequência em histogramas.

Em relação à distribuição de tamanho de suas gotas, as emulsões do tipo S são inicialmente polidispersas e permanecem assim mesmo após o ponto de cruzamento durante a aplicação do campo elétrico.

Comparando-se os valores de diâmetro médio e as faixas de diâmetro de gotas para cada emulsão do tipo S, observa-se que não há variação significativa no tamanho das gotas das emulsões antes (mostrado na Tabela 3) e após o cruzamento dos módulos (Tabela 17), o que nos leva a acreditar que esse fenômeno ocorre apenas pelo alinhamento das gotículas em relação ao campo aplicado. A organização das gotas de fase aquosa em direção às linhas de campo formando “pontes” entre os eletrodos seria, por tanto, capaz de deixar a emulsão mais elástica e mais resistente à deformação aplicada pelo reômetro, provocando a inversão de G'/G'' .

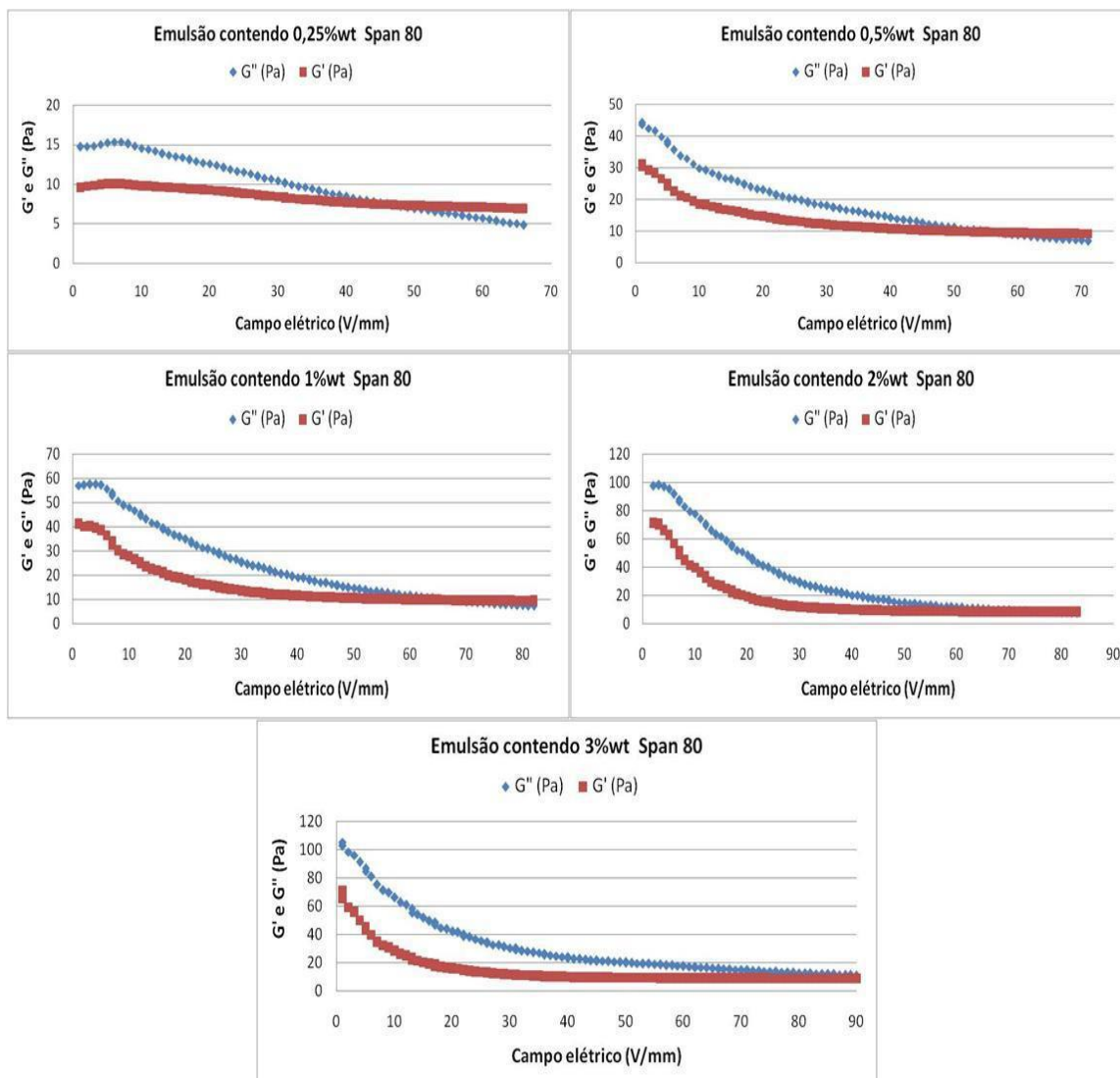


Figura 38: Cruzamento entre G' e G'' durante a aplicação de campo elétrico para as emulsões estabilizadas por Span 80.

A partir disso, podemos então especular que o aumento do valor de campo elétrico crítico com o aumento do gap observado anteriormente para as emulsões modelo contendo mais de 0,5% de Span 80 pode estar atrelado ao fato de que, ao aumentarmos o espaçamento entre os eletrodos, as “pontes” de gotas formadas são maiores, o que tornaria as emulsões ainda mais resistentes à deformação aplicada pelo reômetro (que é a mesma em todos os testes) e, portanto, precisariam de um campo maior para quebrá-las.

Tabela 17: Tamanho médio, desvio padrão e faixa de diâmetros de gota para as emulsões do tipo S, estabilizadas por Span 80, obtidos após o cruzamento dos módulos G'/G'' .

Quantidade de Span 80 (%wt)	Diâmetro médio (μm)	Desvio Padrão (μm)	Faixa de diâmetros de gota (μm)
0,25	13,23	3,58	6,14 – 21,00
0,5	10,22	2,95	4,90 – 15,79
1,0	8,20	2,49	4,20 – 13,36
2,0	4,90	1,50	2,60 – 7,20
3,0	4,10	1,11	1,70 – 6,31

Assim, a alta sensibilidade da análise reológica acoplada à aplicação de campo elétrico é capaz de nos mostrar que não só existe um campo elétrico definido para uma dada emulsão começar a quebrar (CEC), mas também há um campo mínimo capaz de superar a barreira de movimento browniano das gotas e fazer modificações efetivas na sua estrutura. Este campo mínimo também está relacionado com a concentração de estabilizante (Figura 39), bem como o campo elétrico crítico.

Analizando-se cuidadosamente os valores de campo do cruzamento dos módulos e comparando-os aos de CEC, podemos notar que o campo mínimo necessário para as gotas de fase dispersa se alinharem em direção ao campo é aproximadamente a metade do valor de CEC da emulsão (Figura 40).

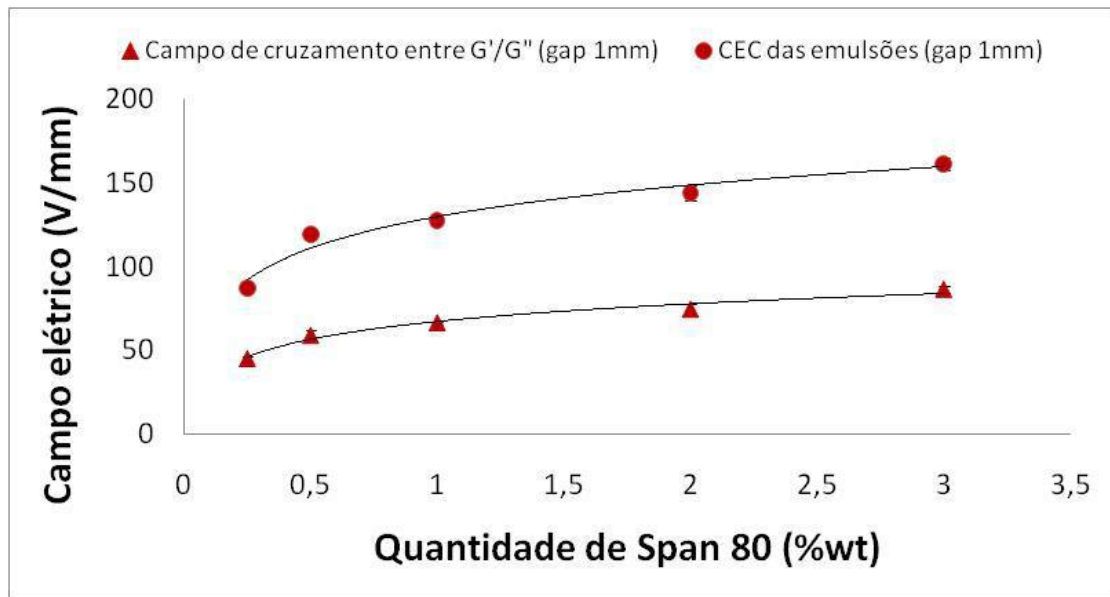


Figura 39: Dependência do campo elétrico crítico e do campo de cruzamento dos módulos com a quantidade de surfactante utilizada nas emulsões do tipo S.

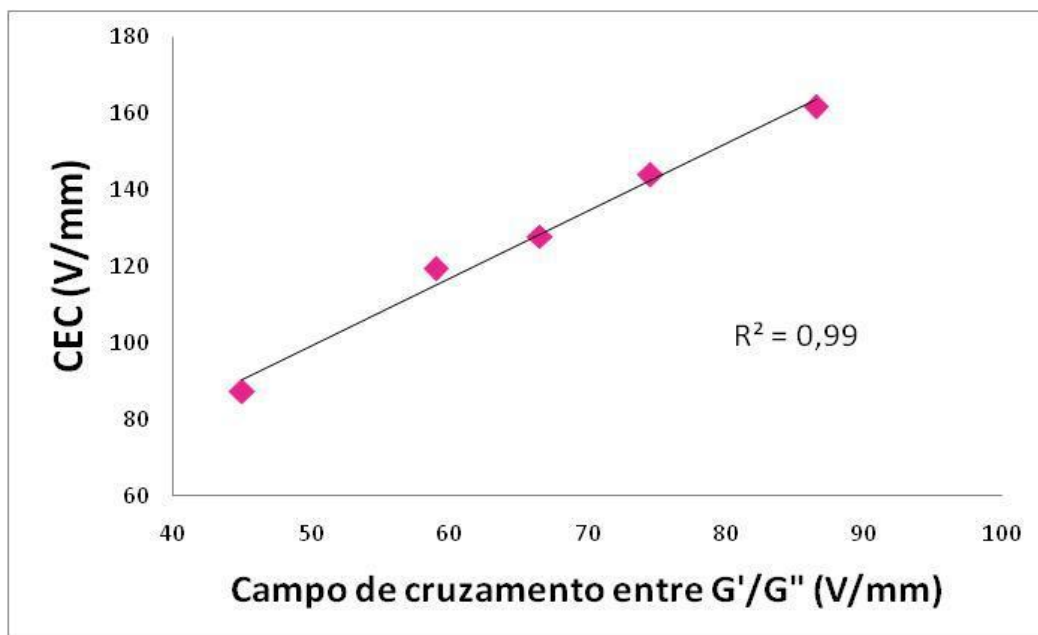


Figura 40: CEC *versus* campo de cruzamento entre G'/G'' das emulsões do tipo S. A linearidade da curva demonstra a alta correlação entre esses dois pontos importantes de modificação da estrutura da emulsão. Além disso, pode-se ver que o campo elétrico necessário para as gotas de água se alinharem é aproximadamente a metade do valor do campo necessário para quebrar a emulsão.

No caso das emulsões de petróleo A e B, ao submetemos elas a uma rampa de tensão de 0,08V/s (gap= 1mm) durante um teste oscilatório utilizando-se 5% strain e 1Hz de frequência, vemos que cada uma delas adotam comportamentos diferentes frente a aplicação de campo elétrico. No caso da emulsão de petróleo A, o cruzamento entre os módulos G''/G' só é observado após a quebra da emulsão, quando observamos a formação de fase aquosa livre, comprovada pelo aumento repentino da corrente elétrica que passa pela amostra (Figura 41).

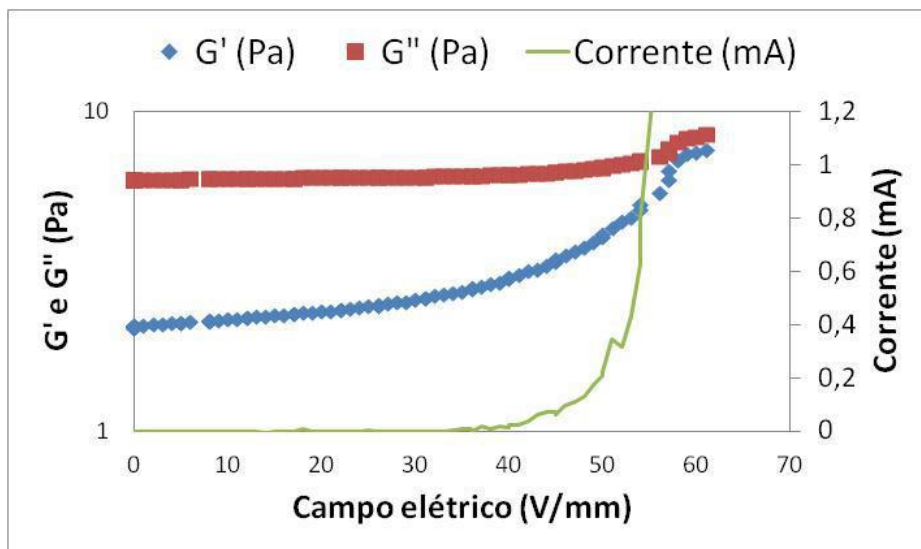


Figura 41: Monitoramento de G' e G'' da emulsão de petróleo A com a aplicação de campo elétrico. O cruzamento entre os módulos ocorre durante a quebra da emulsão, como podemos visualizar através do aumento de corrente que passa pela amostra.

No caso da emulsão de petróleo B, ao aplicarmos a rampa de tensão nas mesmas condições anteriormente descritas, observa-se de o módulo viscoso da emulsão é maior que seu módulo elástico, e, com o o aumento da tensão aplicada, ambos os módulos crescem proporcionalmente até a quebra da emulsão (Figura 42).

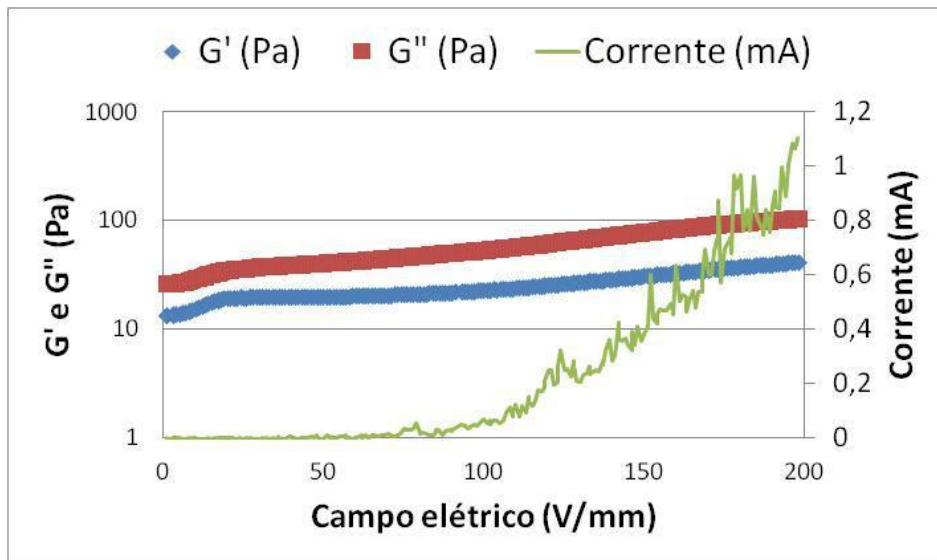


Figura 42: Monitoramento de G' e G'' da emulsão de petróleo B com a aplicação de campo elétrico. Não ocorre cruzamento dos módulos nesse caso. O eixo y principal encontra-se em escala logarítmica e o secundário em escala absoluta.

Sendo assim, concluímos que o fenômeno de alinhamento observado nas emulsões modelo do tipo S é característico das emulsões modelo produzidas e pode estar associado à sua composição e distribuição de tamanho de gotas. No caso das emulsões de petróleo produzidas, que possuem uma composição da fase óleo bastante complexa e diferenciada, além de um diminuto tamanho de gotas, a quebra eletrostática ocorre de forma singular para cada óleo bruto diferente utilizado como fase contínua.

Capítulo V – Conclusões

Foi objetivo desta tese desenvolver, caracterizar e correlacionar as propriedades termodinâmicas e interfaciais de emulsões modelo de água-em-óleo com a sua estabilidade sob a ação de campo elétrico.

Foram desenvolvidas vinte emulsões modelo contendo óleo mineral como fase contínua e água deionizada como fase dispersa, que foram divididas em quatro grupos segundo o tipo de estabilizante utilizado: (i) as emulsões do tipo S, estabilizadas apenas por Span 80; (ii) as emulsões do tipo ST, estabilizadas pela mistura de Span 80 com Tween 80 (9:1 em mol), (iii) as emulsões do tipo SA, estabilizadas pela mistura de Span 80 com AOT (9:1 em mol), e (iv) as emulsões do tipo SC, estabilizadas pela mistura de Span 80 com CTAB (9:1 em mol). Nesses sistemas, variou-se a quantidade de surfactante - 3%, 2%, 1%, 0,5% e 0,25% em peso – e homogeneizou-se as emulsões a 15000 rpm no UltraTurrax.

Foram também produzidas duas emulsões petróleo utilizando-se os óleos crus A e B como fase contínua e salmoura como fase dispersa, em uma razão água/óleo 1:1 em peso. Tais emulsões foram homogeneizadas a 8000 rpm por 3 minutos no Polytron.

A condutividade elétrica das emulsões modelo cresce linearmente com o aumento da concentração de surfactante e provaram que estas são realmente de água-em-óleo.

Em relação ao comportamento dos surfactantes utilizados na interface água/óleo mineral e suas propriedades termodinâmicas, pudemos perceber que a adsorção dos surfactantes isoladamente ou em misturas na interface é um processo espontâneo, como já esperado. A área ocupada por cada molécula de surfactante isoladamente na interface é função da presença (ou ausência) de cargas formais na cabeça polar e do impedimento histórico causado pela estrutura de cada molécula.

Em relação às misturas de surfactante, enquanto que no bulk temos uma fração molar de 0,9 de Span 80 e 0,1 do segundo componente, a estimacão feita a partir da isoterma de Gibbs/Langmuir bicomponente constata que na interface a fração molar de Span 80 é de aproximadamente 0,6 e a do segundo componente é de aproximadamente 0,4, para todas as três misturas preparadas. Isso facilita o entendimento de que a

interface é realmente uma região diferente do bulk, onde os surfactantes encontram-se em uma proporção diferente, e em cuja concentração de surfactantes parece não obedecer ao modelo de Langmuir.

O modelo de Gibbs/Langmuir bicomponente conseguiu prever de forma satisfatória apenas os dados de tensão versus concentração da mistura de Span 80/Tween 80. Para as outras duas misturas, a curva teórica ficou bem acima da curva experimental, levando a crer que o modelo de Gibbs/Langmuir bicomponente não seria adequado para misturas com surfactantes iônicos por não contabilizar os efeitos de interação lateral entre as cargas e as moléculas de Span 80.

Em relação à área ocupada pelas moléculas na interface, tanto a molécula de Span 80 quanto a de Tween 80 ocupam áreas maiores na interface quando estão misturados na interface, mostrando que pode haver algum tipo de interação repulsiva entre elas ou algum impedimentos históricos durante a orientação e compactação de duas moléculas diferentes na interface. Fazer esta mesma análise com as demais misturas torna-se inviável uma vez que a isoterma bicomponente teórica não teve um bom ajuste aos dados experimentais.

Utilizando-se a técnica de microscopia ótica de campo claro, foi possível observar que as emulsões modelo possuem distribuição polidispersa de tamanhos de gotas. Constatou-se então que não apenas o diâmetro médio das gotas diminui, mas também a faixa de distribuição desses tamanhos se estreita com o aumento da quantidade de surfactante, levantando a hipótese que a variação da quantidade de surfactante afeta a estabilidade da emulsão. Porém, não foi possível analisar as emulsões do tipo SC utilizando a microscopia, pois as amostras perdiam sua integridade mesmo sob incidência mínima de luz. Já as emulsões de petróleo possuem tamanho de gotas bem pequeno e distribuição mais estreita que as emulsões modelo, sendo o tamanho e a distribuição invariante entre as duas emulsões produzidas.

As análises reológicas mostraram que o comportamento dos módulos G'/G'' variam para cada tipo de emulsão modelo: enquanto as emulsões do tipo S são predominantemente viscosas em qualquer concentração de Span 80, para os demais tipos de emulsão os sistemas ficam mais elásticos com o aumento da quantidade de

surfactante. No caso das emulsões de petróleo, a emulsão B, que contém maior teor de parafinas, possui maior caráter viscoelástico que a emulsão A.

Assim como o tamanho de gotas, G' também dá indicio de estabilidade, e levanta a hipótese de que, no caso das emulsões modelo, as emulsões do tipo SA seriam as mais estáveis, enquanto que as do tipo ST seriam as menos estáveis; já a emulsão B seria mais estável que a emulsão A.

Em campo centrífugo, observou-se que as emulsões menos estáveis são as de Span 80, seguidas pelas de Span 80/AOT e Span80/CTAB. As emulsões de Span 80/Tween 80 se mostraram as de maior estabilidade. Além disso, a estabilidade aumenta com o aumento da concentração de surfactante, seguindo a diminuição de tamanhos de gotas. Mesmo as moléculas de Span 80 puro possuindo uma melhor compactação entre si na interface água/óleo que as moléculas de Span 80 e Tween 80 quando estão juntas, as emulsões que contém a mistura Span 80/Tween 80 são muito mais estáveis em campo centrífugo que as emulsões de Span 80 puro. No caso das emulsões de petróleo, ambas são muito mais estáveis que as emulsões modelo, porém a emulsão B apresenta maior estabilidade que a emulsão A.

A célula de eletrocoalescência desenvolvida durante a dissertação de Mestrado foi aprimorada para melhor avaliar a estabilidade em campo elétrico das vinte e duas emulsões produzidas. Nestas análises, um aumento constante da tensão é aplicado continuamente e a passagem de corrente através da amostra é medida. O valor de campo elétrico associado ao aumento repentino da corrente através da amostra analisada é denominado de campo elétrico crítico – o campo mínimo necessário para se desestabilizar uma dada emulsão e formar uma fase aquosa livre no meio.

O campo elétrico crítico (CEC) foi aferido aplicando-se uma rampa de tensão de 0 a 100V por 20 minutos, utilizando-se uma distância intereletrodos de 0,59mm (taxa de 0,08V/s). Foi observado que para as emulsões modelo do tipo S, SA e SC, um aumento na quantidade de surfactante, aumenta a estabilidade em campo elétrico. Diferentemente, para as emulsões do tipo ST, a estabilidade é maior nas concentrações mais baixas de surfactante (0,25% e 0,5% peso). Já a emulsão de petróleo B é mais estável e possui maior campo elétrico crítico que a emulsão A.

Além disso, constatou-se que os valores de G' podem ser utilizados para prever a estabilidade das emulsões modelo e de petróleo em campo elétrico, uma vez que existe uma correlação linear entre as duas variáveis, comprovando forte dependência entre elas.

Com o intuito de validar a célula desenvolvida e elucidar alguns fenômenos relacionados à separação eletrostática, utilizou-se a técnica de eletro-reologia para monitorar as mudanças morfológicas que ocorrem com as emulsões devido à aplicação de campo elétrico.

As análises foram feitas utilizando-se o reômetro DRH-3, da TA Instruments, acoplado a uma fonte de tensão capaz de aplicar campos a.c. e d.c. de até 4KV, utilizando-se a geometria de placas paralelas. Primeiramente, foi aplicado uma rampa de tensão (taxa de 0,08V/s e gap de 1mm) às emulsões do tipo 1 e às emulsões de petróleo, juntamente com uma taxa de cisalhamento baixíssima, de forma a validar a célula de eletrocoalescência e avaliara influência de possíveis efeitos de borda causados pela forma dos eletrodos. Além disso, também foi realizado o monitoramento de G'/G'' das emulsões aplicando-se uma rampa de tensão a mesma taxa de 0,08V/s (gap de 1 mm), juntamente com uma deformação oscilatória de 5% strain e 1Hz de frequência.

Observou-se que, para as emulsões modelo contendo mais que 0,5% wt de surfactante, o valor do campo elétrico crítico varia de acordo com a técnica pelo qual ele é mensurado, para uma dada concentração fixa, o que não ocorre para as emulsões de petróleo nem para as emulsões modelo com menos de 0,5% wt de surfactante. Porém, no caso das emulsões modelo, o perfil da variação do CEC é o mesmo em ambas as técnicas, ou seja, o CEC aumenta com o aumento da quantidade de surfactante. Para as emulsões de petróleo, CEC é praticamente invariante entre as técnicas diferentes. Tal contestação serviu para validar ambos os métodos.

Inicialmente, todas as emulsões modelo avaliadas possuem caráter predominantemente viscoso ($G'' > G'$). Porém, no decorrer da aplicação de campo elétrico, o caráter viscoso das emulsões decresce muito mais abruptamente que o elástico, até que os dois módulos se cruzam, e a partir daí as emulsões se tornam predominantemente elásticas.

Assim, foi constatado que, para as emulsões modelo, não existe apenas um campo elétrico definido a partir do qual a emulsão desestabiliza (CEC), mas também um campo mínimo capaz de superar a barreira imposta pelo movimento Browniano das gotas e produzir modificações efetivas na estrutura da emulsão. Tal campo mínimo está diretamente relacionado tanto com a quantidade de estabilizante usada para produzir a emulsão, quanto com o campo elétrico crítico.

Porém, o fenômeno de alinhamento observado nas emulsão modelo do tipo S é característico das emulsões modelo produzidas e pode estar associado à sua composição e distribuição de tamanho de gotas. Para as emulsões de petróleo, a quebra eletrostática ocorre de forma singular para cada óleo bruto diferente utilizado como fase contínua.

Com o objetivo de dar prosseguimento as pesquisas realizadas nessa tese, as seguintes sugestões podem ser enumeradas:

- ✓ Refazer as curvas de tensão versus concentração de surfactante para as misturas utilizadas, com mais pontos, de forma a ter uma maior volume de dados e poder adequá-los a uma isoterma com mais parâmetros, que contabilizem interações laterais contendo cargas e levem em conta o tamanho da molécula de surfactante, tanto da cabeça polar quanto da cauda apolar.

- ✓ Fazer mais misturas de surfactantes diferentes para propor uma isoterma bicomponente que consiga prever satisfatoriamente uma maior quantidade de misturas.

- ✓ Analisar o comportamento eletro-reológico de emulsões modelo contendo diferentes misturas de surfactante, para averiguar se o cruzamento dos módulos G'/G'' devido ao alinhamento das gotas se repete para diferentes emulsões;

- ✓ Analisar o comportamento eletro-reológico de emulsões feitas com diferentes óleos brutos para avaliar se o cruzamento dos módulos G'/G'' devido ao alinhamento das gotas ocorre em algum tipo de óleo cru;

- ✓ Avaliar o comportamento eletro-reológico das emulsões produzidas e de outras novas em campo a.c., com o intuito de avaliar possíveis mecanismos de quebra de emulsões em corrente alternada;

- ✓ Confeccionar novas emulsões modelos estáveis variando-se a quantidade de fase dispersa e/ou a salinidade para serem igualmente avaliadas por eletro-reologia, novamente com o intuito de averiguar mecanismos de quebra de emulsão em campo elétrico.

Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP. Dados disponíveis em <http://www.anp.gov.br>.

ALI, M. F.; ALQAM, M. H. “The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields.” **Fuel**, v. 79, n. 11, pp. 1309-1316, 2000.

ANCEY, C. **Notebook. Introduction to Fluid Rheology**. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, 2005.

ANISA, A.N.; NOUR, A.H. “Affect of viscosity and droplet diameter on water-in-oil (w/o) emulsions: an experimental study”. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 38, pp. 691-693, 2010.

ASHRAFIZADEH, S.N.; KAMRAN, M. “Emulsification of heavy crude oil in water for pipeline transportation” . **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 71, pp. 205-211, 2010.

ASKE, N.; KALLEVIK, H., SJOBLUM, J. “Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy”. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 36, pp. 1-17, 2002.

BADOLATO, G.G.; AGUILAR, F.; SCHUCHMANN, H.P.; SOBISCH, T.; LERCHE, D. “Evaluation of long term stability of model emulsions by multisample analytical centrifugation”. **Progress in Colloid and Polymer Science**, v.134, pp. 66–73, 2008.

BAILES, P. J.; KUIPA, P. K. “The effect of air sparging on the electrical resolution of water-in-oil emulsions”. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 21-22, pp. 6279-6284, 2001.

BARNES, H.A. “Rheology of emulsions – a review”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 91, pp. 89-95, 1994.

BECHER, P. **Emulsiones: teoria y practica**. 2a edición, Madrid, Editora Bluma, 1972.

BERG,G.; LUNDGAARD, L.E.; ABI-CHEBEL, N. “Electrically stressed water drops in oil”. **Chemical Engineering Process**, v. 49, pp. 1229-1240.

BLOCK, H., KELLY, J.P., QIN, A., WATSON, T., “Materials and Mechanisms in Electrorheology”. **Langmuir**, V. 6, 6-14, 1990.

CHEN, G.; TAO, D. “An experimental study of stability of oil–water emulsion”. **Fuel Processing Technology**, v. 86, pp. 499–508, 2005.

CHIESA, M.; INGEBRIGTSEN, S.; MELHEIM, J.A.; HEMMINGSEN, P.V.; HANSEN, E.B.; HESTAD, O. ” Investigation of the role of viscosity on electrocoalescence of water droplets in oil”. **Separation and Purification Technology**, v. 50, pp. 267-277, 2006.

COUTINHO, R.C.C.; PINTO, J.C.; NELE, M.; HANNISDAL, A.; SJOBLOM, J. “Evaluation of water-in-crude-oil emulsion stability using critical electric field: effect of emulsion preparation procedure and crude oil properties”. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 32, pp. 923–934, 2011.

DANOV, K.D.; KRALCHEVSKY, P.A.; IVANOV, I.B. “Dynamic processes in surfactant stabilized emulsions”. In: SJOBLOOM, J. **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**, cap. 26, New York, Marcel Dekker, 2001.

EL-DIN, M.R.N. “Study on the stability of water-in-kerosene nano-emulsions and their dynamic surface properties”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 390, pp. 189-198, 2011.

EL-DIN, M.R.N; EL-HAMOULY, S.H.; MOHAMED, H.M.; MISHRIF, M.R.; RAGAB, A.M. “Water-in-diesel Fuel Nanoemulsions: Preparation, Stability and Physical Properties”. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22, pp. 517-530, 2013.

EOW, J.S.; GHADIRI, M.; SHARIF, A.O.; WILLIAMS, T.J. “Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the current understanding”. **Chemical Engineering Journal**, v. 84, pp. 173-192, 2001.

EOW, J.S.; GHADIRI, M. "Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology". **Chemical Engineering Journal**, v. 85, pp. 357-368, 2002.

FAINERMAN, V.B.; MOBIUS, D.; MILLER, R. **Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications**. Elsevier, 2001.

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. "Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 333, pp. 67-81, 2009.

GARRETT, E.R. "Stability of oil-in-water emulsions". **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 54, n. 11, pp. 1557-1570, 1965.

GOODWIN, J.W. **Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction**. England, John Wiley and Sons LTD, 2004.

HAVRE, T. E.; SJOBLOM, J. "Emulsion stabilization by means of combined surfactant multilayer (D-phase) and asphaltene particles". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 228, pp. 131-142, 2003.

HEMMINGSSEN, P.V.; SILSET, A.; HANNISDAL, A.; SJOBLOM, J. "Emulsions of heavy crude oils. I: Influence of viscosity, temperature , and dilution". **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 26, pp. 615-627, 2005.

HOLTO, J.; BERG, G.; LUNDGAARD, L.E. "Electrocoalescence of drops in a water-in-oil emulsion". In: **Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena**, pp. 196-199, Noruega, 2009.

ISAACS, E.E.; CHOW, R.S. "Practical aspects of emulsion stability". In: SCHRAMM, L.L. **Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**, cap. 2, Washington D.C., American Chemical Society, 1992.

JONES, T.J.; NEUSTADTER, E.L.; WHITTINGHAM, K.P. "Water-in-crude oil emulsion stability and emulsion destabilization by chemical demulsifiers". **Journal of Canadian Petroleum Technology**, pp. 100-109, Montreal, 1978.

JORDAN, T.C.; SHAW, M.T. "Electrorheology". **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 25, n. 5, pp. 849-878, 1980.

KELESOGLU, S.; PETTERSEN, B.H.; SJOBLOM, J. "Flow properties of water-in-North Sea heavy crude oil emulsions". **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 100, pp. 14–23, 2012.

KREBS, T.; SCHROËN, C.G.P.H.; BOOM, R.M. "Separation kinetics of an oil-in-water emulsion under enhanced gravity". **Chemical Engineering Science**, v. 71, pp. 118-125, 2012.

KREBS, T.; ERSHOV, D.; SCHROEN, C. G. P. H.; BOOMB, R.M. "Coalescence and compression in centrifuged emulsions studied with in situ optical microscopy". **Soft Matter**, v. 9, pp. 4026-4035, 2013.

KOKAL, S.L.: "Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review," **SPE Production & Facilities**, v. 20(01),pp. 5-13, 2005.

KOVALEVA, L.A.; MINNIGALIMOV, R.Z.; ZINNATULLIN, R.R. "Destruction of water-in-oil emulsions in radio-frequency and microwave electromagnetic fields". **Energy and Fuels**, v. 25, pp. 3731-3738, 2011.

LANGEVIN, D. "Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties" **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 88, pp. 209-222, 2000.

LEAL-CALDERON, F.; SCHMITT, V.; BIBETTE, J. **Emulsion Science: Basic Principles**. 2nd edition, New York, Springer, 2007.

LERCHE, D. "Dispersion Stability and Particle Characterization by Sedimentation Kinetics in a Centrifugal Field". **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 23, n. 5, pp. 699–709, 2002.

LESANT, C.; GLOMM, W.R.; LUNDGAARD, L.E.; SJOBLOM, J. "Dehydration efficiency of AC electrical fields on water-in-model-oil emulsions". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 352, pp. 63-69, 2009.

LESS, S.; HANNISDAL, A.; SJOBLOM, J. "An electrorheological study on the behaviour of water-in-crude oil emulsions under influence of a DC electric field

and different flow”. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 29, pp. 106-114, 2008.

LESS, S.; VILAGINES, R. “The electrocoalescers’ technology: Advances, strengths and limitations for crude oil separation”. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 81, pp. 57-63, 2012.

LI, Z. X., LU, J. R., & THOMAS, R. K. (1997). “Neutron Reflectivity Studies of the Adsorption of Aerosol-OT at the Air/Water Interface: The Surface Excess.” **Langmuir**, v. 13, n. 14, pp. 3681–3685.

LI, P.X.; THOMAS, R.K.; PENFOLD, J. “Limitations in the Use of Surface Tension and the Gibbs Equation to Determine Surface Excesses of Cationic Surfactants”. **Langmuir**, v. 30, pp. 6739-6747, 2014.

LIM, J.S.; WONG, S.F.; LAW, M.C.; SAMYUDIA, Y.; DOI, S.S. “A Review on the Effects of Emulsions on Flow Behaviors and Common Factors Affecting the Stability of Emulsions”. **Journal of Applied Sciences**, v. 15, n. 2, pp. 167-172, 2015.

LINDMAN, B.; HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. 2nd Edition, England, John Wiley and Sons LTD, 2000.

MAIA FILHO, D.C.; RAMALHO, J.B.V.S., LUCAS, G.M.S.; LUCAS, E.F. “Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on rheological parameters”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 405, pp. 73-78, 2012.

MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. “Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions”. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 189, n. 2, pp. 242-253, 1997.

MELHEIM, J. A.; CHIESA, M. “Simulation of turbulent electrocoalescence”. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 14, pp. 4540-4549, 2006.

MHATRE, S. VIVACQUA, V., GHADIRI, M., ABDULLAH, A. M., AL-MARRI, M. J., HASSANPOUR, A., KERMANI, B. “Electrostatic phase separation: A review”. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 96, pp. 177-195, 2015.

MOONEY, M. “The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles”. In: **Annual Meeting of the Society of Rheology**, pp. 162-170, Nova York, 1950.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2nd Edition, USA, John Wiley and Sons Inc., 1999.

NOIK, C.; TRAPY, J., MOURET, A., LABORIE, G . “Design of a crude oil dehydration unit. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition”. **Society of Petroleum Engineers**, 2002.

OPAWALE, F.O.; BURGESS, D.J. “Influence of Interfacial Properties of Lipophilic Surfactants on Water-in-Oil Emulsion Stability”. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 197, pp. 142-150, 1998.

OZKAYA,N.; NORDIN, M.; GOLDSHEY, D.; LEGER, D. **Fundamentals of Biomechanics: Equilibrium, Motion, and Deformation**. 3rd edition, USA, Springer, 2012.

PAL, R.; YAN, Y.; MASLIYAH, J. “Rheology of emulsions”. In: SCHRAMM, L.L. **Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**, cap. 4, Washington D.C., American Chemical Society, 1992.

PEÑA, A.A.; HIRASAKI, G.J.; MILLER, C.A. “Chemically induced destabilization of water-in-crude oil emulsions”. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 5, pp. 1139-1149, 2005.

PERLES, C.E.; VOLPE, P.L.O.; BOMBARD, A.J.F. “Study of the cation and salinity effect on electrocoalescence of water/crude oil emulsions”. **Energy and Fuels**, v. 26, pp. 6914-6924, 2012.

RODIONOVA, G.; KELESOGLU, S.; SJOBLUM, J. “AC field induced destabilization of water-in-oil emulsions based on North Sea acidic crude oil”.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 448, pp. 60-66, 2014.

RODIONOVA, G.; SJOBLUM, J. “Electrorheological Behaviour of Crude Oil and Synthetic Reference Fluid Emulsions”. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 36 (10), 2015.

ROSEN, M.J. **Surfactants and interfacial phenomena**. 3rd edition, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2004.

RUCKENSTEIN, E.; NAGARAJAN, R. “Aggregation of amphiphiles in nonaqueous media”. **Journal of Physical Chemistry**, v. 84, n. 11, pp. 1349-1358, 1980.

SALAGER, J.L. “Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them”. In: MARTI-MESTRES, G.; NIELLOUD, F. **Pharmaceutical emulsions and suspensions**, cap. 2 e 3, New York, Marcel Dekker Inc., 2000.

SALAGER, J.L.; ANTÓN, R.E.; BRICEÑO, M.I.; CHOPLIN, L.; MÁRQUEZ, L.; PIZZINO, A.; RODRIGUEZ, M.P. “The emergence of formulation engineering in emulsion making – transferring know-how from research laboratory to plant”. **Polymer International**, v. 52, pp. 471-478, 2003.

SCHRAMM, L.L. **Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Germany, Wiley, VCH, 2005.

SJÖBLUM, J. SÖDERLUND, H., LINDBLAD, S., JOHANSEN, E. J., SKJÄRVÖ, I. M. “Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf”. **Colloid and Polymer Science**, v. 268, n. 4, pp. 389-398, 1990.

SJÖBLUM, J.; URDAHL, O., BØRVE, K. C. N., MINGYUAN, L., SAETEN, J. O., CHRISTY, A. A., & GU, T. “Stabilization and destabilization of water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf. Correlation with model systems”. **Advances in colloid and Interface Science**, v. 41, pp. 241-271, 1992.

TADROS, T.F. **Applied surfactants: principles and applications**. Germany, Wiley, VCH, 2005.

TADROS, T.F. **Emulsion Formation and Stability**. 1st Edition, Germany, Wiley, VCH, 2013.

TAMBE, D.E.; SHARMA, M.M. “Factors Controlling the Stability of Colloid-Stabilized Emulsions I. An experimental investigation”. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 157, pp. 244-253, 1993.

TAYLOR, G.I. “The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid”. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 138, pp. 41-48, 1932.

VOLD, R.D.; GROOT, R.C. “An ultracentrifugal method for the quantitative determination for emulsion stability”. **Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 10, pp. 1969-1975, 1962.

WANG, X., BRANDVIK, A., ALVARADO, V. “Probing Interfacial Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Controls Using Electrorheology”. **Energy Fuels**, v. 24, 6359–6365, 2010.

WASAN, D.T. “Destabilization of water-in-oil emulsions”. In: **Emulsions — A Fundamental and Practical Approach**, v. 363, pp. 283-295, 1992.

WINSLOW, W. M. “Induced Fibrillation of Suspensions”. **Journal of Applied Physics**, v. 20, 1137-1140, 1949.

WU, J.; XU, Y.; DABROS, T.; HAMZA, H. “Effect of demulsifier properties on destabilization of water-in-oil emulsion”. **Energy & Fuels**, v. 17, pp. 1554-1559, 2003.