



Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Instituto de Química

Bruna Marinho

**Influência da especificidade iônica na estabilidade e propriedades de emulsões de heptol em água**

Rio de Janeiro

2023

Bruna Marinho

**Influência da especificidade iônica na estabilidade e propriedades de emulsões de heptol  
em água**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Engenharia Química, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima

Prof.<sup>a</sup> Dra. Nathalia Salles Vernin Barbosa

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

M338 Marinho, Bruna.

Influência da especificidade iônica na estabilidade e propriedades de emulsões de heptol em água. – 2023.  
107 f.

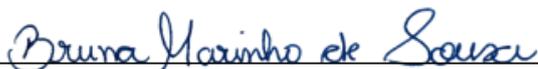
Orientador (a): Eduardo Rocha de Almeida Lima  
Nathalia Salles Vernin Barbosa

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química.

1. Coloides – Teses. I. Lima, Eduardo Rocha de Almeida. II. Barbosa, Nathalia Salles Vernin. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 544.77

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

11/04/2023

Data

Bruna Marinho

**Influência da especificidade iônica na estabilidade e propriedades de emulsões de heptol em água**

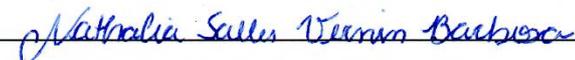
Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Engenharia Química, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 07 de fevereiro de 2023.

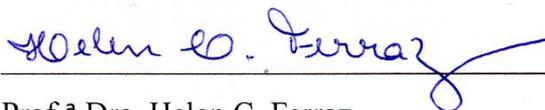
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima (Orientador)  
Instituto de Química – UERJ



Prof.<sup>a</sup> Dra. Nathalia Salles Vernin Barbosa (Orientadora)  
Instituto de Química – UERJ



Prof.<sup>a</sup> Dra. Helen C. Ferraz  
COPPE – UFRJ



Prof. Dr. Rafael M. Charin  
Escola Politécnica – UFRJ



Prof. Dr. André L. Alberton  
Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2023

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho à minha querida mãe que sempre enalteceu o valor dos estudos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus que nas minhas fraquezas sempre se fez presente.

A minha mãe Cleo. Obrigada por permitir que eu vivenciasse todos os meus sonhos. Obrigada por sempre ter sido a minha luz. Obrigada por nunca ter perdido a fé na minha capacidade de conquistar meus objetivos. Obrigada por ter sido minha única força no momento que eu quis desistir. A você mãe eu dedico tudo e devo tudo. A minha querida vó Sagrada. Obrigada por todo amor. Obrigada por todos os cafezinhos e massagens. Vocês duas são os meus maiores exemplos. Por fim aos meus queridos irmãos Dani e Johnny.

Ao meu Walter por mudar minhas perspectivas, por todo amor e suporte.

Agradeço a minha orientadora Nathalia por tudo e por todo conhecimento que você compartilhou comigo, você chegou no meio dessa caminhada já solucionando problemas. Você é um exemplo lindo de mulher cientista.

Agradeço e dedico especialmente esse trabalho ao meu orientador Eduardo. Não existem palavras que dimensione a minha gratidão por você. Obrigada por tornar isso tudo possível. Obrigada pela paciência e extrema dedicação de me ensinar tudo que um dia eu imaginei que seria impossível antes mesmo do mestrado. Desejo que mais pessoas tenham essa oportunidade de aprendizado e crescimento com você.

Aos meus grandes amigos Thays, Bruna Pozes e Felipe por tudo que já vivemos desde a graduação. Obrigada por todo amor, conselhos, irmandade e por sempre permanecerem por perto.

Aos amigos e colegas de bancada que fiz ao longo desta caminhada. Obrigada por contribuírem com todo suporte técnico e por compartilharem os sentimentos sobre imenso desafio que é “fazer pesquisa”.

Ao programa PPGEQ-UERJ e ao apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015.

## RESUMO

MARINHO, B. *Influência da especificidade iônica na estabilidade e propriedades de emulsões de heptol em água*. 2023. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Os sistemas coloidais são formados por uma fase dispersa – constituída por partículas que geralmente apresentam dimensões entre 1 nm e 1000 nm – e uma fase contínua, pela qual estas partículas se distribuem. Emulsões são sistemas coloidais em que a fase dispersa e a fase contínua são líquidas e imiscíveis. Sua estabilidade depende da ação de um componente anfifílico, denominado tensoativo, que adsorvem na interface líquido-líquido durante o processo de dispersão e é bastante influenciada, dentre outros fatores, pela força iônica da fase aquosa e pelos tipos de íons presentes, ou seja, pela especificidade iônica do sistema. O principal objetivo desta tese foi estudar a formação, estabilidade e propriedades físico-químicas de óleo em água (O/A) de interesse das indústrias de petróleo, com foco na influência dos tipos de íons presentes na fase aquosa. A metodologia experimental teve como fundamento o preparo de emulsões com fases oleosas sintéticas que simulavam as emulsões de petróleo, variando a proporção (1:3, 1:1 e 3:1) entre os componentes saturado (heptano) e o aromático (tolueno). Os eletrólitos escolhidos (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaBr, KCl, MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub>) foram selecionados com base na composição média da água do mar, e o tensoativo foi o SPAN 80. A viscosidade, densidade das fases e potencial Zeta foram avaliados. A estabilidade das emulsões de heptol em água foi investigada através da observação macroscópica (formação de diferentes fases) e microscópica (evolução do tamanho de gota) nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. Os resultados demonstram que a adição de sal aumenta a viscosidade e diminui o potencial Zeta em relação às emulsões de referência e que o raio médio da gota ao longo do tempo cresce com o raio iônico do íon em cada série. O raio médio da gota no tempo em emulsões com eletrólitos seguiu a ordem inversa da série de Hofmeister para proteínas ( $\bar{r}_{CaCl_2} > \bar{r}_{MgCl_2} > \bar{r}_{KCl} > \bar{r}_{NaCl}$  ;  $\bar{r}_{Na_2SO_4} > \bar{r}_{NaBr} > \bar{r}_{NaCl}$ ) e a viscosidade foi inversamente proporcional a ele.

Palavras-chave: Emulsões de heptol em água. Estabilidade. Especificidade iônica.

## ABSTRACT

MARINHO, B. *Influence of ionic specificity on the stability and properties of heptol-in-water emulsions*. 2023. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Colloidal systems are formed by a dispersed phase – consisting of particles that have dimensions between 1 nm and 1000 nm –, and a continuous phase through which these particles are distributed. Emulsions are colloidal systems in which the dispersed and continuous phases are liquid and immiscible. Their stability depends on the action of an amphiphilic component, called surfactant, which adsorbs at the liquid-liquid interface during the dispersion process and is greatly influenced, among other factors, by the ionic strength of the aqueous phase and the types of ions present, that is, the ionic specificity of the system. The main objective of this thesis was to study the formation, stability, and physicochemical properties of oil-in-water (O/W) emulsions of interest to the petroleum industry, focusing on the influence of the types of ions present in the aqueous phase. The experimental methodology was based on the preparation of emulsions with synthetic oil phases that emulate petroleum emulsions by varying the proportion (1:3, 1:1, and 3:1) between the saturated (heptane) and aromatic (toluene) components. The chosen electrolytes (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaBr, KCl, MgCl<sub>2</sub>, and CaCl<sub>2</sub>) were selected based on the average composition of seawater, and the surfactant was SPAN 80. Viscosity, phases density, and Zeta potential were evaluated. The stability of the heptol-in-water emulsions was investigated through macroscopic observation (formation of different phases) and microscopic observation (evolution of droplet size) at 24h, 48h, 7d, 15d, 1m, and 2m. The results demonstrate that adding salt increases the viscosity and decreases the Zeta potential in relation to the reference emulsions and the average droplet radius over time grows with the ionic radius of the ion in each series. The mean droplet radius over time in emulsions with electrolytes followed the inverse order of the Hofmeister series for proteins ( $\bar{r}_{CaCl_2} > \bar{r}_{MgCl_2} > \bar{r}_{KCl} > \bar{r}_{NaCl}$  ;  $\bar{r}_{Na_2SO_4} > \bar{r}_{NaBr} > \bar{r}_{NaCl}$ ) and viscosity was inversely proportional to it.

Keywords: Heptol-in-water emulsions. Stability. Ionic specificity.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Esquema ilustrativo do processamento primário do petróleo. ....   | 20 |
| Figura 2 – Tipos de emulsão.....   | 21 |
| Figura 3 – Classificação dos tipos de surfactantes segundo o grupo polar e tipos comuns de micelas. ....   | 23 |
| Figura 4 – Variação das propriedades físico-químicas dos surfactantes em solução aquosa em função da concentração.....   | 23 |
| Figura 5 – Estrutura molecular de surfactantes Span 80 <sup>®</sup> e Tween 80 <sup>®</sup> e a representação da interface óleo/tensoativo/água numa emulsão O/A. .... | 25 |
| Figura 6 – Ilustração do fenômeno de coalescência. ....  | 26 |
| Figura 7 – Mecanismos de desestabilização de emulsões. ....  | 26 |
| Figura 8 – Ilustração do desbalanceamento das forças de interações das moléculas na interface e no bulk. ....  | 28 |
| Figura 9 – Representação esquemática da DCE. ....  | 30 |
| Figura 10 – Interações entre as partículas do tipo vdW e eletrostáticas da DCE. ....   | 32 |
| Figura 11 – Balanço energético referente à teoria DLVO.....  | 33 |
| Figura 12 – Esquema da DCE da teoria de Helmholtz-Perrin e a curva de potencial eletrostático correspondente. ....   | 35 |
| Figura 13 – Esquema da DCE da teoria de Gouy-Chapman. ....   | 36 |
| Figura 14 – Potencial Zeta ( $\zeta$ ) em função do raio iônico. ....  | 39 |
| Figura 15 – Esquema da visão geral das etapas experimentais. ....  | 44 |
| Figura 16 – Exemplos do procedimento de marcação das gotas. ....   | 48 |
| Figura 17 – Representação gráfica de um boxplot horizontal e a curva normal. ....  | 49 |
| Figura 18 – Exemplo de remoção de <i>outliers</i> para emulsão E01 no tempo de 24h com nível de confiança de 97%. ....   | 50 |
| Figura 19 – Histogramas das emulsões E01 e E21 com a distribuição do tamanho do raio da gota e suas respectivas microscopias no tempo de 1m. ....                      | 52 |
| Figura 20 – Valores de viscosidade das emulsões [ $\eta$ [=] mPa.s à $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ]. ....  | 55 |
| Figura 21 – Análise macroscópica das emulsões de referência nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....   | 59 |
| Figura 22 – Análise macroscópica das emulsões contendo NaBr nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....   | 61 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 23 – Microscopias referentes aos tempos de 24 e 2m agrupadas por tipo de FO. ....  | 67 |
| Figura 24 – Dados de raio médio da gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões de referência nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m.....                | 68 |
| Figura 25 – Histogramas e microscopias da emulsão E02 ( $T_{100\%}$ ) nos tempos de 48h e 7d. ....  | 69 |
| Figura 26 – Dados de raio médio da gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões com NaCl da série de sódio nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m. ....  | 70 |
| Figura 27 – Dados de raio médio de gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões com NaBr nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m. ....                    | 70 |
| Figura 28 – Dados de raio médio da gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões com $\text{Na}_2\text{SO}_4$ nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m..... | 71 |
| Figura 29 – Microscopias da emulsão E21 ao longo do tempo.....  | 72 |
| Figura 30 – Dados de raio médio da gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões com KCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m. ....                     | 72 |
| Figura 31 – Dados de raio médio da gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões com $\text{CaCl}_2$ nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m. ....         | 73 |
| Figura 32 – Dados de raio médio da gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões com $\text{MgCl}_2$ nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m. ....         | 73 |
| Figura 33 – Raio médio da gota ao longo do tempo [ $\mu\text{m}$ ] dos sais da série de sódio <i>versus</i> o raio do cátion [ $A$ ].....         | 74 |
| Figura 34 – Raio médio da gota ao longo do tempo [ $\mu\text{m}$ ] dos sais da série de sódio <i>versus</i> o raio do ânion ( $[A]$ ). ....       | 75 |
| Figura 35 – Ordem de estabilidade dos sistemas contendo diferentes íons, de acordo com a série de Hofmeister. ....                                | 76 |
| Figura 36 – Análise macroscópica das emulsões contendo NaCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....  | 88 |
| Figura 37 – Análise macroscópica das emulsões contendo $\text{Na}_2\text{SO}_4$ nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....                    | 89 |
| Figura 38 – Análise macroscópica das emulsões contendo KCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....   | 90 |
| Figura 39 – Análise macroscópica das emulsões contendo $\text{CaCl}_2$ nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....                             | 91 |
| Figura 40 – Análise macroscópica das emulsões contendo $\text{MgCl}_2$ nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....                             | 92 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 41 – Análise microscópica das emulsões de referência nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....                            | 93  |
| Figura 42 – Histogramas das emulsões de referência nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....                                     | 94  |
| Figura 43 – Análise macroscópica das emulsões contendo NaCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....                            | 95  |
| Figura 44 – Histogramas das emulsões contendo NaCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....                                     | 96  |
| Figura 45 – Análise microscópica das emulsões contendo NaBr nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....                            | 97  |
| Figura 46 – Histogramas das emulsões contendo NaBr nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....                                     | 98  |
| Figura 47 – Análise microscópica das emulsões contendo Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. .... | 99  |
| Figura 48 – Histogramas das emulsões contendo Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....          | 100 |
| Figura 49 – Análise microscópica das emulsões contendo KCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....                             | 101 |
| Figura 50 – Histogramas das emulsões contendo KCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....                                      | 102 |
| Figura 51 – Análise microscópica das emulsões contendo CaCl <sub>2</sub> nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....               | 103 |
| Figura 52 – Histogramas das emulsões contendo CaCl <sub>2</sub> nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....                        | 104 |
| Figura 53 – Análises microscópicas das emulsões contendo MgCl <sub>2</sub> nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....             | 105 |
| Figura 54 – Histogramas das emulsões contendo MgCl <sub>2</sub> nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m. ....                        | 106 |

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 1 – Composição elementar do petróleo. ....  | 18  |
| Tabela 2 - Ordem crescente de estabilidade segundo a série de Hofmeister para precipitação de proteínas. ....                                    | 39  |
| Tabela 3 - Reagentes utilizados. ....  | 42  |
| Tabela 4 - Concentrações médias dos principais íons na água do mar. ....   | 45  |
| Tabela 5 - Composição mássica $f_i$ dos componentes da emulsão O/A. ....   | 46  |
| Tabela 6 - Valores de N obtidos para cada tempo da análise por emulsão. ....   | 51  |
| Tabela 7 - Valores experimentais de massa específica [ $g/m^3$ , à 25 °C]. ....  | 55  |
| Tabela 10 – Valores médios de Potencial Zeta (mV) das emulsões de referência e com a presença de sais e p-valores da análise estatística F. .... | 58  |
| Tabela 11 - Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões de referência ao longo do tempo. ....                            | 60  |
| Tabela 12 - Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões com NaCl ao longo do tempo. ....                                 | 62  |
| Tabela 13 - Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões contendo NaBr ao longo do tempo. ....                            | 62  |
| Tabela 14 - Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões contendo Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ao longo do tempo. .... | 63  |
| Tabela 15 - Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões contendo KCl ao longo do tempo. ....                             | 64  |
| Tabela 16 - Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões contendo CaCl <sub>2</sub> ao longo do tempo. ....               | 64  |
| Tabela 17 - Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões contendo MgCl <sub>2</sub> ao longo do tempo. ....               | 65  |
| Tabela 9 - Valores de viscosidade das emulsões com sais [mPa.s à 25 ± 1°C]. ....   | 107 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|           |  |
|-----------|--|
| ANP       | Agência Nacional de Petróleo   |
| ASTM      | Sociedade Americana de Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials) |
| CMC       | Concentração micelar crítica   |
| PEV       | Curva do ponto de ebulição verdadeiro  |
| DLVO      | Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek   |
| DCE       | Dupla camada elétrica  |
| A/O       | Emulsão de água em óleo  |
| O/A       | Emulsão de óleo em água  |
| O/A/O     | Emulsão de óleo em água em óleo  |
| EPB       | Equação de Poisson-Boltzmann   |
| EPBmod    | Equação de Poisson-Boltzmann modificada  |
| FA        | Fase aquosa  |
| FC        | Fase contínua  |
| FD        | Fase dispersa  |
| FO        | Fase orgânica  |
| GC        | Gouy-Chapman   |
| HP        | Helmholtz-Perrin   |
| HBL       | Balanço Hidrofílico-Lipofílico (Hydrophilic Lipophilic Balance)                        |
| HPLC      | Cromatografia líquida de alta eficiência (High Performance Liquid Chromatography)      |
| PDC       | Plano de cisalhamento  |
| W         | Potencial de campo médio   |
| $W_{vdW}$ | Potencial de van der Waals   |
| $W_P$     | Potencial do ponto primário de energia   |
| $W_S$     | Potencial do ponto secundário de energia   |
| $W_{DC}$  | Potencial referente à dupla camada   |
| PPP       | Processamento primário do petróleo   |
| PPGEQ     | Programa de pós-graduação em engenharia química  |
| UERJ      | Universidade do Estado do Rio de Janeiro   |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|       |  |
|-------|--|
| $A_s$ | Área superficial                                   |
| $C$   | Capacitância                                       |
| $z_i$ | Carga do íon $i$                                   |
| $e$   | Carga elementar do elétron                         |
| $k_B$ | Constante de Boltzmann                             |
| $x$   | Distância entre a superfície da partícula e o bulk |
| $P$   | Pressão  |
| $>$   | Sinal de maior                                     |
| $<$   | Sinal de menor                                     |
| $T$   | Temperatura  |

### Letras Gregas:

|                 |                                       |
|-----------------|---------------------------------------|
| $\kappa$        | Comprimento de Debye                  |
| $\sigma$        | Densidade de carga                    |
| $\varepsilon$   | Permissividade do meio                |
| $\varepsilon_0$ | Permissividade no vácuo               |
| $\Psi$          | Potencial eletrostático               |
| $\Psi_0$        | Potencial eletrostático na superfície |
| $\mu$           | Potencial químico                     |
| $\zeta$         | Potencial Zeta                        |
| $\gamma$        | Tensão interfacial                    |

## SUMÁRIO

|       |   |    |
|-------|---|----|
|       | <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | 15 |
| 1     | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                                      | 18 |
| 1.1   | <b>Petróleo</b> .....   | 18 |
| 1.2   | <b>Sistemas coloidais e emulsões</b> .....                              | 20 |
| 1.3   | <b>Surfactantes e SPAN 80</b> .....                                     | 22 |
| 1.4   | <b>Estabilidade das emulsões</b> .....                                  | 25 |
| 1.5   | <b>Propriedades elétricas e a estrutura da DCE</b> .....                | 30 |
| 1.6   | <b>Interação entre partículas e a teoria do DLVO</b> .....              | 31 |
| 1.7   | <b>Teorias de DCE</b> .....   | 34 |
| 1.7.1 | <u>Teoria de Helmholtz-Perrin</u> .....                                 | 34 |
| 1.7.2 | <u>Teoria de Gouy-Chapman</u> .....                                     | 35 |
| 1.8   | <b>A teoria de GC e a EPB</b> .....                                     | 37 |
| 1.9   | <b>Efeitos de Hofmeister</b> .....                                      | 38 |
| 1.10  | <b>Considerações sobre a estabilidade de emulsões de petróleo</b> ..... | 40 |
| 2     | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | 42 |
| 2.1   | <b>Materiais</b> .....  | 42 |
| 2.1.1 | <u>Reagentes</u> .....  | 42 |
| 2.1.2 | <u>Equipamentos</u> .....   | 43 |
| 2.2   | <b>Métodos</b> .....  | 43 |
| 2.2.1 | <u>Obtenção da emulsão O/A</u> .....                                    | 43 |
| 2.2.2 | <u>Determinação da massa específica e viscosidade absoluta</u> .....    | 46 |
| 2.2.1 | <u>Potencial Zeta</u> .....   | 47 |
| 2.2.2 | <u>Análise de estabilidade</u> .....                                    | 47 |
| 2.2.3 | <u>Tratamento dos dados microscópicos</u> .....                         | 48 |
| 3     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                                     | 54 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.1   | <b>Análises de massa específica, viscosidade e potencial Zeta</b> .....      | 54 |
| 3.2   | <b>Análises de estabilidade</b> .....  | 58 |
| 3.2.1 | <u>Análise macroscópica</u> .....  | 58 |
| 3.2.2 | <u>Análise microscópica qualitativa</u> .....                                | 66 |
| 3.2.3 | <u>Análise microscópica quantitativa</u> .....                               | 67 |
|       | <b>CONCLUSÕES</b> .....  | 78 |
|       | <b>PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....                                | 80 |
|       | <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | 81 |
|       | <b>APÊNDICE A</b> – Imagens da análise macroscópica .....                    | 88 |
|       | <b>APÊNDICE B</b> – Microscopias e histogramas da análise microscópica ..... | 93 |

## INTRODUÇÃO

Os sistemas coloidais estão presentes no dia a dia, em diversos processos industriais e na natureza. Emulsões são sistemas coloidais em que a fase dispersa e a fase contínua são líquidas e imiscíveis (SHAW, 1975). As macroemulsões são termodinamicamente instáveis e tendem a sofrer coalescência, processo durante o qual duas gotículas se fundem em uma maior, minimizando a energia interfacial.

Logo, a sua estabilidade depende da ação de outro componente com características anfifílicas denominado tensoativo ou surfactante que se adsorve na interface líquido-líquido, permitindo o aumento da área superficial durante o processo de dispersão (DALTIM, 2011).

As emulsões são formadas naturalmente em diferentes composições durante os processos de extração, produção e refino de petróleo, pois são favorecidas pela presença de diferentes tensoativos naturais e eletrólitos (ALIMOHAMMADI; ZENDEHBOUDI; JAMES, 2019). Como a estabilidade destes sistemas envolve um equilíbrio entre as interações eletrostáticas e as não-eletrostáticas entre partículas, torna-se indispensável o conhecimento da estrutura da dupla camada de íons formada nas proximidades da superfície de partículas coloidais, conhecida como dupla camada elétrica (DCE) (NINHAM; LO NOSTRO, 2010).

A estabilidade cinética geralmente está relacionada à repulsão de longo alcance proporcionada pela carga na superfície da partícula, criando uma barreira energética que previne a coagulação. A estabilidade termodinâmica desses sistemas também está relacionada ao favorecimento entrópico da dispersão das partículas coloidais no meio, em complemento às questões cinéticas (LIMA, 2008).

Outro fator que influencia significativamente a estabilidade da emulsão é a uniformidade da distribuição do tamanho das gotas que se relaciona diretamente com os fenômenos de coalescência. Adicionalmente, um parâmetro importante no estudo da estabilidade e da DCE é o potencial Zeta, que corresponde ao potencial elétrico no plano de cisalhamento, que separa as parcelas do fluido que se movem em direções opostas quando submetidas à ação de um campo elétrico (DALTIM, 2011). Trata-se de uma medida da magnitude da repulsão/atração eletrostática entre partículas, ou seja, é uma medida indireta da estabilidade que é bastante influenciada, dentre outros fatores, pela força iônica da fase aquosa e pelos tipos de íons presentes, ou seja, pela especificidade iônica do sistema ou efeitos de Hofmeister.

Esses efeitos de especificidade iônica precisam ser melhor entendidos para uma compreensão mais completa da estabilidade de tais sistemas, e podem também ser manipulados, alterando-se a distribuição de íons na fase aquosa, de forma a se obter o efeito desejado na estabilidade do sistema (BOSTRÖM; WILLIAMS; NINHAM, 2003).

O estudo da estabilidade coloidal pode ser abordado por duas vertentes: uma a partir da termodinâmica clássica e outra a partir da abordagem coloidal, utilizando a teoria DLVO e o estudo da dupla camada elétrica em meio aquoso. A vertente clássica trata o problema como um equilíbrio líquido-líquido, enquanto a vertente coloidal estuda as interações de van der Waals, eletrostáticas e de impedimento estérico, utilizando modelos baseados na teoria de Lifshitz e na teoria de Gouy-Chapman, via equação de Poisson-Boltzmann clássica ou modificada, por exemplo (LIMA, 2008).

A indústria petroquímica tem cada vez mais investido em pesquisas e tecnologias voltadas para maximizar a recuperação do petróleo com foco principalmente no processamento primário onde ocorre a formação de emulsões nesse processo. A busca por novas perspectivas a respeito da estabilidade das emulsões visa processamentos mais eficientes com diminuição de perdas. Portanto, este é um dos maiores desafios na produção e no refino de petróleos pesados.

O principal objetivo desta dissertação é o estudo da formação, estabilidade e propriedades físico-químicas de emulsões de interesse das indústrias de petróleo, focando na influência dos tipos de íons presentes na fase aquosa. A análise da estabilidade foi baseada na abordagem coloidal através da observação macroscópica e microscópica das emulsões sem e com adição de eletrólitos nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1 mês e 2 meses. A viscosidade, a diferença de densidade entre as fases e o potencial Zeta também foram avaliados.

A metodologia experimental teve como fundamento o preparo de emulsões com fases oleosas sintéticas contendo heptano e tolueno com adição de eletrólitos selecionados com base na composição média da água do mar foram: NaCl, NaBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub>. O tensoativo escolhido foi o SPAN 80. As emulsões foram obtidas pela adição controlada da fase aquosa na fase orgânica a 70 °C, agitadas a 500 rpm por 6 min. Após 24h, foram submetidas a centrifugação a 3.500 rpm por 30 min.

Esta dissertação é organizada da seguinte forma: no Capítulo 1 é apresentada a revisão bibliográfica, composta pelos conceitos gerais a respeito das emulsões e os fatores que envolvem a estabilidade. O Capítulo 2 descreve a metodologia experimental adotada para determinar para a formação, caracterização e avaliação da estabilidade das emulsões O/A. O Capítulo 3 expõe e discute os resultados obtidos, comparando-os com trabalhos similares da

literatura. A dissertação é então finalizada com as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão abordados os principais conceitos relacionados a formação e estabilidade de emulsões O/A presentes no processamento primário do petróleo em conjunto com a descrição do estado da arte.

### 1.1 Petróleo

O petróleo bruto, conhecido também como óleo cru, trata-se de uma mistura complexa de ocorrência natural formada por hidrocarbonetos e outras substâncias em quantidades variadas tais como matéria inorgânica, resina, asfalto, água, gases dissolvidos e alguns contaminantes como enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos. (ASTM, 2011). É a principal fonte de matéria prima fóssil não renovável, da indústria petroquímica, responsável pela produção de combustíveis, lubrificantes entre outros derivados (BRASIL et al., 2017). A composição elementar do petróleo é ilustrada na Tabela 1 (SPEIGHT, 1991).

Tabela 1 – Composição elementar do petróleo.

| <b>Elemento</b>           | <b>Teor em massa (%)</b> |
|---------------------------|--------------------------|
| Carbono                   | 83 a 87                  |
| Hidrogênio                | 10 a 14                  |
| Enxofre                   | 0.05 a 6                 |
| Nitrogênio                | 0.1 a 2                  |
| Oxigênio                  | 0.05 a 1.5               |
| Metais (Fe, Ni, V e etc.) | < 0.3                    |

Fonte: SPEIGHT, 1991.

Tanto a composição do petróleo quanto suas propriedades físicas possuem uma grande variabilidade em função dos diversos compostos presentes. Suas características físico-

químicas variam enormemente também de acordo com a região produtora e com o tempo de vida do poço (BRASIL et al., 2017) e são elas que ditam qual a estratégia de refino que será utilizada dentre as disponíveis.

A caracterização físico-química do petróleo é feita por meio de análises de densidade, viscosidade, acidez, pontos de ebulição de cada faixa de fracionamento (PEV) (ASTM D5236; ASTM D664; ASTM D2892) e composição química.

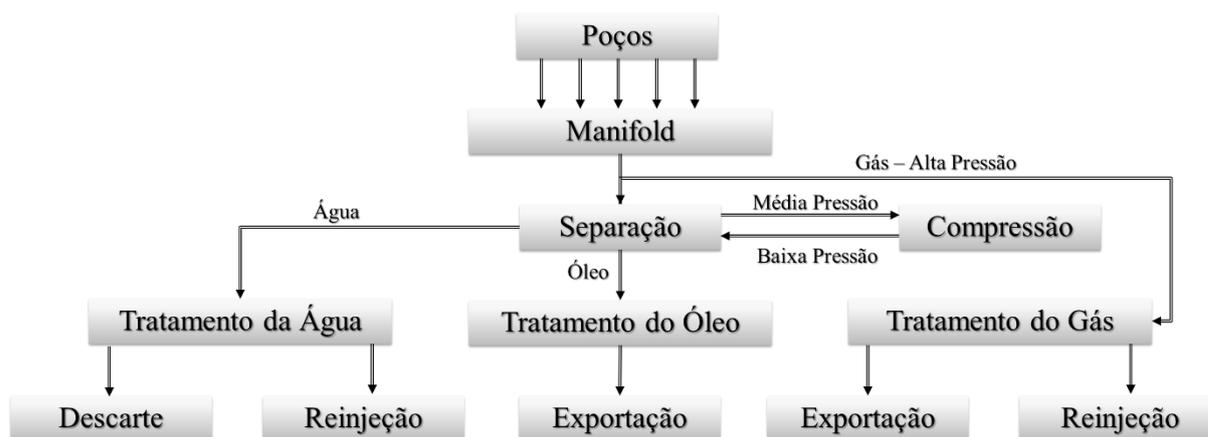
Uma das caracterizações química do petróleo é feita com base na determinação dos teores de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfalto, através da técnica cromatográfica líquida de alta eficiência (HPLC, em inglês) conhecida como SARA (ASTM D2007) que se baseia na polaridade e solubilidade relativa de grupos de hidrocarbonetos em diferentes solventes e condições (HANNISDAL; V. HEMMINGSEN; SJÖBLOM, 2005; HEMMINGSEN et al., 2005; RAYA et al., 2020). Além dessas frações de hidrocarbonetos, adicionalmente caracteriza-se a presença de heteroátomos e os teores de água e sais (ASTM D4377; ASTM D6470).

Além das fases oleosa e gasosa, no campo produtor há também a produção de água proveniente dos aquíferos do próprio reservatório e/ou pela injeção (utilizada para maximizar a recuperação do óleo após um período de operação do campo) que na verdade trata-se de uma salmoura, solução aquosa rica em sais, semelhante à água do mar, devido à presença de sais na composição das rochas (TRIGGIA et al., 2001).

Essa mistura, ao atingir a superfície, passa por um conjunto inicial de operações unitárias, caracterizando o processamento primário do petróleo (PPP). O PPP, representado pelo esquema na Figura 1, pode ser localizado no campo marítimo ou terrestre e é formado por vasos de separação bifásicos e/ou trifásicos que se distinguem das etapas mais complexas na refinaria (KUNERT et al., 2007).

Em suma, o PPP tem como objetivo promover a separação das fases oleosa, gasosa e aquosa e adicionalmente tratar cada corrente dessas, especificando-as nas condições necessárias para enfim seguir para as próximas etapas da produção (BRASIL et al., 2017).

Figura 1 – Esquema ilustrativo do processamento primário do petróleo



Fonte: Adaptado de BRASIL et. al., 2017.

Além das variações termodinâmicas bruscas, os fluidos produzidos são submetidos a uma intensa turbulência, devido ao percurso acidentado, o que resulta na formação de emulsões devido à presença de moléculas com características anfifílicas, ou seja, que possuem uma parte da molécula com afinidade por compostos apolares (grupos hidrofóbicos) e outra com afinidade por compostos polares (grupos hidrofílicos) (ARNOLD; SMITH, 1992).

O petróleo efluente do último estágio de separação e a água produzida (Figura 1) possuem em sua composição uma certa parcela de água e óleo emulsificadas, respectivamente, que precisam ser removidas para atender as especificações. Para o óleo, a especificação de água emulsificada e sedimentos é menor que 1%, e a concentração de sais dissolvidos menor que 285 mg/L de óleo (ARNOLD, 1986), além disso, segundo a resolução de CONAMA n° 393/07, a concentração mensal de óleo emulsificado na água é de no máximo 29 mg/L para o descarte no mar.

## 1.2 Sistemas coloidais e emulsões

Os sistemas coloidais são misturas heterogêneas formadas por pelo menos duas fases diferentes, em que uma delas encontra-se finamente dividida e misturada na outra. A fase dispersa (FD) é constituída pelas partículas que apresentam dimensões entre 1 nm à 1000 nm ou um componente do sistema nessa dimensão; já a fase contínua (FC), seria o próprio meio

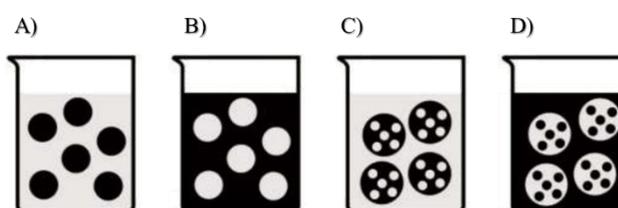
de dispersão (SHAW, 1975). Essa faixa de tamanho é apenas um balizamento porque o que define de fato se um sistema é ou não coloidal é se tal sistema apresenta um conjunto de propriedades físico-químicas coloidais como, por exemplo, o espalhamento de luz (após diluição, em caso de amostras opacas).

Apesar dessa escala de tamanho, essas partículas são suficientemente grandes e permitem a existência de uma interface de separação definida entre as fases, o que conferem a estes sistemas uma elevada relação de área por volume. Portanto, os fenômenos interfaciais estão intimamente atrelados a tais sistemas como, por exemplo, a adsorção seletiva de íons e a formação de uma dupla camada elétrica (SHAW, 1975). O estudo desses fenômenos é de grande importância para o entendimento das propriedades físico-químicas dos coloides (SCHRAMM, 1992).

As emulsões são exemplos de sistemas coloidais em que a fase dispersa e a fase contínua são líquidas e imiscíveis. As macroemulsões formadas são termodinamicamente instáveis e tendem, majoritariamente, a se separarem. Sua estabilidade depende da ação de componentes com características anfifílicas, denominados tensoativos ou surfactantes, que se adsorvem na interface líquido-líquido de forma orientada, reduzindo a tensão interfacial e permitindo a dispersão, ou seja, essas moléculas concentram-se na interface entre as fases, formando uma monocamada e aumentando a estabilidade pois há uma diminuição da energia interfacial do sistema como um todo. Adicionalmente conferem uma barreira estérica e/ou eletrostática evitando que a FD agregue-se novamente (ROSEN; HUA, 1982; SCHRAMM, 1992).

Em geral, em uma emulsão uma das fases é aquosa (FA) e a outra trata-se de uma fase orgânica (FO). Quando o óleo é a fase dispersa, tem-se uma emulsão de óleo em água (O/A) e, se o meio aquoso for a fase dispersa, a emulsão é chamada de água em óleo (A/O). Pode ainda existir formações mais complexas, como por exemplo, emulsões múltiplas, do tipo água em óleo em água e vice-versa (Figura 2).

Figura 2 – Tipos de emulsão.



Legenda: A) óleo em água (O/A). B) Água em óleo (O/A). C) água em óleo em água (A/O/A). D) óleo em água em óleo (O/A/O).

Fonte: Adaptado de SCHRAMM, 1992.

A proporção volumétrica das fases influencia diretamente no tipo de emulsão formada, geralmente a instabilidade aumenta conforme o aumento do volume da FD, devido ao aumento da área interfacial das partículas suspensas e proximidade entre elas. Dependendo da evolução desse aumento e da natureza do agente emulsificante, uma emulsão que inicialmente era do tipo A/O pode se transformar em O/A (inversão de fases) ou até mesmo formar uma emulsão múltipla, do tipo O/A/O (DALTIM, 2011).

### 1.3 Surfactantes e SPAN 80

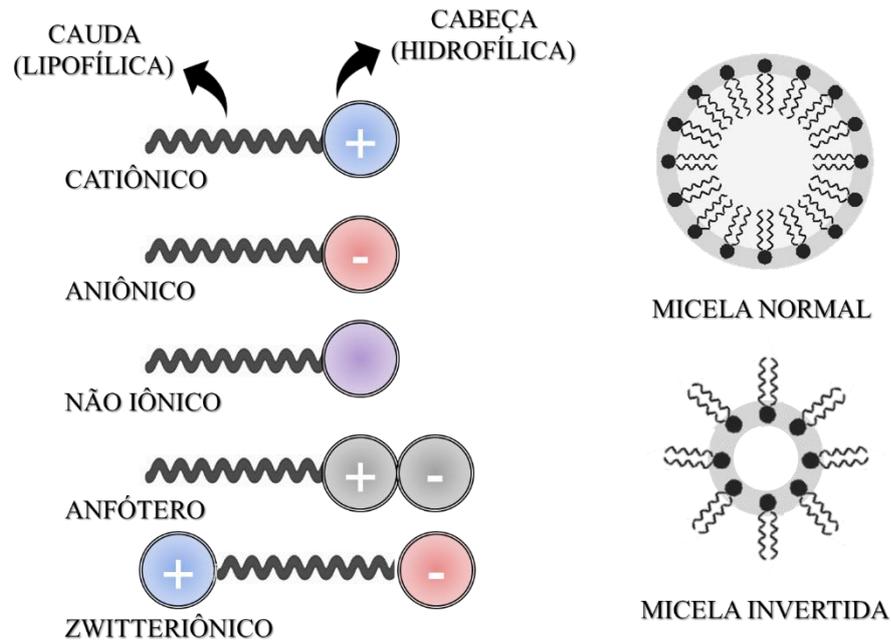
O tipo de emulsão formada depende da concentração e do equilíbrio entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do agente emulsificante que, conforme já mencionado, é formado por duas partes: uma parte apolar (cauda hidrofóbica, solúvel na FO) e outra polar (cabeça hidrofílica, solúvel na FA) que interage fortemente com a água através de interações íon-dipolo, dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio (NESTERENKO et al., 2014; TADROS, 2005).

Esses agentes podem ser classificados de acordo com a carga do seu grupo polar, que divide os surfactantes em aniônicos, catiônicos, não iônicos, anfóteros (catiônicos ou aniônicos dependendo do pH do meio) e zwitteriônicos (possui cabeças catiônica e aniônica ao mesmo tempo) (HOLMBERG et al., 2003) (Figura 3).

Ao atingir um valor maior ou igual a uma determinada concentração crítica em solução, chamada de concentração micelar crítica (CMC), os surfactantes formam estruturas esféricas organizadas, que são mais estáveis que a configuração deles livres em solução. Essas estruturas são chamadas de micelas normais (FC aquosa) ou micelas invertidas (FC orgânica) (Figura 3).

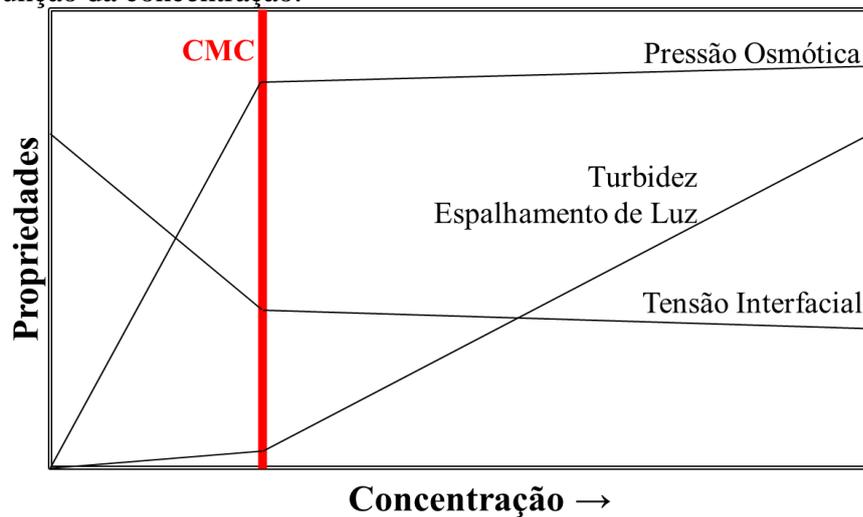
A CMC trata-se do parâmetro físico-químico mais importante do surfactante, pois representa o ponto de transição entre as concentrações em que várias propriedades possuem comportamentos diferentes, em função da concentração do referido componente, conforme demonstrado na Figura 4 (DALTIM, 2011).

Figura 3 – Classificação dos tipos de surfactantes segundo o grupo polar e tipos comuns de micelas.



Fonte: A autora, 2022.

Figura 4 – Variação das propriedades físico-químicas dos surfactantes em solução aquosa em função da concentração.



Fonte: Adaptado de DALTIM, 2011.

O balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do agente emulsificante pode torná-lo mais hidrofílico ou lipofílico. Tensoativos mais hidrofílicos tendem a proporcionar emulsões O/A mais estáveis, e vice-versa. Esse conceito é conhecido como a regra de

Bancroft válido para sistemas sob agitação, que é totalmente qualitativa e se baseia no pressuposto de que a estabilidade das emulsões O/A, por exemplo, depende da alta hidrofilidade para garantir a solvatação das moléculas de água em torno da gotícula de óleo em conjunto com a contribuição da hidrofobicidade que garanta a adsorção do tensoativo na interface óleo-água (DALTIM, 2011; HOLMBERG et al., 2003).

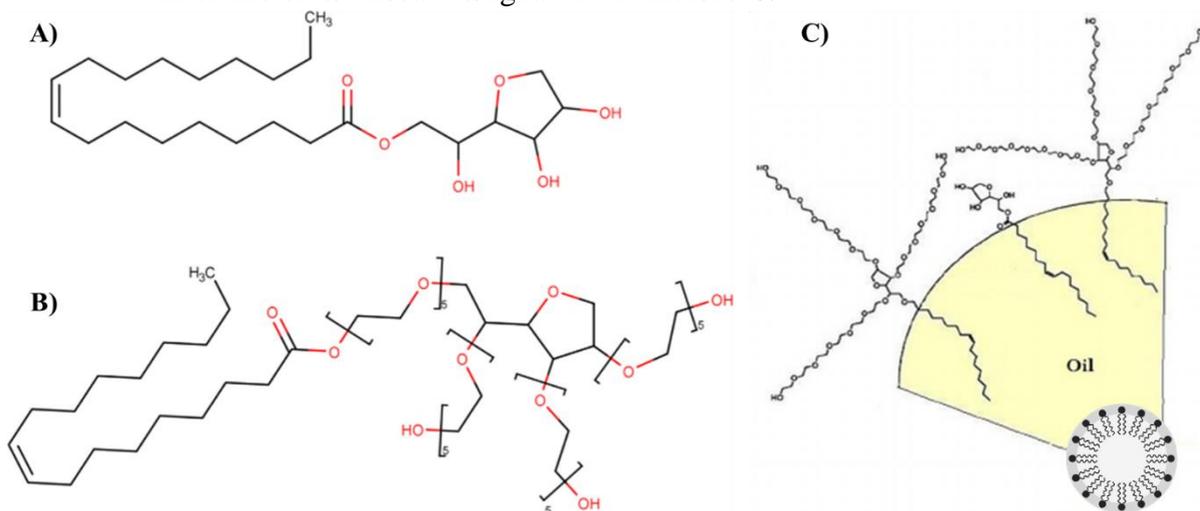
Griffin (1949) propôs uma abordagem quantitativa para essa regra, deixando-a mais funcional, surgindo assim o conceito de HLB do tensoativo (sigla em inglês *Hidrofilic-Lipofilic Balance*). Originalmente, tratava-se de uma faixa empírica adimensional, variando de 1 a 20, que correlacionava a capacidade de emulsificar com os grupos hidrofílicos e lipofílicos para tensoativos não iônicos.

Posteriormente, Davis (1957) estendeu o conceito, calculando o HLB a partir de relações matemáticas simples, com base na contribuição dos grupos na molécula. Para formação de emulsões do tipo A/O valores de HLB entre 3 e 6 são recomendados, enquanto valores entre 8 e 18 o são para o tipo O/A (HOLMBERG et al., 2003).

Um exemplo de tensoativo não iônico comercial formado por uma cadeia polar polihidroxílica são os ésteres de Sorbitan e seus produtos correspondentes etoxilados conhecidos como Span<sup>®</sup> e Tween<sup>®</sup>. Os ésteres de Sorbitan são insolúveis em água e menos tóxicos aos organismos aquáticos, mas solúveis na maioria dos solventes orgânicos.

O Span 80 (Figura 5A) possui HLB de 4 e uma boa interação com compostos hidrofóbicos do petróleo, como resinas e asfaltenos, os quais são conhecidos por possuírem características anfifílicas e promoverem a formação de emulsões do tipo A/O, o que justifica a aplicação dele para fins de combate a vazamentos de óleo no mar (CARLSSON et al., 2006; KOVER, 2014). Neste tipo de aplicação, a energia necessária para o processo de dispersão geralmente vem do movimento das ondas do mar. O baixo valor de HLB do Span 80<sup>®</sup> facilita a formação de emulsões do tipo A/O e através da inversão de fases podem-se obter emulsões O/A (ESTEVEES, 2021; RIEHM; MCCORMICK, 2014).

Figura 5 – Estrutura molecular de surfactantes Span 80® e Tween 80® e a representação da interface óleo/tensoativo/água numa emulsão O/A.



Legenda: A) Span 80 (monooleato de sorbitano). B) Tween 80 (monooleato de sorbitano etoxilado). C) Representação esquemática do empacotamento geométrico dos tensoativos na interface óleo-água em gotículas de óleo dispersas.

Fonte: Adaptado de V. KOPANICHUK et al., 2018; MARTINELLI et al., 2015.

## 1.4 Estabilidade das emulsões

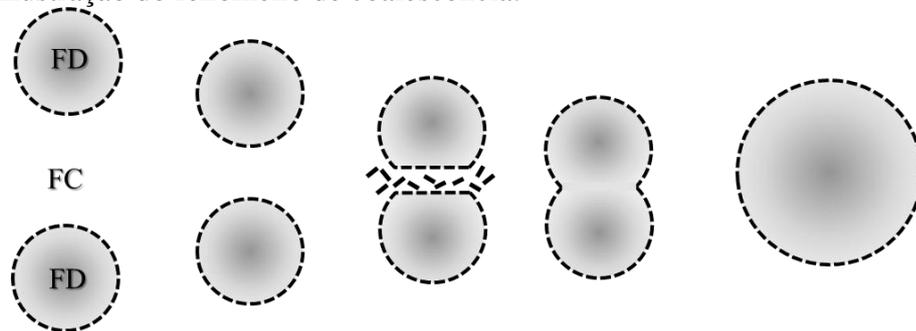
Sistemas coloidais são dinâmicos, logo, ao tratar de estabilidade nesses sistemas, é importante distinguir a estabilidade do ponto de vista coloidal e da termodinâmica. A estabilidade termodinâmica se caracteriza pelo estado de mínimo de energia para qual o sistema pode ou não evoluir e que após ser atingido, suas propriedades macroscópicas não variam com o tempo (ATKINS; JONES, 2011). A estabilidade cinética, que será tratada na abordagem coloidal, refere-se a um balanço entre as forças atrativas e repulsivas.

A estabilidade cinética de um sistema coloidal refere-se ao tempo mais ou menos longo que o sistema se mantém disperso. Em geral, quando se trata dos sistemas coloidais, é necessário adicionar energia ao sistema na forma de agitação e analisar os parâmetros envolvidos no processo para atingir a estabilidade cinética.

A estabilidade coloidal depende da taxa de coalescência entre as partículas, que no teste macroscópico é indicada pela visualização da separação de fases com o tempo. A coalescência é um processo irreversível pelo qual duas ou mais gotas se fundem após o contato para formar uma única gota. A força motriz é o gradiente de tensão interfacial ocasionado pela colisão das gotas, do movimento browniano, entre outros, que levam ao afinamento do filme líquido formado pelo agente emulsificante entre as gotículas até uma

espessura crítica, seguida do deslocamento do emulsificante da interface e a coalescência das gotas (Figura 6) (ROSEN.; KUNJAPPU, 2012).

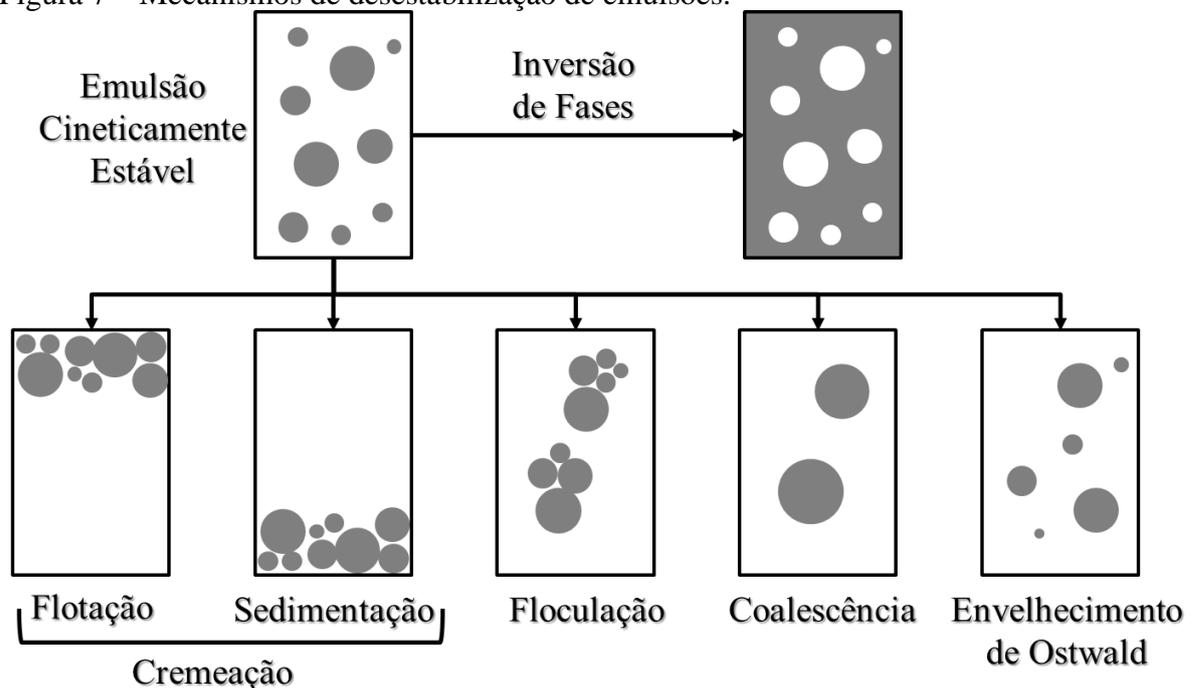
Figura 6 – Ilustração do fenômeno de coalescência.



Fonte: A autora, 2022.

Esta taxa é influenciada pela natureza física do filme interfacial, existência de uma barreira elétrica e/ou estérica entre as partículas da FD, diferença de densidade entre as fases, viscosidade da FC, distribuição de tamanhos das gotículas, razão entre os volumes das fases, entre outros fatores como a temperatura e pH (BRITTO, 2013; ROSEN; HUA, 1982). A Figura 7 ilustra alguns mecanismos que através das propriedades citadas levam a quebra da emulsão.

Figura 7 – Mecanismos de destabilização de emulsões.



Fonte: Adaptado de SALAGER; BRICENO; BRACHO, 2001.

No processo de desestabilização de uma emulsão de O/A, por exemplo, quando existe uma grande diferença de densidade entre as fases, as gotas de óleo, após atingir um tamanho crítico em que a força gravitacional passa a ser considerável, tendem a se direcionar para a parte superior da dispersão. Essa diferença de densidade pode ficar maior com a adição de sais solúveis na FA. A ascensão das gotas pode ser retardada pela alta viscosidade da FC, ou seja, o aumento da viscosidade favorece a estabilidade (SALAGER; BRICENO; BRACHO, 2001). Tais mecanismos de ascensão e sedimentação são conhecidos como *cremeação*. A ascensão é mais comum em emulsões de O/A do que a sedimentação, pois o óleo tende a ser o fluido de menor densidade. Partículas menores aumentam a viscosidade aparente da emulsão (BECKER, 1997; KOKAL; ARAMCO, 2005).

A etapa de *cremeação* é regida pela Lei de Stokes (Equação (1)) que analisa como a diferença de massa específica, viscosidade e o tamanho da gota s influenciam a velocidade terminal da gota (STAISS, F.; BÖHM, R.; KUPFER, 1991). Segundo a equação citada, a velocidade decresce com a aumento da viscosidade da FC e cresce com diâmetro da partícula. Emulsões onde a massa específica da fase oleosa é próxima da fase aquosa apresentam velocidades menores e tendem a ser mais estáveis (SALAGER; BRICENO; BRACHO, 2001).

$$u_{cremeação} \propto \frac{d(\rho_{FD} - \rho_{FC})}{\mu_{FC}} g \quad (1)$$

em que  $d$  é o diâmetro médio da gota (m);  $\rho_{FD}$  é a massa específica da fase dispersa ( $kg/m^3$ );  $\rho_{FC}$  é a massa específica da fase contínua ( $kg/m^3$ );  $\mu_{FC}$  é a viscosidade dinâmica da fase contínua ( $kg/m.s$ ) e  $g$  é a aceleração da gravidade ( $m/s^2$ ).

As interações intermoleculares ocorrem quando as moléculas se atraem ou se repelem entre si, sem ocorrência de quebra/formação de ligações químicas. Essas interações decorrem de forças de natureza elétrica e possuem uma energia menor que as envolvidas nos processos com reação. A energia associada a essas interações varia com o inverso de uma potência da distância entre as moléculas, por isso elas são agrupadas em interações de longo (ligações de hidrogênio) e curto alcance (forças de van der Waals) (ATKINS; JONES, 2011).

As forças de van der Waals (vdW) estão sempre presentes e são de natureza atrativa. Para contrabalanceá-las, são necessárias forças repulsivas que dependem da natureza do emulsificante. Geralmente são forças de repulsão estérica (tensoativos não iônicos ou polímeros) e/ou eletrostática (tensoativos iônicos). Quando esse balanço não é o suficiente

para garantir a estabilidade, há a formação de agregados constituídos por gotas individuais, um processo conhecido como floculação. A cremeação e a floculação são mecanismos reversíveis (DALTIM, 2011).

A definição de tensão interfacial, ou energia livre interfacial, na termodinâmica é o trabalho necessário para se levar uma molécula do seio da fase (*bulk*, em inglês) para a interface. Segundo a relação fundamental da termodinâmica para sistema fechado associada aos fenômenos interfaciais, para temperatura  $T$  e pressão  $P$  constantes (na interface), tem-se:

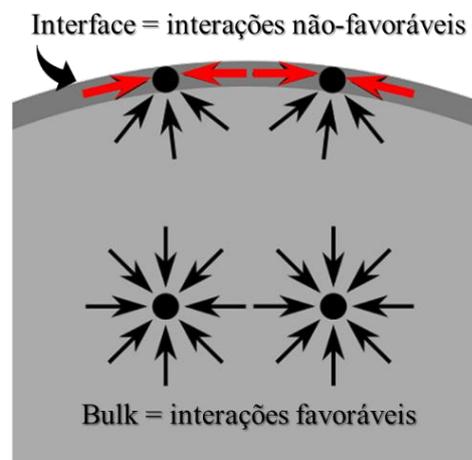
$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA \quad (2)$$

$$\gamma = \left( \frac{dG}{dA} \right)_{T,P} [=] \frac{\text{Energia}}{\text{Área}} \quad (3)$$

sendo  $G$  a energia de Gibbs,  $\gamma$  a tensão interfacial,  $S$  a entropia,  $V$  o volume e  $A$  a área interfacial; o termo  $\gamma dA$  refere-se à contribuição da interface.

As moléculas presentes na interface possuem uma energia maior que aquelas presentes no seio da fase devido às interações não favoráveis (Figura 8). Por isso, o sistema tende a evoluir para um mínimo de área superficial para minimizar a energia superficial decorrente desse desbalanceamento de forças (DIETZ, 2020), a não ser que o efeito entrópico compense esse aumento de energia, como acontece com as microemulsões, única classe de emulsões termodinamicamente estáveis.

Figura 8 – Ilustração do desbalanceamento das forças de interações das moléculas na interface e no bulk.



Fonte: A autora, 2022.

A coalescência é um processo espontâneo, pois leva a uma redução da área superficial do sistema, que atinge um patamar de energia menor. Quanto maior a tensão interfacial das fases que formam a emulsão, maior a energia necessária para a formação das superfícies entre as fases (DALVIN, 2011).

A distribuição do tamanho de gota interfere diretamente na estabilidade da dispersão coloidal. Segundo a equação de Laplace-Young, Equação (4), para esferas há uma diferença de pressão, em que a pressão interna ( $P_{int}$ ) é maior que a externa ( $P_{ext}$ ), e quanto menor o raio da gota ( $R$ ), maior será o gradiente de pressão,  $\Delta P$ .

$$P_{int} - P_{ext} = \Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (4)$$

Esse gradiente de pressão leva a uma transferência de massa devido à diferença de potencial químico existente (o potencial químico na gota menor é maior, pois a pressão em seu interior é maior). Essa transferência de massa ocorre por difusão entre os filmes da gota menor para a maior, caracterizando o mecanismo de envelhecimento de Ostwald (ou amadurecimento de Ostwald), que ocorre quando gotas menores são assimiladas por gotas maiores (BADOLATO et al., 2007). Sistemas monodispersos (homogeneidade de tamanho) com gotas menores são pontos primordiais que favorecem a estabilidade da dispersão coloidal.

Já em relação ao volume das fases, quanto maior for a percentagem da FD, maior será a quantidade e proximidade de interação entre as gotas formadas, elevando à instabilidade, uma vez que a área interfacial das partículas da FD cresce.

A mudança de temperatura está relacionada à agitação térmica e pode alterar a solubilidade e a viscosidade no geral. O seu aumento pode promover instabilidades ao sistema (BRITTO, 2013). Já a presença de sais aumenta a força iônica da fase aquosa, que pode levar a uma diminuição da atração eletrostática, contribuindo com a estabilidade da emulsão (GHANNAM, 2005).

A estabilidade das emulsões está sujeita a diversas relações de causa e efeito entre as variáveis, fenômenos e propriedades citadas. Promover ou evitar o processo espontâneo de coalescência da FD depende do entendimento a respeito da barreira energética necessária à estabilidade. Portanto, é importante conhecer bem as interações entre as partículas e as propriedades envolvidas.

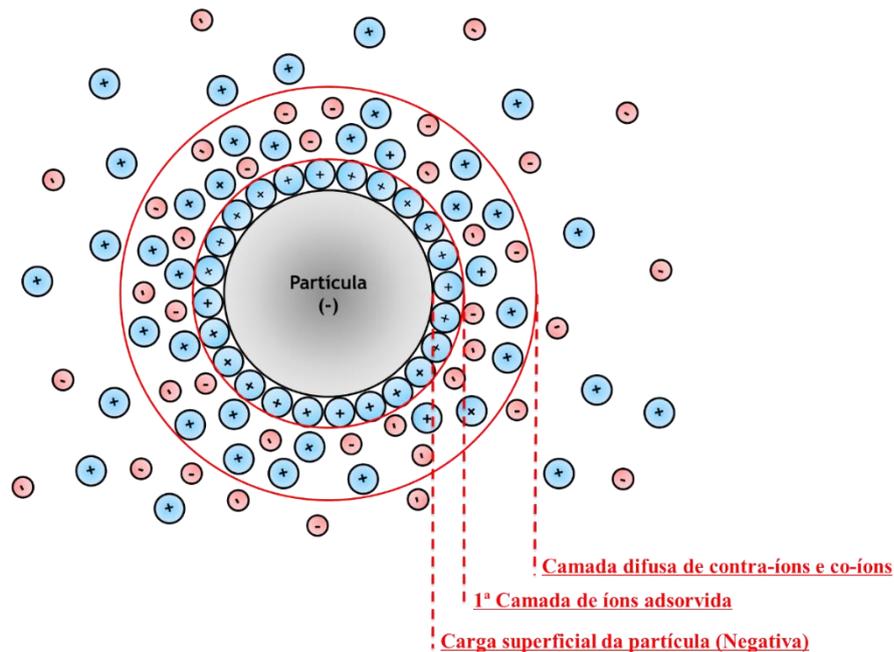
## 1.5 Propriedades elétricas e a estrutura da DCE

Alguns fenômenos característicos da superfície como ionização, adsorção seletiva de íons, dissociação de grupos na superfície, entre outros, são responsáveis pelo surgimento de cargas na superfície das partículas da FD. Essa carga influencia a distribuição espacial dos íons ao redor da partícula, que em conjunto ao movimento térmico (Browniano) dá origem a formação de uma dupla camada elétrica (DCE).

A DCE (Figura 9) é formada por uma primeira camada praticamente imóvel de íons ligados diretamente a superfície da partícula e outra de contra-íons dispersos que balanceia a carga superficial da partícula junto aos co-íons (íons com a mesma carga da primeira camada) que são atraídos e repelidos, respectivamente pela superfície.

Em sistemas nos quais a fase contínua é aquosa, a carga superficial da partícula majoritariamente tende a ser negativa, devido à maior polarizabilidade dos ânions e em contrapartida a suscetibilidade à hidratação dos cátions, que dificulta o seu acesso a superfície (BIRDI, 2016).

Figura 9 – Representação esquemática da DCE.



Fonte: A autora, 2022.

A estabilidade de sistemas coloidais envolve um equilíbrio complexo entre as interações eletrostáticas e não eletrostáticas das partículas dispersas, o que torna imprescindível o conhecimento da estrutura da DCE formada nas proximidades da superfície das partículas (LIMA, 2008). A seguir são apresentados diferentes modelos propostos ao longo dos anos, que são essenciais para o entendimento sobre a interação entre as partículas e a estrutura da DCE junto ao comportamento dos íons no sistema.

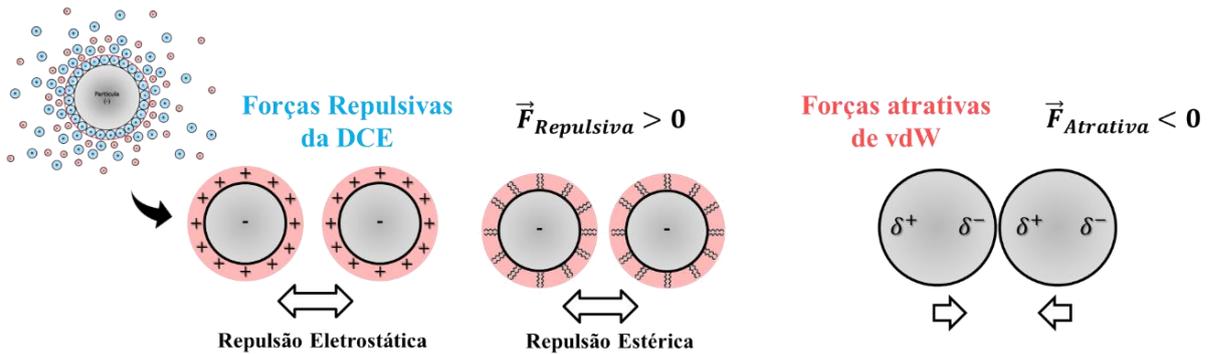
## 1.6 Interação entre partículas e a teoria do DLVO

As energias de interação provenientes das forças de vdW e das forças resultantes da DCE das partículas são responsáveis pela dispersão ou coalescência de um sistema coloidal (Figura 10). As forças atrativas de vdW (conhecidas também como Hamaker, no caso de interações entre partículas coloidais) dependem da natureza da FD e da FC; já a força resultante da DCE é repulsiva (eletrostática ou estérica) porque as partículas formadas possuem o mesmo sinal.

A força de repulsão eletrostática depende da densidade de carga superficial de cada partícula envolvida. Tanto as forças repulsivas quanto as atrativas dependem do inverso da distância entre as partículas (por convenção,  $\vec{F}_{atrativas} < 0$  e  $\vec{F}_{repulsivas} > 0$ ) (DALTIM, 2011; MATTER et al., 2019).

As interações provenientes da DCE e das forças de vdW têm origem nas interações elétricas, seja pela presença de cargas formais, seja pela flutuação das nuvens eletrônicas. Entretanto, a natureza das interações da DCE é puramente eletrostática e apenas atuam em partículas carregadas, enquanto as de vdW atuam em todos os tipos, ou seja, podem ou não estarem carregadas (LIMA, 2008).

Figura 10 – Interações entre as partículas do tipo vdW e eletrostáticas da DCE.

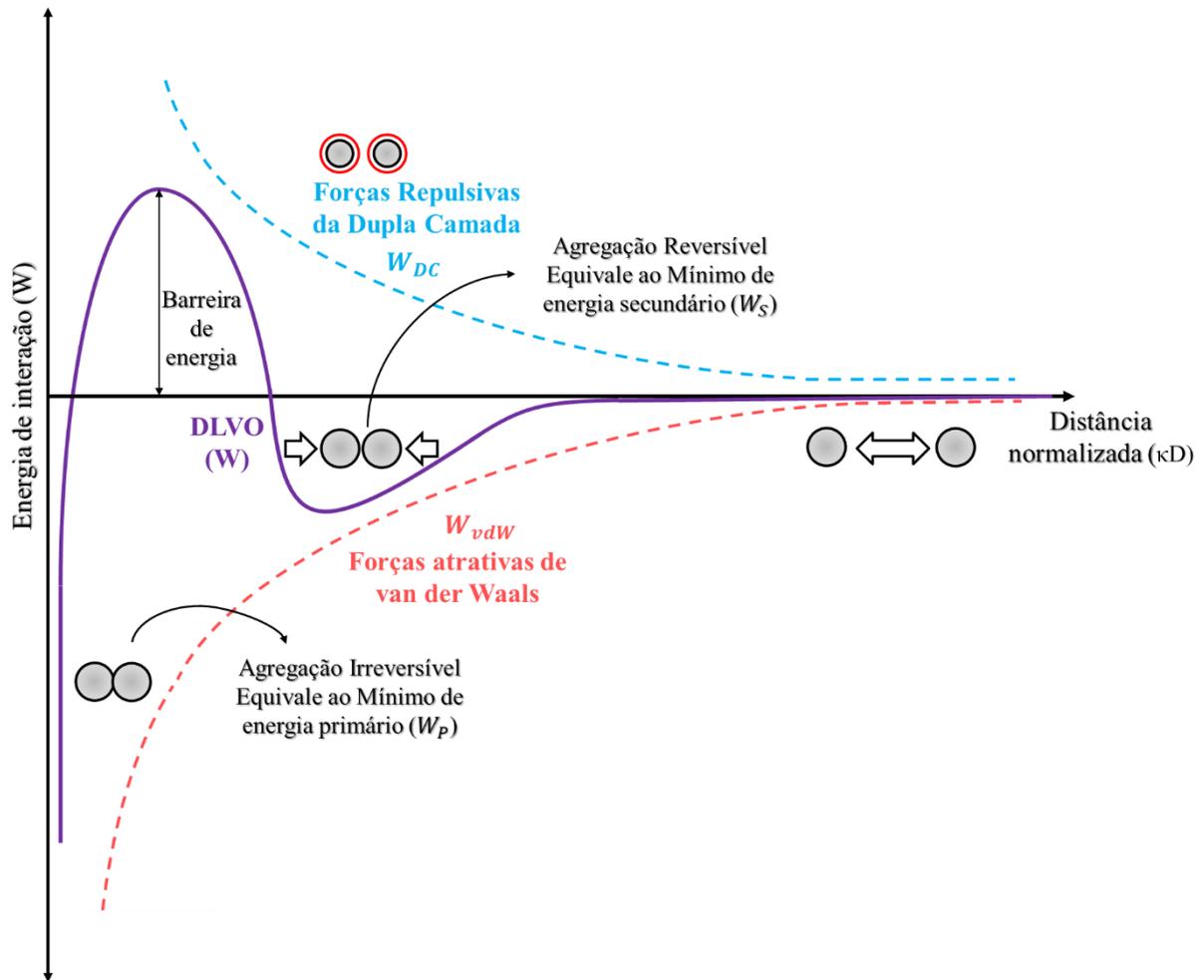


Fonte: A autora, 2022.

Segundo a teoria DLVO (proposta de forma independente pelos cientistas Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek nos anos 40), esses dois tipos de energia podem ser considerados independentes e aditivas, e sua soma resulta na energia livre total de interação em função da distância entre 2 partículas, que é tratada em termos do potencial de campo médio ( $W$ ), sendo muito sensível à presença de eletrólitos e à carga superficial de partículas coloidais (ISRAELACHVILI, 2011; LIMA, 2008).

A Figura 11 reporta a energia de interação *versus* a distância normalizada entre duas partículas ( $\kappa D$ ), de acordo com a teoria DLVO. O somatório das curvas das contribuições DCE ( $W_{DC}$ ) e vdW ( $W_{vdW}$ ) resulta em uma curva no potencial de campo médio total do sistema ( $W$ ). A densidade superficial de carga ( $\sigma$ ) contabiliza a carga da partícula por área e o somatório de  $W_{DC}$  e  $W_{vdW}$  depende da magnitude de  $\sigma$ . Quanto maior o valor de  $\sigma$ , em módulo, maior a repulsão eletrostática.

Figura 11 – Balanço energético referente à teoria DLVO.



Legenda: Contribuição eletrostática da DC (---)  $W_{DC}$ ; Contribuição das forças de interação de vdW (---)  $W_{vdW}$ ; potencial de campo médio total (—)  $W$ ; Mínimo primário ou global ( $W_p$ ) e Mínimo secundário ou local ( $W_s$ ).

Fonte: A autora, 2022.

Na Figura 11, pode-se analisar os locais energéticos de onde se tem a estabilidade termodinâmica e a cinética. Os pontos de mínimo de energia são equivalentes a situações de equilíbrio termodinâmico:

- Mínimo primário ou global ( $W_p$ ): corresponde ao contato das partículas, ou seja, a coalescência. Tem uma energia altamente negativa que tende a valores de  $-\infty$ ; por ser uma energia altamente atrativa, é irreversível;
- Mínimo secundário ou local ( $W_s$ ): é também um caso em que a energia atrativa predomina, porém em magnitude menor e por isso reversível. Este caso refere-se à floculação. Ao adicionar energia por agitação, por exemplo, pode-se deslocar o sistema para valores maiores de  $\kappa D$ .

Logo, a região de maior estabilidade para uma dispersão coloidal é longe dos mínimos de energia (valores de  $\kappa D$  maiores que a escala mostrada no gráfico). A magnitude da barreira energética é diretamente proporcional a  $\sigma$  e é o ponto chave para a estabilidade cinética. Quanto maior for a repulsão, maior será essa barreira energética configurando uma maior estabilidade para a dispersão da FD.

A teoria DLVO forneceu um modelo quantitativo com o objetivo de estudar a interação entre duas partículas, considerando o potencial médio entre macropartículas (Hamaker). Essa teoria pode explicar o fato de algumas emulsões floclarem rapidamente, mas não coalescerem com a mesma velocidade, e também explica tendências qualitativas dos efeitos de *salting out* (coalescência induzida pelo sal) (DALTIM, 2011; ISRAELACHVILI, 2011; MOREIRA, 2007), mas é insuficiente para descrever outros fenômenos como a especificidade iônica comumente observada experimentalmente, uma vez que despreza o potencial de campo médio entre íons e partículas, correlações entre íons e interações não eletrostáticas, por exemplo. Em sua forma original, ela também não leva em conta efeitos de solvatação e impedimento estérico, muito importantes nas análises de estabilidade de emulsões.

Os cientistas Helmholtz (1897), Gouy (1910), Chapman (1917), Debye e Hückel (1923) e Stern (1924) propuseram modelos para a DCE em torno de superfícies carregadas. São teorias que abordam a distribuição dos íons e, portanto, a magnitude do potencial elétrico ao redor da superfície. Por considerarem o solvente como meio contínuo com uma determinada constante dielétrica, essas teorias são chamadas de contínuas, pois ignoram a natureza molecular do solvente (DALTIM, 2011; LIMA, 2008).

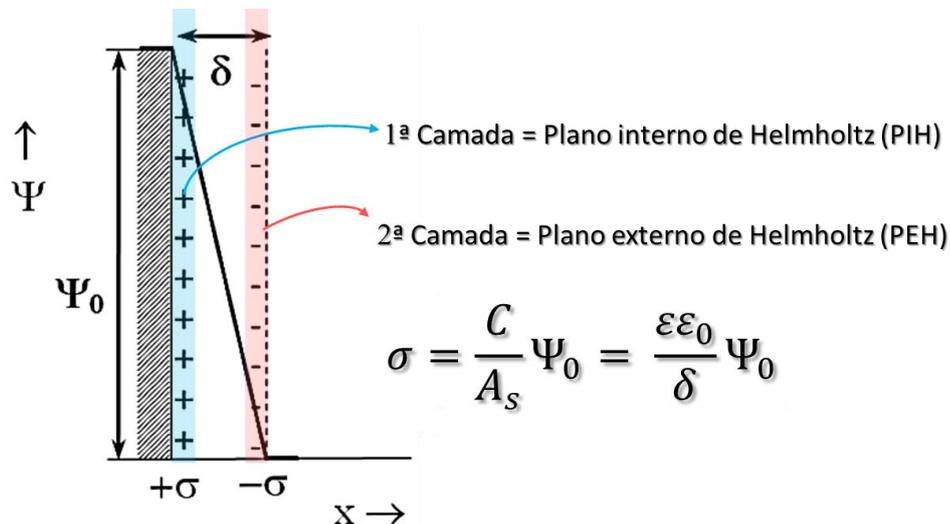
## 1.7 Teorias de DCE

### 1.7.1 Teoria de Helmholtz-Perrin

A primeira teoria proposta para a DCE foi a de Helmholtz-Perrin (HP) e devido ao seu alto grau de desvio da realidade possui apenas um valor histórico. O esquema e a curva de potencial ( $\Psi$ ) são apresentados na Figura 12. A DCE foi tratada como duas placas fixas a uma pequena distância, comparando-a com um capacitor de placas, considerando a superfície da

partícula como plana, infinita e uniformemente carregada. O perfil do potencial eletrostático varia bruscamente de forma linear (LIMA, 2008).

Figura 12 – Esquema da DCE da teoria de Helmholtz-Perrin e a curva de potencial eletrostático correspondente.



Legenda:  $\sigma$  densidade de carga na superfície;  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo;  $\epsilon$  é a constante dielétrica relativa do meio;  $\Psi_0$  é a diferença de potencial entre as FD e FC;  $\delta$  é a distância entre as placas (espessura da DCE);  $C$  é a capacitância correspondente;  $x$  é a distância entre a superfície da partícula e o bulk e  $A_s$  é a área superficial das placas.

Fonte: Adaptado de Lima, 2008.

As falhas dessa teoria correspondem ao fato de que esse modelo ignora o efeito da agitação térmica que dispersa os íons da 2ª camada, considera que  $\delta$  é extremamente pequena além de prever que o potencial total ( $\Psi_0$ ) é equivalente ao potencial eletrocinético (Potencial Zeta que será abordado mais a frente) (VOYUTSKY, 1978).

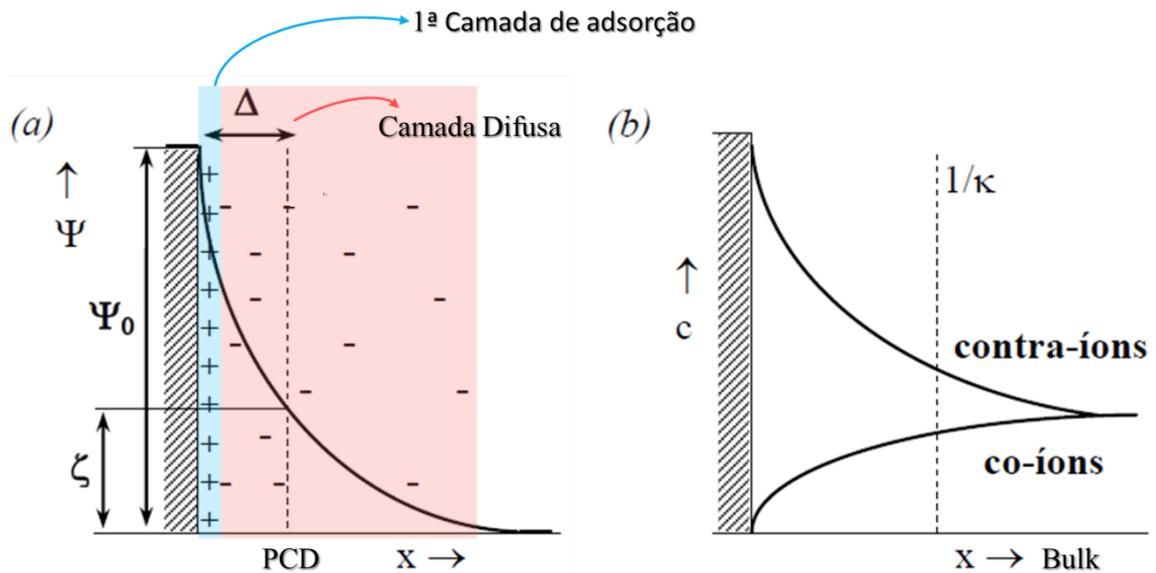
### 1.7.2 Teoria de Gouy-Chapman

A Figura 13 apresenta o esquema da DCE de Gouy-Chapman (GC) com a curva de potencial eletrostático correspondente e a dependência da concentração de íons com a distância  $x$  (distância a partir da superfície da partícula). Ela considera que as cargas são

puntiformes e que os efeitos térmicos levam a uma dispersão dos íons formando assim uma camada difusa de contra-íons e co-íons (eliminando uma das falhas da teoria de HP).

A ação do campo elétrico dos íons adsorvidos na superfície faz com que a concentração de íons seja maior na superfície e diminua em direção ao *bulk*. Os íons mais distantes são menos afetados pela ação do campo elétrico, aumentando a dispersão. Para eletrólitos simétricos a concentração de contra-íons e co-íons é igual no *bulk*. A combinação desses efeitos ocasiona um perfil não linear tanto do potencial eletrostático resultante, como da concentração de íons ao longo de  $x$ .

Figura 13 – Esquema da DCE da teoria de Gouy-Chapman.



Legenda: (a) Curva de potencial eletrostático e (b) dependência da concentração de íons com a distância  $x$  segundo a teoria de GC.  $\Delta$  é a distância entre a superfície e o plano de cisalhamento (PDC);  $\zeta$  é o potencial Zeta ( $\zeta$ ); comprimento de Debye ( $\kappa^{-1}$ ); e  $c$  é a concentração.

Fonte: Adaptado de Lima, 2008.

A interface entre a camada de íons adsorvidas na superfície e a camada difusa denomina-se plano de cisalhamento (PDC), pois é onde ocorre a separação das parcelas de fluido (ou escorregamento entre as camadas) que se movem em direções opostas quanto submetidas a fenômenos físicos de mobilidade eletroforética de partículas (como a eletroforese ou eletrosmose) que provoca o rompimento da DCE no PDC (DALVIN, 2011). O potencial eletrostático do PDC é conhecido como potencial Zeta ( $\zeta$ ) e é de grande utilidade na avaliação da energia de repulsão entre as partículas, na compreensão dos processos de dispersão e agregação, principalmente pela dificuldade de se medir diretamente o potencial na superfície (KISSA, 1999; ZETA-METER, 2010). A espessura da dupla camada é proporcional ao comprimento de Debye ( $\kappa^{-1}$ ).

Por considerar apenas as interações eletrostáticas e desconsiderar o tamanho dos íons, essa teoria não é capaz de explicar o porquê que diferentes contra-íons com a mesma valência afetam de forma diferente a DCE e não prevê a inversão de sinal do potencial eletrostático devido à adsorção de íons em solução.

## 1.8 A teoria de GC e a EPB

A teoria de GC é a base para a equação de Poisson-Boltzmann (EPB) que analisa a densidade volumétrica de carga com o potencial eletrostático. A distribuição dinâmica dos íons na camada difusa segue a distribuição de Boltzmann. O equilíbrio termodinâmico é caracterizado pela igualdade de temperatura ( $T$ ), pressão ( $P$ ) e potencial químico ( $\mu$ ) para todos os componentes em todos os pontos. Partido deste conceito e da definição de potencial químico somado à contribuição eletrostática, tem-se a distribuição de Boltzmann, que fornece o perfil de distribuição de carga no espaço (Equação (5)).

$$c_i = c_{\infty,i} \exp\left(\frac{-z_i e \Psi}{k_B T}\right) \quad (5)$$

em que  $c_i$  é a concentração do íon  $i$ ;  $c_{\infty,i}$  concentração do íon  $i$  no *bulk* ( $\Psi_{\infty} = 0$ ); e  $z_i$  é a valência do íon  $i$ .

Os termos do numerador e denominador do lado direito da equação correspondem as contribuições energéticas elétrica e térmica, respectivamente. De acordo com a teoria de GC, o aumento do campo elétrico implica na organização do sistema; enquanto o aumento da temperatura leva à uma desorganização do sistema com a maior dispersão dos íons. Portanto, a concentração de íons varia com a distância em relação à superfície e é afetada pelo potencial eletrostático e pela temperatura.

A EPB clássica é obtida a partir da equação de Poisson, considerando a distribuição de Boltzmann. Trata-se de uma equação diferencial parcial elíptica de segunda ordem em  $\Psi$  que ao ser revolvida, fornece o perfil de distribuição do potencial eletrostático ( $\Psi$ ) em função da posição no espaço (Equação (6)).

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot (\varepsilon \nabla \Psi) = -e \sum_i z_i c_{i,0} \exp\left(\frac{-e z_i \Psi}{k_B T}\right) \quad (6)$$

Para inserir a contribuição de outros tipos de interação além das eletrostáticas a EPB clássica pode ser modificada (EPBmod) (Equação (7)), a fim de minimizar os erros da teoria de GC.

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot (\varepsilon \nabla \Psi) = -e \sum_i z_i c_{i,0} \exp\left(-\frac{e z_i \Psi + \sum_j U_{i,j}}{k_B T}\right) \quad (7)$$

em que  $U_{i,j}$  é a  $j$ -ésima contribuição energética não-eletrostática referente ao íon  $i$ .

A contribuição não eletrostática pode ser inserida pela inclusão de potenciais de campo meio íon-partícula que são obtidos pela teoria de Lifshitz ou pela inclusão direta de potenciais íon-partícula provenientes da simulação molecular, que incluem alguns efeitos como o de hidratação, potencial de imagem, interações de vdW entre íons, água e superfície.

A adição desses efeitos é capaz de explicar grande parte dos fenômenos que envolvem a especificidade iônica, por isso a teoria de Lifshitz ou o uso da simulação molecular são mais adequados para descrever a especificidade iônica que a teoria do DLVO (BOSTRÖM; WILLIAMS; NINHAM, 2003; LIMA, 2008; LINS; ADAMIAN, 2000). Sugere-se o uso desses tipos de modificação aos trabalhos que no futuro se proponham a modelar os sistemas estudados experimentalmente nesta dissertação.

## 1.9 Efeitos de Hofmeister

A adição de eletrólitos ao meio pode causar efeitos específicos conhecidos como efeitos de Hofmeister. A Tabela 2 reporta as séries qualitativas de íons em ordem crescente de estabilidade conhecidas como séries liotrópicas ou séries de Hofmeister, estudadas por Hofmeister no fim do século XIX, a respeito da efetividade dos íons em coagular proteínas. Em seus estudos, Hofmeister concluiu que algumas proteínas são afetadas de formas diferentes dependendo do tipo de sal (BOSTRÖM, 2002b; WOJCIECHOWSKI et al., 2011).

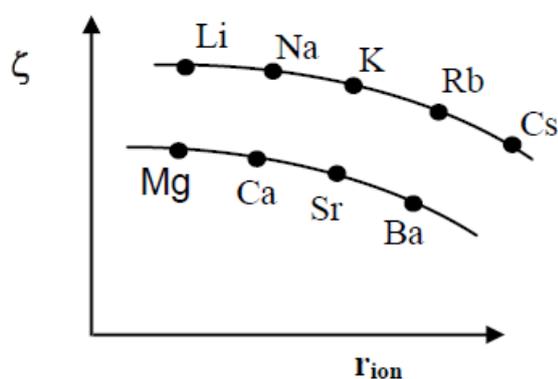
Tabela 2 – Ordem crescente de estabilidade segundo a série de Hofmeister para precipitação de proteínas.

|                      |   |
|----------------------|---|
| Cátions monovalentes | $\text{Li}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$      |
| Cátions divalentes   | $\text{Ba}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{+2}$          |
| Ânions monovalentes  | $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{+2}$ |

Fonte: CACACE; LANDAU; RAMSDEN, 1997.

Parâmetros como a espessura da DCE e o valor do potencial  $\zeta$  são afetados pela presença de eletrólitos (KUNDU et al., 2013; VOYUTSKY, 1978). Há uma contração da camada difusa e diminuição do potencial  $\zeta$  em consequência do aumento de íons adsorvidos, que depende das propriedades atreladas ao raio iônico (polarizabilidade e hidratação) e explica a diferença do comportamento de íons com a mesma carga, ou seja, mudando o tamanho do íon no meio pode-se alterar a magnitude de algum efeito repulsivo ou atrativo. Na Figura 14, tem-se o potencial  $\zeta$  em função do raio iônico, que corresponde à série de Hofmeister.

Figura 14 – Potencial Zeta ( $\zeta$ ) em função do raio iônico.



Fonte: VOYUTSKY, 1978.

A organização espacial da estrutura da fase aquosa pode ser comandada pelo comportamento de tais íons e causam mudanças distintas na solubilidade da fase aquosa em função da concentração e tipo de sal (MOREIRA et al., 2007). O efeito desse comportamento na fase aquosa pode ser classificado em efeitos cosmotrópicos (proveniente de íons que

organizam a estrutura da água) e caotrópicos (íons que tendem a quebrá-la)(BERTON et al., 2019).

Ao longo das últimas décadas, os efeitos de especificidade iônica têm sido reportados não só em soluções contendo proteínas, mas também a outras áreas envolvendo sistemas coloidais, como, por exemplo, as emulsões estudadas nesta dissertação.

### **1.10 Considerações sobre a estabilidade de emulsões de petróleo**

A natureza complexa e a grande variedade de fenômenos afetados pelos efeitos da especificidade iônica fazem com que esse assunto seja um objeto de intenso debate principalmente na indústria petroquímica devido à formação natural de emulsões na presença eletrólitos. A formação de emulsões diminui a eficiência de produção do óleo e é responsável por ocasionar problemas de transporte, deposição, corrosão nos oleodutos e envenenamento de catalisadores entre outros (KUNERT et al., 2007; SILVA, 2014).

Nos campos petrolíferos, a quebra das emulsões é feita por meios usuais como aquecimento (temperaturas na ordem de 60 °C até 120 °C, diminuindo a viscosidade da FC), adição de desemulsificantes (agentes químicos que deslocam e rompem a película do emulsificante, promovendo a coalescência) e uso do campo elétrico (provoca polarização e migração das gotas da FD) (BRASIL et al., 2017).

A seleção e dosagem do agente desemulsificante é feita por um procedimento totalmente empírico, empregando em campo, um teste chamado “teste de garrafa”, que demanda tempo e custos devido à alta variabilidade composicional das emulsões obtidas (MIKULA; MUNOZ; LAM, 1989). Ainda sob a perspectiva da indústria petroquímica, tem-se a aplicação dos dispersantes químicos para minimizar impactos ambientais decorrentes de vazamentos de óleo no mar decorrentes de acidentes em operações *offshore* (FINGAS, 2001).

A estabilidade das emulsões formadas está sujeita a diversas relações de causa e efeito entre as variáveis, fenômenos e propriedades já discutidas. Promover ou evitar o processo espontâneo de coalescência dependerá do contexto e do entendimento dos parâmetros físico-químicos que estão ligados à estabilidade principalmente na presença de eletrólitos.

Como a composição do petróleo e suas propriedades físicas possuem uma grande variabilidade, que depende de outros fatores, torna-se mais interessante, primeiramente, o estudo da especificidade iônica num sistema modelo mais simplificado para posteriormente

expandir para sistemas mais complexos, pois assim pode-se avaliar de forma mais isolada os efeitos de cada variável. Todo esse contexto traz a relevância da proposta desta dissertação, que visa o conhecimento a respeito dos parâmetros atrelados à estabilidade de emulsões O/A na presença de eletrólitos utilizando emulsões modelo de interesse da indústria petroquímica.

Ao longo do desenvolvimento dessa dissertação buscou-se na literatura trabalhos com sistemas similares como o tipo de fase oleosa, eletrólito ou surfactante para possíveis pontos de comparação a respeito da especificidade iônica em emulsões de O/A. Contudo foram poucos os sistemas similares encontrados que serão especificados no capítulo 3.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo contém os materiais e métodos utilizados na obtenção, desenvolvimento e caracterização das emulsões O/A e na avaliação da estabilidade.

### 2.1 Materiais

#### 2.1.1 Reagentes

Na Tabela 3 são listados os reagentes utilizados:

Tabela 3 – Reagentes utilizados.

| <b>Reagente líquidos</b>  |                                    |
|---|------------------------------------|
| Heptano   | Sigma-Aldrich - pureza 99%         |
| Tolueno   | Synth, P.A.                        |
| Tensoativo não iônico Span <sup>®</sup> 80<br>(monoleato de Sorbitan) | Sigma-Aldrich - pureza 99%         |
| Água Ultrapura  |                                    |
| <b>Sais</b>   |                                    |
| NaCl  | Sigma-Aldrich - pureza $\geq 99\%$ |
| NaBr  | Sigma-Aldrich - pureza $\geq 99\%$ |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                       | Sigma-Aldrich - pureza $\geq 99\%$ |
| KCl   | Vertec - pureza $\geq 99\%$        |
| CaCl <sub>2</sub>   | Vertec - pureza $\geq 99\%$        |
| MgCl <sub>2</sub>   | Sigma-Aldrich - pureza $\geq 98\%$ |

Fonte: A autora, 2022.

### 2.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram:

- a) Agitador mecânico 713D (Fisatom) com hélice naval;
- b) Balança analítica AR2140, com precisão 0,0001 g (OHAUS CORPORATION);
- c) Placas de aquecimento com agitador magnético 753A (Fisatom);
- d) Purificador de água (Sartorius);
- e) Centrífuga DT4000 (DAIKI);
- f) Densímetro DA-640B (Kyoto);
- g) Banho ultra termostático Q214M4 (Quimis);
- h) Viscosímetro digital MVD-8 (Marte);
- i) Medidor de tamanho de partícula e potencial Zeta SZ-100 (HORIBA Scientific);
- j) Microscópio Eclipse E200 (Nikon).

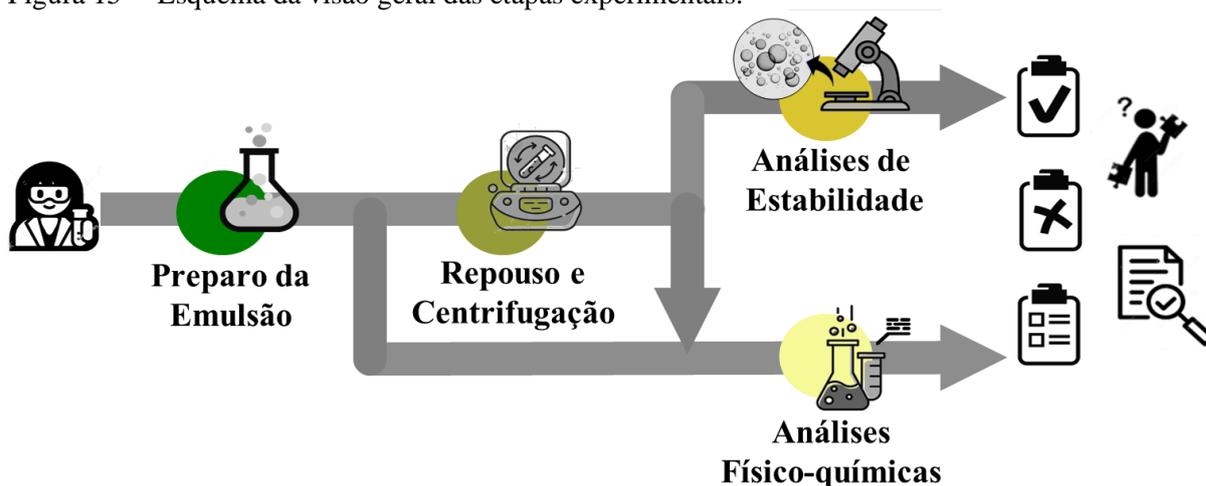
## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Obtenção da emulsão O/A

A Figura 15 reporta a visão geral da metodologia experimental que teve como fundamento o preparo de emulsões modelo para simular as emulsões de petróleo. No estudo desta dissertação, as emulsões obtidas foram divididas em três grupos para melhor comparação e clareza na apresentação dos resultados, são eles:

- a) Emulsões de Referência: ausência de eletrólitos;
- b) Série do sódio: grupo de emulsões contendo o íon sódio ( $\text{Na}^+$ ) em comum;
- c) Série do cloreto: grupo de emulsões contendo o íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) em comum.

Figura 15 — Esquema da visão geral das etapas experimentais.



Fonte: A autora, 2022.

Os eletrólitos de cada grupo foram selecionados com base na composição média da água do mar em função dos íons constituintes (PINET, 2017). Foram escolhidos os três mais abundantes para cada grupo. Sendo eles: NaCl, NaBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub> (Tabela 4).

No preparo das emulsões contendo sais, estes foram dissolvidos em água antes da etapa de aquecimento, formando uma salmoura. A concentração utilizada de cada sal foi baseada na salinidade total, adotando 35 g/L, que é um valor usual para águas oceânicas abertas (PINET, 2017). Para os eletrólitos de valência diferente de um, a concentração foi balizada pela força iônica, de tal forma que a força iônica de todas as soluções preparadas fosse igual àquela da solução contendo 35 g/L de NaCl, sendo a força iônica calculada de acordo com a Equação (8), proposta por Debye-Hückel (CAMPOS et al., 2006) obtendo os valores de 22.15, 28.35 e 18.96 g/L para os íons multivalentes CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e MgCl<sub>2</sub> respectivamente:

$$I = 1/2 \left\{ \sum_i c_i (z_i)^2 \right\} \quad (8)$$

em que  $I$  é a força iônica da solução, em mol/L;  $c_i$  é a concentração, em mol/L, do íon  $i$  presente na solução e  $z_i$  refere-se às valências do íon  $i$ .

Tabela 4 – Concentrações médias dos principais íons na água do mar.

| Íon                            | % em massa      |
|--------------------------------|-----------------|
| Cloreto ( $\text{Cl}^-$ )      | 18.980          |
| Sódio ( $\text{Na}^+$ )        | 10.556          |
| Sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) | 2.649           |
| Magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ )  | 1.272           |
| Cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ )    | 0.400           |
| Potássio ( $\text{K}^+$ )      | 0.380           |
| Brometo ( $\text{Br}^-$ )      | 0.065           |
| <b>Salinidade total</b>        | <b>~ 34.482</b> |

Fonte: PINET, 2017.

A água ultrapura foi utilizada na preparação da fase aquosa (FA) em todos os procedimentos. O heptano e o tolueno foram escolhidos para simular os componentes saturado e aromático na fase oleosa (FO), respectivamente. As fases oleosas estudadas são formadas por 100% de cada um deles, e misturas deles nas proporções 1:3, 1:1, 3:1 (heptol), resultando em cinco tipos de fase oleosa ( $\text{H}_{100\%}$ ,  $\text{T}_{100\%}$ ,  $\text{H}_{50\%}\text{T}_{50\%}$ ,  $\text{H}_{75\%}\text{T}_{25\%}$ ,  $\text{H}_{25\%}\text{T}_{75\%}$  apresentadas nessa ordem). Já o tensoativo escolhido foi o SPAN 80 escolhido conforme o contexto apresentado da seção 1.3, totalizando 35 emulsões. As emulsões foram preparadas através do método de emulsificação por inversão de fases (FERNANDEZ et al., 2004; FORGIARINI et al., 2001; MORAIS et al., 2007), conforme a composição mássica apresentada na Tabela 5 e utilizou-se uma massa total de 200g de FA e FO/Tensoativo acrescida da massa de sal correspondente.

A metodologia de obtenção da emulsão O/A foi baseada em experiências anteriores do grupo de pesquisa e consiste em verter a fase aquosa (com ou sem a presença de eletrólitos) sobre a fase oleosa acrescida de tensoativo, a fim de favorecer a formação de gotas finamente dispersas por inversão catastrófica com baixa energia nas emulsões O/A (XIMANGO, 2018, 2021), correspondendo, portanto, à formação de emulsões mais estáveis.

Tabela 5 – Composição mássica  $f_i$  dos componentes da emulsão O/A.

| Componente (i) | Água Ultrapura | Óleo            | Span 80 |
|----------------|----------------|-----------------|---------|
| $f_i$          | 90             | 5               | 5       |
| $f_i$ Heptol   | -              | 3:1 / 1:1 / 1:3 | -       |

Fonte: A autora, 2022.

Ambas as misturas – água + sal e óleo + tensoativo – foram aquecidas, separadamente, a  $70 \pm 2$  °C. A fase aquosa foi vertida lentamente com auxílio de uma bureta sobre a fase oleosa, garantindo um fluxo constante, sob agitação constante, a 500 rpm durante 6 min e a uma temperatura de  $70 \pm 5$  °C (LIANG et al., 2018). Em seguida, o aquecimento foi interrompido e as amostras foram resfriando lentamente até atingir a  $T_{amb}$ , sendo então transferidas para os frascos, tubos e a célula encamisada.

Após 24h, parte das amostras foram submetidas a centrifugação com o auxílio da centrífuga NT 870 (NOVATECNICA), a 3.500 rpm por 30 min (FORGIARINI et al., 2001; ANVISA, 2004) e seguiram para a análise de estabilidade macroscópica, microscópica e potencial Zeta. As amostras que foram utilizadas para a análise da viscosidade não foram centrifugadas.

### 2.2.2 Determinação da massa específica e viscosidade absoluta

A diferença de massa específica entre as fases de uma emulsão, bem como sua viscosidade, são parâmetros que devem ser avaliados, uma vez que, quanto maior a diferença de massa específica e quanto menor a viscosidade da FC da emulsão, menos estável será esta emulsão e, portanto, mais fácil será a separação de fases como já reportado (ver seção 1.4). As massas específicas das salmouras e das misturas formadas por heptol (1:3, 1:1 e 3:1 de heptano e tolueno) foram determinadas por meio do uso do densímetro DA- 640B (Kyoto), e as medidas foram feitas em triplicata a 25 °C (ASTM D445).

Já a viscosidade foi determinada com o uso do viscosímetro digital rotacional MVD-8 (Marte) com geometria de cilíndrico concêntrico e rotação de 6 rpm, com auxílio de uma célula de vidro encamisada e controle de temperatura realizado por um banho ultra termostático. A emulsão foi condicionada por cerca de 15 min a 25 °C, seguida de uma

homogeneização mecânica e verificação da temperatura no interior da célula com o uso de um termopar. Foram realizadas 10 réplicas para cada emulsão.

### 2.2.1 Potencial Zeta

O potencial Zeta é um parâmetro que está relacionado com a estabilidade da emulsão que foi determinado com o uso do medidor de tamanho de partícula e potencial Zeta SZ-100 (HORIBA Scientific). Transferiu-se a amostra para a célula com eletrodo que foi condicionada a 25 °C. O equipamento mede a mobilidade eletroforética de partículas coloidais dispersas em soluções aquosas e, posteriormente, calcula automaticamente o potencial Zeta usando a equação de Smoluchowski. Foram realizadas 5 réplicas para cada emulsão (BODYCOMB, 2014; KUNDU et al., 2013).

### 2.2.2 Análise de estabilidade

A estabilidade das emulsões O/A foi investigada através da observação macroscópica (formação de diferentes fases) e microscópica (evolução do tamanho de gota) nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.

A análise macroscópica da estabilidade foi realizada visualmente e avaliou alguns aspectos qualitativos comparando fotos como: a formação de fases e mudanças significativas na fração volumétrica (% Vol.) das fases formadas ao longo do tempo, conforme procedimento descrito na literatura (DICHARRY et al., 2006; SPIECKER et al., 2003).

A avaliação microscópica foi realizada com o auxílio de uma seringa com agulha para sucção de uma parte da amostra e/ou bastão de vidro (SAETHER, 2001; SJÖBLOM, 2001). A alíquota retirada foi analisada no microscópio Eclipse E200 (Nikon) a  $T_{amb}$ , após centrifugação, com diferentes aumentos, com o objetivo de acompanhar e caracterizar a evolução da distribuição de tamanho de gotas de óleo das emulsões (CHUESIANG et al., 2018; POTEAU et al., 2005).

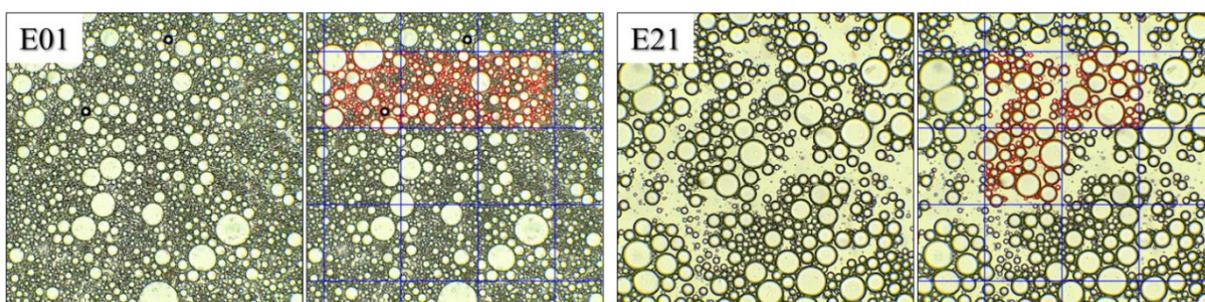
### 2.2.3 Tratamento dos dados microscópicos

O *software* utilizado para mensurar o tamanho de partículas e acompanhar a evolução no tempo foi o ImageJ (versão 1.49). Nessa análise de estabilidade foram selecionadas três microscopias para cada tempo (24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m), totalizando 18 microscopias por emulsão. Uma das três microscopias foi selecionada como modelo para cada tempo presentes no APÊNDICE B.

Como o procedimento de contagem e obtenção dos raios das gotas no *software* foi feito totalmente de forma manual, ou seja, circulando gota a gota individualmente, foi necessário fixar uma área de cerca de 750000 pixel<sup>2</sup> em cada microscopia para análise (~25% da microscopia) (PACIORNIK, 2019).

A Figura 16 exemplifica esse procedimento para as emulsões E01 (emulsão de referência) e a E21 (emulsão com eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) no tempo de um mês e pode-se observar a delimitação da área analisada referente a 25% pela malha de quadrantes na cor azul, escolhidos aleatoriamente.

Figura 16 – Exemplos do procedimento de marcação das gotas.



Legenda: Emulsões E01 (emulsão de referência) e E21 (emulsão com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) no tempo de 1mês após o preparo, antes e depois da marcação das gotas. Círculos vermelhos indicam as circunferências individuais de cada gota demarcada. As fronteiras da área analisada estão limitadas pela da malha de quadrantes na cor azul.

Fonte: A autora, 2022.

Os dados de raio foram convertidos de pixel para mm conforme as escalas adquiridas com as lâminas de calibração para cada aumento de lente e, então, transferidos para o *software* RStudio (versão 4.0.3).

A primeira etapa da análise exploratória dos dados obtidos foi investigar a presença de valores atípicos ou discrepantes (conhecidos também como *Outliers*), uma vez que a presença

deles pode distorcer conclusões baseadas em medidas descritivas paramétricas como média, desvio padrão e histogramas (BARNETT; LEWIS, 1994; LIMA et al., 2016; TRIOLA, 2012).

Alguns métodos estatísticos podem ser utilizados para a detecção de *outliers* em dados univariados. O modelo proposto por Tukey (ou método de Tukey) faz uso dos cinco números principais: o menor valor não anômalo que representa o limite inferior ( $L_I$ ), quartil inferior ( $Q_1$ ), mediana ( $Q_2$ ), quartil superior ( $Q_3$ ) e maior valor não anômalo, o limite superior ( $L_S$ ). O intervalo interquartil (IQR) é definido pela subtração ( $Q_3 - Q_1$ ). Um valor  $x$  qualquer é considerado *outlier* se estiver localizado na região  $\{x : Q_3 + c * IQR(X) < x \vee x < Q_1 - c * IQR(X)\}$  e a sua representação gráfica é chamada de *boxplot* (Figura 17) (FREITAS, 2019).

Em geral,  $c = [1.5, 3.0]$ , que se relaciona com dados contidos em determinadas distâncias numa distribuição normal, de acordo com a média ( $\mu$ ) e o desvio-padrão ( $\sigma$ ) a respeito da dispersão dos dados. Cada valor de desvio-padrão ( $1\sigma$ ,  $2\sigma$  e  $3\sigma$ ) corresponde a uma porcentagem da regra empírica de 68%, 95% e 99,7%, respectivamente. Nessa etapa foi considerado como *outlier* qualquer valor acima ou abaixo de  $\mu \pm 2.7\sigma$  correspondendo a  $c = 1.5$  que abrange 97% dos dados (Figura 18) (MONTGOMERY, 2003; NETO et al., 2017; TUKEY, 1977).

Figura 17 – Representação gráfica de um boxplot horizontal e a curva normal.

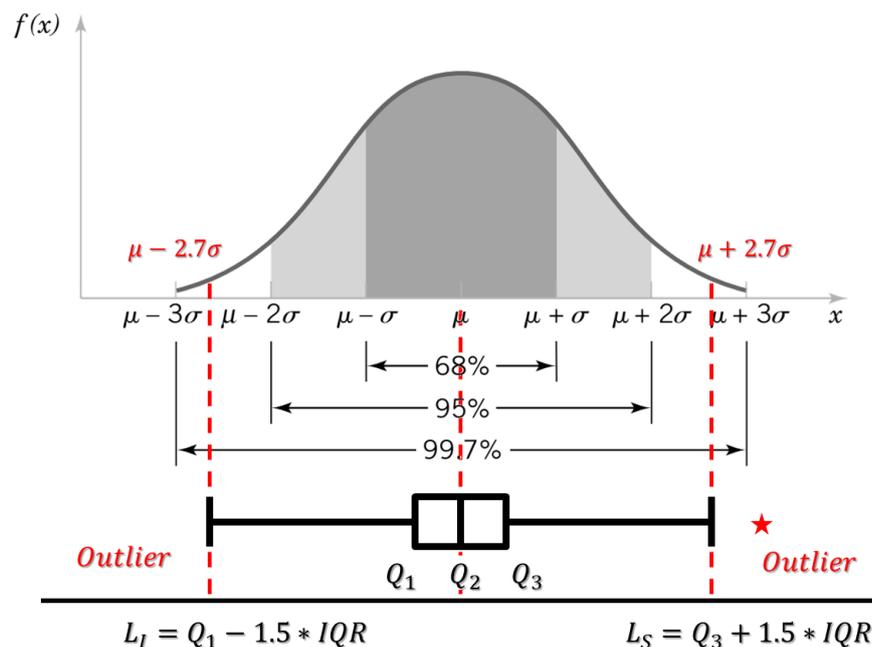
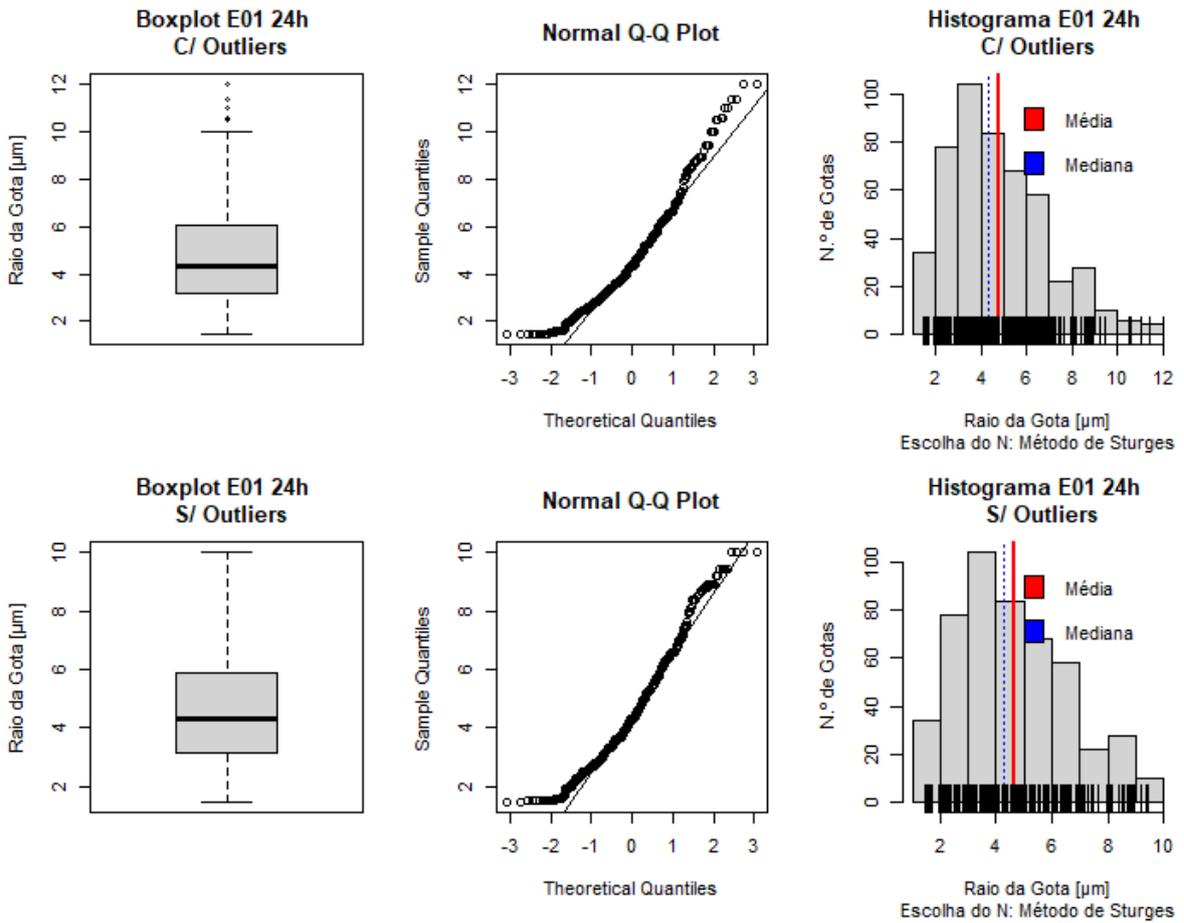


Figura 18 – Exemplo de remoção de *outliers* para emulsão E01 no tempo de 24h com nível de confiança de 97%.



Fonte: A autora, 2002.

Posteriormente, o número de classes de gotas foi obtido para cada tempo segundo a Regra de Sturges (1926) (SOUZA, 2020), que segue a Equação (9). Na Tabela 6, são reportados os valores de  $N$  obtidos, onde um valor de  $N$  médio equivalente a 11 classes foi encontrado.

$$N_b = 1 + \log_2 n \quad (9)$$

Em que  $n$  é o número de observações ou elementos numa amostra e  $N_b$  é o número de bins ou classes. Essa regra foi idealizada para aplicar a histogramas de largura de banda  $h$  fixa.

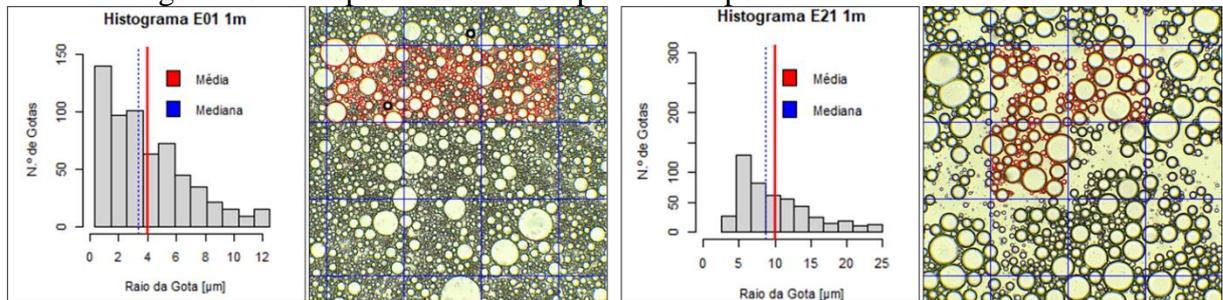
Tabela 6 – Valores de N obtidos para cada tempo da análise por emulsão.

| <b>Emulsão</b>                         | <b>24h</b> | <b>48h</b> | <b>7d</b> | <b>14d</b> | <b>1m</b> | <b>2m</b> | <b>N<sub>médio</sub> / Emulsão</b> | <b>N<sub>médio</sub></b> |
|--|------------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|------------------------------------|--------------------------|
| E01: H <sub>100%</sub>                 | 9          | 11         | 9         | 9          | 8         | 12        | 10                                 |                          |
| E02: T <sub>100%</sub>                 | 15         | 13         | 13        | 15         | 9         | 10        | 13                                 |                          |
| E03: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub> | 12         | 15         | 8         | 10         | 8         | 16        | 12                                 |                          |
| E04: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub> | 7          | 10         | 9         | 12         | 8         | 14        | 10                                 |                          |
| E05: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub> | 8          | 11         | 14        | 9          | 9         | 7         | 10                                 |                          |
| E09: H <sub>100%</sub>                 | 12         | 11         | 13        | 15         | 10        | 11        | 12                                 |                          |
| E10: T <sub>100%</sub>                 | 13         | 10         | 14        | 8          | 12        | 13        | 12                                 |                          |
| E06: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub> | 10         | 11         | 10        | 13         | 15        | 12        | 12                                 |                          |
| E07: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub> | 9          | 12         | 12        | 14         | 9         | 11        | 11                                 |                          |
| E08: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub> | 11         | 10         | 16        | 10         | 12        | 8         | 11                                 |                          |
| E16: H <sub>100%</sub>                 | 16         | 10         | 15        | 12         | 9         | 9         | 12                                 |                          |
| E17: T <sub>100%</sub>                 | 10         | 17         | 12        | 12         | 11        | 9         | 12                                 |                          |
| E18: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub> | 15         | 12         | 8         | 10         | 10        | 13        | 11                                 |                          |
| E19: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub> | 11         | 15         | 12        | 10         | 9         | 9         | 11                                 |                          |
| E20: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub> | 17         | 10         | 15        | 9          | 9         | 9         | 12                                 |                          |
| E21: H <sub>100%</sub>                 | 9          | 9          | 13        | 9          | 12        | 11        | 11                                 |                          |
| E22: T <sub>100%</sub>                 | 12         | 13         | 9         | 10         | 8         | 10        | 10                                 |                          |
| E23: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub> | 16         | 12         | 9         | 10         | 12        | 11        | 12                                 | 11                       |
| E24: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub> | 11         | 15         | 13        | 10         | 10        | 11        | 12                                 |                          |
| E25: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub> | 12         | 11         | 11        | 12         | 10        | 14        | 12                                 |                          |
| E26: H <sub>100%</sub>                 | 11         | 11         | 15        | 9          | 11        | 9         | 11                                 |                          |
| E27: T <sub>100%</sub>                 | 15         | 10         | 13        | 13         | 10        | 15        | 13                                 |                          |
| E28: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub> | 9          | 9          | 14        | 12         | 12        | 12        | 11                                 |                          |
| E29: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub> | 17         | 11         | 15        | 14         | 8         | 8         | 12                                 |                          |
| E30: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub> | 10         | 10         | 12        | 12         | 12        | 13        | 12                                 |                          |
| E31: H <sub>100%</sub>                 | 11         | 9          | 10        | 13         | 15        | 8         | 11                                 |                          |
| E32: T <sub>100%</sub>                 | 10         | 11         | 10        | 15         | 11        | 10        | 11                                 |                          |
| E33: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub> | 10         | 15         | 10        | 11         | 11        | 12        | 12                                 |                          |
| E34: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub> | 9          | 10         | 11        | 12         | 12        | 10        | 11                                 |                          |
| E35: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub> | 12         | 12         | 13        | 14         | 14        | 13        | 13                                 |                          |
| E36: H <sub>100%</sub>                 | 16         | 11         | 14        | 8          | 12        | 13        | 12                                 |                          |
| E37: T <sub>100%</sub>                 | 9          | 15         | 11        | 11         | 15        | 9         | 12                                 |                          |
| E38: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub> | 10         | 8          | 10        | 13         | 12        | 7         | 10                                 |                          |
| E39: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub> | 14         | 14         | 10        | 15         | 11        | 8         | 12                                 |                          |
| E40: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub> | 11         | 11         | 11        | 12         | 6         | 13        | 11                                 |                          |

Fonte: A autora, 2022.

O número de classe foi fixado em 11 classes, a fim de facilitar a comparação entre histogramas de diferentes amostras. Em seguida, para cada tempo de análise da emulsão, foi elaborado um histograma com a distribuição do raio da partícula para todas as emulsões (APÊNDICE B). Na Figura 19, é reportado um exemplo desses histogramas para a emulsão E01 (emulsão de referência) e a E21 (emulsão com eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), no tempo de um mês, em conjunto, complementando-os com os valores de raio da gota médio e mediana do conjunto de dados.

Figura 19 – Histogramas das emulsões E01 e E21 com a distribuição do tamanho do raio da gota e suas respectivas microscopias no tempo de 1m.



Fonte: A autora, 2022.

A partir dos dados dos histogramas, foram obtidos os valores de raio médio para cada tempo de cada emulsão, em conjunto com os valores calculados de desvio-padrão amostral (Equação (10)) e erro-padrão amostral (Equação (11)) ( $s_{\bar{X}}$ ), que se trata de medidas descritivas de dispersão da amostra em relação à média e da variabilidade da média de amostra.

No cálculo do erro-padrão amostral foi adotado como coeficiente o valor igual a dois, que corresponde a um grau de confiança de 95% para o intervalo (associado à distribuição normal). Logo, os valores apresentados no capítulo de resultados correspondem ao seguinte formato ( $\bar{X} \pm 2 * s_{\bar{X}}$ ) (MONTGOMERY, 2003; PAES, 2008).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (10)$$

$$s_{\bar{X}} = c * \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (11)$$

Em que  $n$  é o número de observações ou elementos numa amostra,  $\bar{X}$  é a média amostral,  $X_i$  é o  $i$ -ésimo valor da variável  $X$ ,  $s$  é desvio padrão amostral,  $s_{\bar{X}}$  o erro padrão amostral e  $c = 2$ .

Vale ressaltar que os autores dos trabalhos da literatura utilizados na revisão bibliográfica e na metodologia dessa dissertação, majoritariamente, não relataram de forma mais específica a análise microscópica estudada como, por exemplo, tratamento estatístico abordado, número de microscopias analisadas e sua reprodutibilidade ou reportaram regiões mais atípicas de aglomerados de gotas.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente a respeito das análises físico-químicas como massa específica, viscosidade, potencial Zeta e as análises macroscópica e microscópica. Adicionalmente são comparados com trabalhos similares da literatura.

#### 3.1 Análises de massa específica, viscosidade e potencial Zeta

A taxa de coalescência é influenciada, dentre outros fatores, pela diferença de massa específica entre as fases e viscosidade da fase contínua, como já mencionado (Capítulo 1).

As emulsões contendo eletrólitos foram obtidas nas concentrações de 35 g/L (água do mar como referência) para os íons monovalentes (NaCl, NaBr e KCl) e 22.15, 28.35 e 18.96 g/L para os íons multivalentes  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{MgCl}_2$ , respectivamente, respeitando o mesmo valor de força iônica, conforme descrito na seção 2.2.1.

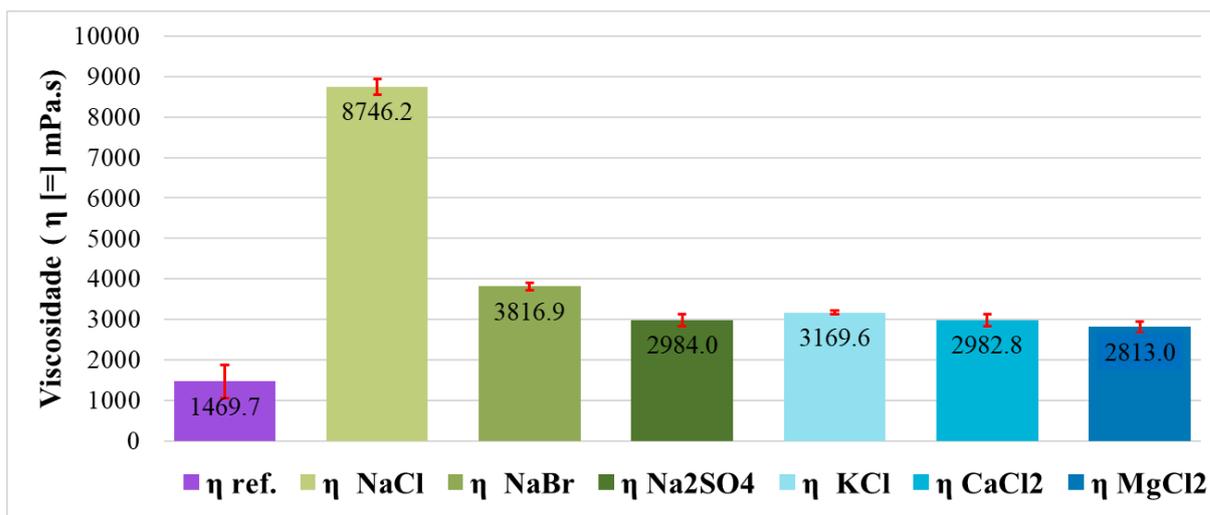
A Tabela 7 reporta os resultados obtidos de massa específica dos componentes puros, salmouras formadas pela fase aquosa adicionada de cada sal (NaCl, NaBr,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , KCl,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$ ) e para cada fase oleosa estudada acrescida de SPAN 80. As emulsões contendo eletrólitos foram obtidas nas concentrações de 35 g/L (água do mar como referência) para os íons monovalentes (*NaCl, NaBr e KCl*) e 22.15, 28.35 e 18.96 g/L para os íons multivalentes *CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e MgCl<sub>2</sub>*, respectivamente, respeitando o mesmo valor de força iônica conforme descrito na seção 2.2.1. A Figura 20 reporta os valores de viscosidade obtidos para as emulsões de referência e as emulsões contendo eletrólitos.

Tabela 7 – Valores experimentais de massa específica [ $g/m^3$ , à 25 °C].

| Amostra                                     | Massa específica ( $\rho$ ) $\pm$ s* <sup>1</sup> [ $g/m^3$ , à 25 °C] |
|---|--|
| <b>Salmouras e H<sub>2</sub>O Ultrapura</b> |  |
| NaCl  | 1.0205 $\pm$ 5.16E-05  |
| NaBr  | 1.0231 $\pm$ 8.16E-05  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>             | 1.0221 $\pm$ 0.00E+00  |
| KCl   | 1.0183 $\pm$ 4.08E-05  |
| CaCl <sub>2</sub>                           | 1.0094 $\pm$ 4.08E-05  |
| MgCl <sub>2</sub>                           | 1.0115 $\pm$ 4.08E-05  |
| H <sub>2</sub> O Ultrapura                  | 0.9971 $\pm$ 6.06E-05  |
| <b>Fase Oleosa + Span 80</b>                |  |
| Heptano <sub>100%</sub>                     | 0.9206 $\pm$ 7.20E-04  |
| Tolueno <sub>100%</sub>                     | 0.8073 $\pm$ 1.17E-04  |
| H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub>           | 0.8628 $\pm$ 4.08E-04  |
| H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub>           | 0.8319 $\pm$ 4.08E-05  |
| H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub>           | 0.8907 $\pm$ 1.97E-04  |

Legenda: \*<sup>1</sup>: Desvio-padrão amostral.

Fonte: A autora, 2022.

Figura 20 – Valores de viscosidade das emulsões [ $\eta$  [=] mPa.s à 25  $\pm$  1 °C].

Fonte: A autora, 2022.

A adição de sal leva a um aumento da massa específica da água nas amostras de salmouras obtidas de cerca de 2%. Comparando a massa específica média obtida entre as salmouras a diferença entre ela e a massa específica média das fases oleosas foi de aproximadamente 15%.

A diferença de massa específica entre a fase aquosa (sem dição de eletrólitos) e a fase orgânica composta por 100% de heptano e 100% de tolueno foi de cerca de 7.6% e 19%, respectivamente. Com a adição de eletrólitos o valor médio da diferença foi de 9.5% para 100% de heptano e 20.7% para 100% de tolueno o que pode explicar parcialmente a formação de uma % Vol. de FA mais significativa nas emulsões T 100%.

Na literatura em trabalhos nos quais o fenômeno de cremação das emulsões não é observado, esse valor, em geral, é menor que 10%. Por exemplo, um sistema estudado por Liu et al. (2011), em que a FD também é formada por heptano – agente emulsificante formado por partículas de poli(N-isopropilacrilamida/ácido metacrílico) – foi verificada uma diferença de massa específica igual a zero, enquanto que Britto (2013) verificou uma diferença de 9% ao analisar óleo cru. Assim, pode-se concluir que a diferença de massa específica entre as fases pode ter sido um fator importante na desestabilização das emulsões aqui estudadas, em especial para aquelas mais ricas em tolueno, para as quais as diferenças eram maiores.

A adição de sal também levou a um grande aumento nos valores de viscosidade quando comparado com os valores das emulsões de referência. As emulsões com NaCl apresentaram o maior valor médio de viscosidade ( $8746.2 \pm 2.01E+02$  mPa.s), um aumento de quase 6 vezes em relação ao grupo de referência ( $1469.7 \pm 4.01E+02$  mPa.s). A viscosidade aumentou na seguinte ordem: Referência <  $MgCl_2$  <  $CaCl_2$  <  $Na_2SO_4$  < KCl < NaBr < NaCl (Figura 20). A viscosidade quase quadruplicou na série de sódio, enquanto na série do cloreto duplicou. A viscosidade das emulsões pode ser substancialmente maior do que a viscosidade do óleo ou da água, por apresentarem comportamento não newtoniano decorrente da “aglomeração” de gotículas, quando submetidas a perturbações (KOKAL; ARAMCO, 2005).

Na diagonal da Tabela 8, são demonstrados os valores de potencial Zeta obtidos para cada emulsão analisada e abaixo delas estão os p-valores (probabilidade de significância) obtidos na análise da variância (ANOVA – Teste F) feita nos valores de potencial Zeta (MONTGOMERY, 2003). Foi aplicado o teste estatístico com objetivo de determinar a existência de diferenças significativas dos valores entre os grupos. A hipótese nula do teste afirma que não há diferença entre as médias dos valores de potencial Zeta para um nível de

significância de 0.05 ( $\alpha$ ). Para um p-valor  $\leq \alpha$  significa que a diferença entre as médias é estatisticamente significativa.

Valores altos de potencial Zeta nas emulsões estão associados a uma alta repulsão eletrostática e, conseqüentemente, longas distâncias entre os mínimos de energia do sistema coloidal. A adição de eletrólitos ao sistema leva a uma diminuição do valor de potencial Zeta, pois aumenta-se a densidade volumétrica de carga, que leva a uma diminuição da camada difusa, ou seja, uma contração da DCE (DALVIN, 2011; KUNDU et al., 2013; LIMA, 2008).

Observa-se que todos os valores de potencial Zeta obtidos foram iguais ou menores que zero, variando entre -3.0 e 0.0 mV, o que significa que as partículas foram carregadas negativamente durante processo de emulsificação. Existe uma diferença significativa entre as emulsões de referência e as séries de sódio e cloreto (presença de eletrólito), segundo os valores do teste estatístico. Os resultados obtidos mostram que a presença de sais levou a diminuição do potencial Zeta, o que está de acordo com a literatura (seção 1.4).

Segundo Ríos et al. (1998), para contra-íons monovalentes, os valores em módulo de potencial Zeta de gotículas de emulsão O/A é relativamente alto em comparação com os de contra-íons multivalentes. Esse fenômeno foi observado na série de sódio (NaCl, NaBr e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e entre os sais KCl e CaCl<sub>2</sub> da série de cloreto, comparando os de p-valores obtidos entre sais.

Apesar de haver variações estatisticamente consideráveis nos valores de potencial Zeta obtidos para as diferentes amostras, essa variação foi quantitativamente pequena, logo não se espera que as diferenças de potencial Zeta reportadas justifiquem diferenças de estabilidade entre as emulsões estudadas que venham a ser reportadas nas próximas seções.

Tabela 8 – Valores médios de Potencial Zeta (mV) das emulsões de referência e com a presença de sais e p-valores da análise estatística F.

| Pot. Zeta [mV] \ p-valor                                   | Emulsão Ref. | Série Na <sup>+</sup> [NaCl] | Série Na <sup>+</sup> [NaBr] | Série Na <sup>+</sup> [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] | Série Cl <sup>-</sup> [KCl] | Série Cl <sup>-</sup> [CaCl <sub>2</sub> ] | Série Cl <sup>-</sup> [MgCl <sub>2</sub> ] |
|--|--------------|------------------------------|------------------------------|--|-----------------------------|--|--|
| <b>Emulsões Ref.</b>                                       | -3.0 ± 0.64  |                              |                              |  |                             |  |  |
| <b>Série Na<sup>+</sup> [NaCl]</b>                         | 2.13E-11     | -0.22 ± 0.13                 |                              |  |                             |  |  |
| <b>Série Na<sup>+</sup> [NaBr]</b>                         | 1.77E-12     | 0.5911                       | -0.17 ± 0.11                 |  |                             |  |  |
| <b>Série Na<sup>+</sup> [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b> | 2.2E-16      | 0.00114                      | 0.005727                     | -0.10 ± 0.06   |                             |  |  |
| <b>Série Cl<sup>-</sup> [KCl]</b>                          | 2.2E-16      | 3.73E-06                     | 2.90E-05                     | 0.112  | 0.0 ± 0.05                  |  |  |
| <b>Série Cl<sup>-</sup> [CaCl<sub>2</sub>]</b>             | 2.2E-16      | 2.10E-07                     | 1.87E-06                     | 0.02295  | 0.04771                     | -0.09 ± 0.04                               |  |
| <b>Série Cl<sup>-</sup> [MgCl<sub>2</sub>]</b>             | 2.2E-16      | 4.26E-08                     | 4.05E-07                     | 0.008541   | 0.2774                      | 0.7052                                     | 0.0 ± 0.04                                 |

Legenda: Diagonal da tabela corresponde aos valores de potencial Zeta médio de cada emulsão (retângulos cinza). Demais valores abaixo da diagonal correspondem aos p-valores obtidos no teste F. Retângulo verde: p-valor  $\leq \alpha$  significa que há diferença estatística significativa entre as médias. Retângulo vermelho: p-valor  $\geq \alpha$  significa que não há diferença estatística significativa entre as médias.

Fonte: A autora, 2022.

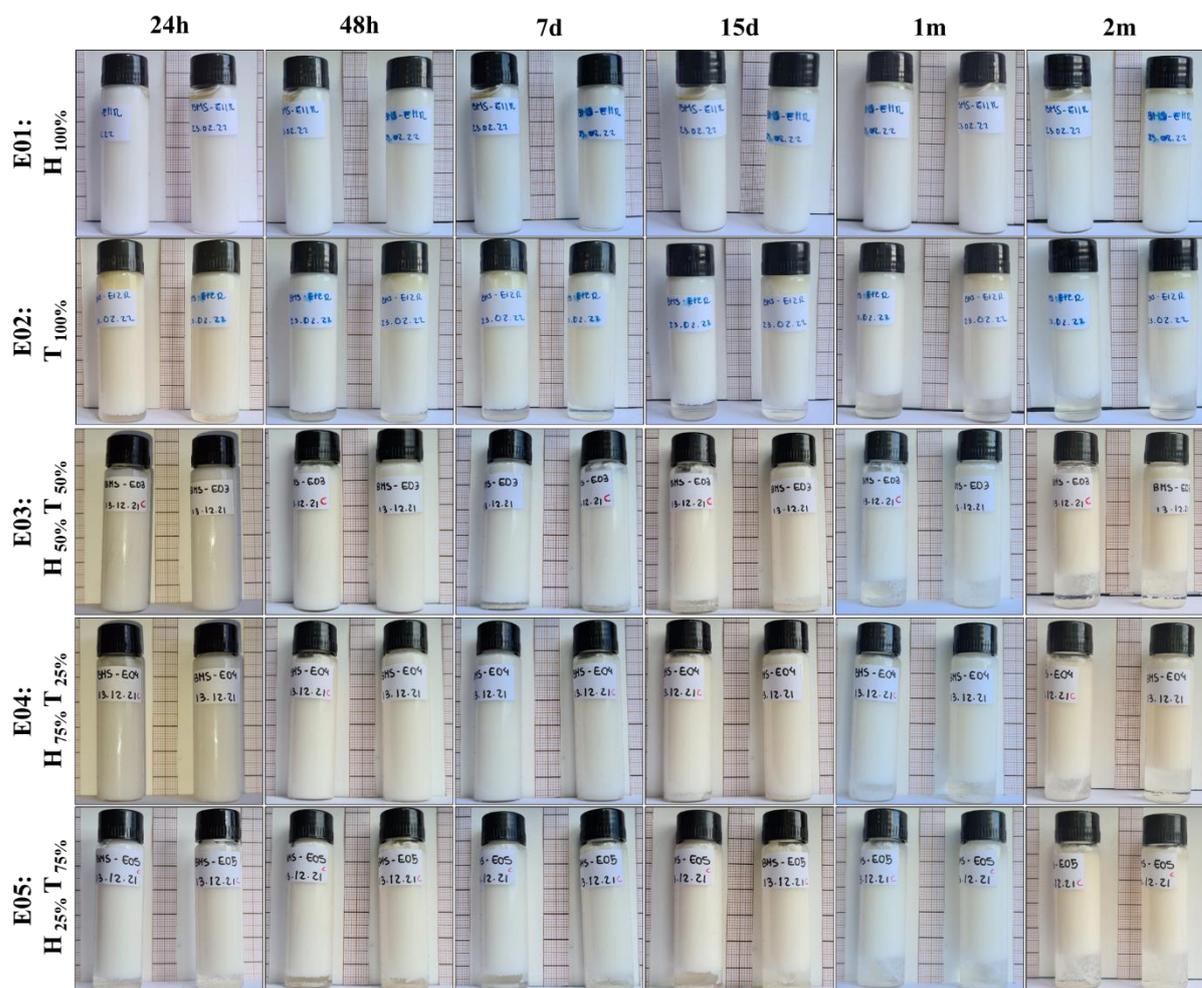
## 3.2 Análises de estabilidade

### 3.2.1 Análise macroscópica

A análise macroscópica foi determinada conforme a descrição na Seção 2.2.2. Os flaconetes das emulsões de referência (sem sal) nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m são apresentados na Figura 21. A mesma disposição das imagens dos flaconetes da análise

macroscópica foi usada para cada eletrólito da série do sódio: NaCl, NaBr, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e para a série do cloreto: KCl, MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub>.

Figura 21 – Análise macroscópica das emulsões de referência nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



Fonte: A autora, 2022.

Na Tabela 9, os principais aspectos qualitativos observados do macroscópico são reportados: a formação de fases (aquosa e oleosa) e mudanças significativas na fração volumétrica (% Vol.) das fases formadas ao longo do tempo.

Tabela 9 – Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões de referência ao longo do tempo.

| <b>Emulsões de referência</b>              | <b>Formação de Fase Aquosa (FA)</b> | <b>Formação de Fase Oleosa (FO)</b> | <b>Mudança significativa ao longo do tempo</b> |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| <b>E01: H<sub>100%</sub></b>               | Não.                                | Sim, em 24h.                        | Não.   |
| <b>E02: T<sub>100%</sub></b>               | Sim, em 24h.                        | Não.                                | A % Vol. da FA cresceu a partir de 7d.         |
| <b>E03: H<sub>50%</sub>T<sub>50%</sub></b> | Sim, em 7d.                         | Não.                                | A % Vol. da FA cresceu a partir de 15d.        |
| <b>E04: H<sub>75%</sub>T<sub>25%</sub></b> | Sim, em 15d.                        | Não.                                | A % Vol. da FA cresceu a partir de 1m.         |
| <b>E05: H<sub>25%</sub>T<sub>75%</sub></b> | Sim, em 24h.                        | Não.                                | A % Vol. da FA cresceu a partir de 15d.        |

Fonte: A autora, 2022.

As emulsões onde a fase oleosa é formada por 100% heptano (E01) e 100% de tolueno (E02) tiveram comportamentos opostos, na E01 formou-se apenas uma fase oleosa enquanto na E02 somente uma fase aquosa. Já as emulsões compostas por heptol na fase oleosa (E03<sub>H50%T50%</sub>, E04<sub>H75%T25%</sub> e E05<sub>H25%T75%</sub>) tiveram um comportamento semelhante ao da emulsão E02 e similar entre si, ou seja, formaram fases aquosas com frações volumétricas (% Vol.) diferentes, que aumentaram ao longo do tempo.

A emulsão com 100% de heptano demonstrou-se a mais estável dentre as emulsões de referência e, conforme observado, a estabilidade cresceu com o aumento da fração de heptano nas emulsões formadas por heptol. Conforme reportado, a diferença de massa específica entre as fases aquosa e 100% heptano foi menor em comparação com a E02 (100% tolueno). Essa diferença parece ser um dos principais fatores que explicam a separação de uma quantidade de fase aquosa mais significativa na emulsão com 100% de tolueno.

As emulsões de referência seguiram a seguinte ordem de estabilidade macroscópica E01 > E04 > E03 > E05 e E02. Os valores de viscosidade delas mostrou a mesma tendência, corroborando a indicação da literatura de que o aumento da viscosidade da emulsão leva a um aumento da estabilidade (seção 1.4).

As emulsões com adição de sais obtiveram comportamentos macroscópicos similares entre si, mas diferentes daqueles das emulsões de referência, as emulsões com sais com 100% de tolueno não formaram uma % Vol. de FA significativa como nas emulsões de referência, por exemplo. Todas as emulsões com adição de eletrólitos formaram uma % Vol. de FO que

na maioria permaneceu constante ao longo do tempo e somente algumas formaram uma pequena % Vol. de FA.

A Figura 22 reporta as imagens dos flaconetes da análise macroscópica do NaBr ao longo do tempo para exemplificação. A mesma disposição da análise macroscópica dos outros sais encontra-se no APÊNDICE A. Nas Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12 são apresentados os principais aspectos qualitativos observados do macroscópico para as emulsões da série de sódio.

Figura 22 – Análise macroscópica das emulsões contendo NaBr nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 10 – Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões com NaCl ao longo do tempo.

| <b>Emulsões NaCl</b>                       | <b>Formação de uma Fase Aquosa (FA)</b> | <b>Formação de uma Fase Oleosa (FO)</b> | <b>Mudança significativa ao longo do tempo</b>                    |
|--|---|---|---|
| <b>E09: H<sub>100%</sub></b>               | Não.                                    |   | A % Vol. da FO manteve-se constante.                              |
| <b>E10: T<sub>100%</sub></b>               | Não.                                    |   | A % Vol. da FO manteve-se constante.                              |
| <b>E06: H<sub>50%</sub>T<sub>50%</sub></b> | Sim, em 24h.                            | Sim, em 24h.                            | A % Vol. da FA e da FO mantiveram-se constantes.                  |
| <b>E07: H<sub>75%</sub>T<sub>25%</sub></b> | Não.                                    |   | A % Vol. da FO manteve-se constante.                              |
| <b>E08: H<sub>25%</sub>T<sub>75%</sub></b> | Sim, em 24h.                            |   | A % Vol. da FO ficou constante e a da FA cresceu a partir de 15d. |

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 11 – Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões contendo NaBr ao longo do tempo.

| <b>Emulsões NaBr</b>                        | <b>Formação de uma Fase Aquosa (FA)</b> | <b>Formação de uma Fase Oleosa (FO)</b> | <b>Mudança significativa ao longo do tempo</b>   |
|---|---|---|--|
| <b>E16: H<sub>100%</sub></b>                | Sim, em 15d.                            |   | A % Vol. da FA e da FO mantiveram-se constantes. |
| <b>E17: T<sub>100%</sub></b>                | Sim, em 24h.                            |   | A % Vol. da FA e da FO mantiveram-se constantes. |
| <b>E18: H<sub>50%</sub> T<sub>50%</sub></b> | Sim, em 48h.                            | Sim, em 24h                             | A % Vol. da FA e da FO mantiveram-se constantes. |
| <b>E19: H<sub>75%</sub> T<sub>25%</sub></b> | Não.                                    |   | A % Vol. da FO manteve-se constante.             |
| <b>E20: H<sub>25%</sub> T<sub>75%</sub></b> | Não.                                    |   | A % Vol. da FO manteve-se constante.             |

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 12 – Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões contendo Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ao longo do tempo.

| <b>Emulsões Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> | <b>Formação de uma Fase Aquosa (FA)</b> | <b>Formação de uma Fase Oleosa (FO)</b> | <b>Mudança significativa ao longo do tempo</b>                    |
|--|---|---|---|
| <b>E21: H<sub>100%</sub></b>                 | Sim, em 24h.                            |   | A % Vol. da FO ficou constante e a da FA cresceu a partir de 15d. |
| <b>E22: T<sub>100%</sub></b>                 | Não.                                    |   | A % Vol. da FO manteve-se constante.                              |
| <b>E23: H<sub>50%</sub> T<sub>50%</sub></b>  | Não.                                    | Sim, em 24h.                            | A % Vol. da FO manteve-se constante.                              |
| <b>E24: H<sub>75%</sub> T<sub>25%</sub></b>  | Sim, em 24h.                            |   | Não.  |
| <b>E25: H<sub>25%</sub> T<sub>75%</sub></b>  | Sim, em 24h.                            |   | A % Vol. da FA cresceu a partir de 48h.                           |

Fonte: A autora, 2022.

Todas as emulsões da série do sódio formaram uma fase oleosa, com uma % volumétrica que permaneceu constante ao longo do tempo. Em algumas emulsões, a fase oleosa formada foi adquirindo um aspecto mais amarelado-pardo ao longo do tempo, comparando-as com as emulsões de referência.

Das cinco emulsões contendo NaCl (E06 a E10), somente duas formaram uma fase aquosa (E08<sub>H25%T75%</sub> após 24h e a E06<sub>H50%T50%</sub> após 15d). As emulsões com NaBr obtiveram um resultado muito similar entre si. As emulsões E16<sub>H100%</sub>, E17<sub>T100%</sub> e E18<sub>H50%T50%</sub> formaram uma pequena e constante fração volumétrica de fase aquosa. Já no caso das emulsões com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a % volumétrica de fase aquosa formada cresceu ao longo do tempo nas emulsões E21<sub>H100%</sub> e E25<sub>H25%T75%</sub> e ficou constante na E24<sub>H75%T25%</sub>.

A turbidez das emulsões da série de sódio aparenta ser menor que a das emulsões de referência, enquanto nas emulsões E06<sub>H50%T50%</sub>, E08<sub>H25%T75%</sub>, E23<sub>H50%T50%</sub>, E24<sub>H75%T25%</sub>, E25<sub>H25%T75%</sub>, a turbidez aparentemente diminui ao longo do tempo. Isso pode estar relacionado com a distribuição de tamanho de gotas, que vai ser apresentada na próxima seção, na análise microscópica. Nas Tabela 13, Tabela 14 e Tabela 15, os principais aspectos qualitativos observados no teste macroscópico para as emulsões da série de cloreto são reportados.

Tabela 13 – Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões contendo KCl ao longo do tempo.

| Emulsões KCl                                | Formação de Fase Aquosa (FA) | Formação de Fase Oleosa (FO) | Mudança significativa ao longo do tempo                          |
|---|------------------------------|------------------------------|--|
| <b>E26: H<sub>100%</sub></b>                | Não.                         |                              | A % Vol. da FO diminuiu em 7d.                                   |
| <b>E27: T<sub>100%</sub></b>                | Sim, em 2m.                  |                              | A % Vol. da FO cresceu vagarosamente.                            |
| <b>E28: H<sub>50%</sub> T<sub>50%</sub></b> | Sim, em 1m.                  | Sim, em 24h                  | A % Vol. da FO ficou constante e a da FA cresceu a partir de 1m. |
| <b>E29: H<sub>75%</sub> T<sub>25%</sub></b> | Não.                         |                              | A % Vol. da FO manteve-se constante.                             |
| <b>E30: H<sub>25%</sub> T<sub>75%</sub></b> | Sim, em 1m.                  |                              | A % Vol. da FO ficou constante e a da FA cresceu a partir de 1m. |

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 14 – Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões contendo CaCl<sub>2</sub> ao longo do tempo.

| Emulsões CaCl <sub>2</sub>                  | Formação de Fase Aquosa (FA) | Formação de Fase Oleosa (FO) | Mudança significativa ao longo do tempo          |
|---|------------------------------|------------------------------|--|
| <b>E31: H<sub>100%</sub></b>                | Sim, em 1m.                  |                              | A % Vol. da FA e da FO mantiveram-se constantes. |
| <b>E32: T<sub>100%</sub></b>                | Sim, em 24h.                 |                              | A % Vol. da FA e da FO mantiveram-se constantes. |
| <b>E33: H<sub>50%</sub> T<sub>50%</sub></b> | Não.                         | Sim, em 24h.                 | A % Vol. da FO manteve-se constante.             |
| <b>E34: H<sub>75%</sub> T<sub>25%</sub></b> | Não.                         |                              | A % Vol. da FO manteve-se constante.             |
| <b>E35: H<sub>25%</sub> T<sub>75%</sub></b> | Sim, em 24h.                 |                              | A % Vol. da FO manteve-se constante.             |

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 15 – Principais aspectos observados na análise macroscópica das emulsões contendo  $MgCl_2$  ao longo do tempo.

| Emulsões<br>CaCl <sub>2</sub>               | Formação de<br>Fase Aquosa (FA) | Formação de<br>Fase Oleosa (FO) | Mudança significativa<br>ao longo do tempo                        |
|---|---------------------------------|---------------------------------|---|
| <b>E36: H<sub>100%</sub></b>                | Sim, em 24h.                    |                                 | A % Vol. da FO ficou constante e a da FA cresceu a partir de 48h. |
| <b>E37: T<sub>100%</sub></b>                | Não.                            |                                 | A % Vol. da FO manteve-se constante.                              |
| <b>E38: H<sub>50%</sub> T<sub>50%</sub></b> | Sim, em 24h.                    | Sim, em 24h.                    | A % Vol. da FO ficou constante e a da FA cresceu a partir de 7d.  |
| <b>E39: H<sub>75%</sub> T<sub>25%</sub></b> | Sim, em 24h.                    |                                 | Não.  |
| <b>E40: H<sub>25%</sub> T<sub>75%</sub></b> | Sim, em 24h.                    |                                 | A % Vol. da FO ficou constante e a da FA cresceu a partir de 7d.  |

Fonte: A autora, 2022.

Todas as emulsões da série do cloreto formaram uma fase oleosa cuja % volumétrica permaneceu constante ao longo do tempo, exceto para a E26<sub>H100%</sub>, que diminuiu em 7d. Além disso, em algumas emulsões, a fase oleosa formada, assim como no caso da série do sódio, tinha um aspecto mais amarelado-pardo na cor, comparando-as com as emulsões de referência.

Em relação às emulsões contendo KCl (E26 a E30), somente três (E27<sub>T100%</sub>, E28<sub>H50%T50%</sub> e E30<sub>H25%T75%</sub>) formaram uma % volumétrica ínfima de fase aquosa próximo de 1m, que são aquelas nas quais o heptano contribui mais na fase oleosa (50% a 100%).

As emulsões com CaCl<sub>2</sub> obtiveram um resultado muito similar entre si. As emulsões E31<sub>H100%</sub>, E32<sub>T100%</sub> e E35<sub>H25%T75%</sub> formaram uma pequena e constante fração volumétrica de fase aquosa. Já a % volumétrica da fase aquosa formada nas emulsões com MgCl<sub>2</sub> cresceu ao longo do tempo, exceto a E37<sub>T100%</sub> que não formou uma fase aquosa e a E39<sub>H75%T25%</sub> que permaneceu constante.

A turbidez em algumas emulsões da série do cloreto aparenta ser menor que a das emulsões de referência, e nas emulsões E28<sub>H50%T50%</sub>, E30<sub>H25%T75%</sub>, E36<sub>H100%</sub>, E37<sub>T100%</sub>, E38<sub>H50%T50%</sub> e E40<sub>H25%T75%</sub>, a turbidez aparentemente, diminui ao longo do tempo. A turbidez de uma emulsão é uma função da concentração e distribuição de tamanho das gotas. Numa emulsão O/A ela é diretamente proporcional ao número de gotas e inversamente proporcional

ao tamanho de gota. Assim, ela diminui, por exemplo, frente à coalescência das gotas associada ao fenômeno de envelhecimento de Ostwald. A turbidez está ligada aos fenômenos de desestabilização de emulsões (RÍOS; PAZOS; COCA, 1998).

Kundu et al. (2013) observaram que a turbidez decai com o tempo de forma exponencial e que em emulsões de O/A esse efeito é menor para eletrólitos monovalentes estudados (KCl e NaCl) que multivalentes ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CaCl}_2$ ). Esse mesmo comportamento também foi observado qualitativamente neste trabalho.

De um modo geral, as emulsões com adição de sais tiveram um comportamento similar formando uma fase oleosa e, na maioria dessas emulsões, não houve a formação de uma fase aquosa com fração volumétrica significativa, sendo que a viscosidade da emulsão aumentou com a adição de sal, como já reportado na Figura 20 ( $\eta_{\text{Referência}} < \eta_{\text{eletrólitos}}$ ).

Comparando as emulsões de referência com a FO formada por 100% de tolueno e as emulsões com a adição de sais não houve praticamente formação de uma FA com %Vol. significativa. Essa não formação de uma FA pode ser decorrente do aumento da viscosidade com a adição de sal somado aos efeitos de solvatação, ou seja, a adição de sal afetou a disponibilidade das moléculas de água no meio. Assim, pode-se dizer que a adição de eletrólito com a mesma força iônica da água do mar favoreceu a estabilidade do ponto de vista macroscópico, o que corrobora resultados apresentados na literatura (seção 1.4).

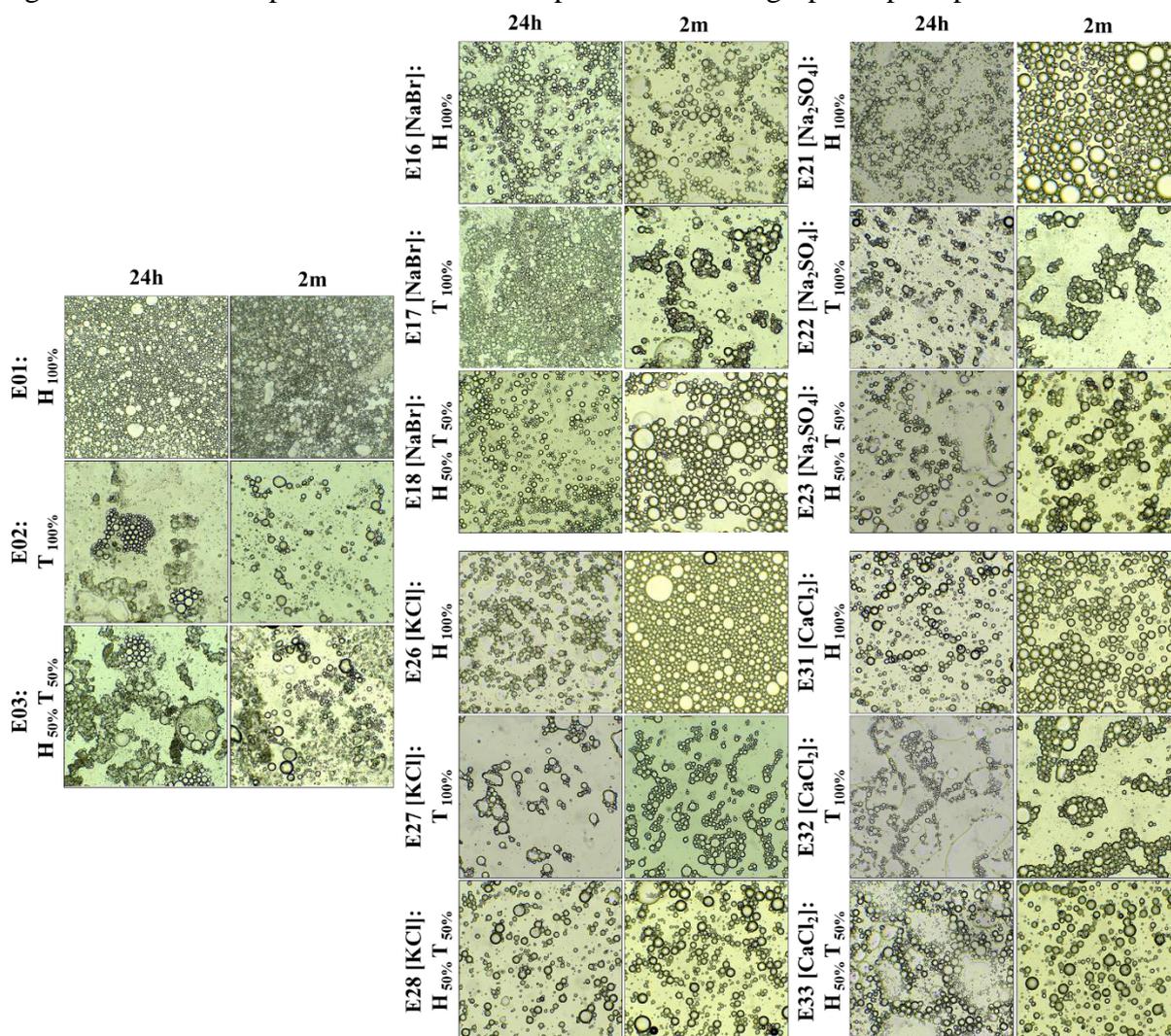
### 3.2.2 Análise microscópica qualitativa

A Figura 23 reporta microscopias referentes aos tempos de 24h e 2m das emulsões com a FO formada por 100% heptano (E01, E16, E21, E26 e E31), 100% tolueno (E01, E16, E21, E26 e E31) e o heptol<sub>H50%T50%</sub> (E03, E18, E23, E28 e E33) do grupo de referência, e com os sais KCl, NaBr,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CaCl}_2$  como exemplificação.

A análise visual das microscopias obtidas das emulsões de referência demonstra que as gotas formadas no caso de FO com caráter aromático (E01: 100% tolueno) possuem um aspecto menos aglomerado, com as delimitações da fronteira da gota mais definidas, comparando-as com as emulsões de FO saturada (E02: 100% heptano). As emulsões com adição de eletrólitos tiveram o efeito inverso, ou seja, na FO saturada formaram gotas espaçadas com fronteiras bem definidas e a FO aromática formou um aglomerado de gotas. As emulsões com heptol obtiveram um efeito híbrido. O tipo de íon e/ou a valência dele,

como pode-se observar, não afetou consideravelmente esse comportamento em relação ao tipo de FO reportado.

Figura 23 – Microscopias referentes aos tempos de 24 e 2m agrupadas por tipo de FO.



Legenda: 100% heptano (E01, E16, E21, E26 e E31), 100% tolueno (E01, E16, E21, E26 e E31) e o heptol<sub>H50%</sub>T<sub>50%</sub> (E03, E18, E23, E28 e E33) 24h e 2m.

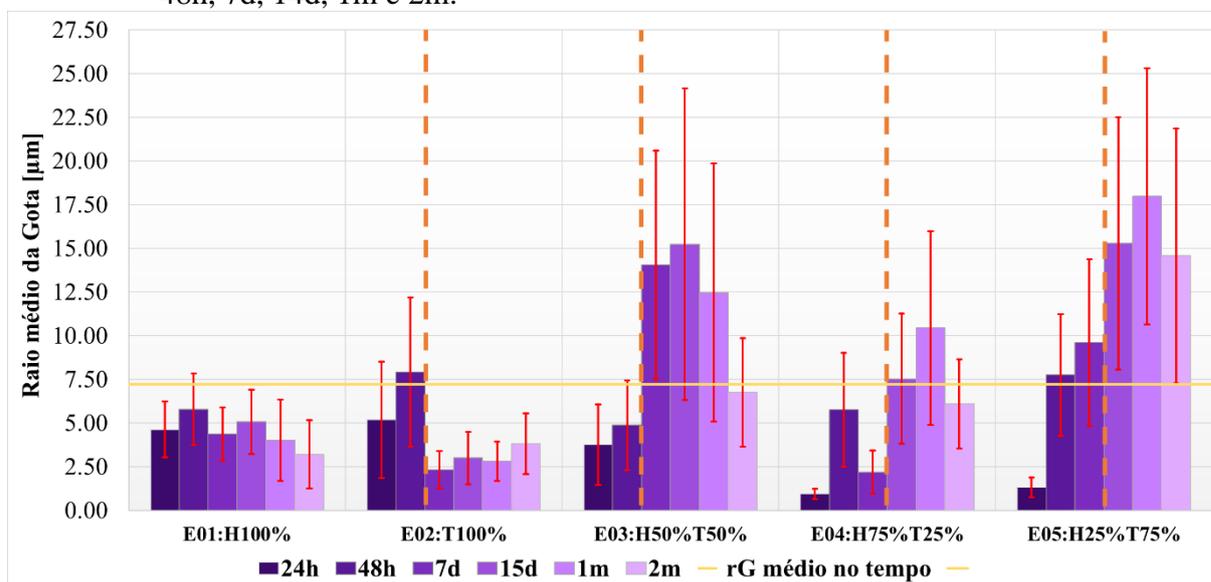
Fonte: A autora, 2022.

### 3.2.3 Análise microscópica quantitativa

Os dados da análise microscópica foram obtidos conforme as etapas descritas na seção 2.2.3. Na Figura 23, são reportados os valores obtidos de raio médio da gota ( $\mu\text{m}$ ) em cada tempo para as emulsões de referência. Cada conjunto de barras corresponde a uma emulsão do

grupo de referência, com suas respectivas incertezas experimentais (erro-padrão). As microscopias e os histogramas correspondentes encontram-se no APÊNDICE B.

Figura 24 – Dados de raio médio da gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões de referência nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m.



Legenda: (—): Valor de raio médio [ $\mu\text{m}$ ] no tempo da emulsão de referência. Linha tracejada vertical: Ocorrência de alterações no macroscópico, tais como aumento da % Vol. de FA ou FO.

Fonte: A autora, 2022.

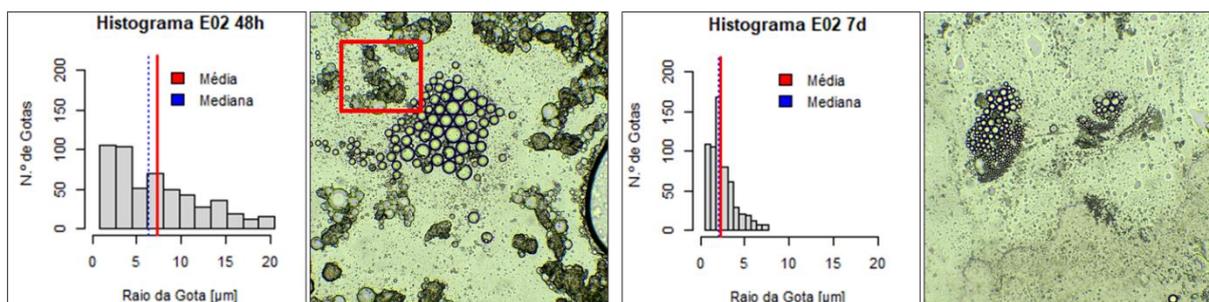
A emulsão E01, em que a fase oleosa é formada por 100% de heptano, não apresentou diferenças significativas no tamanho do raio médio na gota ao longo do tempo, permanecendo em torno de  $4.67 \pm 2.09 \mu\text{m}$ . Esse comportamento coincide com o macroscópico, que também não apresentou diferenças significativas ao longo do tempo (Tabela 1).

O raio da gota da emulsão de referência E02 (fase oleosa formada por 100% tolueno) apresentou uma queda em 7d, atingindo um valor de  $2.38 \pm 1.15 \mu\text{m}$  e evoluiu no tempo sem diferenças relevantes, já no seu comportamento macroscópico, a fração volumétrica da fase aquosa cresceu também a partir de 7d.

Na Figura 25, pode-se observar também reflexos dessas alterações nas microscopias analisadas, inclusive na faixa de distribuição. Liu et al. (2011) reportaram a presença de regiões de aglomerados de gotas para uma concentração menor de dispersante, região similar à região demarcada em vermelho (Figura 25), evidenciando a possível ocorrência do fenômeno de coalescência nas emulsões obtidas.

Em 7 dias houve um aumento da fração volumétrica da fase aquosa que é responsável por 90% (em massa) do preparo das emulsões. Sendo assim, o crescimento dessa fração volumétrica mais evidente macroscopicamente está associado à coalescência e diminuição do número de gotas, pois é necessária uma quantidade menor de água na região emulsificada para interagir com as gotas.

Figura 25 – Histogramas e microscopias da emulsão E02 ( $T_{100\%}$ ) nos tempos de 48h e 7d.



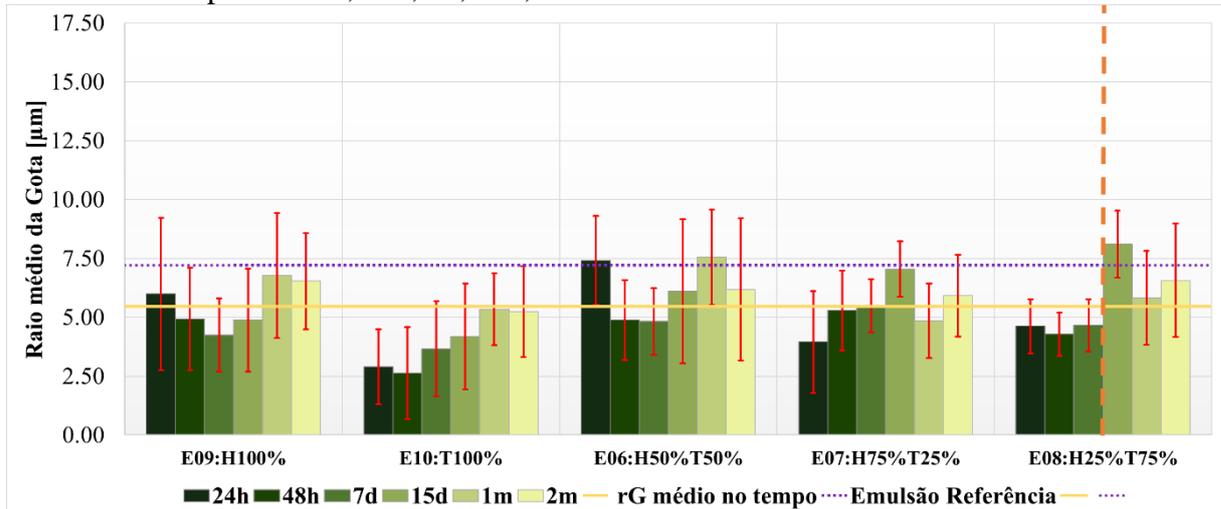
Fonte: A autora, 2022.

O raio médio das gotas da emulsão de referência E03 ( $H_{50\%}T_{50\%}$ ) aumentou entre os tempos de 48h e 7d, indo de  $4.87 \pm 2.57 \mu\text{m}$  para  $14.59 \pm 7.08 \mu\text{m}$  e a fração volumétrica da fase aquosa também evoluiu a partir de 7d. As emulsões de referência E04 ( $H_{75\%}T_{25\%}$ ) e E05 ( $H_{25\%}T_{75\%}$ ) tiveram um aumento em seus raios médios após 24h nos valores de  $0.96 \pm 0.32 \mu\text{m}$  para  $5.92 \pm 3.45 \mu\text{m}$  (E04) e de  $1.39 \pm 0.68 \mu\text{m}$  para  $8.08 \pm 3.88 \mu\text{m}$ , respectivamente. Ambas tiveram uma evolução crescente na % volumétrica da fase aquosa separada ao longo do tempo no macroscópico.

As emulsões de referência (E01 a E05) apresentaram um raio médio ao longo do tempo de  $6.95 \pm 0.47 \mu\text{m}$  e, como reportado, algumas mudanças no resultado do teste microscópico da emulsão refletiram em mudanças em seu resultado macroscópico.

Nas Figuras 26 a 28, são reportados os valores obtidos de raio médio da gota ( $\mu\text{m}$ ) em cada tempo para as emulsões da série do sódio, com suas respectivas incertezas experimentais (erro-padrão).

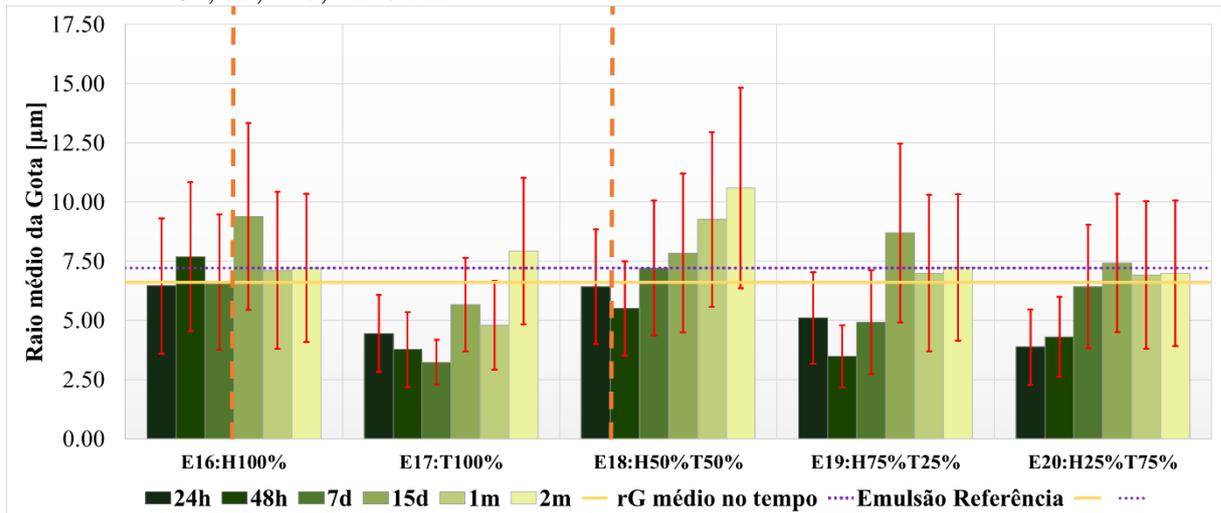
Figura 26 – Dados de raio médio da gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões com NaCl da série de sódio nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m.



Legenda: (—): Valor de raio médio [ $\mu\text{m}$ ] no tempo da emulsão com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (···): Valor de raio médio [ $\mu\text{m}$ ] no tempo da emulsão de referência. Linha tracejada vertical: Ocorrência de alterações no macroscópico, tais como aumento da % Vol. de FA ou FO.

Fonte: A autora, 2022.

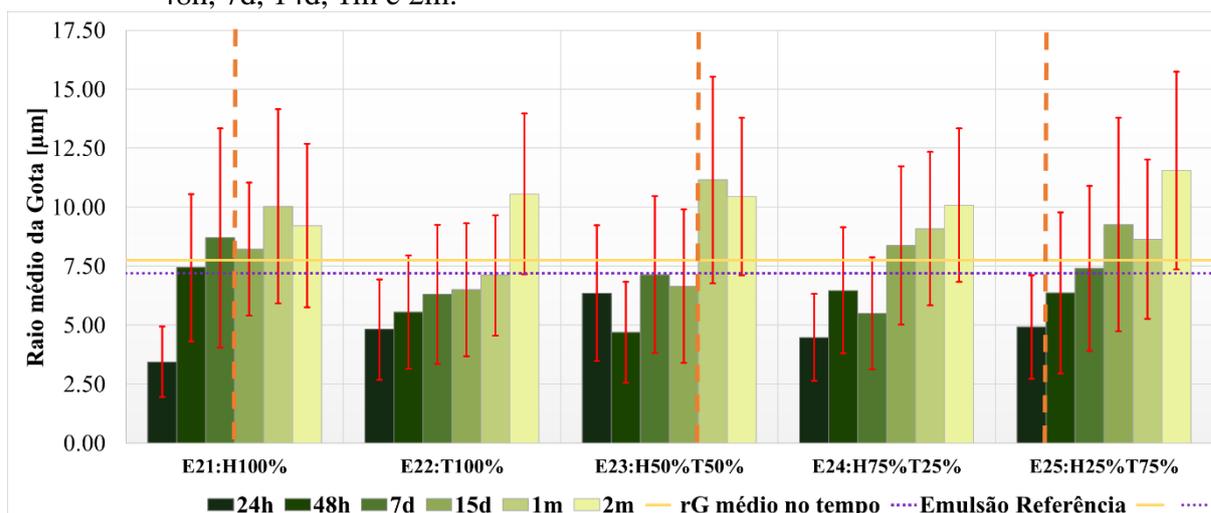
Figura 27 – Dados de raio médio de gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões com NaBr nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m.



Legenda: (—): Valor de raio médio [ $\mu\text{m}$ ] no tempo da emulsão com  $\text{NaBr}$ . (···): Valor de raio médio [ $\mu\text{m}$ ] no tempo da emulsão de referência. Linha tracejada vertical: Ocorrência de alterações no macroscópico, tais como aumento da % Vol. de FA ou FO.

Fonte: A autora, 2022.

Figura 28 – Dados de raio médio da gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m.



Legenda: (—): Valor de raio médio [ $\mu\text{m}$ ] no tempo da emulsão com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (---): Valor de raio médio [ $\mu\text{m}$ ] no tempo da emulsão de referência. Linha tracejada vertical: Ocorrência de alterações no macroscópico, tais como aumento da % Vol. de FA ou FO.

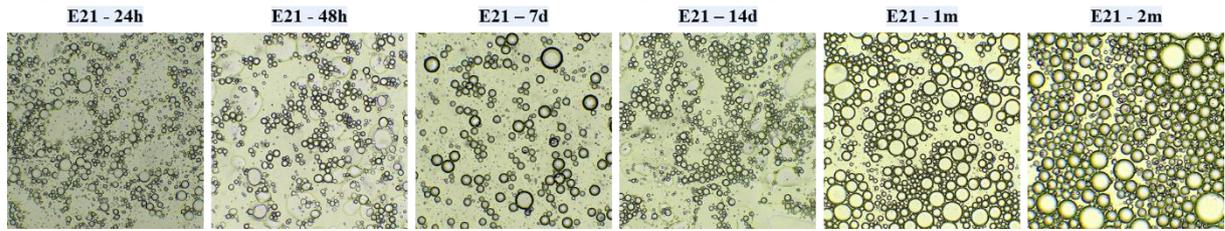
Fonte: A autora, 2022.

As emulsões com  $\text{NaCl}$  (E06 a E10) não apresentaram mudanças expressivas ao longo do tempo em seu raio médio da gota, com exceção da E08 (H<sub>25%</sub>T<sub>75%</sub>), em que o raio teve um aumento entre 7d e 15d, indo de  $4.70 \pm 1.17 \mu\text{m}$  para  $8.22 \pm 1.55 \mu\text{m}$ . Esse comportamento foi similar também no macroscópico, pois a E08 formou uma fração volumétrica de fase aquosa maior, comparando-a com as demais, desde o tempo de 24h e cresceu a partir de 15d. O raio médio no tempo das emulsões com  $\text{NaCl}$  foi de  $5.47 \pm 0.26 \mu\text{m}$ .

Assim como as emulsões com  $\text{NaCl}$ , as emulsões com  $\text{NaBr}$  não reportaram diferenças significativas ao longo do tempo em seu raio médio por emulsão, e o valor médio do raio para esse grupo foi de  $6.60 \pm 0.37 \mu\text{m}$ , ainda que pareça haver uma certa tendência de crescimento em algumas emulsões, que não supera o valor da incerteza experimental.

O raio médio das emulsões com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aparentemente cresceu ao longo do tempo, sendo que apresentaram um crescimento estatisticamente inequívoco no raio médio da gota, comparando os tempos de 24h/48h e 2m, o que pode ser observado também na sequência das imagens microscópicas ao longo do tempo, reportadas na Figura 29.

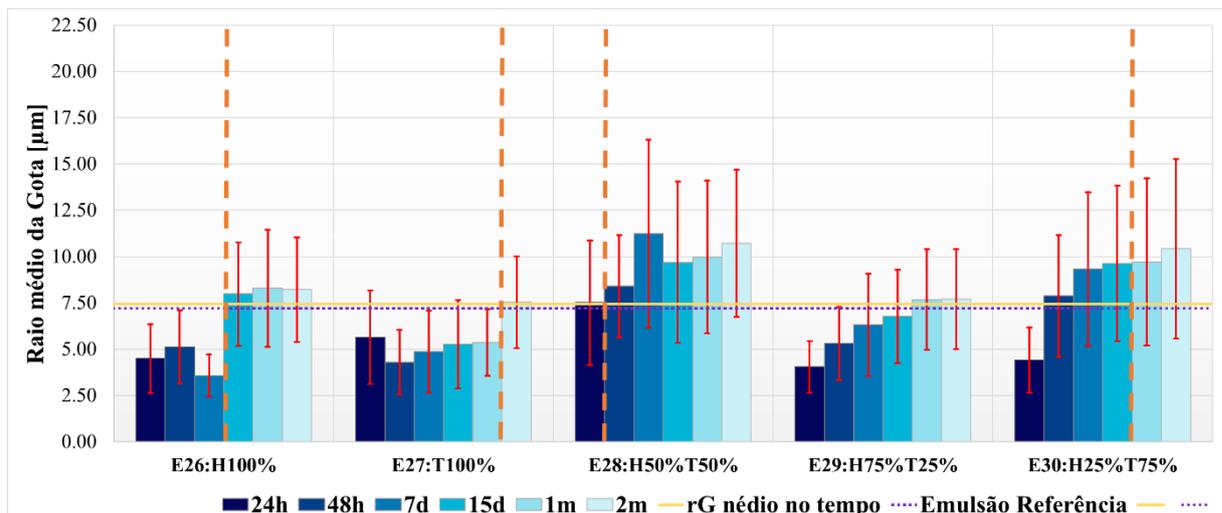
Figura 29 – Microscopias da emulsão E21 ao longo do tempo.



Fonte: A autora, 2022.

O valor médio do raio para esse grupo foi de  $7.74 \pm 0.43 \mu\text{m}$ . O comportamento no macroscópico foi relativamente similar para as emulsões da série do sódio com NaBr e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ou seja, com poucas mudanças relevantes, o que coincide com os resultados microscópicos observados. Nas Figura 30, 30 e Figura 32 são reportados os valores obtidos de raio médio da gota ( $\mu\text{m}$ ) em cada tempo, para as emulsões da série do cloreto, com suas respectivas incertezas experimentais (erro-padrão).

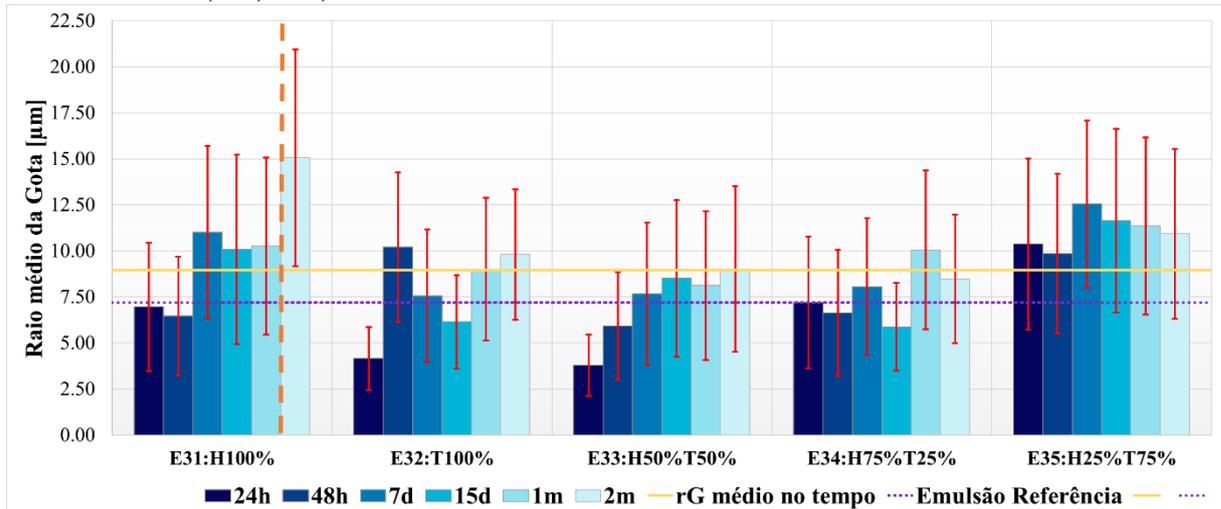
Figura 30 – Dados de raio médio da gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões com KCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m.



Legenda: (—): Valor de raio médio [ $\mu\text{m}$ ] no tempo da emulsão com KCl. (---): Valor de raio médio [ $\mu\text{m}$ ] no tempo da emulsão de referência. Linha tracejada vertical: Ocorrência de alterações no macroscópico, tais como aumento da % Vol. de FA ou FO.

Fonte: A autora, 2022.

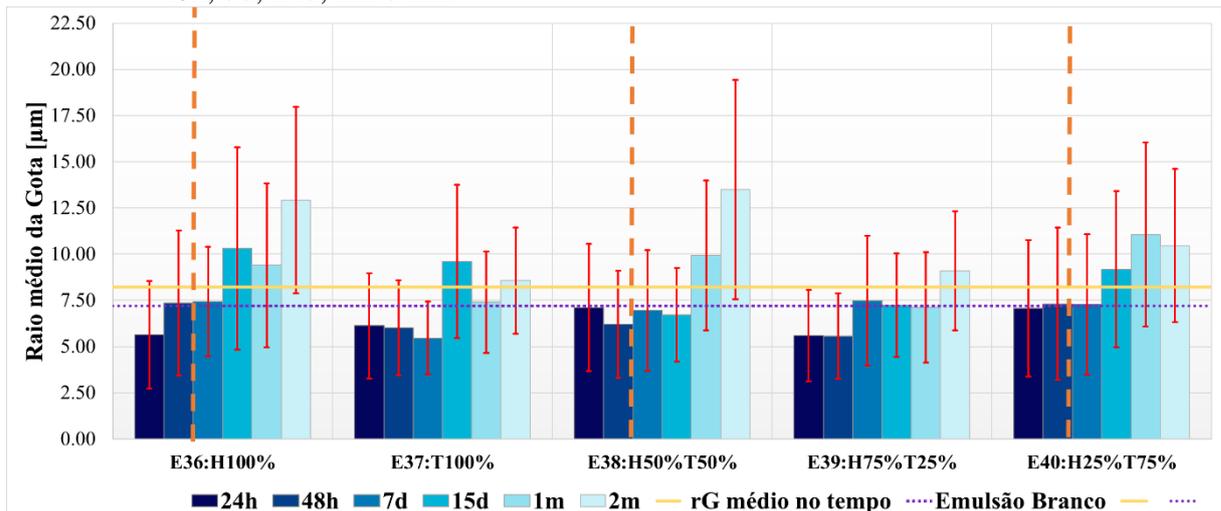
Figura 31 – Dados de raio médio da gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões com  $\text{CaCl}_2$  nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m.



Legenda: (—): Linha de referência do valor de raio médio [ $\mu\text{m}$ ] no tempo da emulsão com  $\text{CaCl}_2$ . (···): Linha de referência do valor de raio médio [ $\mu\text{m}$ ] no tempo da emulsão de referência. Linha tracejada vertical: Ocorrência de alterações no macroscópico, tais como aumento da % Vol. de FA ou FO.

Fonte: A autora, 2022.

Figura 32 – Dados de raio médio da gota [ $\mu\text{m}$ ] das emulsões com  $\text{MgCl}_2$  nos tempos de 24h, 48h, 7d, 14d, 1m e 2m.



Legenda: (—): Valor de raio médio [ $\mu\text{m}$ ] no tempo da emulsão com  $\text{MgCl}_2$ . (···): Valor de raio médio [ $\mu\text{m}$ ] no tempo da emulsão de referência. Linha tracejada vertical: Ocorrência de alterações no macroscópico, tais como aumento da % Vol. de FA ou FO.

Fonte: A autora, 2022.

As emulsões com  $\text{KCl}$  (E26 a E30) não apresentaram mudanças estatisticamente expressivas ao longo do tempo no raio médio da gota (embora pareça haver uma tendência de

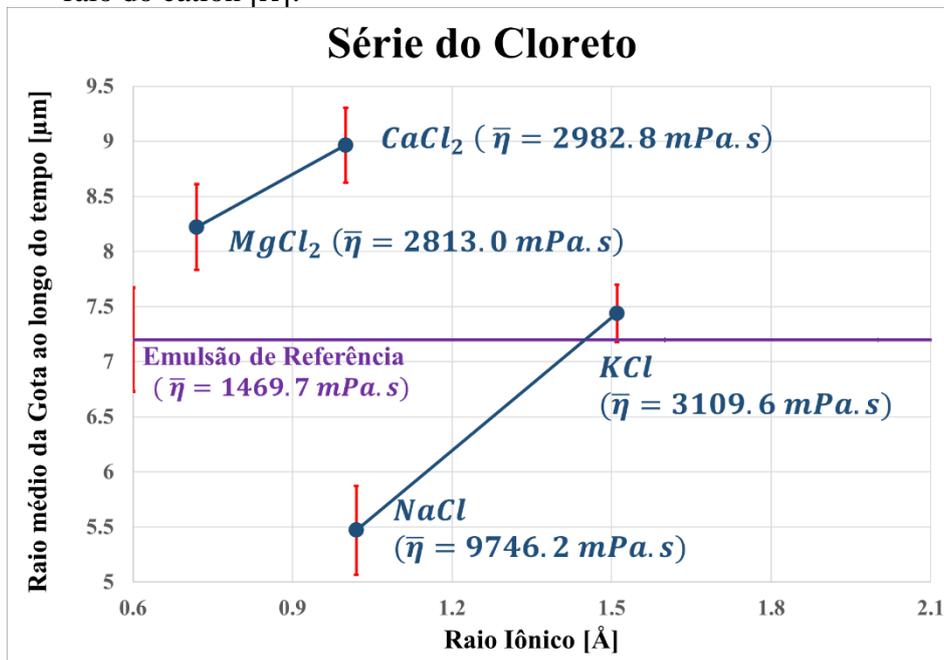
aumento, esta não supera o valor da incerteza experimental), com exceção da E26 ( $H_{100\%}$ ) em que o raio aumentou entre 7d e 15d, indo de  $3.70 \pm 1.26 \mu\text{m}$  para  $8.15 \pm 3.00 \mu\text{m}$ .

Essas emulsões contendo KCl resultaram em um valor médio do raio  $7.44 \pm 0.40 \mu\text{m}$  no tempo. O mesmo panorama se repete para o grupo do  $\text{CaCl}_2$ , para o qual somente a emulsão  $E32_{T100\%}$  apresentou um acréscimo estatisticamente considerável no valor do raio comparando 24h e 2m, indo de  $4.34 \pm 1.94 \mu\text{m}$  para  $9.86 \pm 3.50 \mu\text{m}$ . O valor médio do raio do  $\text{CaCl}_2$  no tempo foi de  $8.97 \pm 0.54 \mu\text{m}$

As emulsões com  $\text{MgCl}_2$  (E36 a E40) não apresentaram mudanças expressivas ao longo do tempo, apresentando valor de raio médio de gota no tempo igual a  $8.22 \pm 0.42 \mu\text{m}$ . Como já reportado, o comportamento macroscópico das emulsões da série do cloreto resultou em um aspecto visual muito similar entre si.

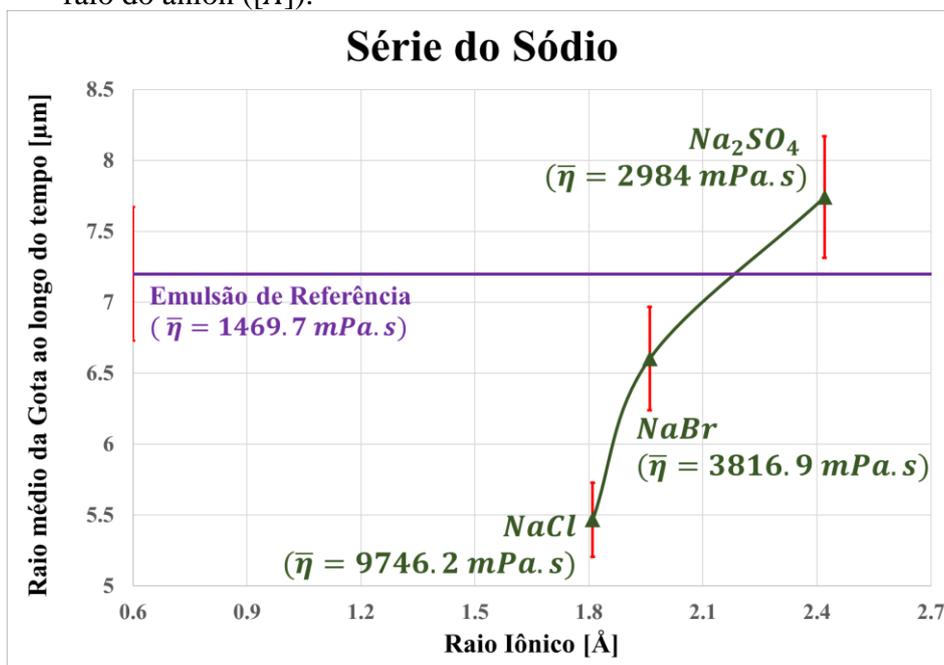
As Figura 33 e Figura 34 reportam a relação entre o raio do íon (dados de raio efetivo do íon empíricos) (NAVARRO; ZANARDO; MONTIBELLER, 2017; SHANNON, 1976; SHANNON; PREWITT, 1969) e o diâmetro da gota médio ao longo do tempo para a emulsão de referência e também para as emulsões contendo sais das séries de cloreto e sódio, com suas respectivas incertezas experimentais (erro-padrão), além dos valores de viscosidades obtidos.

Figura 33 – Raio médio da gota ao longo do tempo [ $\mu\text{m}$ ] dos sais da série de sódio *versus* o raio do cátion [ $\text{Å}$ ].



Fonte: A autora, 2022.

Figura 34 – Raio médio da gota ao longo do tempo [ $\mu\text{m}$ ] dos sais da série de sódio versus o raio do ânion ( $\text{\AA}$ ).



Fonte: A autora, 2022.

A análise da série do cloreto foi feita comparando os pares de sais monovalentes (NaCl e KCl) e os sais multivalentes (CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub>). A diferença entre os raios médios da gota ao longo do tempo e viscosidade é maior entre NaCl e KCl comparada com CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub>. Observa-se que os valores de tamanho de gota e viscosidade são inversamente proporcionais para os íons monovalentes, corroborando a literatura, que certifica que há um aumento de viscosidade em sistemas dispersos formados por partículas menores (seção 1.4) O mesmo ocorre na série de sódio, ou seja, a viscosidade diminuiu com o aumento do raio médio da gota.

Em relação aos sais CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub> como diferença de viscosidade entre eles não apresentaram uma diferença estatisticamente significativa e a diferença entre os raios é menor, esse efeito do tamanho de partícula na viscosidade pode ter tido uma magnitude menor comparando-os com os demais.

Os resultados reportaram que o raio médio da gota ao longo do tempo cresce com o raio iônico e a adição de um íon pode levar a um aumento ou diminuição do raio médio da gota em relação ao raio médio da gota das emulsões de referência. Na série do Cl<sup>-</sup>, a adição do íon Na<sup>+</sup> levou a uma diminuição do tamanho de gota em relação às emulsões de referência

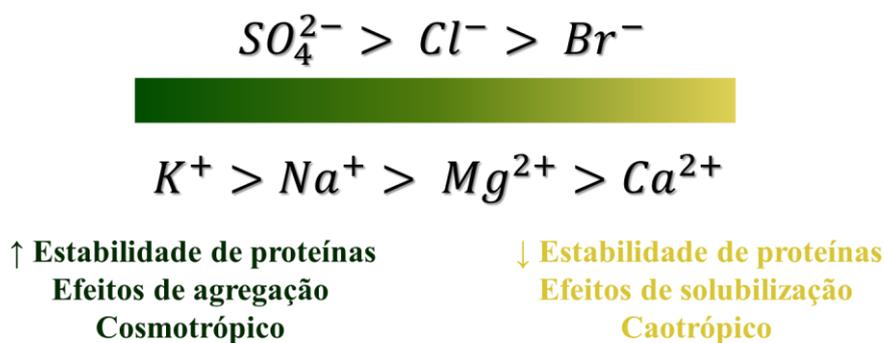
enquanto a adição dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  resultaram em um aumento. Enquanto na série do  $\text{Na}^+$  os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Br}^-$  não obtiveram uma diferença estatisticamente significativa em termos de raio médio de gota, em relação à emulsão de referência. Mesmo assim, pode-se dizer que para os sistemas contendo  $\text{SO}_4^{2-}$ , o raio médio de gota foi maior que para o  $\text{Br}^-$ .

O decaimento qualitativo da turbidez foi menor para eletrólitos monovalentes estudados ( $\text{KCl}$  e  $\text{NaCl}$ ) que multivalentes ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CaCl}_2$ ), sendo que o tamanho das gotas obtido para sistemas contendo esses sais bivalente ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CaCl}_2$ ) foram maiores que os monovalentes.

A turbidez diminui frente à coalescência das gotas, que está associada à instabilidade das emulsões. Assim, o aumento da carga do íon em geral leva à instabilidade da emulsão, como já reportado em alguns estudos realizados por Kundu et al., (2013) e Ríos et al. (1998) seguindo esta mesma tendência.

A Figura 35 reporta a ordem de estabilidade dos íons na série de Hofmeister obtida originalmente na análise de estabilidade de proteínas, que são comuns aos íons estudados nessa dissertação.

Figura 35 – Ordem de estabilidade dos sistemas contendo diferentes íons, de acordo com a série de Hofmeister.



Fonte: A autora, 2022.

Neste estudo, o crescimento do raio da gota ao longo do tempo para a série do cloreto experimental seguiu a ordem:  $\bar{r}_{\text{CaCl}_2} > \bar{r}_{\text{MgCl}_2} > \bar{r}_{\text{KCl}} > \bar{r}_{\text{NaCl}}$  e para a série do sódio:  $\bar{r}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} > \bar{r}_{\text{NaBr}} > \bar{r}_{\text{NaCl}}$ . Os valores de viscosidade e a ordem de estabilidade macroscópica da série de cloreto (*estabilidade macroscópica e*  $\eta_{\text{cloreto}}: \text{MgCl}_2 | \text{CaCl}_2 < \text{KCl} < \text{NaCl}$ ) e do sódio (*estabilidade macroscópica e*  $\eta_{\text{sódio}}: \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaBr} < \text{NaCl}$ ) foi inverso,

reforçando os efeitos de solvatação na estabilidade macroscópica e que o aumento da viscosidade pode ser decorrente da diminuição do tamanho de gota.

Observa-se que o comportamento do tamanho da gota nas emulsões O/A analisadas neste trabalho seguiu a ordem inversa da série de Hofmeister para proteínas, e que o raio médio da gota ao longo do tempo cresce com o raio iônico do íon em cada série analisada.

Shafiei et al. (2022) investigaram o efeito dos íons na presença de asfalto em óleo bruto e reportaram a seguinte relação de performance em reduzir o tamanho de gota  $MgCl_2 > CaCl_2 > Na_2SO_4 > NaCl$ , associando esse efeito à presença de heteroátomos na estrutura dos asfaltos. Essa comparação demonstra que os parâmetros que envolvem a especificidade iônica precisam ser minuciosamente avaliados para o entendimento do efeito deles em diferentes sistemas dispersos.

## CONCLUSÕES

O objetivo deste projeto foi o estudo da influência dos tipos de íons presentes na fase aquosa na formação, estabilidade e propriedades físico-químicas de emulsões de interesse das indústrias de petróleo, usando como base a abordagem coloidal que foi investigada através da observação macroscópica e microscópica nas emulsões, sem e com adição de eletrólitos, ao longo de 2 meses, em conjunto a análises de viscosidade, densidade das fases envolvidas e o potencial Zeta.

A adição de sal leva a um pequeno aumento do valor médio da massa específica da água nas amostras de salmouras obtidas. A diferença de massa específica média entre as FA e FO sem e com a presença de eletrólito foi de aproximadamente 13% e 15%, nessa ordem. A diferença média de massa específica obtida entre as fases aquosa sem eletrólito e a fase com 100% de heptano e 100% de tolueno foi de cerca de 7.6% e 19%, respectivamente e com a presença de eletrólitos foi de 9.5% e 20.7%, respectivamente. Essa diferença pode explicar parcialmente a formação de uma % Vol. FA mais significativa nas Emulsões com T<sub>100%</sub> (E02) na análise macroscópica, comparando-a com a E01 (100% heptano), em que não ocorreu essa formação.

Na comparação da análise microscópica entre E01 e E02 observa-se que a emulsão com 100% de heptano formou um sistema menos polidisperso, comparado com 100% heptano. As emulsões de referência seguiram a seguinte ordem de estabilidade macroscópica  $E01_{H100\%} > E04_{H75\%T25\%} > E03_{H50\%T50\%} > E05_{H25\%T75\%}$  e  $E02_{T100\%}$  e seus os valores de viscosidade seguiram a mesma tendência (Tabela 16). A diferença de massa específica e viscosidade podem ter levado a essas diversidades nas análises macroscópicas e microscópica entre as emulsões E01 e E02.

A viscosidade da emulsão aumentou consideravelmente com a adição de sal ( $\eta_{Referência} < \eta_{eletrólitos}$ ), na seguinte ordem: Referência < MgCl<sub>2</sub> < CaCl<sub>2</sub> < Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> < KCl < NaBr < NaCl, mesma ordem da análise macroscópica.

As emulsões com adição de sais tiveram um comportamento similar entre si, formando uma fase oleosa separada, e a presença do eletrólito fez com que a maioria não formasse uma fase aquosa com fração volumétrica significativa, comparando-as com as emulsões de referência (sem sal). Pode-se concluir que o aumento da viscosidade da emulsão com a adição de eletrólito, somado aos efeitos de solvatação favoreceu a estabilidade do ponto de vista

macroscópico nas emulsões avaliadas, corroborando a literatura (SALAGER; BRICENO; BRACHO, 2001).

A adição de eletrólitos ao sistema levou a uma diminuição do valor de potencial Zeta. Para contra-íons monovalentes, os valores em módulo de potencial Zeta de gotículas de emulsão O/A foram relativamente maiores, em comparação com os de contra-íons multivalentes na série de sódio (NaCl, NaBr e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e entre os sais KCl e CaCl<sub>2</sub> da série de cloreto. Entretanto, a magnitude dos potenciais Zeta medidos (0.05 à -2.36 mV) não foi alta o suficiente para justificar uma influência significativa na estabilidade das emulsões.

Em uma análise visual qualitativa das microscopias obtidas, observou-se que a formação de uma população de gotas com aspecto mais ou menos aglomerado em relação ao tipo de fase orgânica (aromática ou saturada) não é afetado pelo tipo de íon e/ou a valência dele, mas a adição de eletrólitos modifica visualmente essa disposição das gotas em relação as emulsões de referência. Neste sentido, nas emulsões sem eletrólitos com fase oleosa aromática formaram-se gotas com um aspecto menos aglomerado e delimitações da fronteira das gotas mais definidas, comparando-as com a fase oleosa saturada, sendo que a adição de qualquer eletrólito analisado acarretou o efeito inverso. As emulsões com heptol (heptano + tolueno) obtiveram um efeito híbrido.

A turbidez das emulsões decaiu com tempo. Esse efeito foi menor qualitativamente para eletrólitos monovalentes estudados (KCl e NaCl) que multivalentes (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CaCl<sub>2</sub>), e o tamanho das gotas obtido para sistemas com esses sais bivalentes (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CaCl<sub>2</sub>) foram maiores que para os monovalentes. Provavelmente o decaimento da turbidez está atrelado ao fenômeno de envelhecimento de Ostwald, associado ao fato de que a estabilidade decai com aumento da carga do íon.

Foi reportado que o aumento do raio da gota médio ao longo do tempo cresceu com aumento do raio iônico em cada série analisada e que os valores de tamanho de gota e viscosidade são inversamente proporcionais para os íons monovalentes, corroborando a literatura (SALAGER; BRICENO; BRACHO, 2001), que certifica que há um aumento de viscosidade na fase contínua em sistemas dispersos formados por partículas menores.

Observou-se que o comportamento do crescimento do raio da gota médio ao longo tempo das emulsões de heptol em água (série do cloreto  $\bar{r}_{CaCl_2} > \bar{r}_{MgCl_2} > \bar{r}_{KCl} > \bar{r}_{NaCl}$  e série do sódio:  $\bar{r}_{Na_2SO_4} > \bar{r}_{NaBr} > \bar{r}_{NaCl}$ ) foi inverso em relação à ordem da série de Hofmeister para proteínas.

## PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no que foi descrito nesta dissertação, recomendam-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros os seguintes pontos para análise:

- a) cálculo potencial Zeta em diferentes concentrações e ao longo do tempo;
- b) análise quantitativa da turbidez com uso de modelos para o cálculo da taxa de envelhecimento de Ostwald;
- c) investigação do efeito da concentração de íons na estabilidade, para avaliar a ocorrência dos fenômenos de *salting-in* ou *salting-out*;
- d) investigação do efeito da sinergia dos íons por série e em conjunto;
- e) modelagem computacional dos sistemas estudados experimentalmente nesta dissertação com o uso de um modelo matemático (EPBmod) que descreve a estabilidade de emulsões na presença de diferentes íons, em variadas concentrações, incluindo a descrição da formação da dupla camada elétrica pela inclusão de potenciais obtidos por dinâmica molecular para obter o entendimento completo dos parâmetros físico-químicos. Utilizando na linha computacional os dados experimentais obtidos como parâmetros de entrada e de avaliação dos modelos, enquanto os resultados de simulações podem ser utilizados como balizadores de condições experimentais mais promissoras (Proposta de doutorado que já foi iniciada nesta dissertação).

## REFERÊNCIAS

ALIMOHAMMADI, Sepideh; ZENDEHBOUDI, Sohrab; JAMES, Lesley. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips. **Fuel**, v. 252, p. 753–791, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Annual Book of ASTM Standards**: section 05 - Petroleum products, lubricants and fossil fuels. Pennsylvania, 2011.

\_\_\_\_\_. D2892, **Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum**, 2020.

\_\_\_\_\_. D2007. **Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method**, 2014.

\_\_\_\_\_. D4377. **Standard Test Method For Water In Crude Oils By Potentiometric Karl Fischer Titration**, 2006.

\_\_\_\_\_. D445. **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity). Manual on Hydrocarbon Analysis**, 6th ed., p. 126–128, 2008.

\_\_\_\_\_. D5236. **Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures**, 2018.

\_\_\_\_\_. D6470. **Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method)**, 2020.

\_\_\_\_\_. D664. **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**, 2019.

ARNOLD, K. E. **Separation of produced fluids and oil treatment. Petroleum Engineering**, 1986.

ARNOLD, K. E.; SMITH, H. V. Petroleum Engineering Handbook. In: **Crude Oil Emulsions. In: Bradley, Petroleum Engineering Handbook**. 3. ed. Richardson-Texas-USA: Society of Petroleum Engineer, 1992.

ATKINS, Peter W.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

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, p. 66–73, 2007.

BARNETT, V.; LEWIS, T. **Outliers in statistical data**. 3. ed. Bath (UK): John Wiley & Sons, 1994. v. 12

BECKER, J. R. **Crude Oil Waxes, Emulsions, and Asphaltenes**. Tulsa: PennWell, 1997.

BERTON, Paula; KELLEY, Steven P.; BRIDGES, Nicholas J.; KLINGSHIRN, Marc A.; HUDDLESTON, Jonathan G.; WILLAUER, Heather D.; BALDWIN, Jeffrey W.; MOODY, Melanie L.; ROGERS, Robin D. Water in Solutions of Chaotropic and Kosmotropic Salts: A Differential Scanning Calorimetry Investigation. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 64, n. 11, p. 4781–4792, 2019.

BIRDI, K. S. **Handbook of Surface and Colloid Chemistry**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.

BODYCOMB, Jeffrey. **Introduction to Zeta Potential Analysis**. 2014. Disponível em: <[https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Products/Scientific/Particle\\_Characterization/Webinars/Slides/TE013\\_V2.pdf](https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Products/Scientific/Particle_Characterization/Webinars/Slides/TE013_V2.pdf)>. Acesso em 05 mar. 2022.

BOSTRÖM, Mathias; WILLIAMS, D. R. M.; NINHAM, B. W. Specific Ion Effects: Why the Properties of Lysozyme in Salt Solutions Follow a Hofmeister Series. **Biophysical Journal**, v. 85, n. 2, p. 686–694, 2003.

BRASIL, Nilo Índio do; QUELHAS, André Domingues; SOUSA, Elisabeth Cristina Molina de; ARAÚJO, Maria Adelina Santos. **Processamento de Petróleo e Gás**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

BRITTO, Simone. **Avaliação da eficiência de desemulsificantes utilizados na separação das fases de misturas de água e óleo**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado Profissional de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

CACACE, M. G.; LANDAU, E. M.; RAMSDEN, J. J. The Hofmeister series: salt and solvent effects on interfacial phenomena. **Quarterly Reviews of Biophysics**, v. 30, n. 3, p. 241-277, 1997.

CAMPOS, Mari Lucia; GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães; VISIOLLI, Elton; ANTUNES, Alessandra Silveira; CURI, Nilton; MARQUES, João José; SILVA, Marx Leandro Naves. Força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de arsênio em latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, n. 3, p. 457–460, 2006.

CARLSSON, Carina; JOHANSSON, Anna-Karin; ALVAN, Gunnar; BERGMAN, Kerstin; KÜHLER, Thomas. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?: Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. **Science of The Total Environment**, v. 364, n. 1, p. 67–87, 2006.

CHUESIANG, Piyanan; SIRIPATRAWAN, Ubonrat; SANGUANDEEKUL, Romanee; MCLANDBOROUGH, Lynne; JULIAN MCCLEMENTS, David. Optimization of cinnamon oil nanoemulsions using phase inversion temperature method: Impact of oil phase composition and surfactant concentration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 514, p. 208–216, 2018.

DALTIN, Decio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DICHARRY, Christophe; ARLA, David; SINQUIN, Anne; GRACIAA, Alain; BOURIAT, Patrick. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, n. 2, p. 785–791, 2006.

DIETZ, Alexander Anton. **Study of Aqueous Surfactant Systems with Focus on Interfacial Adsorption Layers**. 2020. 174 f. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) – Fakultät Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, Regensburg, 2020.

ESTEVEZ, Rodrigo Cochrane. **Estudo das Interações e Propriedades Interfaciais para Aplicação da Técnica de Dispersão Química no Combate a Vazamentos de Óleo no Mar**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Engenharia Química, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

FERNANDEZ, Patrick; ANDRÉ, Valérie; RIEGER, Jens; KÜHNLE, Angelika. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 251, n. 1–3, p. 53–58, 2004.

FINGAS, M. Environmental Emulsions. In: **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**. Ottawa: Marcel Dekker, 2001. cap.18, p. 443–454.

FORGIARINI, A.; ESQUENA, J.; GONZÁLEZ, C.; SOLANS, C. Formation of nano-emulsions by low-energy emulsification methods at constant temperature. **Langmuir**, v. 17, n. 7, p. 2076–2083, 2001.

FREITAS, Igor. **Um estudo comparativo de técnicas de detecção de outliers no contexto de classificação de dados**. Dissertação (Mestrado em Ciência da Computação) - Programa de Pós-Graduação em Ciência da Computação, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, 2019.

GHANNAM, Mamdouh T. Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Investigation. **Petroleum Science and Technology**, v. 23, n. 5–6, p. 649–667, 2005.

HANNISDAL, Andreas; V. HEMMINGSEN, Pål; SJÖBLOM, Johan. Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 5, p. 1349–1357, 2005.

HEMMINGSEN, Pål V; SILSET, Anne; HANNISDAL, Andreas; SJÖBLOM, Johan. Emulsions of Heavy Crude Oils. I: Influence of Viscosity, Temperature, and Dilution. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 615–627, 2005.

ISRAELACHVILI, Jacob N. **Intermolecular and Surface Forces**. 3. ed. California: Elsevier, 2011.

JONSSON, B.; LINDMAN, B.; HOLMBERG, K. **Surfactants and polymers in aqueous solutions**. 2. ed. Göteborg, Sweden: John Wiley & Sons, 2002.

KISSA, E. **Dispersions characterization, testing and measurement**. New York: Marcel Dekker, 1999.

KOKAL, Sunil; ARAMCO, Saudi. Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. **SPE Production & Facilities**. V.20, n. 5, p. 5-12, 2005.

KOVER, Stephanie C.; ROSARIO-ORTIZ, Fernando L.; LINDEN, Karl G. Photochemical fate of solvent constituents of Corexit oil dispersants. **Water Research**, v. 52, p. 101–111, 2014.

KUNDU, Partha; AGRAWAL, Akanksha; MATEEN, Haaris; MISHRA, Indra M. Stability of oil-in-water macro-emulsion with anionic surfactant: Effect of electrolytes and temperature. **Chemical Engineering Science**, v. 102, p. 176–185, 2013.

KUNERT, Rosana (Ed.) **Processamento Primário de Petróleo**. Universidade Petrobras: Rio de Janeiro, 2007.

LIANG, Xiaoping; WU, Jianqing; YANG, Xiangguan; TU, Zhongbing; WANG, Yu. Investigation of oil-in-water emulsion stability with relevant interfacial characteristics simulated by dissipative particle dynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 546, p. 107–114, 2018.

LIMA, Eduardo Rocha de Almeida. **Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann**. 2008. 144. f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Engenharia Química, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

LIMA, Luís Fernando Maia; MAROLDI, Alexandre Massom; DA SILVA, Dávilla Vieira Odízio; HAYASHI, Maria Cristina Piumbato Innocentini; HAYASHI, Carlos Roberto Massao. Detecção de outliers nas métricas científicas: estudo preliminar para dados univariados In: ENCONTRO BRASILEIRO DE BIBLIOMETRIA E CIENTOMETRIA, 5., 2016, São Paulo. **Anais...** São Paulo: USP, 2016. p. A21

LINS, Fernando A. Freitas; ADAMIAN, Rupen. **Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000.

LIU, Tingting; SEIFFERT, Sebastian; THIELE, Julian; ABATE, Adam R.; WEITZ, David A.; RICHTERING, Walter. Non-coalescence of oppositely charged droplets in pH-sensitive emulsions. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 109, n. 2, p. 384–389, 2011.

MARTINELLI, Anna; BJÖRKEGREN, Sanna; KARIMI, Rose; NATESAN, Jayakumar; ASHIM, Mohd. A New Emulsion Liquid Membrane Based on a Palm Oil for the Extraction of Heavy Metals. **Membranes**, v. 5, p. 168–179, 2015.

MATTER, Fabian; LAURA, Ana; BARRON, Luna; MATTER, Fabian; LUNA, Ana Laura; NIEDERBERGER, Markus. From colloidal dispersions to aerogels: How to master nanoparticle gelation. **Nano Today**, v. 30, 2020, p. 100827, 2019.

MIKULA, Randy J.; MUNOZ, Vicente A.; LAM, Vendy V. Microscopic characterization of oil sands processing emulsions. **Fuel Science and Technology International**, v. 7, n. 5–6, p. 727–749, 1989.

MONTGOMERY, Douglas C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 3. ed. [s.l.] Jefferson City: John Wiley & Sons, Inc., 2003. v. 19

MORAIS, Jacqueline Moreira de; SANTOS, Orlando David Henrique; DELICATO, Tatiani; GONÇALVES, Ricardo Azzini; ROCHA-FILHO, Pedro Alves da. Physicochemical characterization of canola oil/water nano-emulsions obtained by determination of required HLB number and emulsion phase inversion methods. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 27, p. 109-115, 2007.

MOREIRA, Livia A.; BOSTRÖM, Mathias; NINHAM, Barry W.; BISCAIA, Evaristo C.; TAVARES, Frederico W. Effect of the ion-protein dispersion interactions on the protein-surface and protein-protein interactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 1, p. 223–230, 2007.

MOREIRA, Livia Assumpção. **Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann**: feito da inclusão de potenciais não-eletrostáticos. 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

NAVARRO, Guillermo Rafael B.; ZANARDO, Antenor; MONTIBELLER, Cibele Carolina. **Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes**: nesossilicatos, 2017. Disponível em: <<https://museuhe.com.br/site/wp-content/uploads/2018/02/Museu-HE-NEOSSILICATOS.pdf>>. Acesso em 13 jan. 2022.

NESTERENKO, Alla; DRELICH, Audrey; LU, Huiling; CLAUSSE, Danièle; PEZRON, Isabelle. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Influence of a mixed particle / surfactant emulsifier system on water-in-oil emulsion stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, p. 49–57, 2014.

NINHAM, Barry W.; LO NOSTRO, Pierandrea. **Molecular forces and self assembly: In colloid, nano sciences and biology**. New York: Cambridge University Press, 2010.

PACIORNIK, Sidnei. **Introduction to 2D and 3D Image Analysis**, 2019.

PAES, Ângela Tavares. Por Dentro da Estatística: Desvio padrão ou erro padrão: qual utilizar? **Educação Continuada em Saúde Einstein**, v. 6, n. 4, p. 107–108, 2008.

PINET, Paul R. **Fundamentos de Oceanografia**. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

POTEAU, Sandrine; ARGILLIER, Jean François; LANGEVIN, Dominique; PINCET, Frédéric; PEREZ, Eric. Influence of pH on stability and dynamic properties of asphaltenes and other amphiphilic molecules at the oil-water interface. **Energy and Fuels**, v. 19, n. 4, p. 1337–1341, 2005.

RAYA, Sofiah Atirah; MOHD SAAID, Ismail; ABBAS AHMED, Abdelazim; ABUBAKAR UMAR, Abubakar. A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, n. 4, p. 1711–1728, 2020.

RIEHM, David A.; MCCORMICK, Alon V. The role of dispersants' dynamic interfacial tension in effective crude oil spill dispersion. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, n. 1, p. 155–163, 2014.

RÍOS, G.; PAZOS, C.; COCA, J. Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 138, n. 2–3, p. 383–389, 1998.

ROSEN, M. J.; HUA, X. Y. Synergism in binary mixtures of surfactants: II. Some experimental data. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 59, n. 12, p. 582–585, 1982.

ROSEN., Milton J.; KUNJAPPU, Joy T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.

SAETHER, Oystein. Video-enhanced Microscopy Investigation of Emulsion Droplets and size distributions. In: SJOBLUM, Johan (Ed.). **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**. New York: Marcel Dekker, 2001. cap.15, p. 349 – 360.

SALAGER, J. L.; BRICENO, M. I.; BRACHO, C. L. Heavy Hydrocarbon Emulsions Making Use of the State of the Art in Formulation Engineering. In: SJOBLUM, Johan (Ed.). **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**. New York: Marcel Dekker, 2001. cap.20, p. 455 – 495.

SCHRAMM, Laurier L (ed.). **Emulsions: Fundamentals and applications in the petroleum Industry**. Washington, DC: American Chemical Society, 1992

SHAFIEI, Masoud; KAZEMZADEH, Yousef; SHIRAZY, Ghazal Mohammadzadeh; RIAZI, Masoud. Evaluating the role of salts on emulsion properties during water-based enhanced oil recovery: Ion type, concentration, and water content. **Journal of Molecular Liquids**, v. 364, p. 120028, 2022.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Pharmaceutical Research: An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists**, v. 10, n. 7, p. 1052–1058, 1976.

SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 925–946, 1969.

SHAW, James Duncan. **Introdução à Química dos Colóides e Superfícies**. São Paulo: USP, 1975.

SJOBLUM, Johan (e d.). **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**. New York: Marcel Dekker, 2001.

SOUZA, David de Melo. **Estatística não-paramétrica: estimação, classificação e uma nova abordagem de seleção automática para largura de banda**. 2020. 195 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2020.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. New York: Marcel Dekker, 1991.

SPIECKER, P. Matthew; GAWRYS, Keith L.; TRAIL, Chad B.; KILPATRICK, Peter K. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, n. 1–3, p. 9–27, 2003.

STAISS, F.; BÖHM, R.; KUPFER, R. Improved demulsifier chemistry: a novel approach in the dehydration of crude oil. **SPE Production & Operation**, v. 6, n.3, p. 334 – 338, 1991.

TADROS, T. F. **Applied Surfactants: Principles and Applications**. Mörlenbach: Wiley-VCH Verlag GmbH e Co., 2005.

TRIGGIA, A. A. et al. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência - Petrobrás, 2001. v. 1

TRIOLA, M. F. **Introdução à estatística**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

TUKEY, J. W. **Exploratory data analysis**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1977.

V. KOPANICHUK, Iliia; A. VEDENCHUK, Ekaterina; S. KONEVA, Alina; A. VANIN, Aleksandr. Structural Properties of Span 80/Tween 80 Reverse Micelles by Molecular Dynamics Simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 122, n. 33, p. 8047–8055, 2018.

VALLADARES NETO, José; BARBOSA, Cristiane; TORRES, Érica Miranda; ESTRELA, Carlos. Boxplot: um recurso gráfico para a análise e interpretação de dados quantitativos. **Revista Odontológica do Brasil Central**, v. 26, n. 76, p. 1–6, 2017.

VOYUTSKY, S. **Colloid chemistry**. Tradução de N. Brobov. Moscow: Mir Publishers, 1978.

WOJCIECHOWSKI, Kamil; BITNER, Anna; WARSZY, Piotr; ZUBROWSKA, Marta. The Hofmeister effect in zeta potentials of CTAB-stabilised toluene-in-water emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 376, p. 122–126, 2011.

XIMANGO, Patricia Braz. **Aprimoramento da correlação entre a estabilidade de emulsões de água em petróleo e as propriedades reológicas interfaciais**. 2021. Exame de Qualificação (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

XIMANGO, Patricia Braz. **Estudo da estabilidade de emulsões à base de óleos vegetais de Patauí e Pracaxi em água utilizando tensoativos não iônicos**. 2018. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

ZETA-METER, INC. **Potencial Zeta: un Curso completo en cinco minutos**. 2010. Disponível em: <<https://www.zeta-meter.com>>. Acesso em: 8 dez. 2021.

## APÊNDICE A – Imagens da análise macroscópica

Figura 36 – Análise macroscópica das emulsões contendo NaCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



Fonte: A autora, 2022.

Figura 37 – Análise macroscópica das emulsões contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



Fonte: A autora, 2022.

Figura 38 – Análise macroscópica das emulsões contendo KCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



Fonte: A autora, 2022.

Figura 39 – Análise macroscópica das emulsões contendo  $\text{CaCl}_2$  nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



Fonte: A autora, 2022.

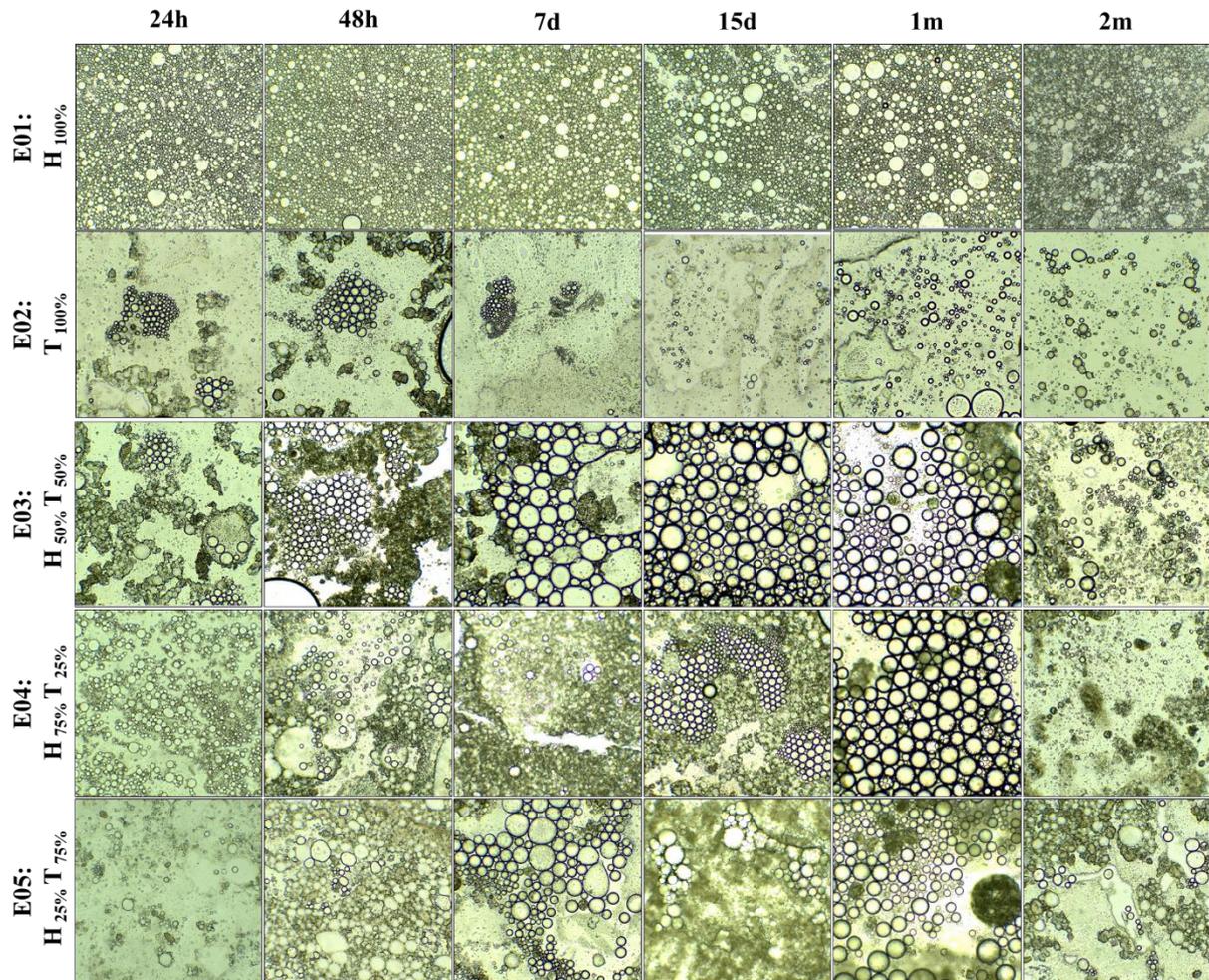
Figura 40 – Análise macroscópica das emulsões contendo  $MgCl_2$  nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



Fonte: A autora, 2022.

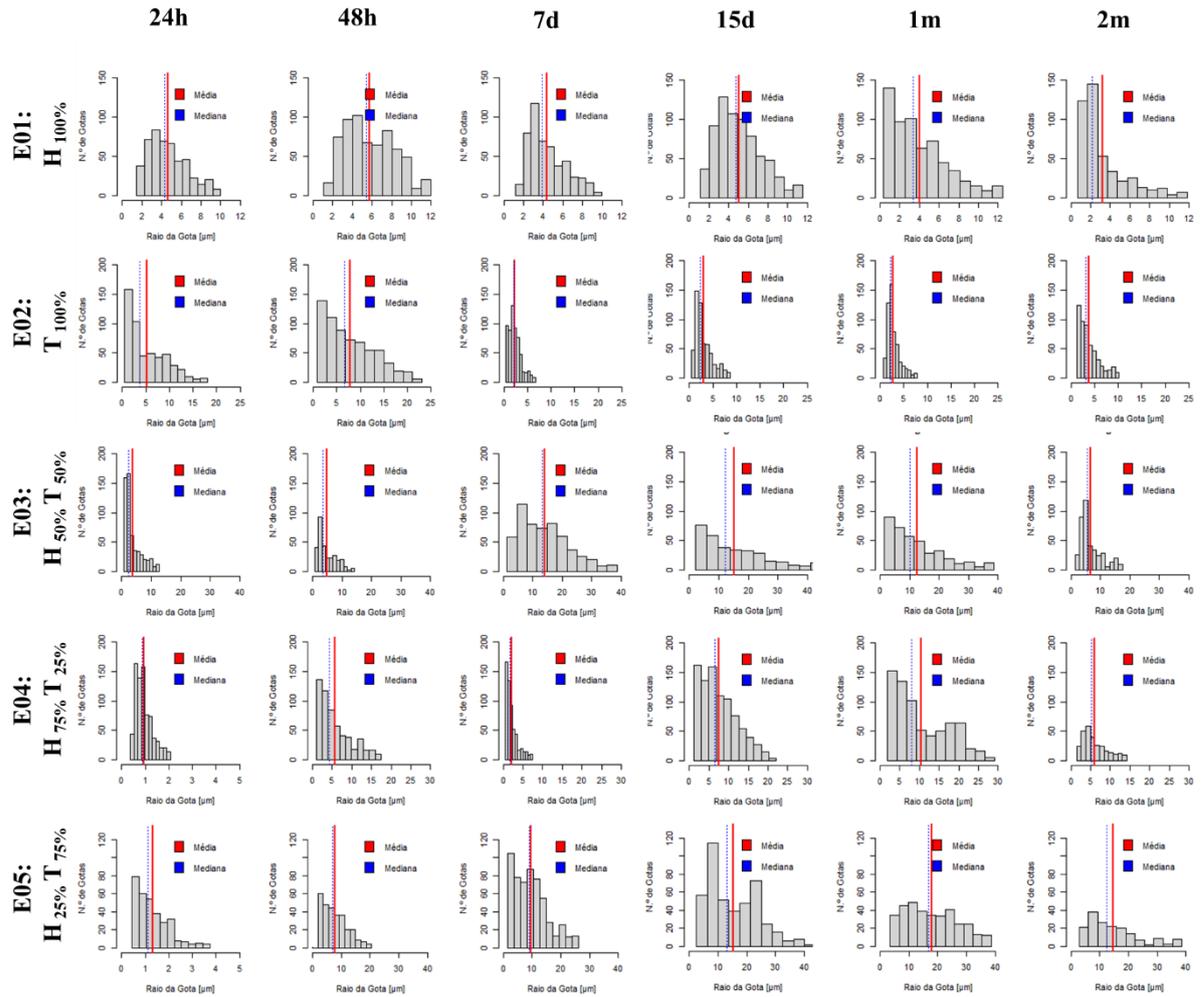
## APÊNDICE B – Microscopias e histogramas da análise microscópica

Figura 41 – Análise microscópica das emulsões de referência nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



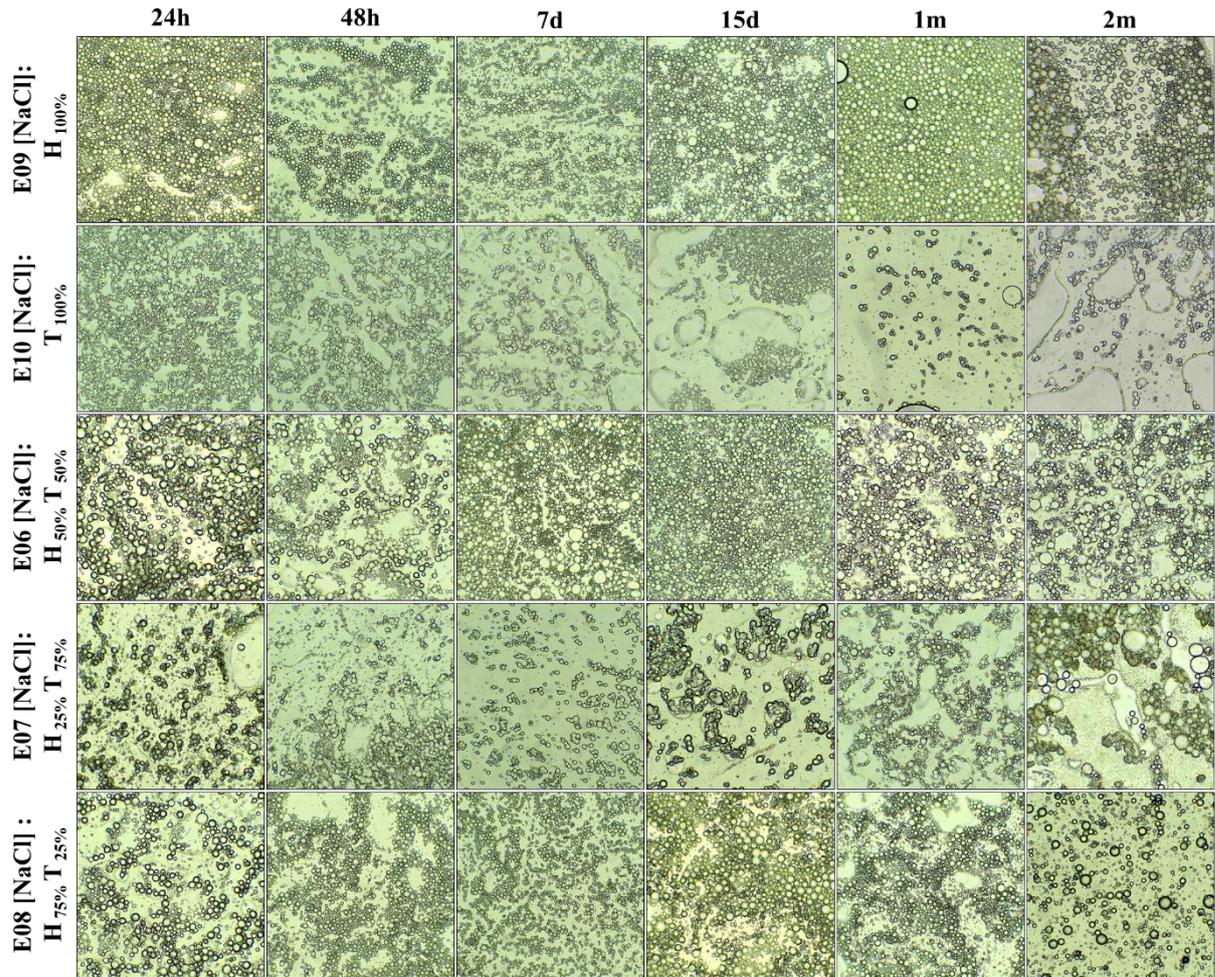
Fonte: A autora, 2022.

Figura 42 – Histogramas das emulsões de referência nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



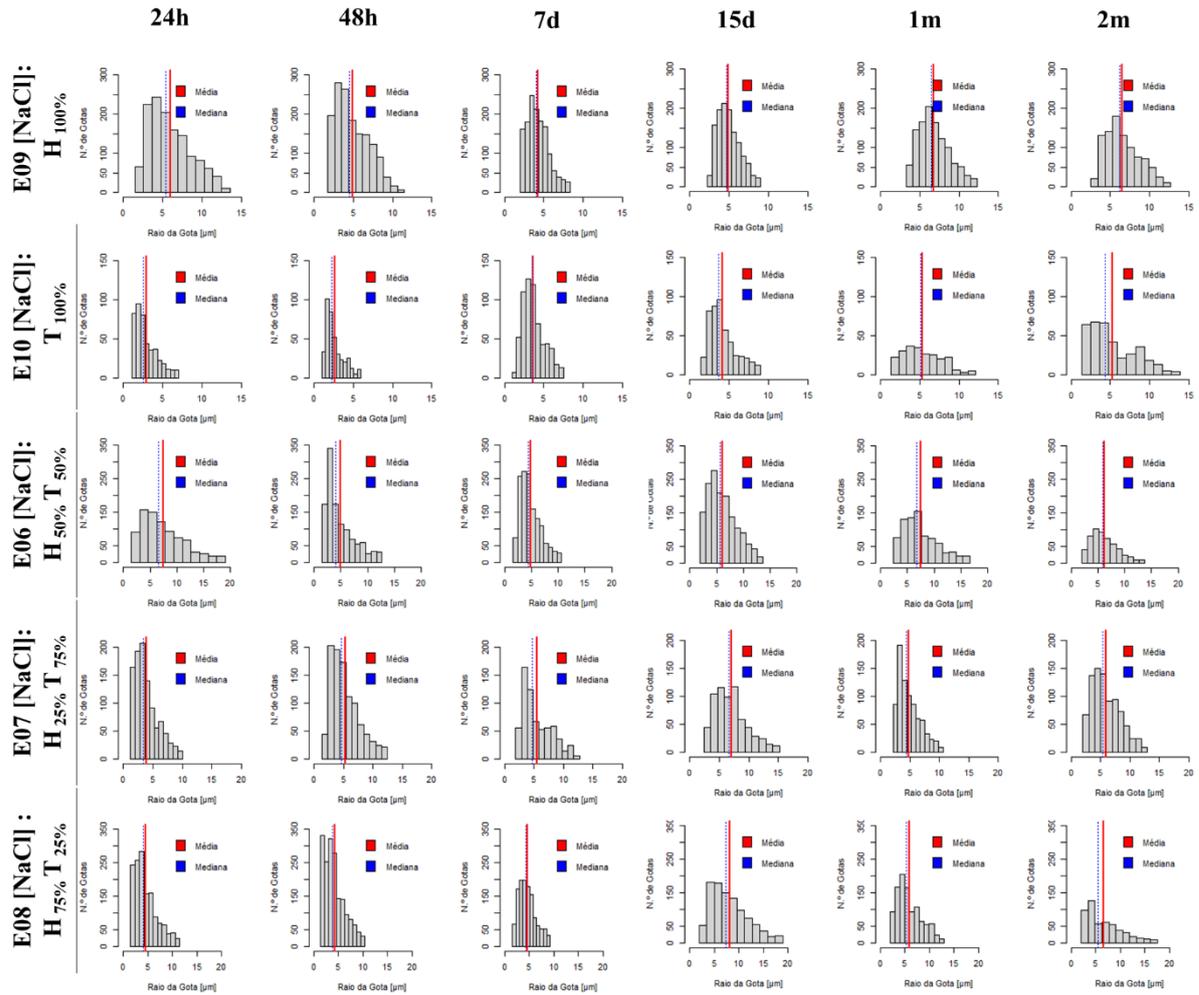
Fonte: A autora, 2022.

Figura 43 – Análise macroscópica das emulsões contendo NaCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



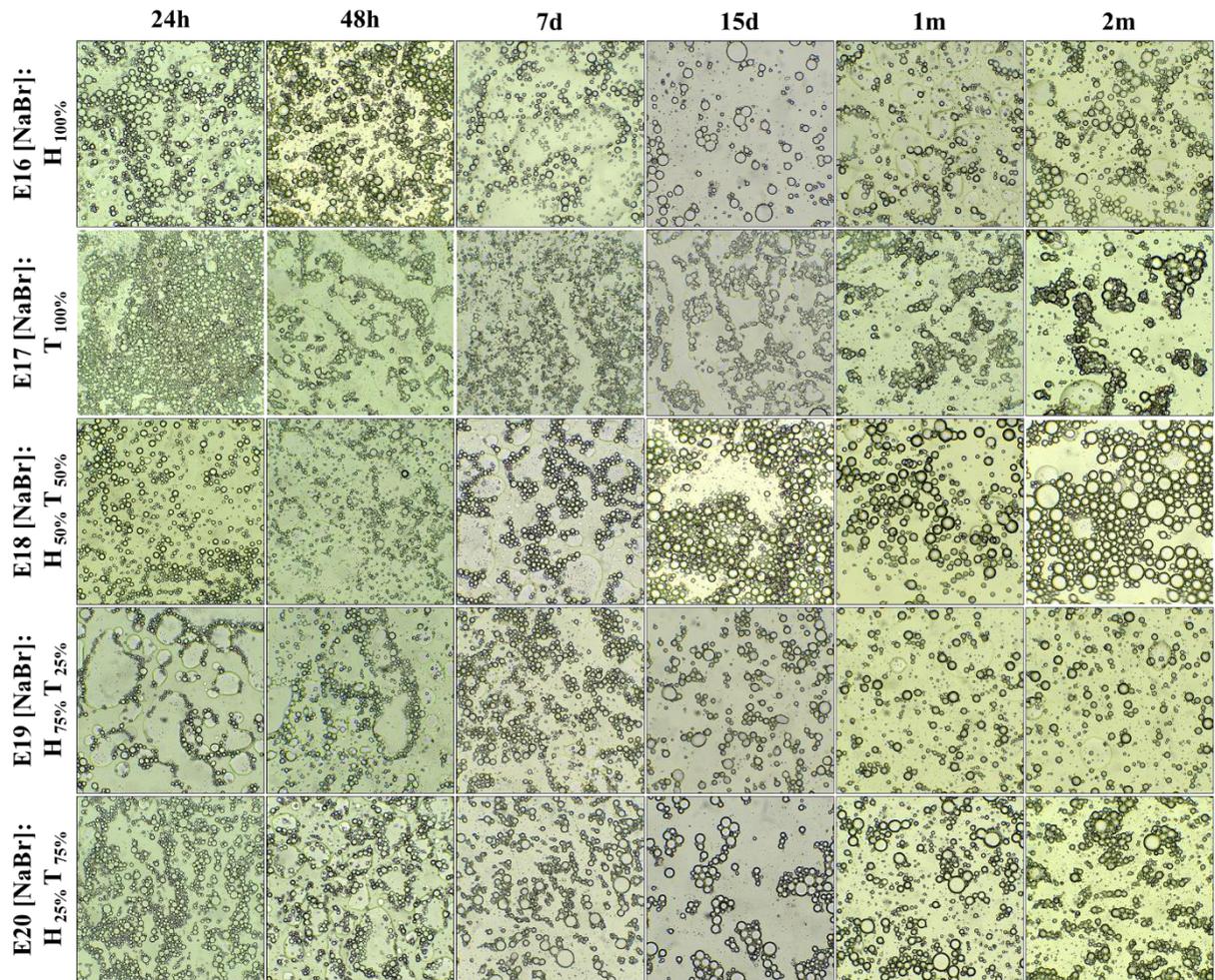
Fonte: A autora, 2022.

Figura 44 – Histogramas das emulsões contendo NaCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



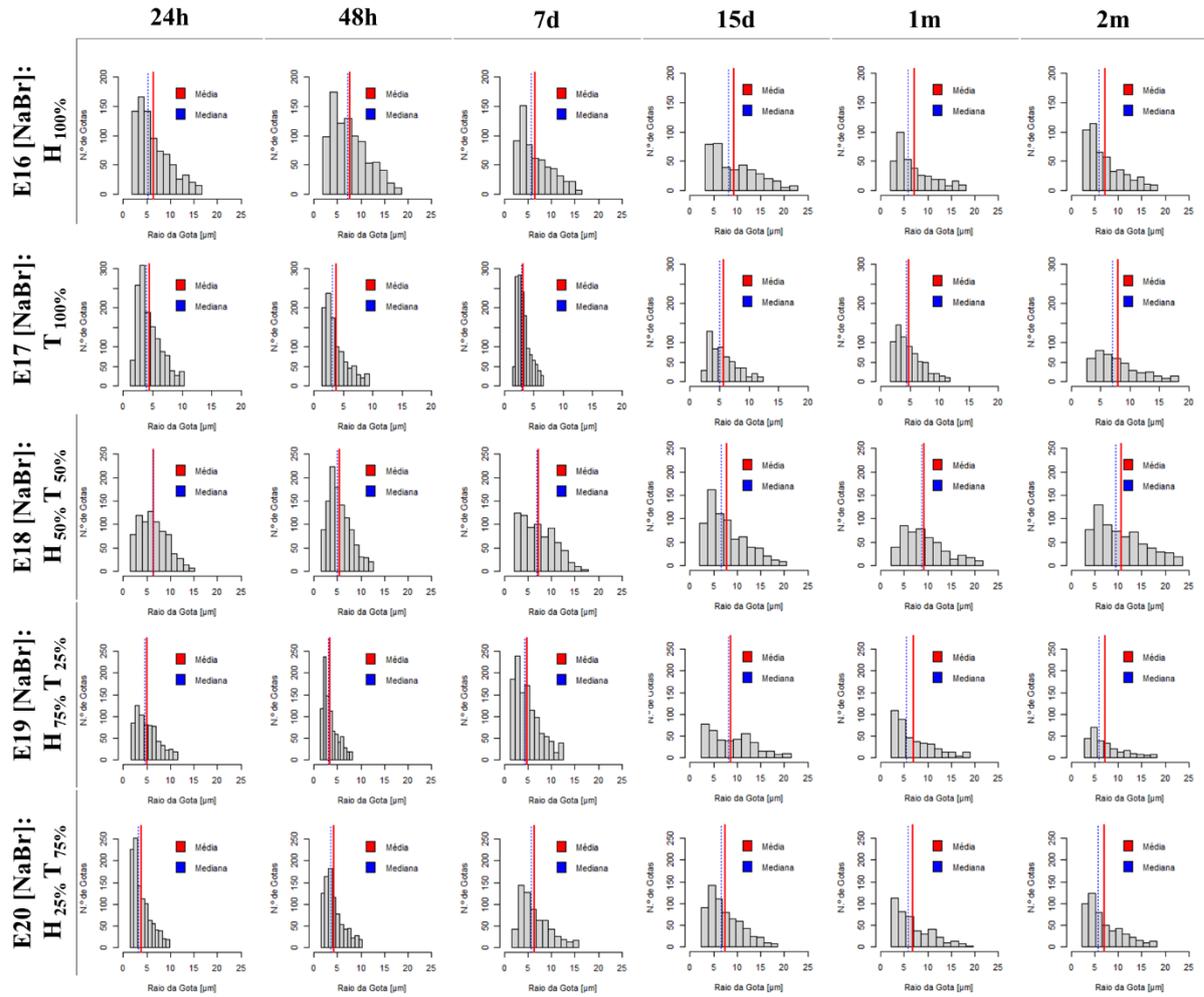
Fonte: A autora, 2022.

Figura 45 – Análise microscópica das emulsões contendo NaBr nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



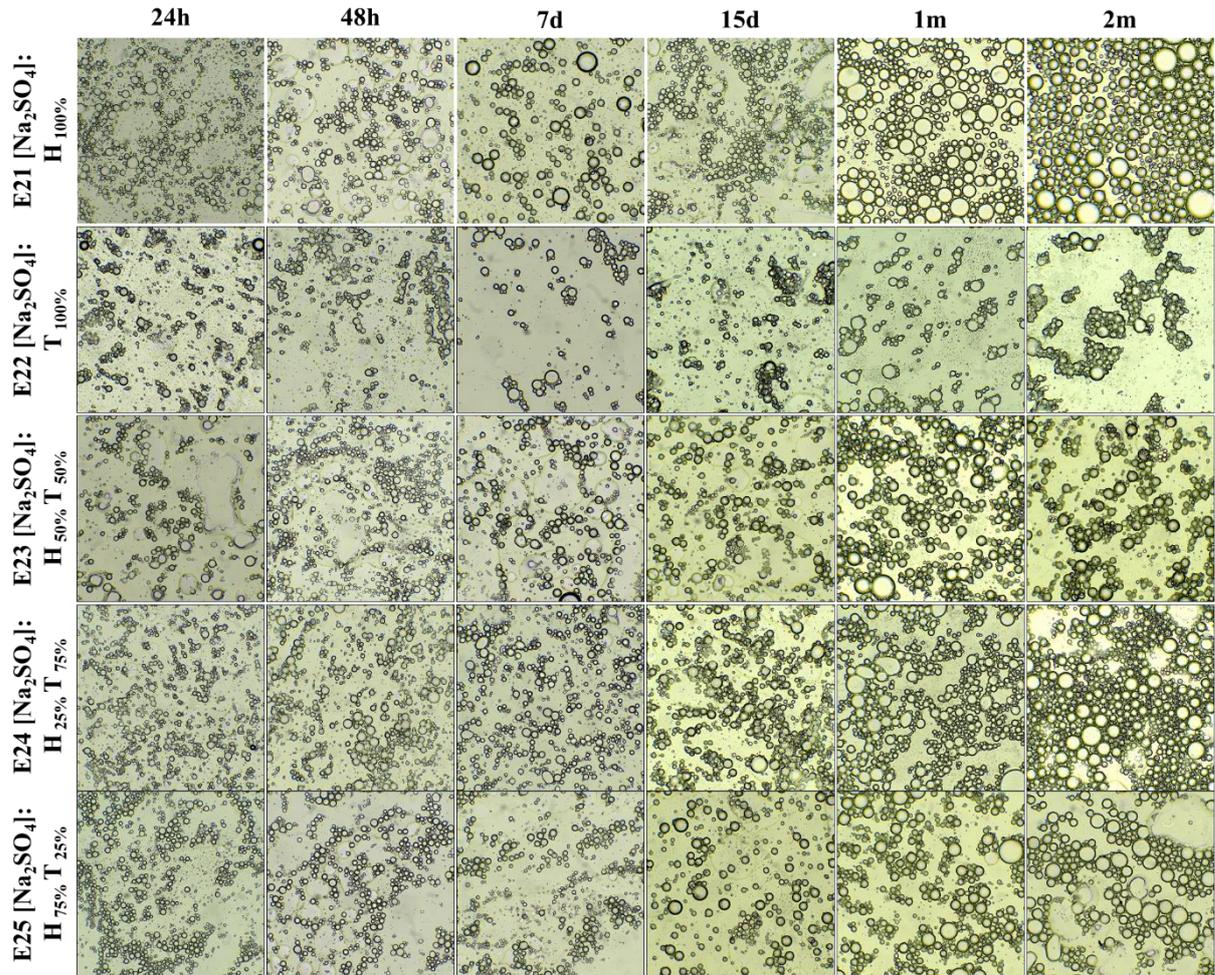
Fonte: A autora, 2022.

Figura 46 – Histogramas das emulsões contendo NaBr nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



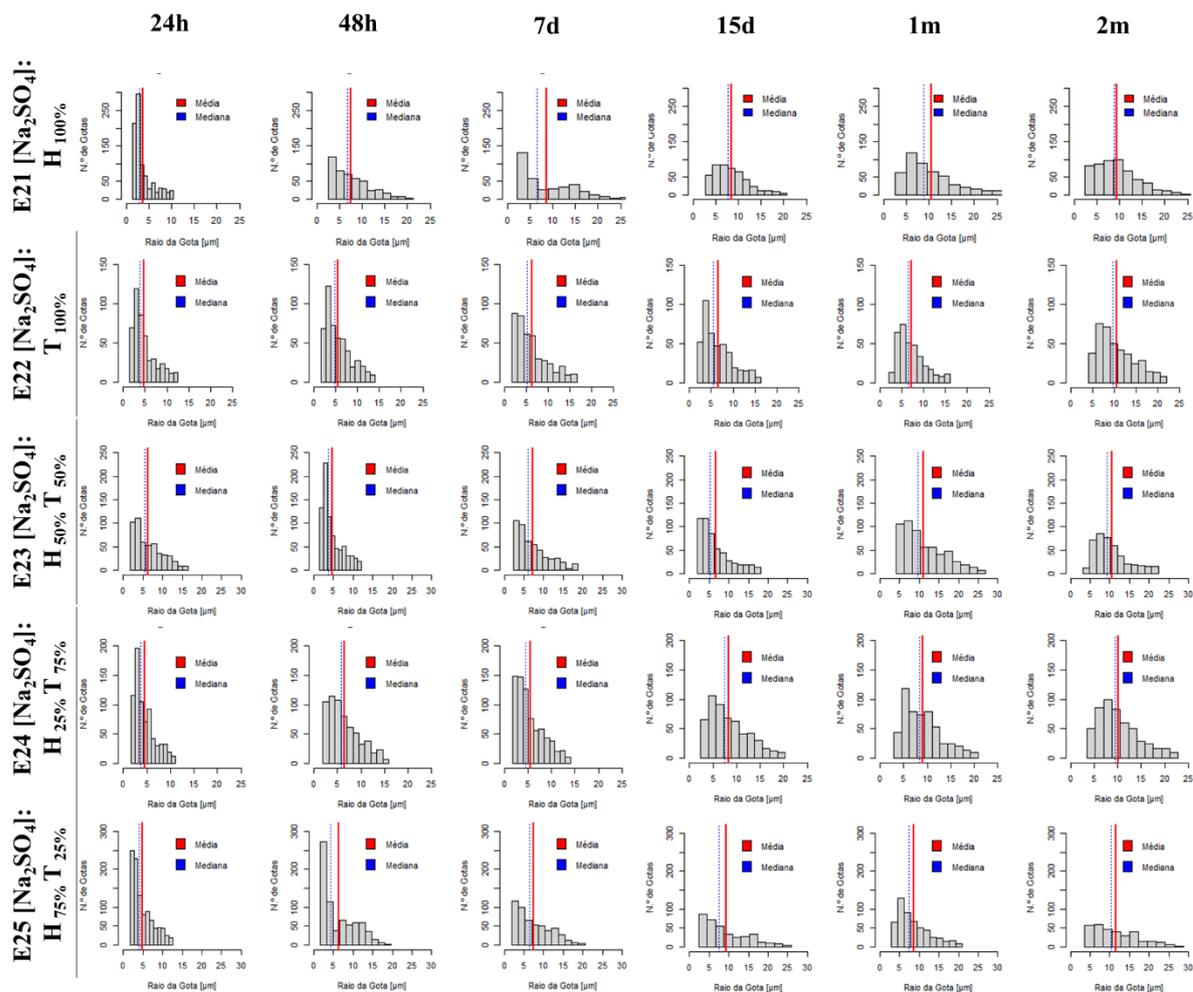
Fonte: A autora, 2022.

Figura 47 – Análise microscópica das emulsões contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



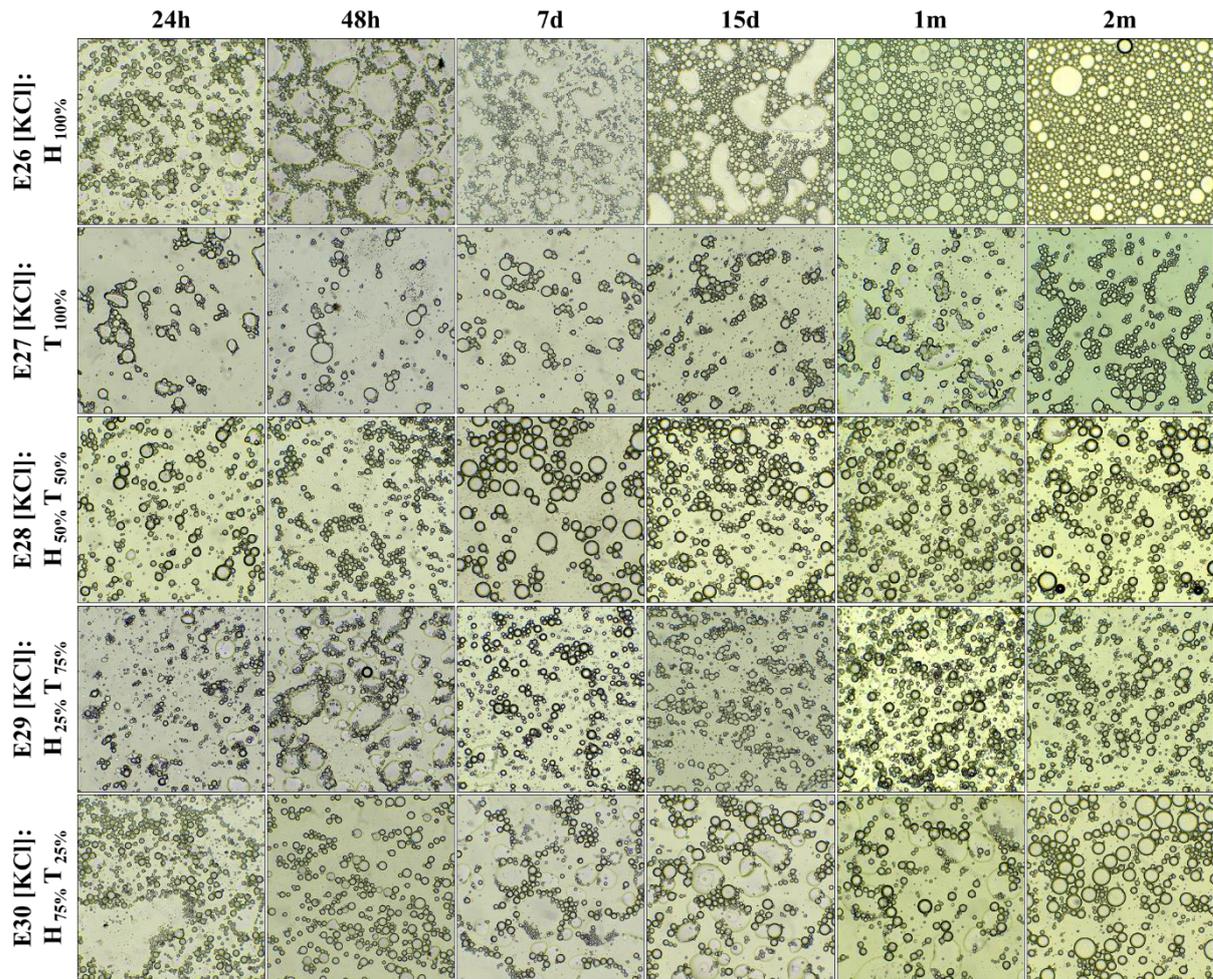
Fonte: A autora, 2022.

Figura 48 – Histogramas das emulsões contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



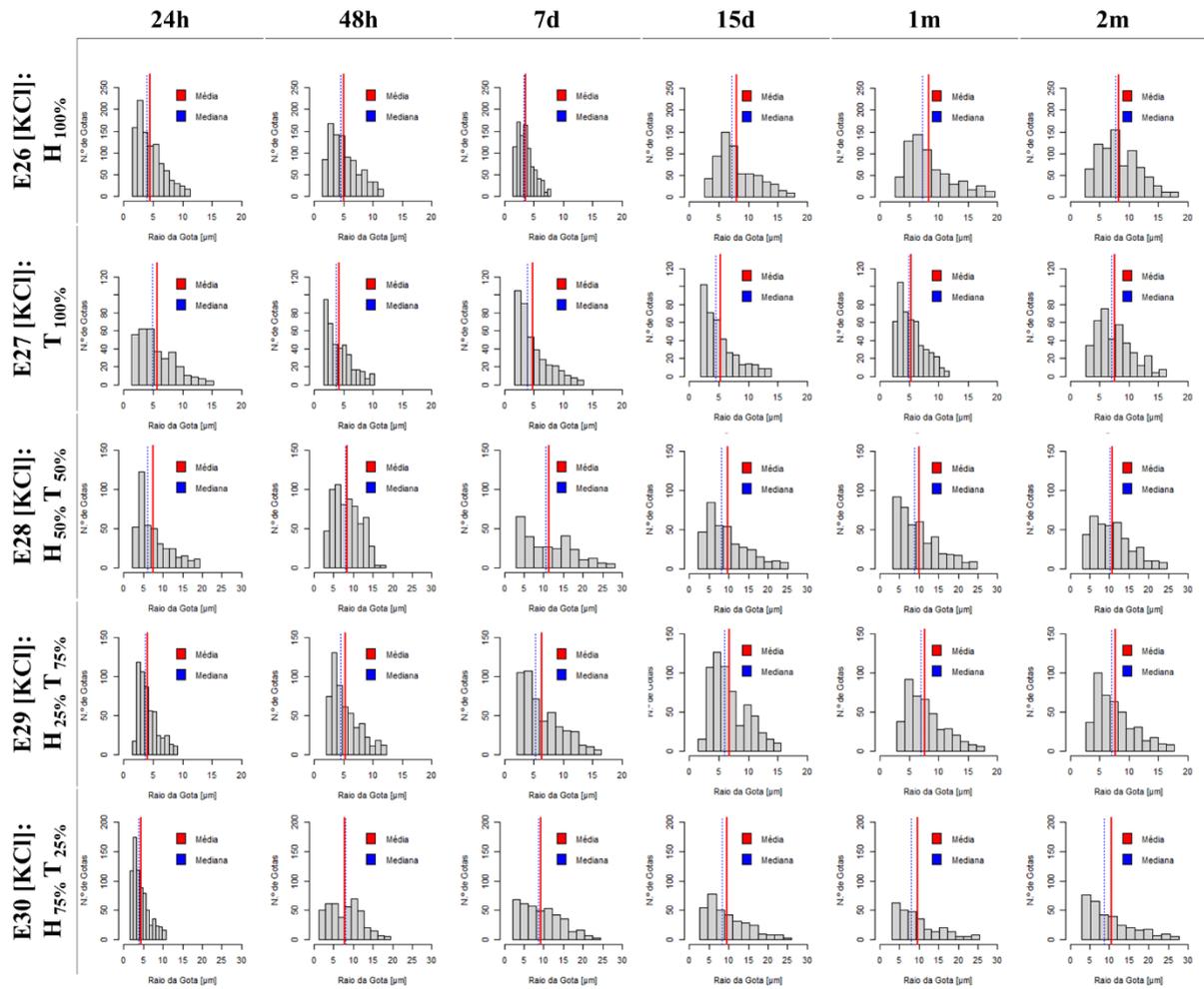
Fonte: A autora, 2022.

Figura 49 – Análise microscópica das emulsões contendo KCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



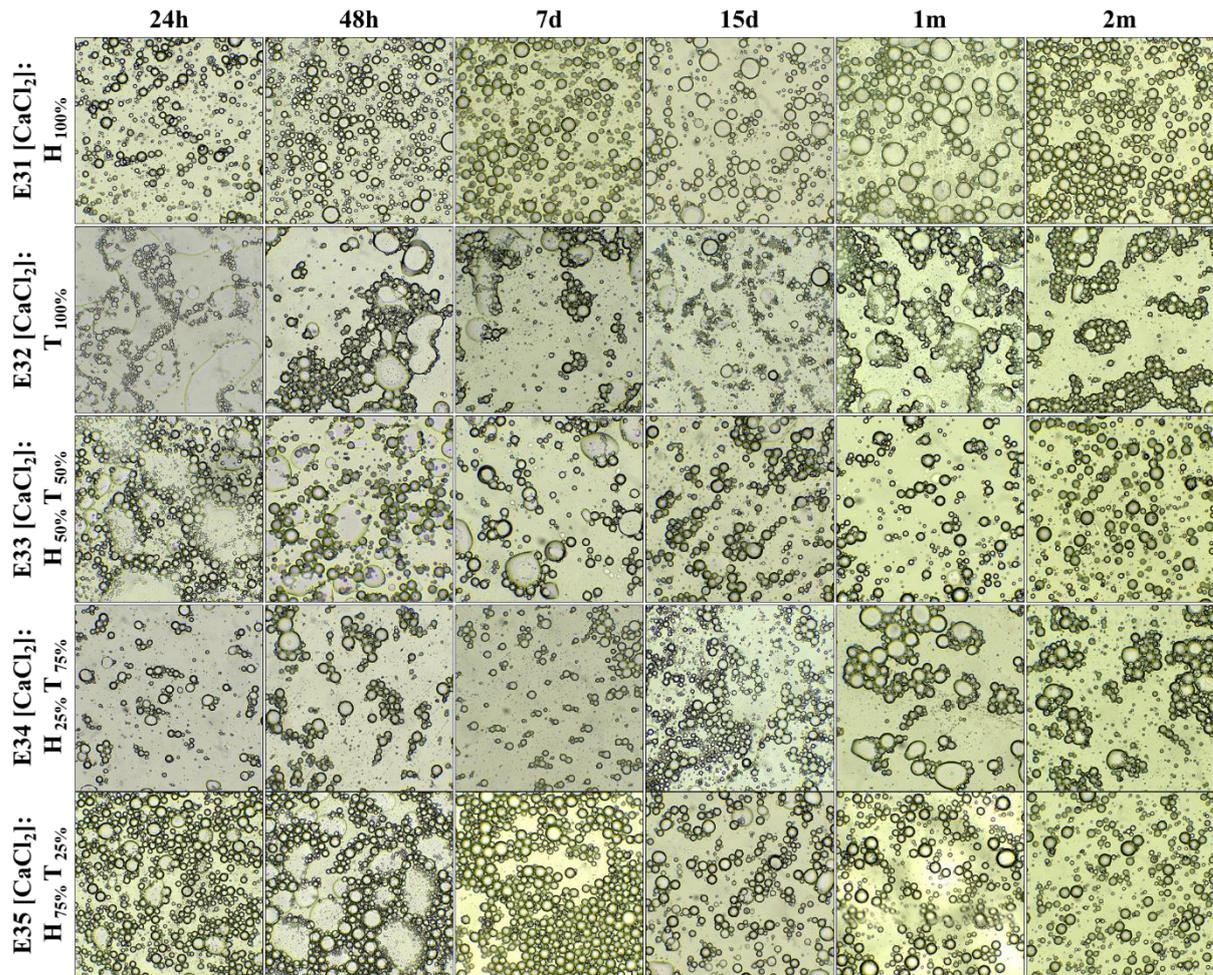
Fonte: A autora, 2022.

Figura 50 – Histogramas das emulsões contendo KCl nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



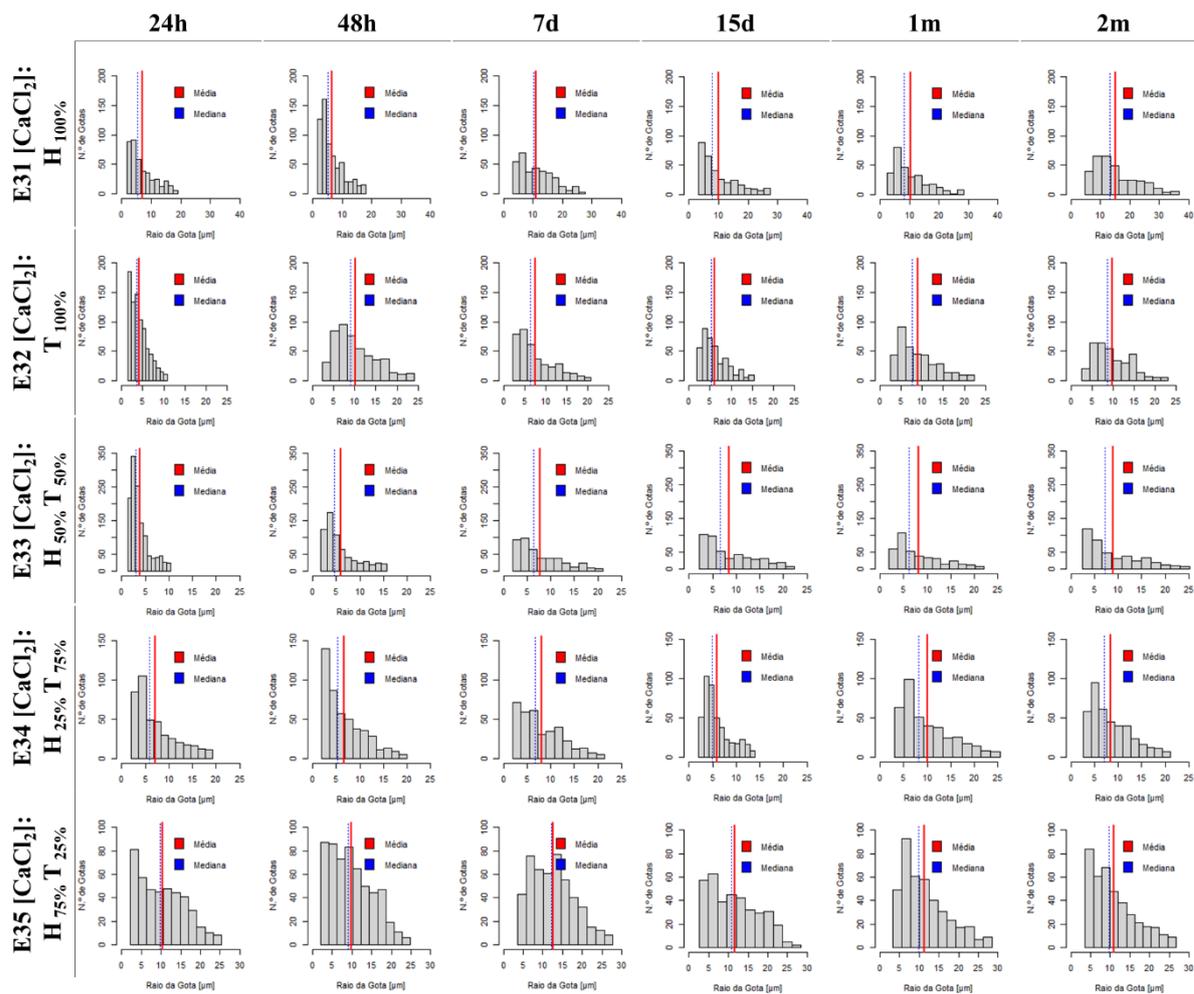
Fonte: A autora, 2022.

Figura 51 – Análise microscópica das emulsões contendo  $\text{CaCl}_2$  nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



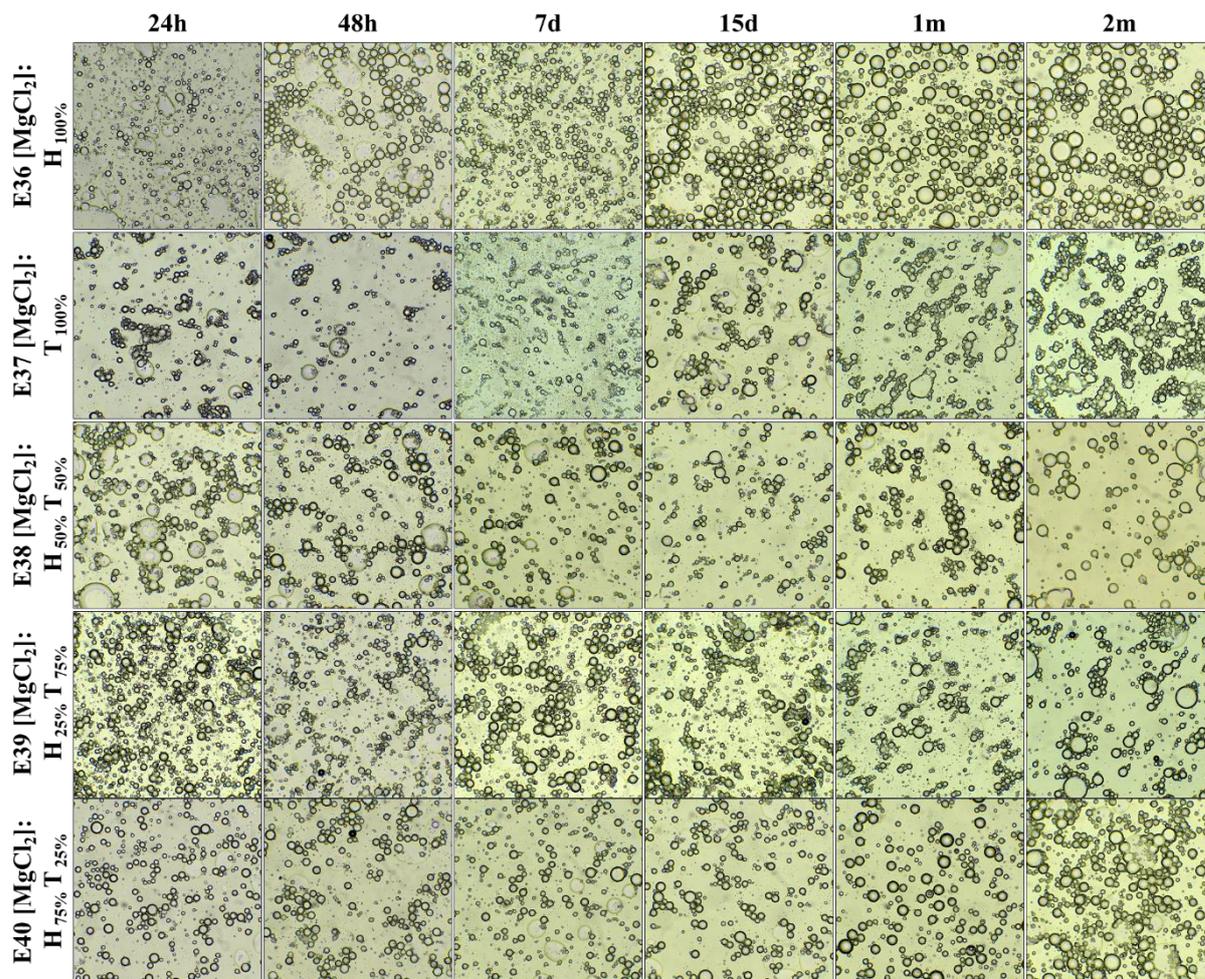
Fonte: A autora, 2022.

Figura 52 – Histogramas das emulsões contendo CaCl<sub>2</sub> nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m e 2m.



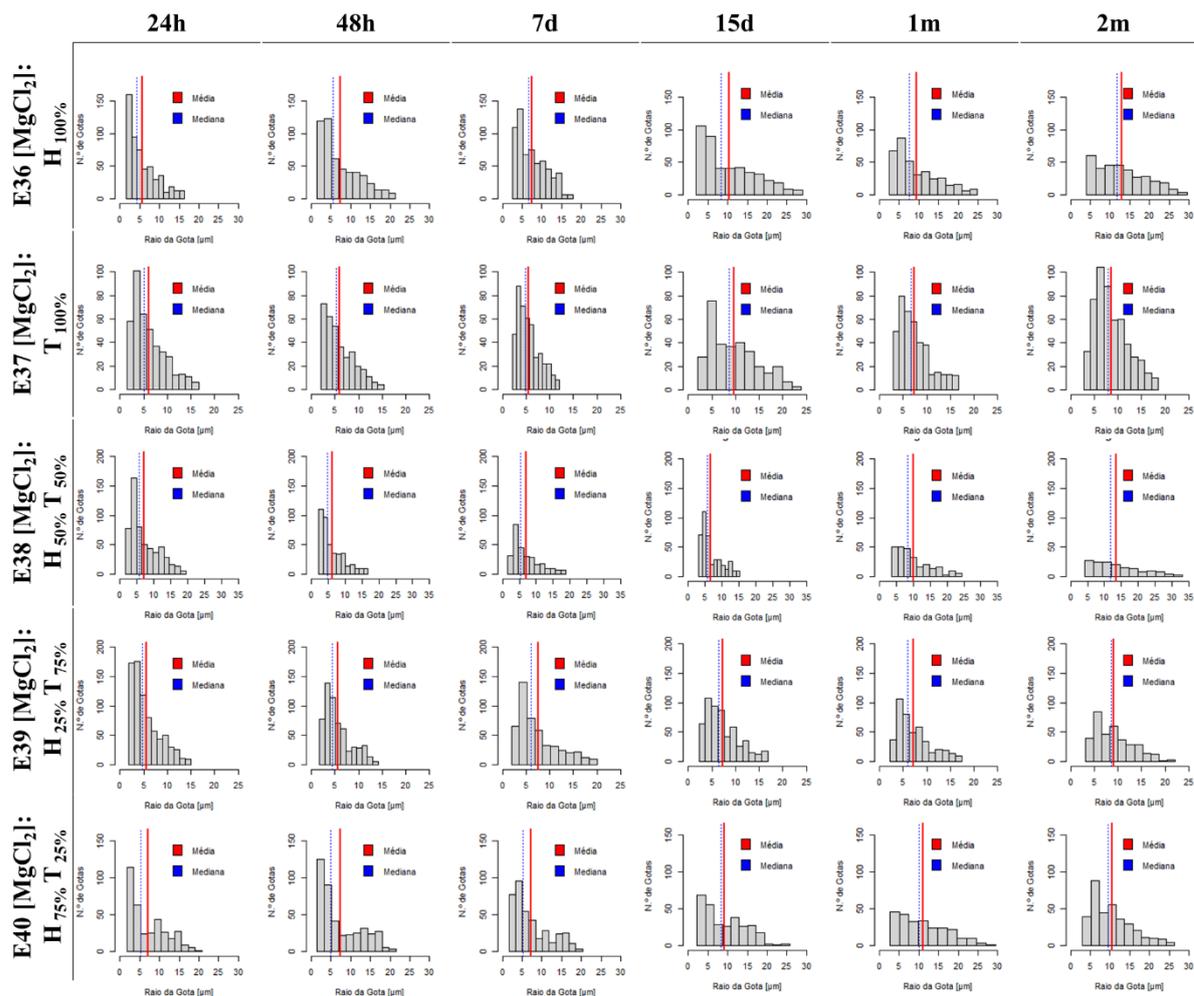
Fonte: A autora, 2022.

Figura 53 – Análises microscópicas das emulsões contendo  $MgCl_2$  nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



Fonte: A autora, 2022.

Figura 54 – Histogramas das emulsões contendo  $MgCl_2$  nos tempos de 24h, 48h, 7d, 15d, 1m e 2m.



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 16 – Valores de viscosidade das emulsões com sais [mPa.s à  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ].

| Emulsão                                   |   | Viscosidade<br>( $\eta$ [=] mPa.s) $\pm s_{\bar{x}}^{*2}$ ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) |   |
|---|---|--|---|
| <b>Emulsões de referência</b>             |   |  |   |
| E01: H <sub>100%</sub>                    |   | 1656.0 $\pm$ 1.1E+01   |   |
| E02: T <sub>100%</sub>                    |   | 1277.5 $\pm$ 1.1E+00   |   |
| E03: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub>    |   | 1384.6 $\pm$ 9.0E+01   |   |
| E04: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub>    |   | 1596.4 $\pm$ 1.5E+01   |   |
| E05: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub>    |   | 1295.0 $\pm$ 2.2E+01   |   |
| <b>Média referência</b>                   |   | <b>1469.7 <math>\pm</math> 4.01E+02</b>  |   |
| Série do Sódio                            |   | Série do Cloreto   |   |
| E09: H <sub>100%</sub>                    | 7322.3 $\pm$ 2.6E+01                    | E26: H <sub>100%</sub>   | 2997.5 $\pm$ 2.3E+00                    |
| E10: T <sub>100%</sub>                    | 9419.1 $\pm$ 4.7E+01                    | E27: T <sub>100%</sub>   | 3118.8 $\pm$ 1.1E+01                    |
| E06: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub>    | 8455.9 $\pm$ 3.4E+01                    | E28: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub>   | 3208.4 $\pm$ 1.6E+01                    |
| E07: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub>    | 9015.9 $\pm$ 3.6E+02                    | E29: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub>   | 3393.9 $\pm$ 1.2E+01                    |
| E08: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub>    | 9517.9 $\pm$ 3.5E+01                    | E30: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub>   | 2729.5 $\pm$ 7.1E+00                    |
| <b>Média NaCl</b>                         | <b>8746.2 <math>\pm</math> 2.01E+02</b> | <b>Média KCl</b>   | <b>3109.6 <math>\pm</math> 4.40E+01</b> |
| E16: H <sub>100%</sub>                    | 3873.5 $\pm$ 1.2E+01                    | E31: H <sub>100%</sub>   | 2276.4 $\pm$ 9.0E+00                    |
| E17: T <sub>100%</sub>                    | 3942.1 $\pm$ 1.0E+01                    | E32: T <sub>100%</sub>   | 3516.0 $\pm$ 6.6E+00                    |
| E18: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub>    | 4331.9 $\pm$ 9.5E+00                    | E33: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub>   | 3658.8 $\pm$ 2.1E+01                    |
| E19: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub>    | 3403.1 $\pm$ 1.8E+01                    | E34: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub>   | 2728.3 $\pm$ 7.8E+00                    |
| E20: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub>    | 3533.7 $\pm$ 2.7E+01                    | E35: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub>   | 2734.8 $\pm$ 1.1E+01                    |
| <b>Média NaBr</b>                         | <b>3816.9 <math>\pm</math> 8.63E+01</b> | <b>Média CaCl<sub>2</sub></b>  | <b>2982.8 <math>\pm</math> 1.38E+02</b> |
| E21: H <sub>100%</sub>                    | 2429.7 $\pm$ 9.1E+00                    | E36: H <sub>100%</sub>   | 2041.3 $\pm$ 9.7E+00                    |
| E22: T <sub>100%</sub>                    | 3219.1 $\pm$ 1.8E+01                    | E37: T <sub>100%</sub>   | 2094.1 $\pm$ 1.3E+01                    |
| E23: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub>    | 3387.5 $\pm$ 1.0E+01                    | E38: H <sub>50%</sub> T <sub>50%</sub>   | 3154.4 $\pm$ 8.6E+00                    |
| E24: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub>    | 2182.3 $\pm$ 1.1E+01                    | E39: H <sub>75%</sub> T <sub>25%</sub>   | 3224.9 $\pm$ 8.3 E+00                   |
| E25: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub>    | 3701.5 $\pm$ 1.3E+01                    | E40: H <sub>25%</sub> T <sub>75%</sub>   | 2778.4 $\pm$ 6.3E+00                    |
| <b>Média Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> | <b>2984.0 <math>\pm</math> 1.39E+02</b> | <b>Média MgCl<sub>2</sub></b>  | <b>2813.0 <math>\pm</math> 1.26E+02</b> |
| <b>Média da série do Sódio</b>            | <b>5182.367</b>                         | <b>Média da série do cloreto</b>   | <b>2968.467</b>                         |

Legenda: <sup>2</sup> Erro-padrão.

Fonte: A autora, 2022.