

2 Conceitos Fundamentais

2.1. Emulsões

Emulsões são definidas como um sistema heterogêneo de pelo menos dois líquidos imiscíveis sendo um chamado de fase contínua e o outro de fase dispersa. A fase dispersa (interna) encontra-se distribuída em forma de gotículas no seio da fase contínua (externa). De forma geral, o sistema precisa de agentes emulsionantes ou surfactantes³ para estabilizar-se, estes agentes têm duas funções básicas: a primeira é diminuir a tensão interfacial favorecendo a formação da emulsão, e a segunda é evitar a coalescência da fase dispersa [12]. Na figura 2.1 apresentamos um exemplo de emulsão.

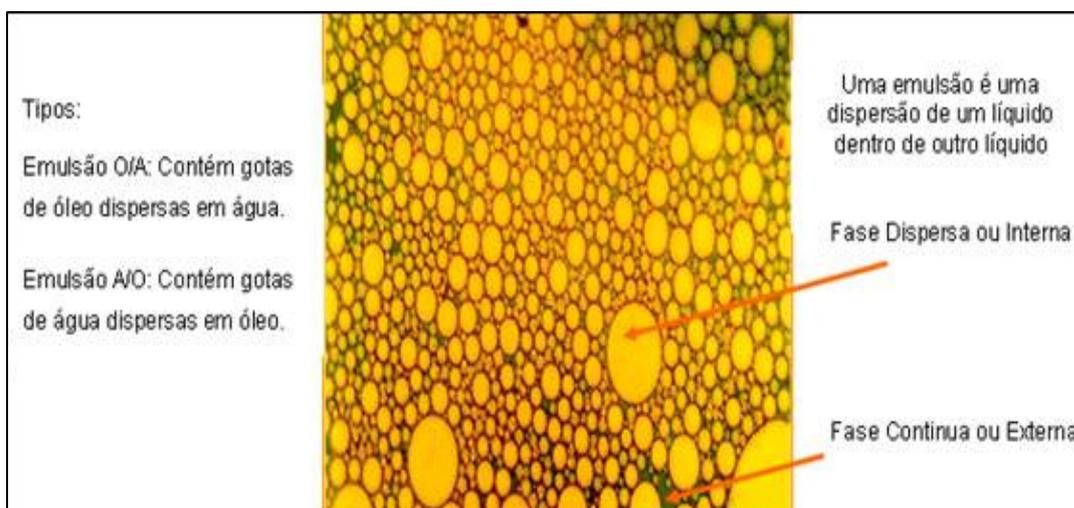


Figura 2.1 Exemplo de emulsão [13].

Encontramos as emulsões em nossa vida diária, em muitos produtos como cosméticos, pinturas, produtos agrícolas, na indústria petrolífera, entre outras. Este trabalho é focado em emulsões na indústria petrolífera. É conhecido que durante a

³ Um surfactante é um composto caracterizado pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido.

recuperação primária de petróleo ou aplicação de métodos de recuperação avançada, a pressão liberada do reservatório e a movimentação dos fluidos no meio poroso provocam formação de emulsões devido à mistura das fases óleo e água dentro da rocha reservatório [14, 15]. O processo de mistura é ainda mais intensificado na etapa de produção nos escoamentos bifásicos através dos equipamentos de superfície. Durante a passagem dos fluidos através das linhas, bombas e válvulas *choke*, eles sofrem uma grande deformação resultando na quebra das gotas, modificando a estrutura da emulsão. No processo de emulsificação surfactantes naturais do petróleo como resinas, asfaltenos, ácidos naftênicos, parafinas, entre outros, migram à interface óleo-água e formam uma cobertura estabilizadora ao redor das gotículas de fase dispersa prevenindo a sua coalescência e promovendo emulsões estáveis. A produção de tais emulsões estáveis pode chegar a ser um problema muito custoso porque é necessário a adição de produtos químicos e/ou a implementação de procedimentos adicionais para a separação do óleo e a água [15, 16, 17].

2.1.1. Tipos de Emulsões

Dependendo da origem, as emulsões podem ser classificadas como naturais ou sintéticas. As emulsões de origem natural são geradas espontaneamente, encontramos esse tipo de emulsões como resultado de processos de digestão de comida, lactação, entre outros. Por outro lado, as emulsões sintéticas, formuladas e geradas em laboratório, são produzidas através de processos mecânicos de cisalhamento, escoamento submetido à extensão, entre outros mecanismos [18]. O surfactante pode ser adicionado à formulação da emulsão ou estar presente naturalmente como no caso da formação de emulsões durante o escoamento imiscível de óleo e água nos processos de exploração de petróleo. As emulsões sintéticas são encontradas em muitas áreas industriais incluindo cosméticos, formulação de alimentos e bebidas, pinturas e impressões ou combustível para foguetes, bem como produtos farmacêuticos e agrícolas [7, 14, 19]. A formação de emulsões sintéticas envolve principalmente a seleção de três fatores, os fluidos e surfactantes que constituem a emulsão, a concentração dos seus componentes, e

o processo de emulsificação. Estes três fatores fundamentais determinam as propriedades das emulsões resultantes tais como tipo de emulsão (água-em-óleo A/O, óleo-em-água O/A, ou água-em-óleo-em-água A/O/A), a estabilidade das emulsões produzidas (fortemente influenciado pelo tipo de surfactante e concentração das fases) bem como a distribuição de tamanho de gota [9].

Dependendo da proporção volumétrica relativa entre as duas fases, as emulsões podem ser água-em-óleo (A/O) ou óleo-em-água (O/A). Nas emulsões água-em-óleo (A/O), a água encontra-se dispersa no óleo que atua como fase externa. Por outro lado, nas emulsões óleo-em-água (O/A), o óleo constitui a fase dispersa e a água, a fase contínua. Além das emulsões A/O e O/A, existem emulsões bem mais complexas, como as emulsões múltiplas. Estas podem ser do tipo água-em-óleo-em-água (A/O/A) ou óleo-em-água-em-óleo (O/A/O) [20]. Na figura 2.2, ilustramos um exemplo de emulsão múltipla.

A denominação A/O, O/A, A/O/A, O/A/O continua sendo utilizada, mesmo que a fase aquosa contenha eletrólitos dissolvidos, alcoóis com baixa quantidade de átomos de carbono, ou até não conter água e sim líquidos polares como glicerina. A fase oleosa até pode não ser óleo mesmo, mas pode ser qualquer líquido insolúvel na água tais como silicones, fluoro carbonos, nitroglicerina, etc [19].



Figura 2.2 Exemplo de emulsão água-em-óleo-em-água [21].

Dependendo do tamanho de gota, as emulsões são classificadas em macro-emulsões e micro-emulsões [19]. Nas microemulsões, as gotas de fase dispersa são menores do que o comprimento de onda da luz visível (380 a 780 nm), sendo por tanto misturas transparentes ou translúcidas. Esse tipo de emulsões são extremamente estáveis devido a existência de tensões interfaciais ultra baixas (menores que 10^{-2} mN/m), que favorecem sua formação e estabilidade.

Já nas macroemulsões, as gotas apresentam diâmetros maiores que 0,01 μ m. Esses sistemas possuem pouca estabilidade. Porém podem-se tornar mais estáveis com a adição de agentes ativos de superfície, como sólidos finamente divididos, surfactantes, entre outros.

Algumas semelhanças e diferenças entre macro-emulsões e micro-emulsões são apresentadas na Tabela 2.1.

Propriedade	Macro	Micro
Componentes	Óleo-água-surfactante	Óleo-água-surfactante
Numero de surfactante	Um ou mais de um	Um ou mais de um
Tipo de surfactante	Todos	Todos
Concentração de surfactante	Muito baixo	Muito alto
Tamanho de gota	Micrômetros	0,01 – 0,001 μ m
Estabilidade termodinâmica	Instável	Estável
Estabilidade de armazenamento	Função da formulação	Infinito.

Tabela 2.1 Macro-emulsões versus micro-emulsões [19].

No presente trabalho, estudaremos a formação de macro-emulsões óleo-em-água, sendo o diâmetro de gota em todos os casos o diâmetro de gota maior do que 0,01 μ m.

2.2.

Fatores que afetam o tamanho de gota das emulsões

A seguir discutiremos sobre dois fatores que afetam o tamanho de gota das emulsões: a tensão interfacial e a taxa de cisalhamento.

A morfologia da emulsão pode ser caracterizada não apenas pelo tamanho de gotas da fase dispersa, mas também pela área superficial entre as duas fases.

A importância deste fator no processo de quebra da fase dispersa nas emulsões pode ser entendida de forma mais clara através de um exemplo simples, onde é assumido que as gotas de fase dispersa são totalmente esféricas, como mostra na Figura 2.3. Uma gota de área superficial (A_T) $4,8 \text{ cm}^2$ e volume (V_T) $1,0 \text{ cm}^3$ submetida a diversos mecanismos de quebra, gerará gotas menores tal como esquematizado na figura. Assumindo a formação de 100 gotas menores, como apresentado na Tabela 2.2, a área superficial total das 100 gotículas será de $21,2 \text{ cm}^2$. Se o processo de quebra for repetido até obter-se $1,0 \times 10^{12}$ gotículas com diâmetros da ordem de alguns micrometros, o resultado seria uma área superficial de $4,84 \text{ m}^2$. Observamos que o número de partículas é diretamente proporcional à área superficial, na medida em que o número de partículas aumenta a área superficial também aumenta em progressão geométrica. O aumento da área superficial da fase dispersa das emulsões afeta fortemente sua reologia já que o grande aumento de número de gotas e a diminuição uniforme no tamanho das mesmas aumentam a viscosidade da emulsão formada [19].

Na análise do processo de formação de gotas estudaremos e utilizaremos a razão entre a área superficial e o volume total da fase dispersa nas emulsões formadas. Esta razão é denominada superfície específica.

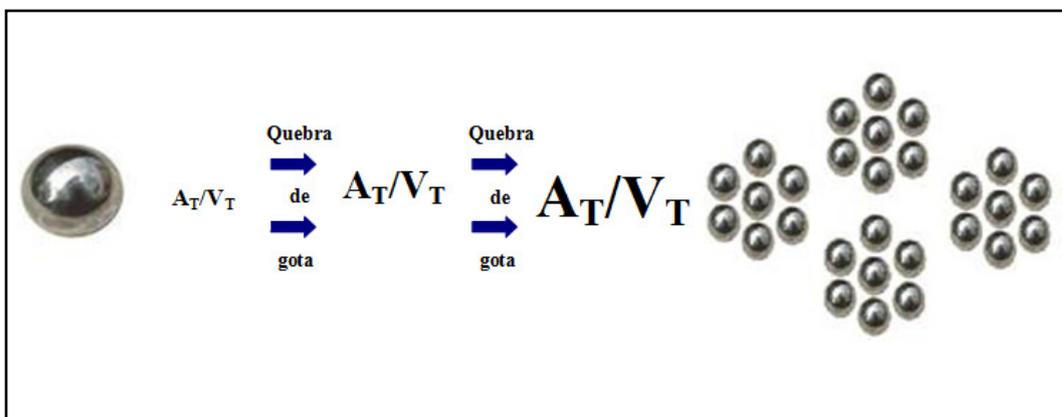


Figura 2.3 Aumento da superfície específica devido à quebra de gota.

Volume da gota (V_T)	Número de gotas	Diâmetro de gota	Área superficial das gotas (A_T)
cm^3		cm	cm^2
1	1	1,24	4,8
1	2	0,98	6,0
1	3	0,86	7,0
1	4	0,78	7,6
1	5	0,72	8,1
	
		mm	
1	1×10^2	2,60	21,2
1	1×10^3	1,24	48,3
1	1×10^4	0,58	105,7
1	1×10^5	0,26	212,3
1	1×10^6	0,12	483,0
	
		μm	m^2
1	1×10^9	12,4	0,484
1	1×10^{12}	1,24	4,84

Tabela 2.2 Aumento da área superficial em função do número e diâmetro de gotas.

2.2.1. Tensão superficial e tensão interfacial

A tensão superficial ou interfacial pode ser definida como a força por unidade de comprimento que impede o rompimento da superfície de contato entre as duas fases [3,22].

Quando a força é aplicada na interface entre um líquido e um gás, denomina-se de tensão superficial, que é dependente da temperatura e da concentração dos componentes na interface. Usualmente a tensão superficial decresce quando a temperatura aumenta com exceção de alguns metais líquidos [19, 23].

Quando a força é aplicada na interface entre dois líquidos denomina-se de tensão interfacial. Para efeitos práticos, no entanto, não existe diferença entre os dois fenômenos sendo esta distinção unicamente por convencionalismo [3].

Antonoff, em 1907, postulou uma relação entre a tensão interfacial e a tensão superficial. Ele mostrou que em uma mistura de dois líquidos imiscíveis em equilíbrio, a tensão interfacial é aproximadamente igual à diferença das tensões superficiais de cada fase.

$$\sigma_i = \sigma_{s1} - \sigma_{s2}$$

Onde, σ_i é a tensão interfacial, σ_{s1} é a tensão superficial da fase 1 e σ_{s2} é a tensão superficial da fase 2. A seguir a tabela 2.3 mostra valores da tensão interfacial computados com a regra de Antonoff e medidos diretamente para varias substâncias [24, 25].

Fase oleosa	Tensões superficiais		Tensões interfaciais	
	$\sigma_o \left(\frac{mN}{m} \right)$	$\sigma_a \left(\frac{mN}{m} \right)$	Medida direta	Regra de Antonoff
			$\sigma_{o/a} \left(\frac{mN}{m} \right)$	$\sigma_{o/a} \left(\frac{mN}{m} \right)$
Benzeno	62	28	34	34
Clorofórmio	51,7	27,4	23	24,3
Éter	26,8	17,4	8,1	9,4
Tolueno	63,7	28,0	35,7	35,7
n-Propilbenzeno	68,0	28,5	39,1	39,5
n-Butilbenzeno	69,1	28,7	40,6	40,4
Nitrobenzeno	67,7	42,8	25,1	24,9
i-Petanol	27,6	24,6	4,7	3,0

Tabela 2.3 Tensões interfaciais entre a fase contínua e várias substâncias calculadas com a regra de Antonoff e medidas diretamente [25].

2.2.2. Taxa de cisalhamento

A deformação sofrida por uma gota de uma emulsão está diretamente relacionada à taxa de cisalhamento ou extensão do escoamento. No caso de escoamento através de um tubo de seção reta constante, a taxa de cisalhamento define o nível de deformação das gotas. A taxa é máxima junto à parede e é dada por:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2-1)$$

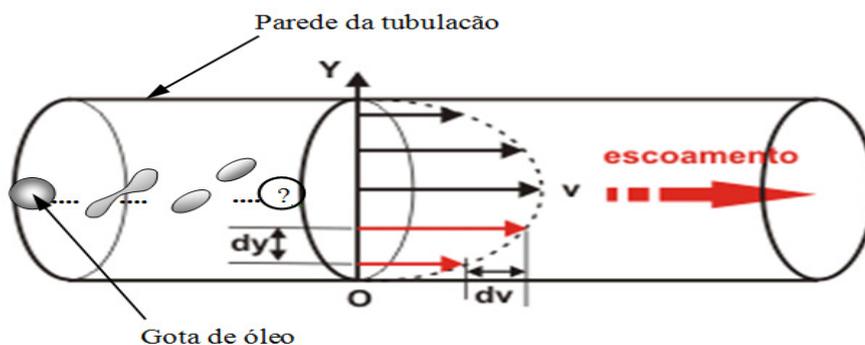


Figura 2.4 Escoamento de emulsão em uma tubulação.

2.3. Estabilidade de emulsões

As emulsões apresentam uma tendência natural para separar-se em suas duas fases constitutivas diminuindo a área interfacial e conseqüentemente a energia interfacial. Uma emulsão é considerada estável quando pequena ou nenhuma mudança ocorre no tamanho de gota da fase dispersa num determinado intervalo de tempo [19]. No caso das emulsões geradas na produção de petróleo, a maioria são cineticamente estáveis devido à presença de agentes estabilizantes da emulsão, também chamados surfactantes ou tensoativos, que concentram-se na interface óleo/água formando filmes que reduzem a tensão interfacial e evitam a coalescência das gotas [8]. Os surfactantes naturais como resinas, asfaltenos, ácidos naftênicos e parafinas ou injetados nos poços tais como inibidores de corrosão e incrustações, entre outros, podem ser encontrados nas emulsões formadas na produção de petróleo.

Partículas sólidas também podem agir como estabilizadores da emulsão, estas devem ser de tamanho muito menor que das gotas e ser molhadas por ambas as fases para que possam localizar-se na interface entre as fases. Argila, areia, produtos da corrosão e alguns componentes da lama de perfuração são exemplos de partículas sólidas que podem funcionar como estabilizadores das emulsões [18, 19].

Outro fator importante e decisivo para a estabilidade das emulsões é o tamanho de gota da fase dispersa. É bem conhecido na indústria petrolífera que quando começa a produção de óleo, geralmente são produzidas emulsões com uma ampla distribuição de tamanho de gota podendo encontrar-se diâmetros menores a $0,1 \mu m$ e maiores a $50 \mu m$. Quanto menor o tamanho de gota maior a estabilidade e mais difícil a separação das fases [6].

2.3.1. Surfactantes

Um surfactante é uma substância composta de moléculas com regiões tanto hidrofílicas (polares, afins à água) quanto lipofílicas (não polares, afins aos óleos). Sua ação é resultado da natureza de suas moléculas. Na figura 2.5 (A) e (B) observamos a estrutura típica de uma molécula de surfactante bem como a

estrutura do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS), utilizado nesse trabalho. A parte lipofílica da molécula de surfactante, usualmente denominada de cauda, consiste em um hidrocarboneto de cadeia simples ou ramificada, já a parte hidrofílica ou iônica é denominada cabeça [13, 18].

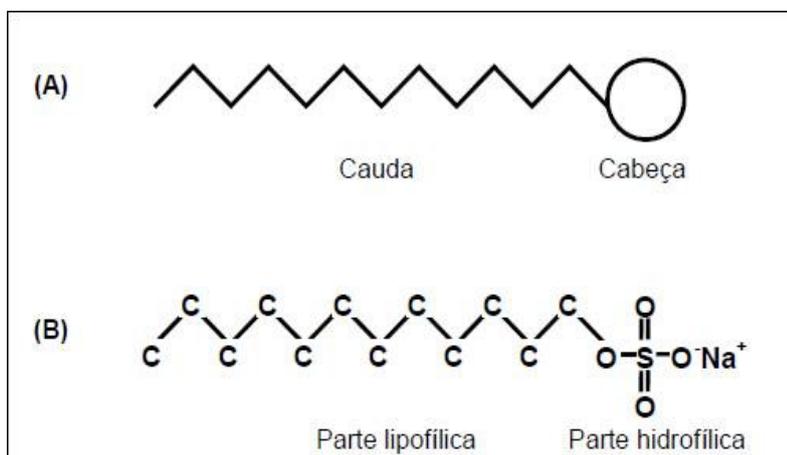


Figura 2.5 (A) Esquema simplificado de uma molécula de surfactante. (B) Estrutura molecular do surfactante dodecil sulfato de sódio ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}^+$) [13].

Dentro de um sistema heterogêneo de duas substâncias imiscíveis de polaridade diferente, o surfactante coloca-se na interface da mistura. Em relação à orientação das moléculas de surfactante, a parte hidrofílica (cabeça) orienta-se na direção da fase polar do sistema, enquanto a parte lipofílica (cauda) orienta-se em direção da fase não polar. A figura 2.6 ilustra esta orientação. No primeiro caso, quando a fase contínua é uma substância não polar (oleosa) e as moléculas de surfactante são formadas com a parte hidrofílica posicionada para dentro da fase dispersa. No segundo caso, quando a fase contínua é uma substância polar (aquosa) e as moléculas de surfactante posicionam-se de forma inversa, com a parte hidrofílica para fora da fase dispersa [19, 26].

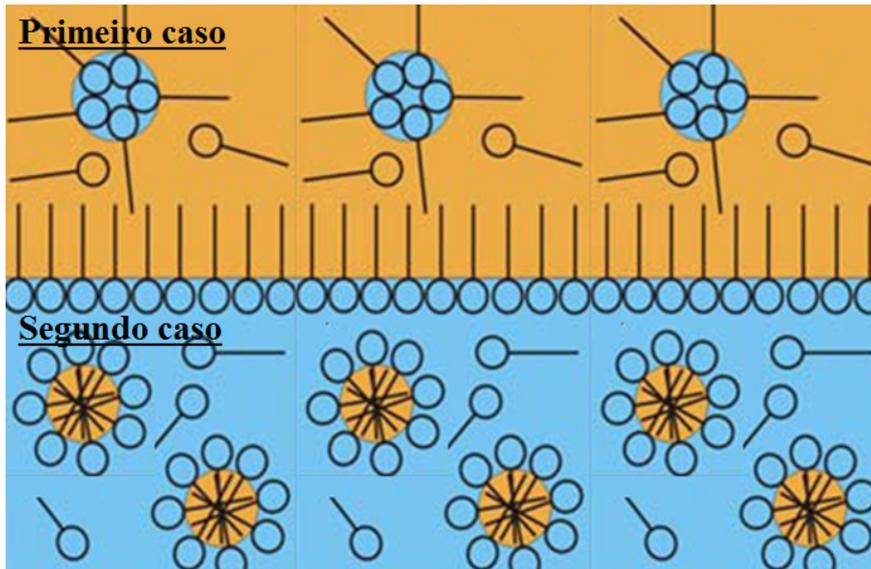


Figura 2.6 Orientação das moléculas de surfactante [13].

Os surfactantes além de favorecer o processo de formação de emulsões também possuem outras funções tais como: molhar e espalhar (sobre superfícies sólidas ou líquidas), solubilizar (moléculas insolúveis), limpar (por solubilização e/ou emulsificação) e lubrificar (superfícies sólidas). Na indústria, os surfactantes são usados na fabricação de detergentes, produtos farmacêuticos, pinturas, pesticidas, em processos de recuperação avançada de óleo e revestimentos com filmes líquidos, entre outros [26].

2.3.1.1. Concentração micelar crítica

O efeito estabilizador de um surfactante em uma emulsão não depende apenas de sua compatibilidade química com as fases, mas também de sua concentração na mistura.

Existe uma concentração acima da qual a interface fica saturada de maneira que as moléculas de surfactante excedentes ficam em solução em uma das fases formando diferentes tipos de aglomerados conhecidos como micelas⁴ gerando uma repentina mudança nas propriedades da solução. A concentração de surfactante na qual inicia-se a formação de micelas é conhecida como concentração micelar crítica (CMC). Na figura 2.7 é esquematizada a formação de

micelas. Acima da CMC, a tensão superficial atinge o seu valor mínimo e permanece praticamente constante a partir dessa concentração [19,26].

No caso do surfactante utilizado nesse estudo, o dodecil sulfato de sódio, a concentração micelar crítica é de 2,3 g/l. Na figura 2.8 mostramos como a partir da concentração de surfactante próxima da CMC, a tensão superficial permanece praticamente inalterada [19, 27].

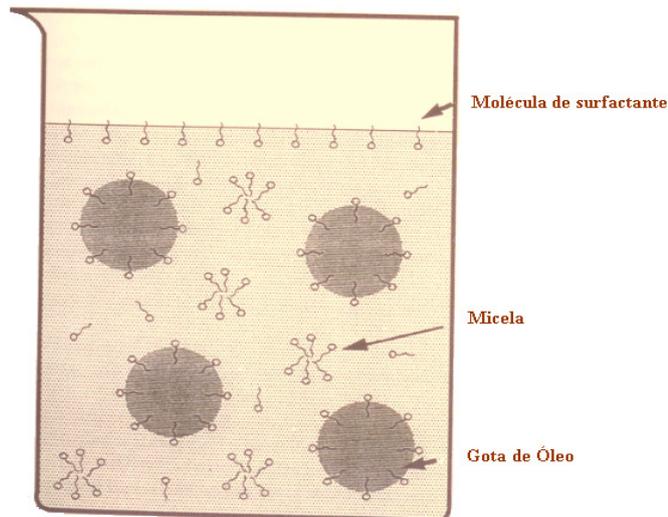


Figura 2.7 Efeito da concentração de surfactante - Formação de micelas [28].

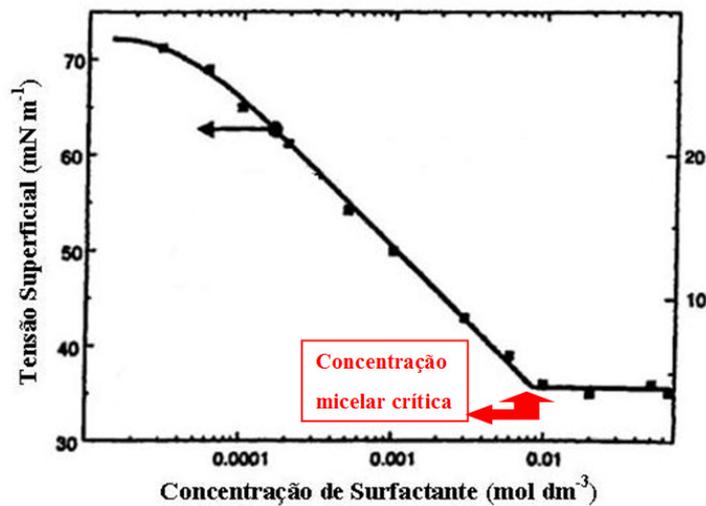


Figura 2.8 Tensão superficial e excesso de superfície do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio em função de sua concentração [27].

⁴ Micela é um aglomerado ou grupo de moléculas de surfactante de forma aproximadamente esférica que permanecem em solução em uma das fases da emulsão.

2.4. Coalescência

A coalescência é um processo irreversível que consiste na da ruptura dos filmes finos formados entre duas gotas que se unem para formar uma gota maior. A continuidade no processo de coalescência leva à separação das fases que formam a emulsão. A forma de quantificar a coalescência no processo de emulsificação não é claramente definida. Porém, é conhecido que a coalescência durante o processo de emulsificação é função da concentração do surfactante, de forma que para baixas concentrações as gotas da fase dispersa coalescem. No caso contrário, para altas concentrações, e em presença de altas taxas de cisalhamento, as gotas não coalescem refletindo na alta eficiência da emulsificação [7].

2.5. Floculação

O termo floculação pode ser utilizado para descrever um processo de formação de flocos, que são grupos de duas ou mais partículas que se comportam cineticamente como uma única partícula, mas cada componente do grupo conserva sua identidade. Além disso, o grupo deve manter um equilíbrio cinético com seu ambiente. Em outras palavras, gotas individuais podem se unir ou deixar o grupo em qualquer momento e o número de unidades no grupo pode variar com o tempo [13].

2.6. Mecanismos de quebra de gota em uma emulsão

Diferentes mecanismos de quebra de gota podem acontecer nos processos de formação de emulsões, particularmente em um escoamento através de um capilar ou uma válvula. A seguir apresentamos brevemente alguns destes mecanismos.

Dependendo das condições do escoamento, propriedades dos fluidos, concentração de surfactante, procedimento de formação da emulsão, entre outros, pode ser favorecido o surgimento de um ou vários mecanismos.

2.6.1. Mecanismo de *Snap-off*

Este mecanismo pode ser descrito basicamente como a invasão da fase molhante escoando adjacente à parede da garganta do poro, estando tal constrição ocupada por uma fase não molhante. O filme molhante na garganta do poro (constrição, no caso de um capilar com garganta) cresce como um colar, até criar descontinuidades na fase não molhante (quebra de gota) [18, 29]. O mecanismo é ilustrado na Figura 2.9.

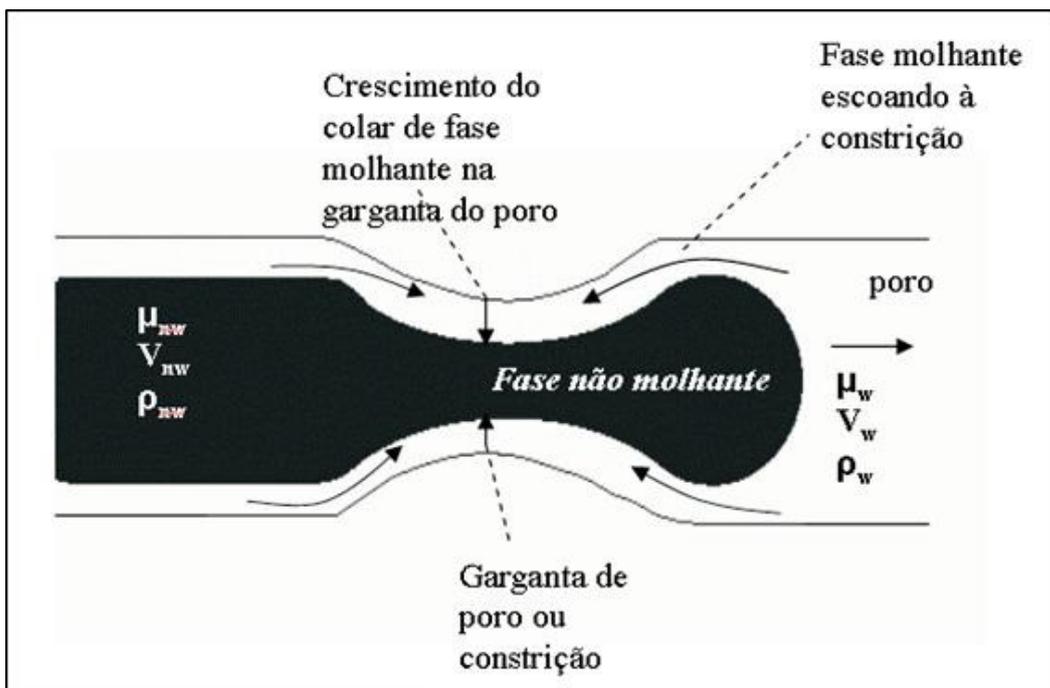


Figura 2.9 Mecanismo de *Snap-off* em um capilar constrito para um sistema que contém água como fase contínua. Os sub índices “w” correspondem à fase molhante e “nw” à fase não molhante [18].

2.6.2. Mecanismo de quebra de gota por cisalhamento

Uma gota pode romper, formando gotas menores, em um escoamento de cisalhamento de duas formas distintas. A forma mais comum é a simples deformação da gota devido ao gradiente de velocidade, como ilustrado na Figura 2.10.

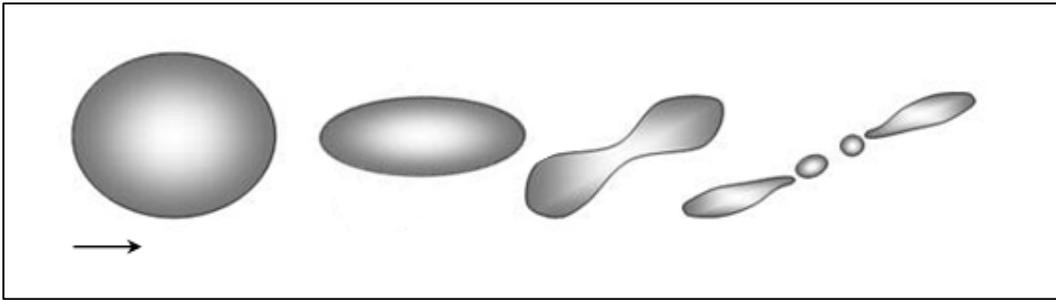


Figura 2.10 Mecanismo quebra de gota por cisalhamento.

Uma outra forma, conhecida como *tip streaming* ocorre quando a deformação da superfície da gota causa um gradiente de concentração de surfactante e conseqüentemente um gradiente de tensão interfacial. A gota adquire uma forma de *s* (forma sigmoidal) e rompe na direção do escoamento na forma de gotículas muito menores (nos extremos) com raios duas ordens de grandeza menor que a gota original. As tensões interfaciais das gotas menores também são muito menores do que a gota original. O mecanismo de *tip streaming* acontece a vazões muito menores que aquelas típicas para outros mecanismos de rompimento de gota e logo após de ejetar as gotas menores, as gotas maiores adquirem uma forma estável [30]. O mecanismo é ilustrado na Figura 2.11.

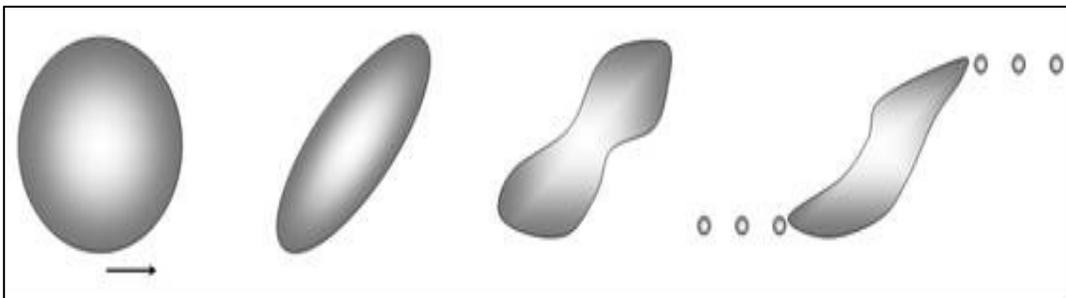


Figura 2.11 Mecanismo de *tip streaming*.

2.6.3. Mecanismo de quebra de gota por estiramento

Para gotas com viscosidade maior que a fase contínua, o mecanismo acontece por estiramento da gota na direção axial [31]. Este mecanismo está presente na tecnologia de microfluidos e de soluções poliméricas. O mecanismo é ilustrado na figura 2.12.

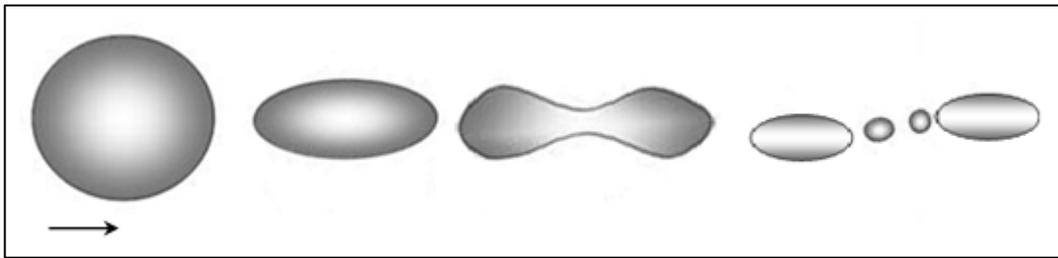


Figura 2.12 Mecanismo de quebra de gota por estiramento.

2.6.4.

Mecanismo de formação de canais na parte posterior da gota

Este mecanismo é fortemente dependente da viscosidade da fase dispersa. Para gotas com viscosidade menor que a fase contínua, a quebra é iniciada por este mecanismo, e logo a gota se rompe em fragmentos. No caso de gotas com viscosidade maior que a fase contínua, a quebra da gota pode acontecer (dependendo do tamanho da gota em relação ao tubo) pela presença simultânea deste mecanismo e do mecanismo de estiramento [31]. O mecanismo é ilustrado na Fig. 2.13.

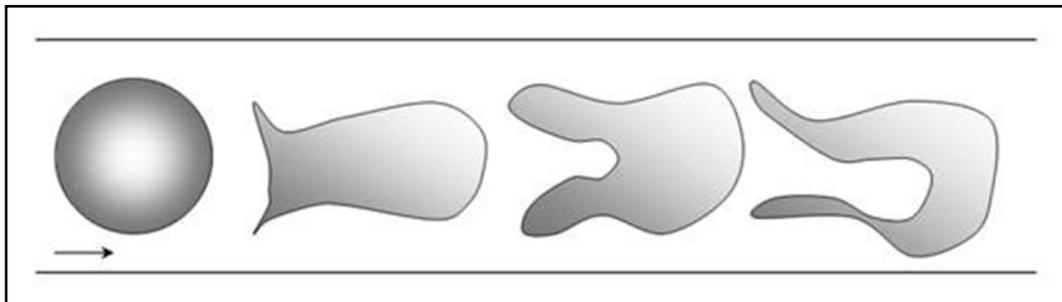


Figura 2.13 Mecanismo de formação de canais na parte posterior da gota.

2.7.

Distribuição de tamanho de gota

A determinação do diâmetro de gota das emulsões nos permite visualizar a variação de algumas de suas propriedades macroscópicas, como a estabilidade da emulsão, reologia, cor, ou opacidade. Por exemplo, medições do grau de variação da distribuição de tamanho de gota podem dar uma idéia da estabilidade cinética.

Para a medida da distribuição de tamanho de gota, segundo propriedades das fases, faixas de tamanho de gota, entre outras aplicações específicas, existem diferentes técnicas tais como visuais (microscopia, vídeo, fotografia), dispersão de

luz, ressonância magnética nuclear, acústicas, entre outras [32]. No presente trabalho, o método utilizado para determinar a distribuição de tamanho de gota das emulsões foi o método de dispersão de luz, o que utiliza um feixe de luz (laser) através de um dispositivo óptico pelo qual escoam as amostras a serem caracterizadas.