Inversão de Fases em Emulsões Usando Protocolo de Agitação no Estado Estacionário Variando Salinidade, Tamanho da Cadeia Hidrofílica do Surfatante e Concentração do Cosurfatante

Bruna Cabral Araújo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

ESCOLA DE QUÍMICA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

2013

Inversão de Fases em Emulsões Usando Protocolo de Agitação no Estado Estacionário Variando Salinidade, Tamanho da Cadeia Hidrofílica do Surfatante e Concentração do Cosurfatante

BRUNA CABRAL ARAÚJO

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

Aprovado por:

_____

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc. - Orientador.

_____

Prof. Márcio Nele de Souza, D. Sc. - Orientador.

_____

Prof.ª Erika Christina Ashton Nunes, D. Sc. (EQ - UFRJ)

_____

Prof.ª Helen Conceição Ferraz, D.Sc. (PEQ – COPPE - UFRJ)

_____

Márcia Cristina Khalil de Oliveira, D.Sc. (CENPES - PETROBRAS)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

2013

ARAÚJO, Bruna C.
Inversão de Fases em Emulsões Usando Protocolo de Agitação no Estado Estacionário Variando Salinidade, Tamanho da Cadeia Hidrofílica do Surfatante e Concentração do Cosurfatante / Bruna Cabral Araújo. – 2013.
xiv,135f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2013.

Orientador: Frederico Wanderley Tavares e Márcio Nele de Souza

1. Inversão de Fases. 2. Emulsões. 3. Microemulsões. 4. Formulação de Emulsões. I. Tavares, Frederico; Nele, Márcio. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Inversão de Fases em Emulsões Usando Protocolo de Agitação no Estado Estacionário Variando Salinidade, Tamanho da Cadeia Hidrofílica do Surfatante e Concentração do Cosurfatante.

"Foi o tempo que dedicaste à tua rosa que a fez tão importante"

Antoine de Saint-Exupéry

Agradecimentos

Neste trecho gostaria de agradecer a minha família e aos meus amigos pelo apoio, carinho e compreensão pelas ausências em eventos e datas importantes durante esse ano.

Agradeço aos meus orientadores, Frederico Wanderley Tavares e Márcio Nele de Souza, pelo apoio na realização desse trabalho. Além disso, agradeço pela paciência e compreensão durante minha ausência no período que me dediquei ao curso de formação de engenheiro de processamento da Petrobras.

Agradeço também ao aluno de doutorado Rafael Charin pelas ideias, explicações e incentivos que possibilitaram a finalização desse projeto.

Agradeço ao aluno de iniciação cientifica André Clemente de Farias pela ajuda na realização dos experimentos.

Agradeço a amiga Cinthya Santos pelo tempo dedicado nos fins de semana e feriados me acompanhando no laboratório.

Agradeço a aluna de mestrado Natasha Kelber pela companhia no laboratório durante as manhãs e por todas as informações que precisei de horários e matérias do laboratório.

Agradeço ao professor Arnaldo Faro pelo empréstimo do n-pentanol. O longo prazo de entrega desse produto pelo fornecedor poderia ter impactado de forma irreversível o planejamento experimental.

Agradeço também aos meus amigos e ex-colegas de laboratório do CENPES, Lívia Lima e Felipe Fleming.

Resumo

As emulsões são dispersões de líquidos imiscíveis, ou parcialmente miscíveis, termodinamicamente instáveis e estabilizadas por surfatantes. A estrutura das emulsões consiste em gotas dispersas em uma fase contínua, sendo classificada em emulsões do tipo água em óleo (A/O) e do tipo óleo em água (O/A) dependendo de qual fase constitui a fase contínua. A inversão de fases é um fenômeno em que uma emulsão O/A inverte para A/O ou vice-versa e pode ser catastrófico ou transicional.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a influência das variáveis de formulação na inversão de fases de dois sistemas modelo de emulsão, um contendo surfatante iônico e outro contendo surfatante não iônico. O sistema contendo surfatante iônico consistiu de dodecilsulfato de sódio (*SDS*) +n-pentanol/heptano+tolueno (óleo) / água+cloreto de sódio, enquanto o com surfatante não iônico foi nonilfenol polietoxilado/heptano+tolueno (óleo) /água+cloreto de sódio.

O sistema contendo surfatante iônico foi estudado por inversão de fases com variação da salinidade, além da avaliação da influência da concentração do surfatante. O estudo da inversão de fases do sistema contendo surfatante não iônico envolveu a variação da cadeia hidrofílica do surfatante através do uso de uma mistura de surfatantes com diferentes números de grupamentos de óxido de etileno (*EON*). A técnica de condutivimetria foi aplicada para monitorar a morfologia da emulsão.

No sistema contendo surfatante iônico *SDS*, os resultados de equilíbrio de fases mostraram que a formulação ótima é dependente da razão volumétrica entre água e óleo (RAO), devido à lipofilicidade do cosurfatante (n-pentanol). Por outro lado, o aumento da concentração de surfatante pouco afetou o equilíbrio de fases na faixa de concentração mássica avaliada de 0,14% a 0,81%. A observação de condutividades intermediárias entre as morfologias O/A e A/O indicou uma região trifásica de transição durante a inversão de fases. A inversão de fases também foi realizada pela variação da concentração volumétrica de cosurfatante (n-pentanol) de 3,6% a 4,7%, sendo observados os Tipos I, III e II de Winsor. No sistema com surfatante não iônico polietoxilado, a concentração de surfatante nonilfenol etoxilado teve forte impacto no comportamento de fases do sistema devido às diferentes partições de oligômeros do surfatante entre as fases água e óleo.

Abstract

Emulsions are dispersions thermodynamically unstable formed from immiscible or partially miscible liquids, stabilized by surfactants. The emulsion structure consists of droplets dispersed in a continuous phase being classified as water in oil emulsions (W/O) and oil in water (O/W) depending on which phase is the continuous phase. The phase inversion is a phenomenon in which an O/W emulsion inverts to W/O or vice versa, and can be catastrophic or transitional.

The present work aims to study the influence of formulation variables on the phase inversion focusing on the behavior of two model emulsion systems, one containing ionic surfactant and the other containing nonionic surfactant. The system containing ionic surfactant consisted of sodium dodecyl sulfate (SDS) +n-pentanol/toluene+heptane (oil)/water +sodium chloride while the other system is nonionic polyethoxylated nonylphenol/toluene+heptane (oil)/water+ sodium chloride.

The system containing ionic surfactant was studied by phase inversion with a variation in salinity, besides the evaluation of influence of the surfactant concentration. The study of the phase inversion of the system containing nonionic surfactant involved the variation of the hydrophilic chain of the surfactant by using a mixture of surfactants with different numbers of ethylene oxide groups (EON). The conductivity measurement technique was applied to monitor the morphology of the emulsion.

In the system containing ionic surfactant SDS, the phase equilibrium results showed that the optimum formulation is dependent on the water oil ratio (RAO) due to the lipophilicity of co-surfactant (n-pentanol). However, increasing surfactant concentration caused little effect on phase equilibrium in the concentration range evaluated from 0.14% to 0.81%. The observation of intermediate conductivities values between O/W and W/O indicated three-phase transition region during phase inversion. The phase inversion was also achieved by varying volumetric concentration of co-surfactant (n-pentanol) from 3.6% to 4.7% with the observation of the Winsor Types I, III and II. In the system containing nonionic surfactant, surfactant nonylphenol ethoxylate concentration had a strong impact on the system phase behavior due to the different partitions of surfactant oligomers between oil and water phases.

Sumário

Capítulo 1 15
Introdução 15
Capítulo 2 18
Revisão Bibliográfica 18
2.1 Definição e Classificação de Emulsões 18
2.2 Mecanismos de Separação de Emulsões 19
2.3 Formação e Estabilização de Emulsões 21
2.4 Papel dos Surfatantes nas Emulsões 22
2.5. Classificação dos Surfatantes 25
2.6. Concentração de Micelar Crítica 26
2.7 Microemulsões e Diagrama de Fases de Winsor 28
2.8 Formulação de Emulsões 31
2.8.1 Balanço Hidrofílico Lipofílico (*HLB*) 33
2.8.2 Temperatura de Inversão de Fases (*PIT*) 34
2.8.3 Diferença de Afinidade do Surfatante (*SAD*) 35
2.8.4 Desvio Hidrofílico Lipofílico (*HLD*) 36
2.9 Características e Propriedades das Emulsões 37
2.10 Inversão de Fases 37
2.11 Influência da Formulação sobre as Propriedades das Emulsões 39
2.12 Mapa Bidimensional da Razão Volumétrica entre Água e Óleo (Mapa RAO) 41
2.13 Aplicações dos Conceitos de Formulação de Emulsões 43
2.13.1 Desestabilização de Emulsões de Petróleos por Agentes Químicos 44
2.13.2 Garantia de Escoamento 44
2.14 Comentários Gerais 45
Capítulo 3 47
Materiais e Métodos 47
3.1 Sistema Modelo de Emulsão Contendo Surfatante Iônico 47
3.1.1 Equilíbrio de Fases do Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Salinidade e a Razão Volumétrica entre Água e Óleo 48
3.1.2 Equilíbrio de Fases do Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Concentração de Cosurfatante (n-pentanol) 51
3.1.3 Inversão de Fases do Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Salinidade e a Fração Volumétrica entre Água e Óleo 53
3.1.4 Inversão de Fases do Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Concentração do Cosurfatante (n-pentanol) 56
3.2 Sistema Modelo Contendo Surfatante Não Iônico 57
3.2.1 Determinação da Temperatura de Inversão de Fases (*PIT*) 59
3.2.2 Inversão de Fases de Sistema Contendo Surfatante Não Iônico 60
Capítulo 4 62
Resultados e Discussão 62
4.1 Sistema Modelo Contendo Surfatante Iônico 62
4.1.1 Equilíbrio de Fases do Sistema em Função da Salinidade e da Razão Volumétrica entre Água e Óleo (RAO) 62
4.1.2 Equilíbrio de Fases do Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Concentração de Cosurfatante (n-pentanol) 72
4.1.3 Inversão de Fases do Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Salinidade e da Fração Volumétrica entre Água e Óleo 76
4.1.4 Inversão de Fases do Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Concentração de Cosurfatante (n-pentanol) 89
4.2 Sistema Modelo Contendo Surfatante Não Iônico 90
4.2.1 Temperatura de Inversão de Fases 90
4.2.2 Inversão de Fases do Sistema Contendo Surfatante Não Iônico Etoxilado 93
Capítulo 5 99
Conclusões e Sugestões 99
5.1 Conclusões 99

5.2 Sugestões.....100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....102
APÊNDICE A – DEMONSTRATIVOS DE CÁLCULOS DO EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA CONTENDO SURFATANTE IÔNICO.....107
APÊNDICE B – PLANILHAS DESENVOLVIDAS PARA O PROTOCOLO DE INVERSÃO DE FASES SEMI-CONTÍNUO CONTENDO SURFATANTE IÔNICO.....109
APÊNDICE C - PLANILHAS DESENVOLVIDAS PARA O PROTOCOLO DE INVERSÃO DE FASES SEMI-CONTÍNUO CONTENDO NÃO SURFATANTE IÔNICO.....118
APÊNDICE D – RESULTADOS DO EQUILÍBRIO DE FASES.....122
APÊNDICE E – RESULTADOS DA INVERSÃO DE FASES DO SISTEMA CONTENDO SURFATANTE IÔNICO.....126
APÊNDICE F - RESULTADOS DA INVERSÃO DE FASES DO SISTEMA CONTENDO NÃO SURFATANTE IÔNICO.....133

Lista de ilustrações

Figura 1: Micrografia de uma emulsão de óleo em água (MCCLEMENTS, 2007).....18
Figura 2: Os dois tipos mais simples de emulsões, óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O), na parte superior. O próximo nível de complexidade abaixo, água em óleo em água (A/O/A) e óleo em água em óleo (O/A/O) (SCHRAMM, 2005).....19
Figura 3: Diagrama esquemático dos mecanismos de instabilidades que ocorrem em emulsões (MCCLEMENTS, 2007).....20
Figura 4: Representação esquemática da formação e quebra de emulsões (TADROS, 2005).....22
Figura 5: Efeito Marangoni-Gibbs na estabilização de emulsões (RAMALHO, 2009).....23
Figura 6: Representação esquemática de cadeias de copolímeros PEO-PPO-PEO adsorvidas. PEO=óxido de polietileno; PPO=óxido de polipropileno (TADROS, 2009).....24
Figura 7: Os três casos de repulsão entre gotas nas emulsões (SALAGER, 2000).....25
Figura 8: Monômero de um surfatante com calda simples (a) e calda dupla (b). Em (c), um surfatante do tipo *bolaform* e em (d), dois surfatantes do tipo *gemini* (ARAÚJO, 2009).....26
Figura 9: Micela direta à esquerda e micela inversa à direita (GOMES, 2009).....27
Figura 10: Formação de agregado micelar em que o meio contínuo é óleo (GOMES, 2009).....27
Figura 11: Representação esquemática da dependência de algumas propriedades físicas com a concentração de surfatante em solução formando micelas (ARAÚJO, 2009).....28
Figura 12: Tipos de diagramas ternários de acordo com Winsor. “A” representa o surfatante, “W” corresponde água e “O” é a fase óleo. (SALAGER, 2000).....29
Figura 13: Aspectos dos tubos de ensaio na técnica de varredura unidimensional de variável de formulação. (SALAGER, 2000).....32
Figura14: Mudança dupla na formulação produzindo efeitos compensatórios (SALAGER, 2000).....33
Figura 15: Determinação do *HLBreq* para emulsões A/O e O/A (SALAGER, 2000).....34
Figura 16: Variação da condutividade na varredura unidimensional da salinidade (SALAGER, 2000).....39
Figura 17: Variação da viscosidade da emulsão com a variável de formulação (SALAGER, 2000).....40
Figura 18: Variações típicas de tensão interfacial (à esquerda), estabilidade (centro) e tamanho de gotas (à direta) na varredura de temperatura para sistema contendo surfatante não iônico (SALAGER, 2000).....41
Figura 19: Variação da condutividade da emulsão com a varredura da salinidade em diferentes proporções de água (SALAGER, 2000).....42
Figura 20: Mapa bidimensional (formulação e composição) mostrando o comportamento de fases (SALAGER, 2000).....42
Figura 21: Esquema do aparato experimental da inversão de fases do sistema contendo surfatante iônico.....54
Figura 22: Sistema SDS+n-pentanol/heptano+tolueno/água+Cloreto de Sódio em pré-equilíbrio para fração volumétrica de água inicial de 0,3.....55
Figura 23: Extrapolação do mapeamento de pentanol nos tubos de ensaio para o ensaio de inversão de fases em vaso emulsificador.....56
Figura 24: Comparação dos experimentos de mapeamento unidimensional de pentanol em tubos de ensaio e experimento de inversão de fases em vaso emulsificador.....57
Figura 25: Estrutura do Nonilfenol polietoxilado (HENRIQUES, 2004).....58
Figura 26: Representação esquemática do aparato experimental: (a) vaso de mistura, (b) agitador, (c) camisa externa para circulação de fluido térmico, (d) banho de circulação e (e) sonda do condutivímetro (PIZZINO E AL, 2013).....59
Figura 27: Aparato experimental da Inversão de fases do sistema contendo surfatante não iônico.....60
Figura 28: Ensaio de inversão de fases para o sistema-modelo de emulsão contendo surfatante não iônico. 61
Figura 29: Comportamento de fases do sistema SDS+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,14% de *SDS* em diferentes RAO. (a) RAO=0,667, (b) RAO=1e (c) RAO=1,5. As concentrações salinas são apresentadas nos frascos em g NaCl/ 100g H_2O.. 62
Figura 30: Comportamento de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,27% de *SDS* em diferentes RAO. (a) RAO=0,667, (b) RAO=1 e (c) RAO=1,5. As concentrações salinas são apresentadas nos frascos em g NaCl/ 100g H_2O.. 64
Figura 31: Comportamento de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,41% de *SDS* em diferentes RAO. (a) RAO=0,667, (b) RAO=1e (c) RAO=1,5. As concentrações salinas são apresentadas nos frascos em g NaCl/ 100g H_2O.. 65
Figura 32: Comportamento de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,54% de *SDS* em diferentes RAO. (a) RAO=0,667, (b) RAO=1e (c) RAO=1,5. As concentrações salinas são apresentadas nos frascos em g NaCl/ 100g H_2O.. 66

Figura 33: Comportamento de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,81% de *SDS* em diferentes RAO. (a) RAO=0,667, (b) RAO=1e (c) RAO=1,5. As concentrações salinas são apresentadas nos frascos em g NaCl/ 100g H_2O.. 67
Figura 34: Mapa fração volumétrica de água versus salinidade para o sistema *SDS*/ heptano+tolueno/ água+NaCl com 0,14% *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno. 70
Figura 35: Mapa fração volumétrica de água versus salinidade para o sistema *SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,27% *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno. 70
Figura 36: Mapa fração volumétrica de água versus salinidade para o sistema *SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,41% *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno. 71
Figura 37: Mapa fração volumétrica de água versus salinidade para o sistema *SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,54% *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno. 71
Figura 38: Mapa fração volumétrica de água versus salinidade para o sistema *SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,81% *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno. 72
Figura 39: Mapeamento unidimensional do equilíbrio de fases *SDS* + n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio variando n-pentanol para 0,27% de *SDS*. Da Esquerda para a direita: tubos com concentrações volumétricas crescentes de n-pentanol.....75
Figura 40: Efeito de alcoóis na formulação ótima como a função f(A) do tipo e concentração para sistemas contendo surfatante aniônico (SALAGER, 2000). 76
Figura 41: Mapa RAO para concentração de 0,27% de *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno. A rota de inversão 1 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5; a rota de inversão 2 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,4 a 0,6 e rota de inversão 3 representa a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5. As salinidades nessas rotas variam de 1,8 a 2,8g NaCl/100g H_2O. 77
Figura 42: Mapa RAO para concentração de 0,41% de *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno. A rota de inversão 1 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5; a rota de inversão 2 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,4 a 0,6 e rota de inversão 3 representa a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5. As salinidades nessas rotas variam de 1,8 a 2,8g NaCl/100g H_2O. 77
Figura 43: Mapa RAO para concentração de 0,54% de *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno. A rota de inversão 1 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5; a rota de inversão 2 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,4 a 0,6 e rota de inversão 3 representa a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5. As salinidades nessas rotas variam de 1,8 a 2,8g NaCl/100g H_2O. 78
Figura 44: Mapa RAO para concentração de 0,81% de *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno. A rota de inversão 1 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5; a rota de inversão 2 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,4 a 0,6 e rota de inversão 3 representa a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5. As salinidades nessas rotas variam de 1,8 a 2,8g NaCl/100g H_2O 78
Figura 45: Inversão de fases com 0,27% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade variando de 2,0g a 3,0g NaCl/100 H_2O. O surfatante iônico *SDS* utilizado nos ensaios apresentava mesma especificação técnica e mesmo fornecedor, mas lotes distintos.....79
Figura 46: Inversão de fases com 0,27% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,3 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1g/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões.....80
Figura 47: Inversão de fases com 0,27% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões. 81
Figura 48: Inversão de fases com 0,27% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,5 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões. 81
Figura 49: Inversão de fases com 0,41% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,3 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões. 82
Figura 50: Inversão de fases com 0,41% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões. 83
Figura 51: Inversão de fases com 0,41% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,5 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de

0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões. 83
Figura 52: Inversão de fases com 0,54% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,3 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões. 84
Figura 53: Inversão de fases com 0,54% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões. 85
Figura 54: Inversão de fases com 0,54% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,5 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões. 85
Figura 55: Inversão de fases com 0,81% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,3 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões. 86
Figura 56: Inversão de fases com 0,81% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões. 86
Figura 57: Inversão de fases com 0,81% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,5 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões. 87
Figura 58: Condutividade versus concentração volumétrica de n-pentanol (cosurfatante) para o sistema *SDS*+pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,27% de *SDS* e RAO=1. 90
Figura 59: Condutividade versus temperatura para o sistema nonilfenol polietoxilado (*EON* 7,5) /heptano+ tolueno /água+NaCl com taxa de aquecimento de aproximadamente 6°C/min. 91
Figura 60: Varredura da temperatura de inversão de fases para o sistema nonilfenol polietoxilado *EON* 7,5/ heptano+tolueno/água+NaCl com taxa de aquecimento de 0,6°C/min. 92
Figura 61: Inversão de fases do sistema contendo surfatante nonilfenol polietoxilado a 2%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio a temperatura de 40±0,5 °C. 95
Figura 62: Inversão de fases do sistema contendo surfatante nonilfenol polietoxilado a 2%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio a temperatura de 43±0,5 °C. 95
Figura 63: Inversão de fases do sistema contendo surfatante nonilfenol polietoxilado a 0,5%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio a temperatura de 43±0,5 °C. 96
Figura 64: Inversão de fases do sistema contendo surfatante nonilfenol polietoxilado a 1%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio a temperatura de 43±0,5 °C. 96
Figura 65: Inversão de fases do sistema contendo surfatante nonilfenol polietoxilado a 3%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio a temperatura de 43±0,5 °C. 97

Lista de Tabelas

Tabela 1: Concentração de *SDS* na solução aquosa (g de *SDS*/ 100g de água) para atingir as concentrações mássicas globais avaliadas em cada RAO avaliada. 49
Tabela 2: Quantidades de soluções de *SDS* contendo salinidades de 2 e 3g NaCl/100g de água para atingir as salinidades do mapeamento para RAO=0,667. 50
Tabela 3: Quantidades de soluções de *SDS* contendo salinidades de 2 e 3g NaCl/100g de água para atingir as salinidades do mapeamento para RAO=1. 50
Tabela 4: Quantidades de soluções de *SDS* contendo salinidades de 2 e 3g NaCl/100g de água para atingir as salinidades do mapeamento para RAO=1,5. 51
Tabela 5: Mapeamento unidimensional do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl variando o n-pentanol para 0,27% de *SDS* e RAO=1. 53
Tabela 6: Equilíbrio de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,14% de *SDS* em diferentes RAO versus salinidade. A salinidade destacada em negrito é formulação ótima. 63
Tabela 7: Equilíbrio de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,27% de *SDS* em diferentes RAO versus salinidade. A salinidade destacada em negrito é formulação ótima. 64
Tabela 8: Equilíbrio de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,41% de *SDS* em diferentes RAO versus salinidade. A salinidade destacada em negrito é formulação ótima. 65
Tabela 9: Equilíbrio de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,54% de *SDS* em diferentes RAO versus salinidade. A salinidade destacada em negrito é formulação ótima. 66
Tabela 10: Equilíbrio de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,81% de *SDS* em diferentes RAO versus salinidade. A salinidade destacada em negrito é formulação ótima. 67
Tabela 11: Alturas das fases intermediárias do sistema n-pentanol+*SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl para as concentrações de *SDS* avaliadas em diferentes RAO. 69
Tabela 12: Volumes das fases intermediárias do sistema n-pentanol+*SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl para as concentrações de *SDS* avaliadas em diferentes RAO. 69
Tabela 13: Mapeamento do cosurfatante para o sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,41% de *SDS*, RAO=1 e razão equimolar de heptano e tolueno. 73
Tabela 14: Mapeamento do cosurfatante para o sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,14% e 0,27% de *SDS*, RAO=1 e razão equimolar de heptano e tolueno. “s” representa os resultados sem padrão definido. 74
Tabela 15: Tipos de emulsão observados variando a concentração de n-pentanol no sistema *SDS* + n-pentanol/heptano+tolueno/ água+cloreto de sódio. 89
Tabela 16: *HLB* calculado a partir do *EON* do surfatante nonilfenol polietoxilado. 94

Lista de Abreviaturas e Siglas

AA: Antiaglomerante
A/O/A: Água em óleo em Água
A/O: Água em óleo
ACN: *Alkane Carbon Number* (número carbônico de alcano)
$C_{10}E_4$: n-decil tetra (óxido de etileno)
$C_{10}E_5$: Pentaetilenoglicol monododecil éter
CMC: Concentração Micelar Crítica
EON: Número médio de grupos óxido de etileno por molécula de surfatante
EOR: *Enhanced Oil Recovery* (métodos especiais de recuperação de petróleo)
HepTol: Mistura entre heptano e tolueno
HLB: *Hidrophile Lipophile Balance* (Balanço Hidrofílico Lipofílico)
HLB_{req}: Balanço hidrofílico lipofílico requerido para emulsão mais estável
HLD: Desvio Lipofílico Hidrofílico
MOW: Emulsão múltipla de microemulsão, água e óleo.
NIR: Infravermelho próximo
O/A/O: Óleo em água em óleo
O/A: Óleo em água
O/W: Óleo em água
PEO: óxido de polietileno
PIT: Temperatura de Inversão de Fases
PPO: óxido de polipropileno
RAO: Razão volumétrica entre água e óleo (*WOR - Water Oil Ratio*)
SAD: Diferença da afinidade do surfatante
SDS: Dodecil Sulfato de Sódio
SOW: Sistema ternário água, óleo e surfatante
W/O: Água em óleo

Lista de Símbolos

$(Co/Cw)_{WIII}$: coeficiente de partição do surfatante entre óleo e água na formulação ótima
ΔS : Contribuição entrópica do aumento do número de gotas
ρ : Massa específica
ΔG : Energia livre de formação das gotas de emulsão
r : raio da gota de emulsão
γ : Tensão interfacial
$\Delta A\gamma$: variação da área interfacial da gota
v_{Stokes} : Velocidade terminal de Stokes
η : Viscosidade
ΔT: desvio medido de temperatura
$\Delta\mu o \rightarrow w$: energia de transferência de uma molécula de surfatante do óleo para água ($\Delta\mu o \rightarrow w$)
A_{CO}: Energia de interação entre a camada de anfifílicos e a fase óleo
A_{CW}: Energia de interação entre a camada de anfifílicos e a água
A_{HH}: Energia de interação entre as partes hidrofílicas do surfatante
A_{LL}: Energia de interação entre as partes lipofílicas do surfatante
A_{OO}: Energia de interação entre as moléculas da fase óleo
a_T: constante empírica da expressão de *SAD* para surfatante iônico
A_{WW}: Energia de interação as moléculas da fase óleo
b': constante da expressão de *HLD*
b: constante empírica da expressão de *SAD* para surfatante não iônico
C_A: concentração de cosurfatante
C_T: constante da expressão de *HLD*
c_T: constante empírica da expressão de *SAD* para surfatante não iônico
f(A): funções do tipo e concentração do álcool para sistema contendo surfatante iônico
f_w: Fração mássica de água
g: Aceleração da gravidade
K: constante empírica da expressão de *SAD* para surfatante iônico
k: constante empírica da expressão de *SAD* para surfatante não iônico
k' : constante da expressão de *HLD*
m: constante da expressão de *HLD*
MM: Massa molecular
O: Óleo
R: Constante dos gases ideais
S: Salinidade em percentual mássico de cloreto de sódio
S: Surfatante
T*: Temperatura ótima
T: Temperatura
W: Água
α: Parâmetro relacionado à estrutura do surfatante não iônico
β: parâmetro característico do surfatante na expressão de *HLD* para surfatante polietoxilado
σ: Parâmetro relacionado à estrutura do surfatante iônico
Φ_{HepTol}: Fração volumétrica de mistura equimolar de tolueno e heptano no sistema *SOW*
$\phi(A)$: funções do tipo e concentração do álcool para sistema contendo surfatante não iônico

Capítulo 1
Introdução

As emulsões estão presentes em muitos setores da indústria com destaque para as aplicações nas áreas de alimentos, cosméticos, farmacêuticos e de petróleo. Na indústria do petróleo, a emulsificação da água no petróleo é um processo indesejável e pode aumentar custos de escoamento e processamento (ANISA et al., 2010; SMITH et al., 2000).

O processo de produção de petróleo é acompanhado pela coprodução de água e o teor de água produzida aumenta à medida que o poço chega ao fim de sua vida produtiva. Apesar das fases água e óleo se encontrarem separadas no reservatório, ocorre incorporação da água ao petróleo ao longo das fases de produção. Consequentemente, as emulsões do tipo água em óleo (A/O) podem ser encontradas nos poços produtores, nas facilidades de produção, nos dutos de transportes e no processamento primário (SZTUKOWSKI, D. M.; YARRANTON, H. W. apud PACHECO, 2009).

A formação de emulsões de água no óleo está diretamente associada à presença de surfatantes naturais na composição do petróleo. As moléculas de surfatantes apresentam um grupo polar e um grupo apolar, dessa forma, possuem caráter anfifílico. Esses agentes emulsionantes são adsorvidos na superfície das gotas de água funcionando como uma barreira física que dificulta a coalescência das gotas de água. Dentre os agentes surfatantes mais encontrados no petróleo, os agregados obtidos a partir da interação entre as macromoléculas de asfaltenos são reconhecidos como principais espécies responsáveis pela estabilização das emulsões (ANISA et al., 2010; RAMALHO, 2009).

No entanto, há exemplos no setor de petróleo em que as emulsões são desejadas como na geração de emulsões óleo em água (O/A) para transporte de petróleos pesados e na ocorrência de emulsões água em óleo (A/O) para inibição de aglomeração de hidratos (KILPATRICK, 2001). A emulsão óleo em água (O/A) é também denominada emulsão inversa e forma-se através do mecanismo físico-químico conhecido como inversão de fases (MCCLEMENTS, 2007). Em geral, a inversão de fases de emulsões pode ser dividida em dois tipos: inversão catastrófica e inversão transicional. A inversão catastrófica ocorre devido a um aumento da fração volumétrica de fase dispersa e a inversão transicional envolve a mudança da fase preferencial do surfatante (ANISA et al., 2010).

A formação de emulsão inversa (O/A) está sendo viabilizado para facilitar o bombeamento de óleos betuminosos e óleos altamente pesados, no transporte e exploração de

óleos venezuelanos com o uso de surfatantes não iônicos. As emulsões inversas apresentam baixa viscosidade em relação às emulsões água em óleo (A/O), tendo em vista que a fase externa é água (SOUZA, 2009). Outra aplicação importante relacionada à inversão de fases são métodos especiais de recuperação de petróleo (*EOR-Enhanced Oil Recovery*) com injeção de surfatantes e polímeros (SALAGER, 2000).

A inversão de fases é um fenômeno complexo e ainda pouco compreendido porque uma visão unificada sobre seu mecanismo básico não foi consolidada até hoje (GROENEWEG, 1998). Neste contexto, a presente dissertação de mestrado apresenta como objetivo geral o estudo e formalização de conceitos de inversão de fases através de observações experimentais associadas aos princípios teóricos correntes. A dissertação também visa contribuir com um conjunto de informações experimentais para a literatura. Para isso, desenvolvem-se mapas de composição versus formulação de um sistema modelo de emulsão além do estudo dos efeitos de variáveis de formulação na inversão de fases.

O estudo de emulsões envolve um grande número de graus de liberdades do sistema e o mecanismo de formação e estabilização é complexo. Nas emulsões de petróleo, adiciona-se a essa complexidade a composição óleo que apresenta uma variedade de surfatantes naturais (SALAGER, 2000). Dessa forma, para assegurar a reprodutibidade de propriedades dos experimentos, utilizou-se uma solução modelo equimolar de heptano e tolueno para constituir a fase oleosa e uma solução aquosa de cloreto de sódio como fase aquosa. A avaliação da inversão de fases envolveu sistemas contendo surfatante iônico e surfatante não iônico. Para estudo do comportamento de fases do sistema contendo surfatante iônico utilizou-se o surfatante dodecil sulfato de sódio comercial (*SDS*) e o n-pentanol como cosurfatante. Para o sistema com surfatante não iônico, utilizou-se nonilfenol polietoxilado como emulsificante. A condutivimetria foi a técnica utilizada para monitorar o tipo de emulsão nos diferentes protocolos desenvolvidos.

A avaliação do sistema iônico consistiu, primeiramente, na elaboração de mapas bidimensionais, que correlacionam os efeitos da formulação das emulsões com a composição. Neste caso, foram desenvolvidos mapas de salinidade versus fração volumétrica de água para diferentes concentrações do surfatante iônico. Esses mapas mostram as diferentes morfologias para os valores de salinidade e frações volumétricas de água, sendo utilizados na elaboração de uma rota de inversão de fases transicional. Para aprofundar e melhor compreender o efeito do cosurfatante no equilíbrio de fases, avaliou-se o efeito da variação da concentração de n-pentanol no comportamento de fases do sistema. Para completar o estudo, um sistema

contendo surfatante não iônico também foi avaliado para verificar as morfologias da emulsão pela mudança de tamanho da cadeia hidrofílica do surfatante não iônico etoxilado.

Esta dissertação foi dividida em cinco (05) capítulos. No Capítulo 1 foi apresentada uma introdução geral, bem como o objetivo da dissertação.

O Capítulo 2 abrange a revisão bibiográfica compreendendo tópicos teóricos de emulsões, inversão de fases e princípios termodinâmicos de agregação de surfatantes.

O Capítulo 3 descreve a metodologia experimental que inclui materiais, métodos e condições experimentais utilizadas neste trabalho.

O Capítulo 4 mostra os resultados e discussão referente ao estudo.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e considerações finais.

Nos apêndices, são apresentadas as planilhas de cálculos elaboradas para o desenvolvimento dos protocolos experimentais e os resultados obtidos com médias e desvios padrões.

Capítulo 2
Revisão Bibliográfica

2.1 Definição e Classificação de Emulsões

As emulsões são definidas como sistemas dispersos de dois ou mais líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, com as gotas da fase dispersa com diâmetros que, na grande parte dos casos, variam entre 0,1 e 10μm (MAIA FILHO, 2010; SHAW, 1992). Na Figura 1 é mostrada uma emulsão óleo em água com gotículas de óleo dispersas na fase aquosa contínua. As gotas são geralmente denominadas de “fase dispersa”, “fase descontínua” ou “fase interna”, enquanto o líquido ao redor das gotas é a “fase dispersante”, “fase contínua” ou “fase externa” (MCCLEMENTS, 2007).

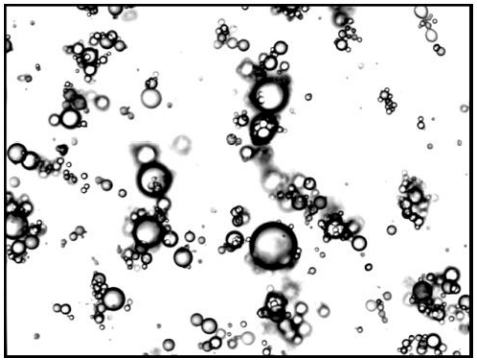

Figura 1: Micrografia de uma emulsão de óleo em água (MCCLEMENTS, 2007).

A maioria das emulsões é composta por uma fase aquosa e uma fase oleosa. Se o meio oleoso é a fase dispersa e a água é a fase contínua, a emulsão é dita óleo em água (O/A); e se o meio aquoso é a fase dispersa a emulsão é dita água em óleo (A/O) (SHAW, 1992). Como na indústria de petróleo as emulsões tipo A/O são as mais comuns, muitas vezes estas são chamadas também de emulsões normais enquanto que as emulsões O/A são ditas emulsões reversas (MAIA FILHO, 2010).

Em situações práticas também se pode encontrar emulsões múltiplas como, por exemplo, água em óleo em água (A/O/A) que consiste em gotículas de água suspensas em gotas maiores de óleo que, por sua vez, estão suspensas na fase aquosa. As emulsões com estas morfologias mais complexas também são classificadas como abnormais. A Figura 2 ilustra esquematicamente os tipos mais simples de emulsões e, também, as emulsões de maior

complexidade (MAIA FILHO, 2010; SCHRAM, 2005). Outro tipo possível de emulsões são as biemulsões, que consistem em emulsões com duas fases internas de natureza ou tamanho diferentes (SALAGER, 2000).

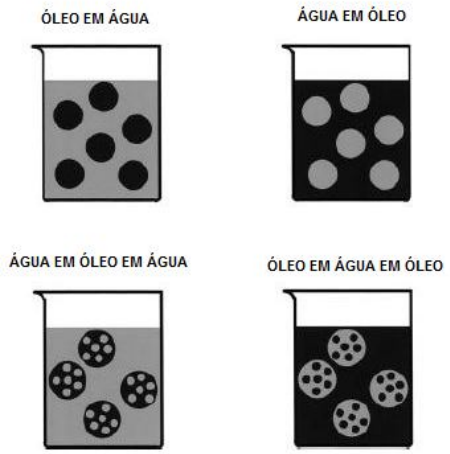

Figura 2: Os dois tipos mais simples de emulsões, óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O), na parte superior. O próximo nível de complexidade abaixo, água em óleo em água (A/O/A) e óleo em água em óleo (O/A/O) (SCHRAMM, 2005).

2.2 Mecanismos de Separação de Emulsões

Segundo Shaw (1992) uma das propriedades físicas mais importantes de uma emulsão é sua estabilidade. Uma vez formadas, as emulsões são normalmente estáveis e a separação das fases líquidas envolvidas pode ser uma etapa importante como, por exemplo, na produção de petróleo (PACHECO, 2009). A separação das fases de uma emulsão ou simplesmente quebra da emulsão pode ocorrer por diferentes mecanismos, que são ilustrados na Figura 3.

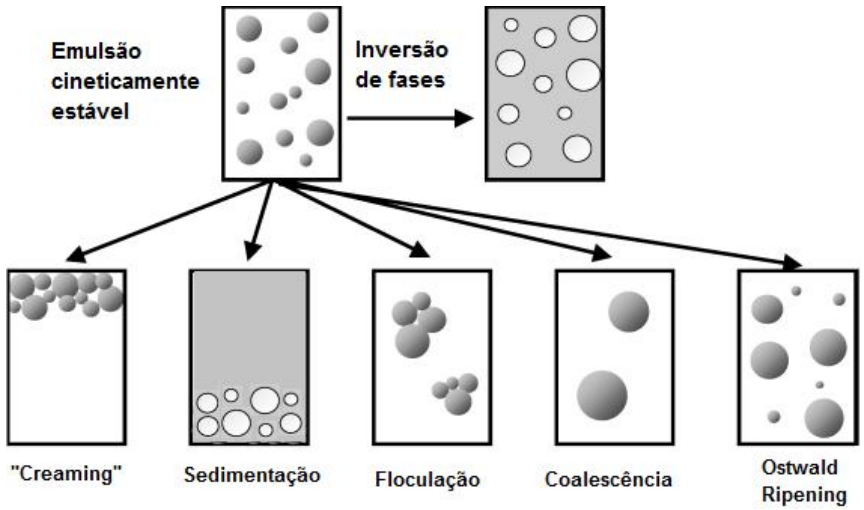

Figura 3: Diagrama esquemático dos mecanismos de instabilidades que ocorrem em emulsões (MCCLEMENTS, 2007).

A inversão de fases ocorre quando uma emulsão óleo em água se transforma em uma emulsão água em óleo ou o contrário. *Ostwald Ripening*, também chamado de degradação difusional, é um processo onde gotas grandes aumentam de tamanho à custa de gotas menores. A coalescência é um processo onde duas ou mais gotas de uma emulsão fundem-se para formar uma única gota maior. A floculação, por sua vez, ocorre quando as gotas tendem a formar um agregado sem perder sua identidade inicial. Nesse processo, as gotas se aproximam e ficam em equilíbrio nesta condição. A sedimentação e a formação de creme podem ocorrer antes da floculação, ou após a coalescência, e são processos de separação gravitacional. As gotas sobem porque tem uma densidade menor que a do líquido em que estão dispersas (efeito de creme) ou sedimentam se tem uma densidade maior que a fase contínua (MCCLEMENTS, 2007; PACHECO, 2009).

Esses mecanismos de instabilidade frequentemente apresentam uma relação intrínseca. Por exemplo, o aumento do tamanho das gotas devido à floculação, coalescência ou *Ostwald ripening* geralmente conduz a um incremento na instabilidade das gotas na separação gravitacional. Por sua vez, se as gotas se aproximam por causa da separação gravitacional ou da floculação elas estão mais susceptíveis à coalescência (MCCLEMENTS, 2007).

A etapa de sedimentação ou formação de creme pode ser descrita pela Lei de Stokes apresentada na Equação 2.1. A Lei de Stokes se aplica a esferas rígidas e isoladas em um líquido Newtoniano. Para o caso de muitas gotas de diâmetros diferentes em uma fase externa, a interação entre essas gotas pode reduzir a velocidade de sedimentação indicada pela

Lei de Stokes. Neste cenário, a Lei de Stokes é apenas uma descrição qualitativa do processo (SALALER, 2000).

$$v_{Stokes} = -\frac{2gr^2(\rho_2 - \rho_1)}{19\eta_1} \qquad (2.1)$$

Na Equação 2.1, v_{Stokes} é a velocidade de sedimentação ou de formação de creme, r é o raio da partícula, g é a aceleração da gravidade, η_1 é a viscosidade da fase contínua, ρ é a massa específica e os subscritos 1 e 2 referem-se à fase contínua e dispersa, respectivamente.

Pela análise da Lei de Stokes é possível observar que quanto maior o tamanho da gota, maior a velocidade de sedimentação e menor será o tempo para a gota atingir o fundo do separador (PACHECO, 2009). A Equação 2.1 também permite concluir que quanto menor a diferença de massa específica entre a fase dispersa e a contínua, menor a velocidade terminal da partícula e, portanto, menor a separação gravitacional (MCCLEMENTS, 2007). A temperatura tem papel importante na sedimentação, tendo em vista que afeta consideravelmente a viscosidade da fase contínua. Como a viscosidade diminui com o aumento de temperatura, temperaturas altas tendem a acentuar a velocidade terminal, facilitando a separação de fases (PACHECO, 2009).

2.3 Formação e Estabilização de Emulsões

No processo de formação de emulsões, a variação de energia livre envolvida na formação das gotas, ΔG, é descrita através da Equação 2.2. Nesta Equação ΔA representa a variação de área interfacial, γ é a tensão interfacial entre os dois líquidos e ΔS é a contribuição entrópica resultante do aumento de número de gotas. Uma mudança espontânea ocorre se está associada à redução da energia livre total do sistema ($\Delta G<0$) (MAIA FILHO, 2010).

$$\Delta G = \gamma \Delta A - T\Delta S \qquad (2.2)$$

Para melhor entendimento da Equação 2.2, pode-se considerar um sistema em que o óleo é representado pela gota 2 de área A_1 em um líquido 1. Então, esta gota é subdivida em muitas gotas menores com área total A_2 de tal forma que $A_2 >> A_1$ (Figura 4). A tensão

interfacial γ é a mesma para a gota maior e as gotas menores. A variação da energia livre ao passar do Estado I para o Estado II é composta por duas contribuições: o termo de energia de superfície $\gamma\Delta A$ e um termo de entropia de dispersões TΔS.

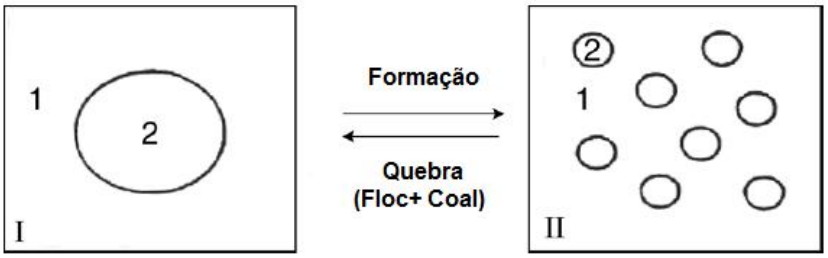

Figura 4: Representação esquemática da formação e quebra de emulsões (TADROS, 2005).

$$\Delta G = \gamma(A_2 - A_1) - T\Delta S \qquad (2.3)$$

O termo de energia de superfície $\gamma\Delta A$ é positivo, pois o aumento da quantidade de gotas aumenta a área total ($\Delta A = A_2 - A_1$). No caso da contribuição entrópica, a produção de um grande número de gotículas é acompanhada por um aumento na entropia configuracional, o que leva o termo TΔS a também ser positivo. Como na maioria dos casos $\gamma\Delta A >> T\Delta S$, a variação de energia de Gibbs ΔG é positiva e a formação de emulsões é um processo não espontâneo, ou seja, o sistema é termodinamicamente instável (TADROS, 2005).

Para suprir essa energia de Gibbs, uma quantidade de energia mecânica deve ser fornecida através de agitação. Entretanto, na ausência de qualquer mecanismo de estabilização ocorre a quebra da emulsão por floculação, coalescência, *Ostwald ripening* ou uma combinação desses processos (CASTELLAN, 1983; TADROS, 2005).

2.4 Papel dos Surfatantes nas Emulsões

No caso de uma emulsão preparada pela homogeneização de dois líquidos puros, a separação de fases ocorre rapidamente. A geração de uma emulsão razoavelmente estável depende da presença de um filme interfacial de espécies anfifílicas ou partículas sólidas (PIZZINO et al., 2013; SHAW, 1992). Esses agentes emulsificantes são moléculas anfifílicas que consistem de uma parte hidrofóbica não polar ligada a uma parte polar ou iônica (hidrofílica), chamadas de surfatantes ou tensoativos (TADROS, 2005).

A característica “dual” da molécula de surfatante favorece a sua migração para interface água-óleo. Na interface, os grupamentos das moléculas de surfatante ficam orientados de acordo com a afinidade química em um processo termodinamicamente estável (SHAW, 1992). Assim, a presença de surfatante reduz a tensão interfacial quando as gotas são formadas por efeito mecânico de cisalhamento, favorecendo a quebra de emulsões (WALSTRA, 2005).

O surfatante adsorvido na interface forma um filme interfacial elástico e mecanicamente forte, que resulta numa barreira mecânica que impede a coalescência das gotas (ANDRADE, 2009). A elasticidade do filme interfacial é importante no efeito chamado de Marangoni-Gibbs. O efeito Marangoni-Gibbs é uma abordagem clássica para explicar o processo de estabilização. Ele propõe que , quando duas gotas se aproximam, há deformação da interface e aparecimento de superfícies plano-paralelas entre essas gotas, levando à formação de um filme intersticial entre essas superfícies. Por capilaridade, o filme intersticial tende a ser drenado e alguns agentes emulsificantes são dessorvidos da interface. Como efeito dessa perturbação na distribuição das moléculas de emulsificante, surge um gradiente de tensão entre essas superfícies. Entretanto, para compensar esse desequilíbrio, um fluxo reverso é imediatamente criado para regenerar a concentração de surfatante na interface. A Figura 5 ilustra, esquematicamente, o efeito Marangoni-Gibbs descrito anteriormente. Com isso, a drenagem do filme intersticial não prossegue e, consequentemente, a desestabilização da emulsão não ocorrerá. Portanto, a desestabilização da emulsão só ocorrerá quando o efeito Marangoni-Gibbs for suprimido (MAIA FILHO, 2010; RAMALHO, 2009).

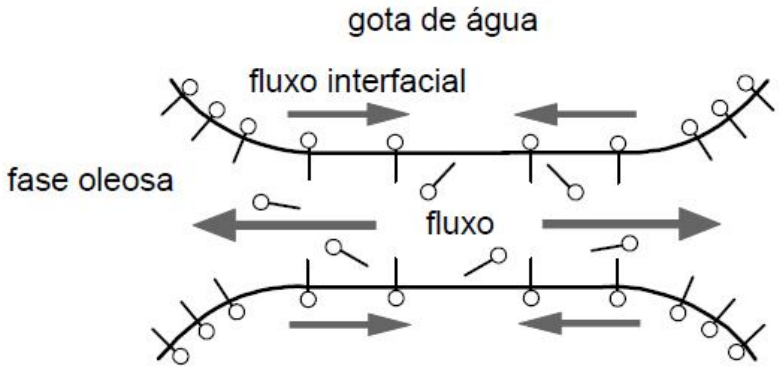

Figura 5: Efeito Marangoni-Gibbs na estabilização de emulsões (RAMALHO, 2009).

Esse mecanismo descrito pelo efeito Gibbs-Marangoni funciona apenas quando o surfatante está presente na fase contínua e explica a regra de Bancroft. Bancroft afirma que: "a fase de preferência do surfatante é a fase contínua da emulsão" (WALSTRA, 2005; SMITH e LIM, 2000).

O acúmulo de surfatante na interface pode ser descrito como um processo de migração por adsorção. A concentração e viscosidade do surfatante são variáveis que influenciam esse processo de migração. Essa taxa de adsorção é um parâmetro no mecanismo de estabilização das emulsões. Isso porque as substâncias adsorvidas também conferem uma proteção contra um contato direto por repulsão estérica ou eletrotástica.

A estabilização de emulsões por repulsão estérica está associada a um impedimento estérico que dificulta a aproximação entre as gotas. O emulsificante forma um filme adsorvente ao redor das gotículas que previne a coagulação e coalescência. Isto pode ser produzido utilizando surfatantes não iônicos ou polímeros como etoxilatos de álcool ou copolímeros de bloco A-B-A, como ilustrado na Figura 6 (SHAW, 1992; TADROS, 2009).

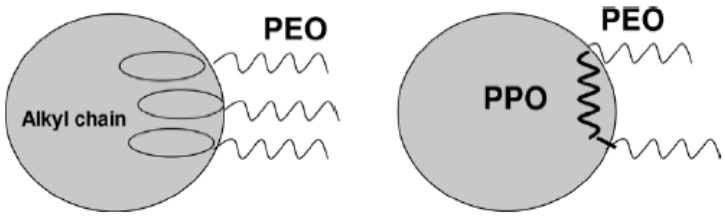

Figura 6: Representação esquemática de cadeias de copolímeros PEO-PPO-PEO adsorvidas. PEO=óxido de polietileno; PPO=óxido de polipropileno (TADROS, 2009).

As cadeias hidrofílicas espessas, como representadas na Figura 6, também apresentam um mecanismo de repulsão chamado de entrópico, que é relacionado à organização molecular do surfatante ou moléculas de polímeros com o solvente. Este efeito é resultado da perda de energia configuracional das cadeias durante uma sobreposição significativa com perda de solvatação (TADROS, 2009; SALAGER, 2000).

A existência de emulsificantes naturais adsorvidos na superfície das gotas pode prevenir a desestabilização das emulsões por repulsão elétrica. A repulsão elétrica entre as partículas ocorre devido à sobreposição de camadas elétricas de mesma carga elétrica. As cargas elétricas podem ser formadas na superfície das gotas pela presença de eletrólitos inorgânicos ou surfatantes iônicos. Quando agentes emulsificantes iônicos são utilizados, a repulsão da dupla camada elétrica lateral pode evitar a aproximação das gotas. Esse tipo de

estabilização pela repulsão elétrica é um importante mecanismo em emulsões óleo em água (O/A) (SCHRAM, 2005; SHAW, 1992). Na Figura 7 pode ser observada uma representação da repulsão elétrica à esquerda, da repulsão estérica no centro e repulsão entrópica à direita.

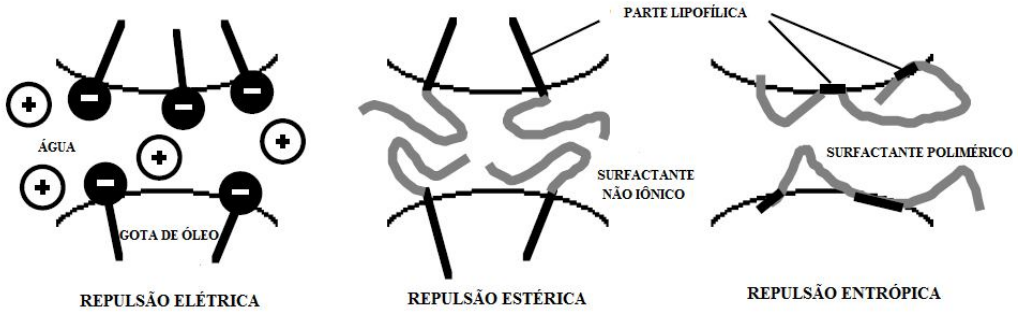

Figura 7: Os três casos de repulsão entre gotas nas emulsões (SALAGER, 2000).

2.5 Classificação dos Surfatantes

As moléculas de surfatante podem ser classificadas quanto à carga do grupo-cabeça ou quanto ao número de cabeças e caudas. O grupo-cabeça (parte hidrofílica) pode ser classificado como não iônico, iônico e zwiteriônico (anfôtero) (NARAGAJAN, 2003; TADROS, 2005).

Os surfatantes iônicos podem ser do tipo aniônico e catiônico. Os surfatantes classificados como aniônicos têm grupo-cabeça carregado negativamente e são formados por grupos polares carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos na sua grande maioria. Já os catiônicos têm grupo-cabeça carregado positivamente devido à presença de átomos de nitrogênio que são responsáveis pelo transporte de cargas positivas. No caso dos surfatantes catiônicos, é comum o uso de grupos amina e de produtos à base de amônia. Nos surfatantes zwiteriônicos ou anfóteros coexistem cargas catiônicas e aniônicas. Já os surfatantes não iônicos não apresentam grupos-cabeça carregados e seus grupos polares são constituídos, por exemplo, pelos monômeros de oxietileno, obtidos da polimerização do óxido de etileno (ARAÚJO, 2009).

No caso da classificação quanto ao número de cabeças e caudas, há os surfatantes de cauda simples, dupla, do tipo *bolaform* e *gemini*. Estes tipos de surfatantes estão representados na Figura 8. Os *bolaforms* são caracterizados por dois grupos-cabeça conectados por uma longa cadeia hidrocarbônica. Os do tipo *gemini*, ou surfatantes diméricos,

são formados por duas unidades do surfatante, unidas entre si por um espaçador rígido (ARAÚJO, 2009).

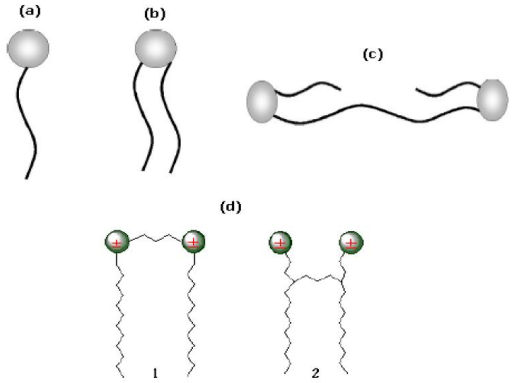

Figura 8: Monômero de um surfatante com calda simples (a) e calda dupla (b). Em (c), um surfatante do tipo *bolaform* e em (d), dois surfatantes do tipo *gemini* (ARAÚJO, 2009).

2.6 Concentração de Micelar Crítica

A presença de um grupo polar e apolar na estrutura da molécula do surfatante resulta em um comportamento peculiar. A cadeia hidrocarbônica da cauda do surfatante tem baixa solubilidade na água devido ao efeito hidrofóbico. Por outro lado, o grupo-cabeça polar ou iônico interage fortemente com as moléculas de água através de interações dipolo-íon ou dipolo-dipolo. Desta forte interação com as moléculas de água resulta a solubilidade do surfatante em meio aquoso. Entretanto, as cadeias de hidrocarbonetos dos surfatantes são hidrofóbicas e tendem a ser deslocadas para fora do meio aquoso. Esse balanço entre as partes hidrofílicas e hidrofóbicas possibilita propriedades especiais como, por exemplo, associação de surfatantes em solução para formar micelas. As estruturas de micelas consistem em agregados de surfatantes e podem ser classificadas em diretas e inversas. As micelas diretas são formadas quando a parte hidrofóbica do surfatante (cauda) se agrupa no interior da micela de forma a minimizar a superfície em contato com a água e as extremidades polares (cabeça) ficam dirigidas para o meio aquoso externo. Quando ocorre o contrário, ou seja, as cabeças polares se voltam para o interior da micela e as cadeias carbônicas para o meio oleoso externo, a estrutura formada é denominada micela inversa (CURBELO, 2006; TADROS, 2005). As estruturas das micelas diretas e inversas estão ilustradas na Figura 10.

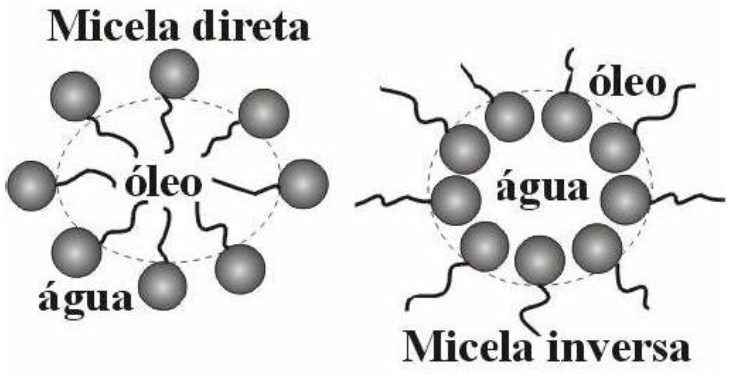

Figura 9: Micela direta à esquerda e micela inversa à direita (GOMES, 2009).

Esse processo de formação de agregados micelares está ilustrado na Figura 10. Inicialmente, os surfatantes se comportam como eletrólitos em soluções diluídas com algumas moléculas adsorvidas nas paredes do recipiente e/ou superfície, diminuindo a tensão superficial. Porém, em concentração de surfatantes elevadas, ocorre a formação de uma monocamada de surfatantes, reduzindo ainda mais o valor da tensão superficial. Após a saturação desta superfície, as moléculas de surfatantes no seio da solução começam a formar as micelas. A concentração em que se observa a transição de fase de monômeros para micelas é chamada de concentração micelar crítica (CMC) (ARAÚJO, 2009; PACHECO, 2009; SCHRAM, 2005).

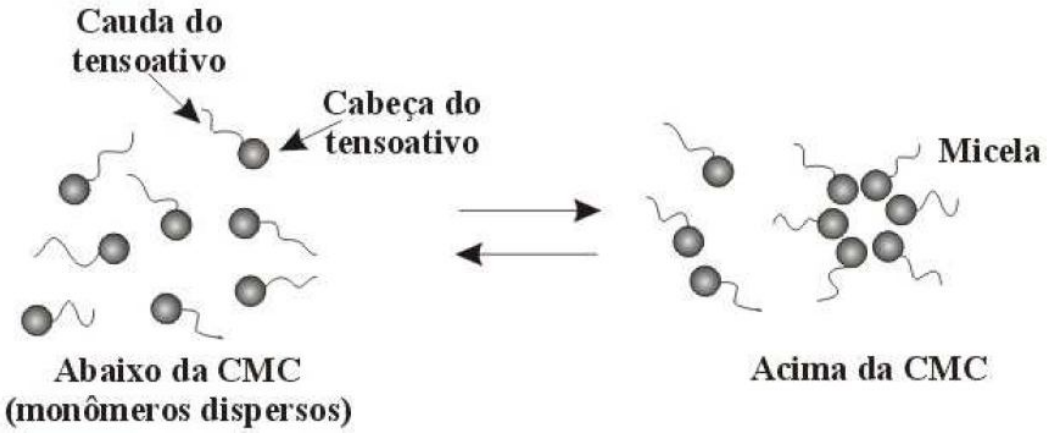

Figura 10: Formação de agregado micelar em que o meio contínuo é óleo (GOMES, 2009).

Como consequência da drástica mudança na organização molecular do surfatante, a CMC pode ser entendida como a concentração em que soluções de surfatantes sofrem mudanças bruscas em suas propriedades físicas como, por exemplo, condutividade elétrica,

tensão superficial, densidade, pressão osmótica, espalhamento de luz dentre outras (Figura 11) (ARAÚJO, 2009; PACHECHO, 2009; SCHRAM, 2005).

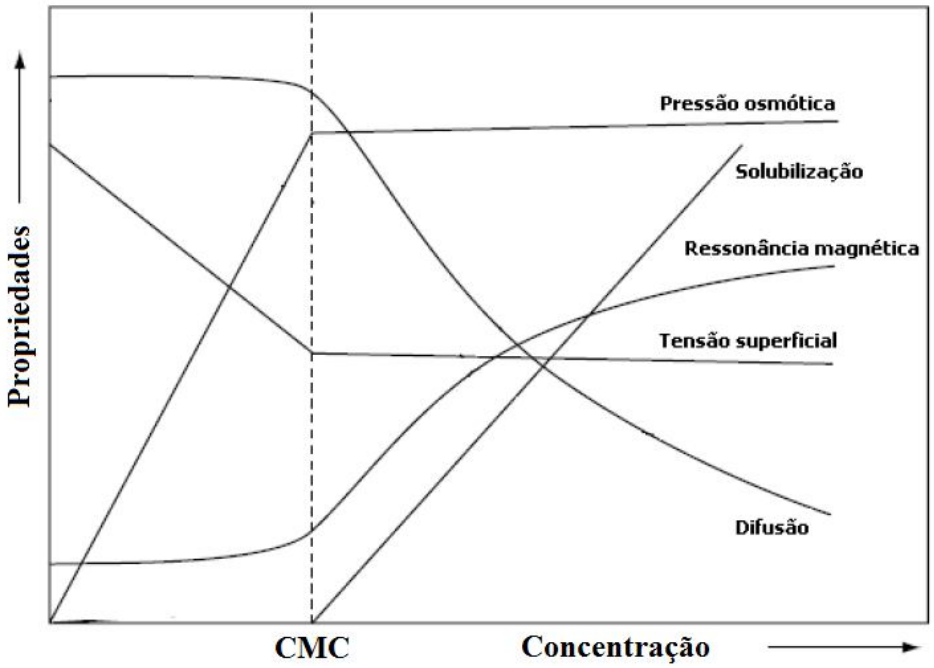

Figura 11: Representação esquemática da dependência de algumas propriedades físicas com a concentração de surfatante em solução formando micelas (ARAÚJO, 2009).

2.7 Microemulsões e Diagrama de Fases de Winsor

As microemulsões são estruturas de micelas inchadas que podem solubilizar grandes quantidades de óleo e água. As microemulsões podem ser definidas como dispersões isotrópicas de diâmetro na faixa de 0,01 a 0,1μm, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidas e, geralmente, compostas por quatro componentes: surfatante, cosurfatante, composto polar e apolar. (GOMES, 2009; TADROS, 2009). Alguns autores também adotam o conceito de microemulsão como uma fase que ocorre em equilíbrio com uma fase oleosa e uma aquosa em um equilíbrio trifásico de um sistema formado por um composto anfifílico, hidrocarboneto e água (LEE et al., 2002).

Os sistemas termodinamicamente instáveis de duas fases com tamanho de gotas extremamente pequeno são denominados miniemulsões. O tamanho de gotas das miniemulsão é da mesma ordem de magnitude da estrutura da microemulsão, por isso também é denominada nanoemulsão (SALAGER, 2000).

A formação de uma microemulsão envolve uma situação em que a tensão interfacial se aproxima de zero. Isto não é possível com surfatantes iônicos nem com a maioria dos surfatantes não iônicos uma vez que $\gamma_{A/O}$ é elevado quando a CMC ou limite de solubilidade é alcançado. Normalmente, para conseguir o abaixamento de $\gamma_{A/O}$ necessário para formar uma microemulsão, um cosurfatante deve ser incluído. Pela análise da Equação 2.2, pode-se concluir que, com $\gamma_{A/O}$ tendendo à zero as microemulsões se formariam espontaneamente e, consequentemente, são termodinamicamente estáveis (SHAW, 1992).

Winsor (apud SALAGER, 2000) relacionou o comportamento de fases do sistema ternário de água, óleo e surfatante (*SOW*) e as microemulsões classificando em três diagramas típicos. Na Figura 12 são apresentados os diagramas de fases de acordo com a classificação de Winsor.

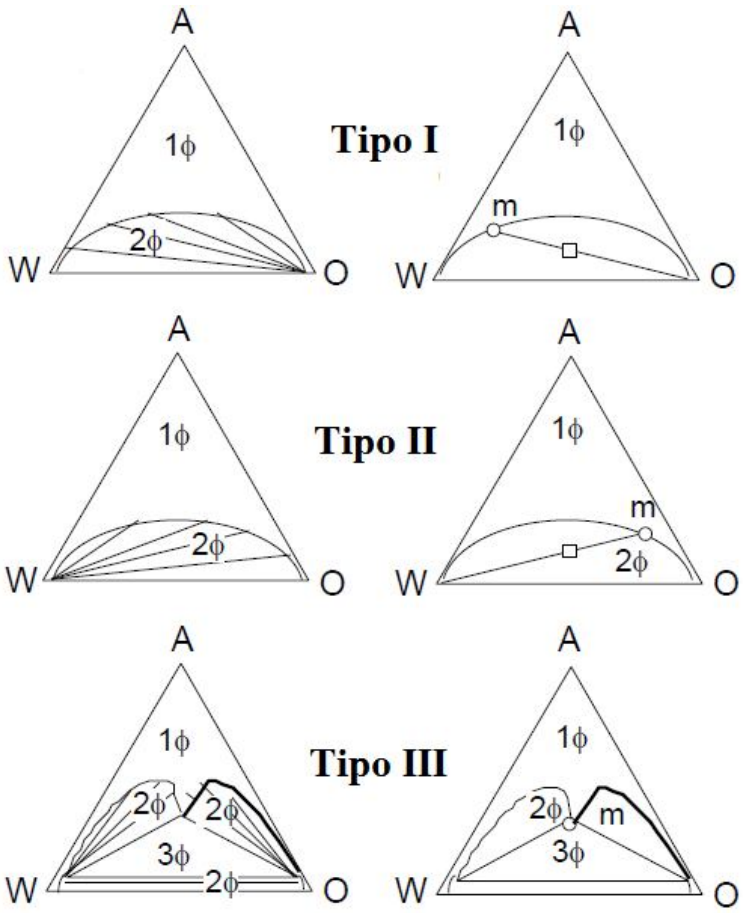

Figura 12: Tipos de diagramas ternários de acordo com Winsor. “A” representa o surfatante, “W” corresponde água e “O” é a fase óleo. (SALAGER, 2000).

O diagrama Tipo I de Winsor apresenta uma região bifásica (2ϕ) em equilíbrio com o a fase aquosa rica em anfifílico. Essa fase aquosa rica em anfifílico pode conter micelas normais ou micelas extremamente inchadas com óleo quando a concentração de surfatante aumenta (SALAGER, 2000).

No diagrama Tipo II de Winsor, o comportamento de fases também é bifásico (2ϕ), mas a fase oleosa que é rica em anfifílico. Neste caso, o equilíbrio bifásico consiste em uma fase óleo com micelas inversas que eventualmente solubilizam água suficiente para se tornarem microemulsões A/O em equilíbrio com a fase água pura (SALAGER, 2000).

O diagrama Tipo III é mais complexo e a região polifásica apresenta uma região trifásica (3ϕ) cercada de três regiões bifásicas (2ϕ). Os sistemas de composição localizada na região trifásica são divididos em uma fase rica de anfifílico e duas fases em excesso. A fase rica de anfifílico é uma microemulsão bicontínua e é, também, chamada de fase intermediária porque aparece entre as fases água e óleo em um tubo de ensaio. As regiões bifásicas acima do triângulo trifásico são similares aos diagramas Tipo I (à direita) e Tipo II (à esquerda). A região bifásica abaixo do triângulo representa a imiscibilidade das fases óleo e água que ocorre abaixo a CMC uma vez que não há estruturas de agregados nas fases em excesso (SALAGER, 2000).

A transição continua entre os diagramas do Tipo I para o Tipo II passando pelo Tipo III, ou vice-versa, pode ocorrer pela mudança na salinidade da fase aquosa e/ou pela mudança na temperatura, por exemplo. A literatura também descreve um sistema Tipo IV de Winsor, que consiste em um sistema monofásico de estruturas complexas a altas concentrações de surfatante e altas ou baixas razões volumétricas de água (PIZZINO et al., 2009).

O comportamento de fases também pode ser representado por uma razão entre as energias de interação moleculares entre água (A), óleo (O) e a camada de anfifílicos (C). Essa razão é definida como R de Winsor, sendo descrita pela Equação 2.4. A letra “A” representa a energia de interação por molécula e “H” e “L” correspondem à parte hidrofílica e lipofílica do surfatante, respectivamente. Assim, na notação de Winsor, A_{CW} representa a interação entre a fase aquosa e as moléculas anfifílicas, por exemplo. Pela interpretação da expressão, nota-se que os termos A_{CO} e A_{CW} promovem miscibilidade enquanto A_{OO}, A_{CC} e A_{WW} promovem a segregação dos componentes em fases diferentes.

$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{HH}} \tag{2.4}$$

Então, R<1 significa que a camada de anfifílicos tem mais interação com a fase água e pode formar micelas normais o que corresponde ao diagrama Tipo I de Winsor. O diagrama Tipo II de Winsor pode ser associado a R>1 porque as micelas são inversas e podem formar microemulsão encontrada no Tipo II se há surfatante suficiente para solubilizar mais fase água. De acordo com este modelo, R=1 equivale à fase intermediaria de microemulsão em equilíbrio com excesso de água e óleo.

A razão R de Winsor pode ser correlacionada com o efeito de cada variável de formulação do sistema. Para explicitar essa relação, destaca-se a variação da salinidade relacionada à fase água. Quando a salinidade é aumentada acontece um efeito de blindagem eletrostática com relação à interação do grupo hidrofílico do surfatante em fase aquosa. Como A_{CW} diminui, a razão R aumenta. Dessa forma, um aumento da salinidade provoca um aumento da solubilidade do surfatante na fase óleo.

2.8 Formulação de Emulsões

De acordo com Salager (2000), a formulação de emulsões envolve basicamente a escolha da natureza e da quantidade das substâncias presentes nas fases água e óleo, o emulsificante e protocolo de emulsificação. A natureza dos componentes do sistema envolve a definição das variáveis de formulação que definem as condições de equilíbrio do sistema. Na prática, há quatro variáveis de formulação em que uma é a temperatura e as outras três variáveis definem a natureza da fase água, da fase óleo e do surfatante. A pressão é geralmente desprezada em sistemas líquidos, simplificando a abordagem do sistema (SALAGER, 2000).

As quantidades relativas das substâncias no sistema correspondem as variáveis de composição. No sistema ternário de água, óleo e surfatante (*SOW*), duas variáveis de composição independentes são suficientes para definir o sistema. Essas duas variáveis são, geralmente, a concentração de surfatante e razão volumétrica entre água e óleo (RAO). Por outro lado, um sistema pode apresentar mais de três componentes em muitas situações práticas. Nesses casos, geralmente o *SOW* é responsável pela maior parte da massa ou volume do sistema e, por esse motivo, não se considera a presença de aditivos, como cosurfatantes ou eletrólitos, que podem alterar completamente o comportamento de fases (SALAGER, 2000). Os cosurfatantes (alcoóis) são moléculas anfifílicas, assim como os surfatantes, mas são menores e menos eficientes na estabilização das emulsões. Uma fração dessas moléculas

coadsorvem na interface enquanto a outra fração dissolve nas fases óleo e água de acordo com sua solubilidade (ALVAREZ, 2011).

Uma técnica experimental simples para o estudo do equilíbrio de fases é a varredura unidimensional. Nesta técnica, os sistemas *SOW* são preparados em tubos de ensaio com a mesma formulação, exceto pela variável de varredura, que é geralmente a salinidade para sistemas iônicos e número de grupamentos de óxido de etileno por molécula (*EON*) para sistemas contendo surfatante não polietoxilados. Esses tubos de ensaio são deixados em equilíbrio a uma temperatura constante até não apresentar mais mudanças visuais, o que pode demorar dois ou três dias. Então, o comportamento de fases é obtido através de inspeção visual dos tubos como mostrado na Figura 13 (SALAGER, 2000). O comportamento de fases pode ser relacionado com a razão R de Winsor, definindo a fase preferencial do surfatante. A formulação ótima é o valor da variável de varredura, que corresponde ao centro da região trifásica (PIZZINO et al., 2013).

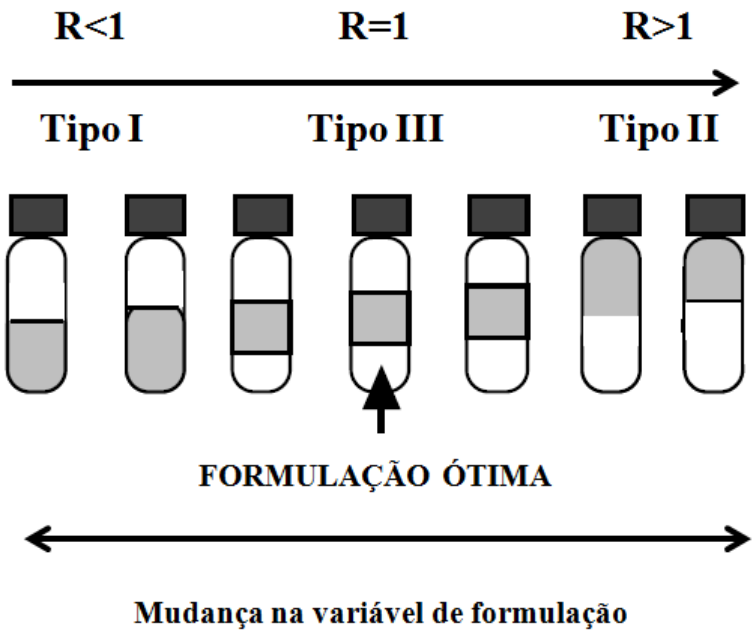

Figura 13: Aspectos dos tubos de ensaio na técnica de varredura unidimensional de variável de formulação. (SALAGER, 2000).

A quantificação de efeitos de formulação envolve métodos para encontrar a equivalência entre duas variáveis de formulação. Nesse contexto, a técnica experimental mais aplicada é a de varredura bidimensional, que se baseia na mudança de duas variáveis de efeitos físico-químicos compensatórios (Figura 14). Para ilustrar essa técnica destaca-se o

efeito do aumento de salinidade com a mudança do comportamento de fases de Tipo III para Tipo II de Winsor com o aumento de R=1 para R>1. Então, uma mudança na direção do sistema voltar de Tipo II para Tipo III produz um efeito exatamente oposto, caracterizando equivalência físico-química entre as variáveis. Esse efeito de aumento de salinidade pode ser "compensado" por um crescimento da cadeia alifática da fase óleo, indicado pelo número carbônico de alcano (*ACN*). O *ACN* é o número de carbonos em um hidrocarboneto de cadeia alifática e um maior *ACN* diminui o "A_{CO}-A_{OO}" da Equação 2.4. Essa redução no numerador altera R>1 para R=1 (SALAGER, 2000). A partir da compensação entre esses efeitos, é possível quantificar a influencia de variáveis de formulação diferentes.

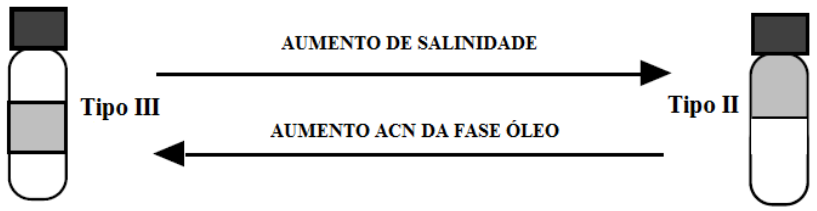

Figura 14: Mudança dupla na formulação produzindo efeitos compensatórios (SALAGER, 2000).

Nos tópicos a seguir são detalhados conceitos de balanço hidrofílico lipofílico, temperatura de inversão de fases, diferença de afinidade do surfatante e desvio hidrofílico lipofílico que, também, abordam a quantificação dos efeitos físico-químicos da formulação.

2.8.1 Balanço Hidrofílico Lipofílico (*HLB*)

A natureza anfifílica de muitos agentes emulsificantes, particularmente surfatantes não iônicos, pode ser expressa em termos de uma escala empírica chamada de balanço hidrofílico lipofílico (*hidrophile lipophile balance* - *HLB*). Para todos os surfatantes foram atribuídos números de *HLB* de acordo com uma escala que foi arbitrada em *HLB*=1 para o ácido oleico e *HLB*=20 para o oleato (SALAGER, 2000).

Diversas fórmulas foram estabelecidas para calcular números de *HLB* a partir de dados de composição e esses valores também podem ser determinados experimentalmente. No caso de emulsificantes misturados, considera-se aproximadamente a aditividade algébrica em base mássica para o cálculo do *HLB* (SALAGER, 2000; SHAW, 1992).

O significado físico-químico da escala de *HLB* pode ser entendido quando se associa o valor de *HLB* com alguma propriedade do surfatante. No caso da solubilidade em água,

surfatantes com *HLB*<8 não são solúveis enquanto com *HLB*>12 são bastante solúveis em água. Os surfatantes com valores de *HLB* altos podem estabilizar emulsões O/A e os valores de *HLB* baixos tendem a formar emulsões A/O (SAJJADI, 2003).

A maior desvantagem do conceito de *HLB* é considerar apenas o efeito do tipo do surfatante e não relacionar efeitos da temperatura, salinidade da fase aquosa e natureza da fase óleo e água, como a razão R de Winsor. Entretanto, é possível introduzir o efeito da natureza da fase óleo utilizando o *HLB* requerido (HLB_{req}), que é definido como o *HLB* que resulta na emulsão mais estável. (SALAGER, 2000; SHAW, 1992).

O HLB_{req} é estimado por uma varredura de estabilidade em sistemas de fase óleo e água iguais, mas com surfatantes com diferentes *HLB*. Na Figura 15 pode-se observar que a varredura é realizada de *HLB* lipofílicos (*HLB*=2-4) a hidrofílicos (*HLB*>14) e há ocorrência de dois picos de máximos de estabilidade. O máximo em valores de *HLB* baixos corresponde ao HLB_{req} para emulsões A/O e o outro máximo é o HLB_{req} para emulsões O/A (SALAGER, 2000; WALSTRA, 2005).

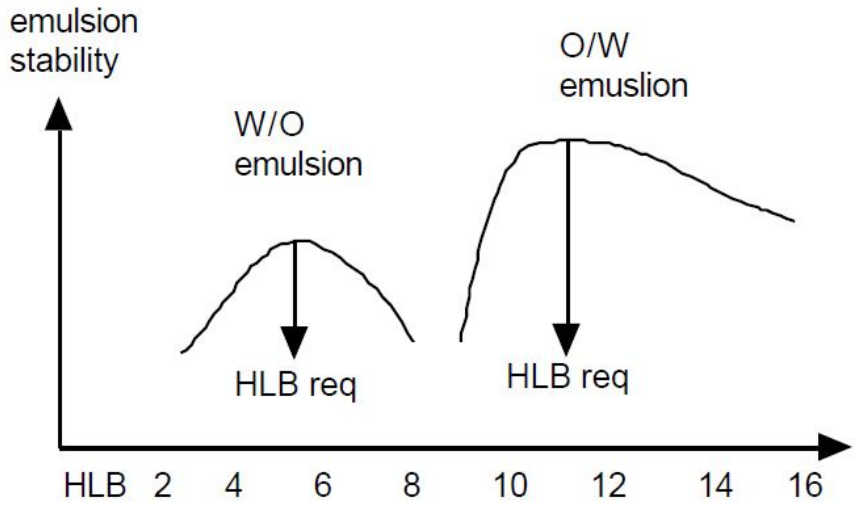

Figura 15: Determinação do HLB_{req} para emulsões A/O e O/A (SALAGER, 2000).

2.8.2 Temperatura de Inversão de Fases (*PIT*)

Shinoda et al. (apud SALAGER, 2000) introduziram o conceito de temperatura de inversão de fases (*PIT*). A *PIT* é definida como a temperatura em que um surfatante altera sua afinidade dominante da fase água para a fase óleo, produzindo uma mudança no tipo de emulsão. A *PIT* se aplica a surfatantes não iônicos, sendo considerada uma propriedade da

emulsão uma vez que depende das composições das fases água, óleo e também do surfatante (WALSTRA, 2005).

Em temperaturas abaixo da *PIT*, o surfatante tende a formar emulsões O/A. Quando a temperatura é elevada, a solubilidade em água do surfatante diminui e a emulsão O/A torna-se instável. Por outro lado, a solubilidade do surfatante em óleo aumenta a temperaturas maiores e tende a formar emulsões A/O (WALSTRA, 2005). A descrição da estabilidade via temperatura é similar à regra de Bancroft (LEE et al., 2002).

A *PIT* pode ser correlacionada com a abordagem de Winsor, sendo equivalente a R=1 de Winsor. Então, um aumento de temperatura tende a reduzir a interação entre a camada de surfatante e água. Isso pode ser facilmente interpretado como um aumento de R utilizando a Equação 2.4 (SALAGER, 2000).

2.8.3 Diferença de Afinidade do Surfatante (*SAD*)

A diferença de afinidade do surfatante (*SAD*) é um parâmetro de formulação generalizado e é expresso em termos de variáveis manipuladas e mensuráveis. As correlações para *SAD* são mostradas nas Equações 2.5 e 2.6 para surfatantes iônicos e não iônicos, respectivamente (SALAGER, 2000).

$$\frac{SAD}{RT} = \ln s - KACN - f(A) + \sigma - a_T \Delta T \qquad (2.5)$$

$$\frac{SAD}{RT} = \alpha - EON + bs - kACN - \phi(A) + c_T \Delta T \qquad (2.6)$$

Nestas expressões, *s* é a salinidade e ln*s* é o logaritmo neperiano da salinidade em percentual mássico de cloreto de sódio na fase aquosa, *ACN* é um parâmetro característico da fase óleo, $f(A)$ e $\phi(A)$ são funções do tipo e concentração do álcool, σ e α são parâmetros relacionados à estrutura do surfatante e *EON* é o número médio de grupamentos de óxido de etileno por molécula. ΔT é o desvio de temperatura medido em relação a uma temperatura de referência (25ºC), b, k, K, a_T e c_T são constantes empíricas que dependem do tipo de sistema.

Os termos podem ser interpretados como contribuições energéticas para o balanço de interação global, que é expresso como um somatório algébrico ao invés de uma razão como o R de Winsor. Quando o *SAD* é negativo, nulo ou positivo corresponde a R<1, R=1 e R>1, respectivamente (SALAGER, 2000).

2.8.4 Desvio Hidrofílico Lipofílico (*HLD*)

O desvio lipofílico hidrofílico (*HLD*) é uma expressão generalizada e empírica que engloba o efeito de todas as variáveis intensivas de formulação como, por exemplo, afinidade do surfatante, temperatura, natureza da fase óleo, salinidade, pH, etc. O *HLD* também é baseado no conceito de formulação ótima e uma expressão típica de *HLD* para surfatantes não iônicos polietoxilados é dada pela Equação 2.7 (PIZZINO et al., 2013; RONDÓN et al., 2006).

$$HLD = k^{'}\beta - k^{'}ACN + b^{'}s + mC_A + C_T(T - 25^{\circ}C) \qquad (2.7)$$

Na expressão, β é um parâmetro característico do surfatante, *ACN* é o número carbônico de alcano, *s* é a salinidade em percentual mássico de cloreto de sódio, C_A é a concentração de cosurfatante e T é a temperatura. Os parâmetros $k^{'}$, $b^{'}$, m e C_T são constantes que dependem da natureza dos componentes. O parâmetro β é dependente do *EON* e o comprimento da cauda do surfatante (RONDÓN et al., 2006).

A relação entre o *HLD* e o *SAD*, relacionado a um comportamento trifásico de referência (Tipo III de Winsor), é descrito pela Equação 2.8.

$$HLD = SAD/RT - \ln(C_o/C_w)_{WIII} \qquad (2.8)$$

Na Equação 2.8, *SAD* representa a energia livre de transferência de uma molécula de surfatante do óleo para água ($\Delta\mu_{o\rightarrow w}$) e $(C_o/C_w)_{WIII}$ corresponde ao coeficiente de partição do surfatante entre óleo e água na formulação ótima. No caso de sistemas iônicos, o coeficiente de partição é unitário na formulação ótima, dessa forma, *HLD*=*SAD*/RT (SALAGER, 2001).

Quando o *HLD*>0, o surfatante tem afinidade dominante pelo óleo e a morfologia da emulsão é A/O como indica a regra de Bancroft. Caso contrário, quando o *HLD*<0, a afinidade do surfatante é pela água e o tipo de emulsão é O/A. Na formulação ótima, *HLD*=0. (ALVARES et al., 2011; PIZZINO et al., 2013).

2.9 Características e Propriedades das Emulsões

A propriedade mais importante de uma emulsão é sua morfologia (água em óleo, óleo em água ou múltipla). A forma mais simples de se caracterizar a fase externa de uma emulsão é pelo método da diluição. Esse método se baseia no fato da fase externa entrar em contato primeiro com o meio físico-químico. Quando uma emulsão O/A entra em contato com um meio aquoso, a fase externa dissolve e as gotas da emulsão se dispersam. Isto não ocorre no contato entre um meio aquoso e uma emulsão A/O. No entanto, o método de diluição é qualitativo e precisa da retirada de pequenas quantidades de amostras. A monitoração i*n situ* do tipo de emulsão exige outros técnicas como a condutivimetria. Emulsões óleo em água (O/A) tem uma fase contínua aquosa com condutividade elétrica alta, enquanto que uma emulsão água em óleo tem uma fase contínua orgânica com baixa condutividade elétrica (MCCLEMENTS, 2007).

A estabilidade é a segunda propriedade da emulsão geralmente investigada sendo associada à resistência da emulsão a coalescência. A estabilidade está intrinsecamente relacionada a outras propriedades da emulsão como tamanho de gotas e viscosidade. Quanto maior o tamanho das gotas, menor será a área interfacial diminuindo a ação dos agentes emulsificantes. Além disso, as gotas maiores apresentam maior força de atração, favorecendo a coalescência. O tamanho de gotas também exerce influência na viscosidade da emulsão. As emulsões de tamanhos pequenos exibem maior viscosidade. Isso acontece porque apresentam uma maior área superficial por volume aumentando o efeito de fricção. A distribuição do tamanho de gotas pode ser determinada por microscopia ou por técnica de espalhamento de luz (MCCLEMENTS, 2007; MAIA FILHO, 2010; SALAGER, 2000).

2.10 Inversão de Fases

A morfologia de uma emulsão produzida pela agitação de um sistema *SOW* está intrinsecamente associada à formulação e composição físico-química. Uma mudança em qualquer variável de composição ou formulação pode induzir a uma inversão da emulsão (MÁRQUEZ et al., 2003). A inversão de fases é o processo em que um sistema muda de uma emulsão óleo em água para uma emulsão água em óleo ou vice-versa. Esse processo é geralmente desencadeado por algumas alterações na composição ou formulação do sistema. Entretanto, apenas certos tipos de emulsão são capazes de passar pela inversão de fases ao invés de se separar em fases individuais. Para isso essas emulsões precisam existir em um

estado cineticamente estável antes e depois da inversão de fases. Normalmente é necessário agitar a emulsão ao longo do processo de inversão de fases, caso contrário, ocorre a separação de fases em vez de formar outro tipo emulsão (MCCLEMENTS, 2007).

O princípio físico-químico da inversão de fases é extremamente complexo, envolvendo aspectos de floculação, coalescência e ruptura de gotas. No ponto de inversão de fases, frequentemente chamando de ponto de equilíbrio, o sistema pode conter regiões de emulsão óleo em água, emulsão água em óleo, emulsões múltiplas e fases bicontínuas (MCCLEMENTS, 2007).

A inversão de fases é chamada de transicional quando é um processo reversível e é associada a uma transição do comportamento de fases pela mudança na distribuição do surfatante. A inversão de fases é denominada catastrófica quando é consequência de adição de fase interna, ou seja, da variação de RAO sendo irreversível (ALVAREZ, 2011; ANISA et al., 2010).

No processo de inversão catastrófica ocorre um desbalanceamento entre quebra e coalescência das gotas. A quebra de emulsões é um processo proporcional ao número de gotas por unidade de volume. Por outro lado, a coalescência é proporcional ao quadrado do número de gotas por volume. Assim, a taxa de coalescência aumenta mais rápido, o que aumenta o volume de fase interna e provoca a inversão de fases. A inversão catastrófica também pode ser o resultado de uma coalescência completa de uma emulsão de morfologia instável como as emulsões abnormais (ALVAREZ, 2011).

A inversão de fases das emulsões pode ser obtida através de emulsificação de sistemas pré-equilibrados, sendo esse protocolo chamado de “padrão”. A inversão também pode resultar de uma mudança contínua em uma variável de formulação ou composição, o que é conhecido como inversão dinâmica (PIZZINO et al., 2013).

A inversão dinâmica produz uma mudança que altera o ponto que representa a formulação e a composição de uma emulsão no mapa RAO para outro ponto de uma linha de inversão. Na prática, um sistema é primeiramente equilibrado e depois emulsificado para produzir uma emulsão inicial. Então, a formulação ou composição são modificadas continuamente por pequenos incrementos enquanto uma agitação de baixa energia é mantida para evitar separação de fases (SALAGER, 2000).

Na inversão de fases há alterações na natureza da fase contínua como modificações na concentração, tamanho e interações das gotas da fase dispersa. Consequentemente, qualquer técnica analítica que é sensível a uma ou mais mudanças pode ser utilizada para monitorar a inversão de fases. Para isso um instrumento analítico apropriado é utilizado para medir

alguma propriedade físico-química do sistema sensível ao tipo de emulsão como, por exemplo, condutividade elétrica, viscosidade, torque, tamanho de gotas, etc. (MCCLEMENTS, 2007; SONG et al., 2008).

2.11 Influência da Formulação sobre as Propriedades das Emulsões

As influências isoladas da formulação na condutividade, estabilidade, viscosidade e tamanho de gotas das emulsões podem ser obtidas pela técnica do mapeamento unidimensional. Para sistemas contendo surfatante iônico a variável de varredura mais comum é a salinidade. Após pré-equilíbrio dos tubos por alguns dias, a emulsificação é realizada por protocolo de agitação padronizado e são obtidas medidas de condutividade de cada tubo. Em salinidade baixa (*SAD*<0), a afinidade preferencial do surfatante é pela fase aquosa, favorecendo a emulsão tipo O/A. Isso pode ser confirmado pela alta condutividade para salinidades menores na Figura 16. A condutividade aumenta com a salinidade até a proximidade da formulação ótima (*SAD*=0). Então, a condutividade cai rapidamente indicando a mudança do tipo de emulsão para A/O (*SAD*<0). Isso significa que o tipo de emulsão muda na formulação ótima de acordo com a regra de Bancroft (SALAGER, 2000).

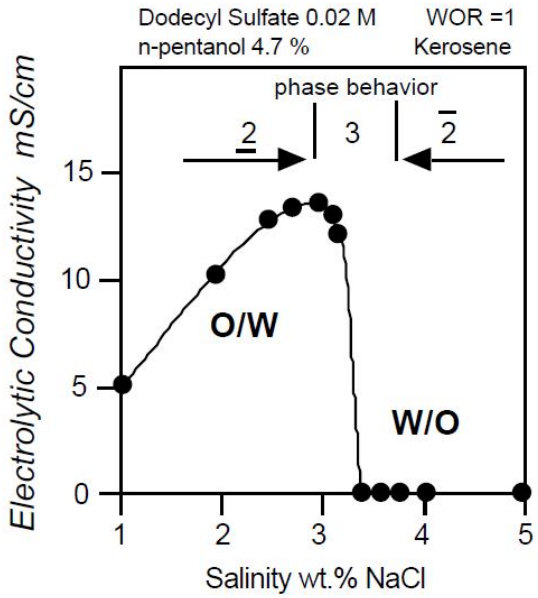

Figura 16: Variação da condutividade na varredura unidimensional da salinidade (SALAGER, 2000).

A Figura 17 mostra a variação da viscosidade da emulsão para um sistema de RAO=1 e com viscosidades similares das fases óleo e água. Na Figura 17, observa-se que a

viscosidade da emulsão está relacionada, principalmente, à viscosidade da fase externa. As emulsões A/O são mais viscosas que as emulsões O/A. Entretanto, a viscosidade mínima é encontrada nas proximidades da formulação ótima, que é associada com a facilidade das gotas se alongarem devido à ocorrência de uma tensão interfacial extremamente baixa (SALAGER, 2000).

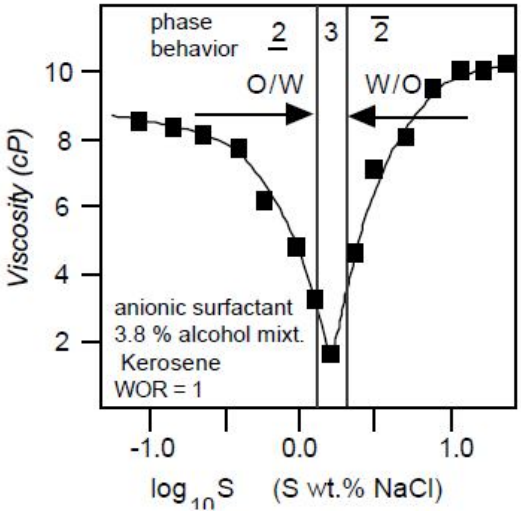

Figura 17: Variação da viscosidade da emulsão com a variável de formulação (SALAGER, 2000).

A distribuição do tamanho de gotas e tensão interfacial de uma emulsão contendo surfatante não iônico é mostrada na Figura 18. O mapeamento unidimensional utiliza a temperatura como variável de varredura e a formulação ótima é indicada pela temperatura ótima (T^*), quando a afinidade do surfatante muda de hidrofílica para lipofílica. Na análise da Figura 18, destaca-se a ocorrência de dois mínimos, em tamanhos de gotas, localizados antes e depois da temperatura ótima. Esses dois mínimos podem ser explicados pela variação da tensão interfacial e da estabilidade da emulsão durante a varredura. A combinação desses dois fatores tem efeitos opostos no tamanho de gota. Na proximidade da formulação ótima, o primeiro efeito sentido é a redução da tensão interfacial, que torna a quebra das gotas de emulsões mais fácil e, consequentemente, o tamanho de gotas decresce. Em seguida, quando ocorre uma redução rápida da estabilidade da emulsão, a taxa de coalescência cresce rapidamente e a tendência é a formação de gotas maiores. Com isso, o tamanho mínimo de gotas não é atingido na formulação ótima, mas acontece em outra região pela combinação apropriada dos efeitos de tensão interfacial baixa e instabilidade das emulsões (SALAGER, 2000).

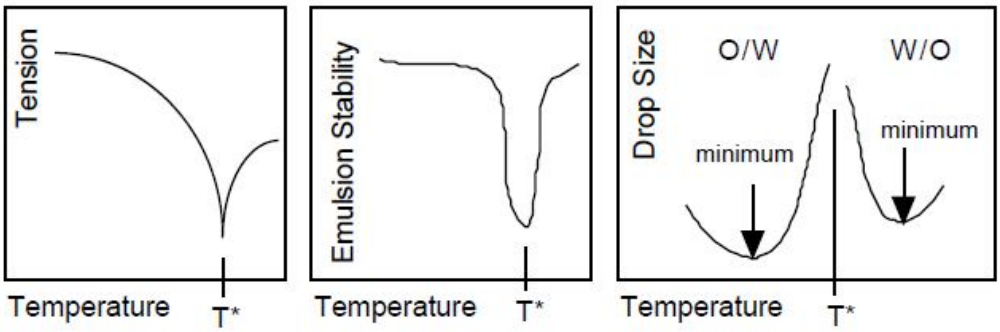

Figura 18: Variações típicas de tensão interfacial (à esquerda), estabilidade (centro) e tamanho de gotas (à direta) na varredura de temperatura para sistema contendo surfatante não iônico (SALAGER, 2000).

2.12 Mapa Bidimensional da Razão Volumétrica entre Água e Óleo (Mapa RAO)

Os efeitos cruzados entre formulação e composição podem ser correlacionados em um mapa bidimensional (mapa RAO). Esses mapas apresentam os efeitos da variação das propriedades relacionadas à formulação e composição na morfologia da emulsão. As variáveis de composição de um sistema ternário *SOW* são geralmente a concentração de surfatante e razão volumétrica de água (RAO) (ALVAREZ, 2011; SALAGER, 2000).

Os mapas bidimensionais são realizados em emulsões obtidas por protocolo de emulsificação padrão a uma concentração de surfatante constante. Esse protocolo consiste na emulsificação de sistemas pré-equilibrados utilizando um agitador à velocidade constante por um curto período de tempo. Após a emulsificação, a condutividade é imediatamente medida para determinar o tipo de emulsão. Se a emulsão é estável por alguns minutos, a distribuição de tamanho de gotas e a viscosidade são avaliadas. A Figura 19 indica as variações de condutividade de emulsão para várias razões volumétricas entre água e óleo representadas pela fração mássica de água (fw). A inversão de fases ocorre nas faixas de fw de 0,40 a 0,70 (SALAGER, 2000).

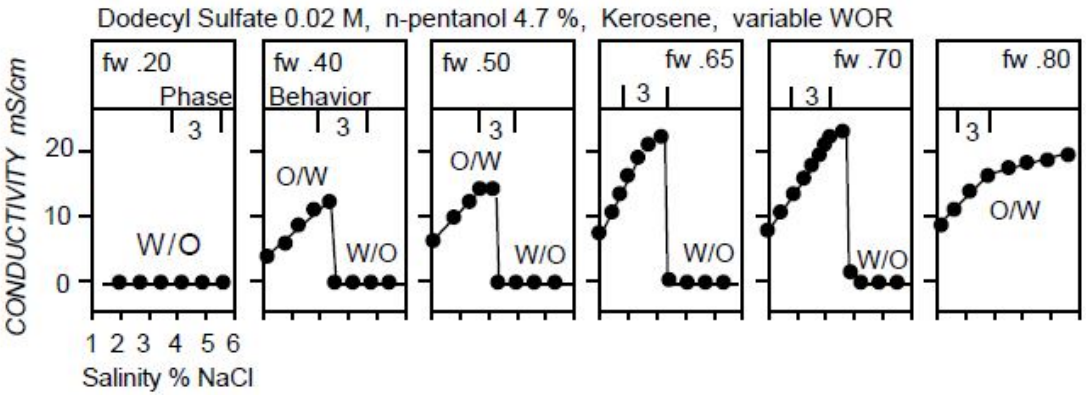

Figura 19: Variação da condutividade da emulsão com a varredura da salinidade em diferentes proporções de água (SALAGER, 2000).

Por combinação dos dados das curvas da Figura 19 é construído o mapa RAO mostrado na Figura 20. A linha horizontal no mapa RAO indica a região do mapa em que se espera a inversão da morfologia da emulsão por mudança na formulação. Essa região geralmente corresponde de 30% a 70% de umas das fases. A tendência de mudança do tipo de emulsão pela formulação não é observada se a fração mássica de água é muito alta ou muito baixa. A inversão devido ao excesso volumétrico de uma das fases é indicada no mapa pelas duas linhas quase verticais em 30% de água e 30% de óleo (PIZZINO et al., 2013).

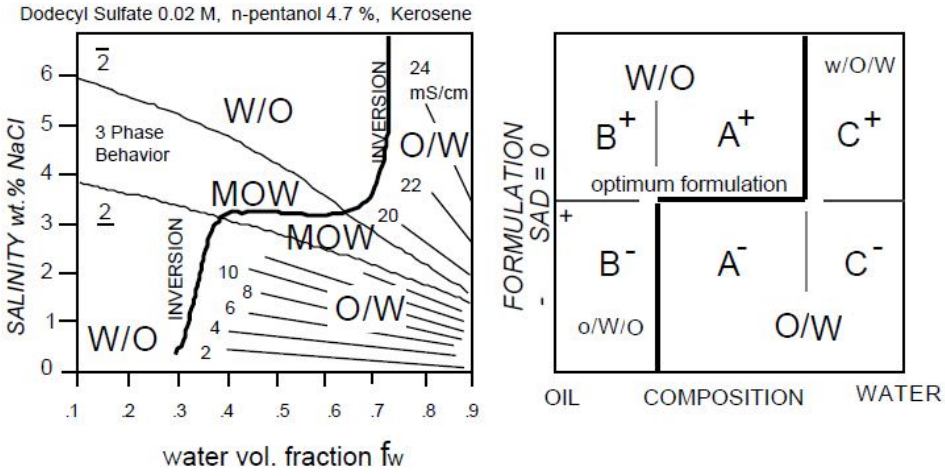

Figura 20: Mapa bidimensional (formulação e composição) mostrando o comportamento de fases (SALAGER, 2000).

O mapa RAO foi dividido em seis regiões indicadas na Figura 20 (à esquerda) e descritas por uma letra e um sinal de “+” ou “-”. A região A corresponde a uma faixa de RAO intermediária enquanto B e C estão associadas a baixas e altas RAO. As emulsões das

regiões A^- e C^- são O/A de acordo com o efeito de formulação (*SAD*<0). A^+ e B^+ são regiões de emulsões do tipo A/O uma vez que apresentam *SAD*>0. B^- e C^+ são regiões chamadas de abnormais porque exibem as emulsões múltiplas O/A/O e A/O/A em que a fase contínua não respeita a regra de Bancroft. Essas regiões abnormais são influenciadas pelo efeito da composição, que força que a fase presente em maior quantidade seja a fase externa. Nestas condições, o surfatante está presente na fase dispersa resultando em gotas que não são estáveis (ALVAREZ et al., 2011; SALAGER, 2000)

A linha horizontal de inversão é associada à inversão transicional e as linhas verticais correspondem à inversão catastrófica. A inversão catastrófica exibe em muitos casos um atraso que torna característico uma região de histerese nas linhas verticais do mapa RAO (MÁRQUEZ et al., 2003; PIZZINO et al., 2013)

A linha central do mapa RAO pode ou não seguir a linha de formulação ótima da Figura 20. A inclinação dessa linha central é atribuída à partição de compostos homólogos de surfatantes entre as fases aquosa e oleosa quando o sistema *SOW* contém um mistura de surfatantes (PIZZINO et al., 2013). Essa inclinação também pode ocorrer se o sistema *SOW* possuir duas ou mais espécies de surfatantes com diferentes hidrofilicidades. Assim, a partição dessas espécies nas fases água, óleo e interface acontecem de formas diferentes (SALAGER, 2000).

2.13 Aplicações dos Conceitos de Formulação de Emulsões

Os conceitos de formulação de emulsões e inversão de fases apresentam aplicações práticas na indústria de alimentos, cosméticos e de petróleo, por exemplo. Entre as aplicações relevantes destacam-se os métodos especiais de recuperação de petróleo (*EOR*). A pesquisa por esses métodos possibilitou o aperfeiçoamento dos conceitos de R de Winsor e *PIT* de Shinoda na década de 70 (RONDÓN et al., 2006).

Esses métodos de recuperação podem usar surfatantes com a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo. Isso implicaria na ampliação da eficiência de deslocamento do óleo aumentando o fator de recuperação de petróleo, sendo uma aplicação de grande interesse uma vez que as forças capilares no reservatório aprisionam em torno de 75% do óleo original (CURBELO, 2006). As melhores condições para atingir tensões interfaciais extremamente baixas coincidem com o Tipo III de Winsor em que uma microemulsão bicontínua está em equilíbrio com fases óleo e água em excesso. Essa formulação foi chamada de “ótima” por se associar ao aumento da recuperação de petróleo e é utilizada para descrever

o caso em que R=1 (SALAGER, 2000). Outros usos dos conceitos de formulação de emulsões são detalhados nos tópicos a seguir.

2.13.1 Desestabilização de Emulsões de Petróleos por Agentes Químicos

O petróleo é frequentemente produzido como uma emulsão água em óleo e é necessário remover essa água para transporte e refino. Esse processo de desemulsificação consiste em forçar a coalescência das gotas de água e separar as fases por sedimentação. A formação e estabilidade dessas emulsões de água em óleo são associadas à presença de substâncias anfifílicas presentes no petróleo como as resinas, ácidos naftênicos e, principalmente, os asfaltenos. Esses surfatantes naturais atuam como emulsificantes lipofílicos (MAIA FILHO, 2010; MELO, 2007; RONDÓN et al., 2006).

Para auxiliar na quebra das emulsões são injetados agentes químicos, chamados de desemulsificantes, no processamento do petróleo. A ação do desemulsificante é “deslocar” a estabilização da emulsão do ponto de vista termodinâmico e cinético pela alteração da formulação físico-química. As emulsões A/O são estabilizadas pelos surfatantes naturais lipofílicos e possuem *HLD*>0. A ação do desemulsificante consiste em adicionar um surfatante hidrofílico para deslocar a formulação para *HLD*=0. Na formulação ótima (*HLD*=0), a estabilidade da emulsão é mínima, favorecendo quebra de emulsão (RONDÓN et al., 2006).

2.13.2 Garantia de Escoamento

A produção de óleos pesados tende a aumentar com a queda da produtividade de campos de petróleo mais leves. Apesar do cenário no Brasil de aumento considerável da produção de petróleo mais leve dos grandes campos de pré-sal nos próximos anos, a produção de óleos pesados deve continuar com papel de destaque mundialmente.

O transporte de óleos pesados por oleodutos enfrenta dificuldades pelas altas viscosidades desses fluidos. A diminuição da viscosidade do petróleo pode ser feita por aquecimento dos dutos ou diluição em óleos leves ou condensados de gás natural. Esses métodos apresentam problemas logísticos, técnicos e econômicos. Neste cenário, a técnica de transporte de petróleos viscosos como emulsões de óleo em água é uma alternativa possível devido à baixa viscosidade destas emulsões. A viabilidade técnica desse método foi

demonstrada em oleodutos da Indonésia em 1963 e, também, em outro oleoduto de oito polegadas de diâmetro e treze milhas de comprimento na Califórnia (AL-ROMI et al., 2004).

O uso de surfatantes e água para formar emulsões O/A estáveis foi o foco de muitos e estudos e uma série de patentes. Estes estudos avaliaram a viscosidade de emulsões de O/A contendo surfatantes não iônicos. Os surfatantes não iônicos apresentam a vantagem de não serem afetados pela salinidade da água e menores custos. Essas emulsões também podem ser mais facilmente separadas e não produzem resíduos orgânicos indesejáveis que poderiam afetar as propriedades do óleo (AHMED et al., 1999; AL-ROMI et al., 2004).

Outra aplicação potencial de surfatantes na garantia de escoamento envolve a inibição de hidratos pela formação de emulsões água em óleo para o transporte. Esse transporte é possível pela injeção de antiaglomerantes (AA) que são um tipo de surfatante para produzir essa dispersão de hidrato em óleo. Esse uso é potencializado na produção *offshore* quando as técnicas tradicionais para evitar o bloqueio de dutos por hidratos são logisticamente e economicamente impraticáveis (MORADPOUR et al., 2011).

2.14 Comentários Gerais

O equilíbrio de fases de um sistema modelo de emulsões pode ser avaliado pela técnica de mapeamento unidimensional variando a formulação através da salinidade. Com isso, podem-se observar as transições dos Tipos de Winsor. Pela observação da fase em que a microemulsão se localiza, é possível prever a morfologia da emulsão nas salinidades avaliadas. Isso ocorre porque quando a microemulsão se encontra na fase aquosa forma emulsão O/A e a microemulsão na fase óleo forma emulsão A/O (BINKS, 1993). Com isso, podem ser desenvolvidos mapas de inversão de fases de composição versus formulação, descrevendo os tipos de emulsão nas diferentes regiões do mapa.

Os mapas de inversão são conhecidos para diferentes sistemas pré-equilibrados de diferentes fases óleo e surfatantes, mas poucos dados estão disponíveis para a inversão dinâmica e os parâmetros que podem influenciá-la (SILVA et al., 1998). Por esta razão, um dos objetivos deste trabalho é realizar inversões de fases para o sistema modelo de emulsão contendo surfatante iônico pelo método semi-contínuo. Para essas inversões, as rotas de inversão são desenvolvidas a partir dos resultados de equilíbrio de fases.

O sistema modelo contendo surfatante iônico a ser estudado apresenta a presença de cosurfatante n-pentanol. O efeito do cosurfatante, reportado na literatura, é diminuir a rigidez interfacial pela diluição do surfatante na interface da gota ou evitar a formação de mesofases

de cristais líquidos. Além disso, sistemas contendo surfatante com alta hidrofilicidade formam microemulsões apenas se há presença de álcool no sistema (SALAGER, 2000). No presente caso, o surfatante dodecil sulfato de sódio (*SDS*), utilizado como surfatante, é altamente hidrofílico, sendo necessário o álcool para diminuir essa hidrofilicidade. A variação da concentração de cosurfatante no equilíbrio de fases pode indicar se o efeito do álcool no sistema estudado é apenas viabilizar a formação de microemulsão ou se uma transição de Tipos de Winsor pode ser obtida. Um estudo do efeito do álcool é descrito por Salager (2000) para um sistema de surfatante octilfenol etoxilado de *EON*=7,5, n-pentanol (cosurfatante), n-heptano (fase óleo) e água com cloreto de sódio 2,5%. O sistema é simplificado como ternário através de um pseudocomponente S/A, que é a razão entre surfatante e álcool. À medida que a razão S/A decresceu, foi observada uma sequência de comportamento de fases de Winsor. Isso ocorreu porque ao mistura de anfifílico se tornou mais lipofílica pelo aumento da proporção de álcool.

No sistema contendo surfatante não iônico, a inversão de fases pode ser obtida pela variação da cadeia hidrofílica do surfatante não iônico polietoxilado ou temperatura (WALSTRA, 2005). Esta parte do estudo foca na variação da cadeia hidrofílica do surfatante não iônico (nonilfenol etoxilado) e na influência da concentração desse surfatante na inversão de fases do sistema. Autores como Pizzino et al. (2009) mostraram que a região trifásica aumenta progressivamente com a concentração de surfatante não iônico etoxilado ($C_{10}E_4$) numa faixa de concentração de surfatante baixa. Quando a concentração de $C_{10}E_4$ aumenta de 0,5% a 2,5%, a extensão da região trifásica se entende para valores de f_w baixos. Acima de 2,5% a região trifásica encolhe à medida que a concentração de surfatante cresce. A explicação para essa característica são as diferentes partições de oligômeros do surfatante entre as fases água e óleo. A partir do reportado pela literatura, variaram-se aqui as concentrações de surfatante não iônico de 0,5% a 3%.

Capítulo 3
Materiais e Métodos

Este capítulo descreve as metodologias aplicadas para realização dos experimentos e materiais utilizados em cada protocolo. O capítulo é dividido em duas partes principais, na primeira parte, descrevem-se os procedimentos utilizados para avaliar o equilíbrio de fases e inversão de fases transicional do sistema modelo contendo surfatante iônico. A segunda parte descreve o protocolo experimental envolvido no estudo de inversão de fases do sistema modelo contendo surfatante não iônico. O uso de sistemas modelo foi encontrado na literatura para estudo da influência isolada de parâmetros físico-químicos e estudos de mecanismos envolvidos na inversão de fases (BINKS, 1993; MÁRQUEZ et al., 2003; PIZZINO et al., 2009; SAJJADI, 2003; SILVA et al., 1998). O propósito em se usar dois tipos de sistemas, é avaliar a inversão de fases através da mudança de diferentes variáveis. Além disso, as características distintas apresentadas por estes dois sistemas em equilíbrio podem causar diferentes tipos de comportamento durante a inversão de fases. O protocolo aplicado para inversão de fases tem como condições a agitação contínua e a obtenção de um estado estacionário para realização de medidas de condutividade. As medidas de condutividade no estado estacionário têm aplicações descritas na literatura, como determinação da morfologia de emulsões (CHARIN et al., 2013; SMITH e LIM, 1993).

3.1 Sistema Modelo de Emulsão Contendo Surfatante Iônico

O sistema contendo surfatante iônico selecionado como modelo para o estudo de equilíbrio e inversão de fases é constituído por um *SOW* + cosurfatante (n-pentanol). A variável de mapeamento escolhida foi a salinidade que é comumente utilizada em sistema contendo surfatante iônico.

Para surfatante iônico (*S*) do sistema modelo, optou-se por dodecilsulfato de sódio (*SDS*), também chamado comercialmente de Lauril Sulfato de Sódio, que é largamente utilizado nas mais diversas aplicações. O *SDS* é um surfatante aniônico ($CH_3(CH_2)_{11}SO_4^-Na^+$) de característica hidrofílica forte. Foi utilizado Lauril Sulfato de Sódio (*SDS*) P.A. fornecido pela Vetec e com especificação de dosagem mínima 90%.

O n-pentanol foi escolhido como cosurfatante. Neste sistema modelo avaliado, o cosurfatante é necessário para diminuir a forte preferência de solubilização que o *SDS*

apresenta pela água. A mistura dos anfifílicos *SDS* e n-pentanol permite a observação de uma transição de fases de acordo com o equilíbrio de Winsor (SALAGER, 2001).

A fase óleo (*O*) escolhida é uma mistura equimolar de heptano 99,5% P.A e tolueno 99,5% ACS P.A. do fabricante Vetec. A fase água (*W*) é constituída de água deionizada e cloreto de sódio (NaCl). Foi utilizado cloreto de sódio P.A. de teor mínimo 99%, fornecido pela Vetec.

3.1.1 Equilíbrio de Fases do Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Salinidade e a Razão Volumétrica entre Água e Óleo

A determinação do equilíbrio de fases do sistema modelo *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl utilizou a técnica de varredura de formulação unidimensional. Essa técnica caracteriza-se por mudar uma única variável da formulação enquanto as outras são mantidas constantes. Nestes experimentos, variou-se a salinidade fixando a concentração de surfatante e RAO.

O mapeamento equilíbrio de fases foi conduzido em tubos de ensaio de volume máximo de 20 ml com tampas de rosca. No primeiro passo do procedimento, 1 ml de n-pentanol (concentração global de 5,88% v/v) era inserido em cada tubo. Esse volume de 1 ml de n-pentanol foi escolhido para facilitar a reprodutibilidade experimental. Então, 8 ml da mistura equimolar de heptano e tolueno (fase óleo) era adicionada. Por último, as soluções aquosas de surfatante (*SDS*) contendo diferentes salinidades eram acrescentadas para completar um volume total de 17 ml por tubo.

A concentração de surfatante foi calculada em base molar a partir da CMC do surfatante em meio aquoso (0,0081 M em condições normais), mas converteu-se para base mássica global para facilitar os cálculos. A primeira concentração de *SDS* estudada foi de 0,27% (m/m) que é aproximadamente duas vezes a CMC do *SDS* em solução aquosa. Em seguida, avaliaram-se as concentrações de 0,14%, 0,41%, 0,54% e 0,81%.

As proporções entre fase oleosa e aquosa foram calculadas em base volumétrica representada através da razão volumétrica entre água e óleo (RAO). Os experimentos foram realizados para RAO de 0,667 (40% de água), RAO de 1(50% de água) e RAO de 1,5 (60% de água) para cada concentração de surfatante.

A faixa de salinidade inicialmente investigada foi de 2,0 a 3,0g de NaCl/100g de água. Entretanto, alguns tubos apresentaram comportamento trifásico já na salinidade de 2,0g/100g água. Então, ajustou-se a faixa de salinidade para permitir a observação do equilibro bifásico

e a mudança para trifásico de modo a observar o comportamento de fases do sistema e encontrar o ponto ótimo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl.

As soluções aquosas de *SDS* e cloreto de sódio foram preparadas para atingir concentração mássica global de *SDS* de 0,14%; 0,27%, 0,41%; 0,54% e 0,81% e salinidade de 1, 2 e 3 g NaCl/100g de água. A massa de surfatante nessas soluções aquosas era calculada de modo que a fração mássica de surfatante em cada um dos tubos fosse constante em relação à massa total contida em cada tubo. Na Tabela 1, pode-se observar que para menores RAO (mais óleo em relação à água), a solução aquosa preparada era mais concentrada em surfatante. Quando a RAO era alta (mais água), a solução preparada era menos concentrada em relação ao surfatante, de modo que a fração mássica de surfatante sempre fosse mantida. As soluções de *SDS* da Tabela 1 foram preparadas com salinidades 1, 2 e 3 g NaCl/100g de água. Um exemplo desses cálculos encontra-se no Apêndice A.

Tabela 1: Concentração de *SDS* na solução aquosa (g de *SDS*/ 100g de água) para atingir as concentrações mássicas globais avaliadas em cada RAO avaliada.

% *SDS* (m/m) global no tubo de ensaio	Concentração de *SDS* na solução de adição (g de *SDS*/ 100g de H_2O)		
	RAO=0,667	RAO=1	RAO=1,5
0,14	0,31	0,25	0,21
0,27	0,63	0,50	0,42
0,41	0,91	0,75	0,63
0,54	1,22	1,00	0,86
0,81	1,83	1,50	1,29

A salinidade em cada tubo de ensaio era obtida a partir da mistura das soluções das *SDS* de diferentes salinidades. Na Tabela 2, 3 e 4 encontram-se as proporções utilizadas para se atingir as salinidades nos tubos para as RAO avaliadas.

Tabela 2: Quantidades de soluções de *SDS* contendo salinidades de 2 e 3g NaCl/100g de água para atingir as salinidades do mapeamento para RAO=0,667.

Salinidade final no tubo (g NaCl/100g de água)	**Volume de solução de *SDS* adicionada ao tubo (mL)**	
	2,0g NaCl /100g de água	3,0g NaCl/100g de água
2,1	5,8	0,6
2,2	5,1	1,3
2,3	4,5	1,9
2,4	3,8	2,6
2,5	3,2	3,2
2,6	2,6	3,8
2,7	1,9	4,5
2,8	1,3	5,1
2,9	0,6	5,8

Tabela 3: Quantidades de soluções de *SDS* contendo salinidades de 1, 2 e 3g NaCl/100g de água para atingir as salinidades do mapeamento para RAO=1.

Salinidade final no tubo (g NaCl/100g de água)	**Volume de solução de *SDS* adicionada ao tubo (mL)**		
	1,0g NaCl/100g de água	2,0g NaCl/100g de água	3,0g NaCl/100g de água
1,9	0,8	7,2	0
2	0	8	0
2,1	0	7,2	0,8
2,2	0	6,4	1,6
2,3	0	5,6	2,4
2,4	0	4,8	3,2
2,5	0	4,0	4,0
2,6	0	3,2	4,8
2,7	0	2,4	5,6
2,8	0	1,6	6,4

Tabela 4: Quantidades de soluções de *SDS* contendo salinidades de 1, 2 e 3g NaCl/100g de água para atingir as salinidades do mapeamento para RAO=1,5.

Salinidade final no tubo (g NaCl/100g de água)	**Volume de solução de *SDS* adicionada ao tubo (mL)**		
	1,0g NaCl/100g de água	2,0g NaCl/100g de água	3,0g NaCl/100g de água
1,6	3,8	5,8	0,0
1,7	2,9	6,7	0,0
1,8	1,9	7,7	0,0
1,9	1,0	8,6	0,0
2,0	0,0	9,6	0,0
2,1	0,0	8,6	1,0
2,2	0,0	7,7	1,9
2,3	0,0	6,7	2,9
2,4	0,0	5,8	3,8
2,5	0,0	4,8	4,8

Ao final do procedimento, os tubos contendo diferentes valores de salinidade eram levemente agitados por alguns segundos para auxiliar o contato sem emulsificação do sistema. Em seguida, os tubos eram deixados em repouso em suportes metálicos até não se observar mais mudanças visuais com o tempo. Essa etapa demorava em torno de dois dias e o ambiente era mantido em temperatura controlada (20 ± 1°C). A inspeção visual dos tubos permitiu a determinação do comportamento de fases para cada tubo e anotavam-se as salinidades dos tubos em que se observava comportamento trifásico e formulação ótima. O tubo de formulação ótima era o tubo que solubilizava quantidades similares de água e óleo. Além dos pontos de equilíbrio trifásico, era estimada a altura da fase intermediária da formulação ótima. Os experimentos foram realizados em triplicata para se estimar as flutuações experimentais durante o procedimento. Os resultados foram reprodutíveis e precisos o suficiente para a aplicação requerida do equilíbrio de fases. De acordo com o comportamento de fases observado, foi possível elaborar um mapa de fração volumétrica de água versus salinidade. Esse mapa foi utilizado para desenvolver uma rota de inversão de fases para esse sistema modelo pela variação de salinidade e fração volumétrica de água.

3.1.2 Equilíbrio de Fases do Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Concentração de Cosurfatante (n-pentanol)

O n-pentanol foi utilizado no sistema para diminuir a hidrofilicidade do surfatante *SDS* pela água de modo que essa mistura n-pentanol+*SDS* também possa interagir com a fase óleo.

Para avaliar a influência do cosurfatante no comportamento de fases do sistema realizou-se uma varredura preliminar. O objetivo desse mapeamento era verificar se a variação de n-pentanol tornaria possível o comportamento de fases descrito por Winsor.

No teste preliminar, foram utilizadas três salinidades diferentes: 1,9; 2,2 e 2,8g/100g de água. Essas salinidades correspondem à preferência da mistura anfifílica do surfatante + n-pentanol pelas fases aquosa, intermediária e oleosa, respectivamente, indicada pelos mapeamentos anteriores, que consideraram RAO de 1 e 5,88% (v/v) de n-pentanol. Para esses valores de salinidade variou-se o n-pentanol de 0,5 a 1,0ml e, também, foi utilizado o valor de 2,0 ml para ver o que ocorreria no sistema com o excesso de cosurfatante para concentração fixa de surfatante de 0,41%.

O mapeamento variando n-pentanol foi realizado com os volumes de fase óleo e água somando 16 ml. O mapeamento foi repetido para 0,14% e 0,27% de *SDS*. A variação de n-pentanol de 0,5ml a 1,0ml corresponde a uma variação de concentração de 3,03 a 5,88% em base volumétrica. Esse mapeamento mostrou que é possível obter o comportamento Tipo I, Tipo III e Tipo II de Winsor pela variação de cosurfatante de 3,6% a 4,7% para a salinidade de 2,8g/100g.

Após esse primeiro mapeamento, conduziu-se um novo mapeamento utilizando a técnica de varredura de formulação unidimensional. Para isso, manteve-se a salinidade constante em 2,8g/100g de água e concentração de *SDS* de 0,27%, variando-se apenas a concentração volumétrica de pentanol de aproximadamente 3,6% a 4,7% em pequenos incrementos com o auxílio de micropipeta da marca LabConte conforme apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Mapeamento unidimensional do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl variando o n-pentanol para 0,27% de *SDS* e RAO=1.

Tubo	Concentração de n-pentanol (% v/v)	Volume de n-pentanol (µL)
1	3,60	598
2	3,70	615
3	3,79	632
4	3,89	649
5	3,98	667
6	4,08	684
7	4,17	701
8	4,27	719
9	4,37	736
10	4,46	754
11	4,55	771
12	4,65	789
13	4,74	807

3.1.3 Inversão de Fases do Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Salinidade e a Fração Volumétrica entre Água e Óleo

Com os resultados de equilíbrios de fases desenvolveu-se três rotas de inversão de fases visando atingir a formulação ótima nas proximidades das RAO de 0,667, 1 e 1,5 avaliadas na varredura da salinidade. Para atingir a formulação ótima nessas RAO, as rotas de inversão apresentaram fração volumétrica de água inicial de 0,30, 0,40 e 0,50, respectivamente. A inversão de fases da emulsão foi obtida por um protocolo “semi-contínuo” de emulsificação no estado estacionário. Esse protocolo experimental consistia na adição de soluções contendo *SDS*, n-pentanol e NaCl em intervalos aproximadamente iguais de tempo sob agitação constante.

Nesse experimento de inversão de fases, utilizou-se um reator com camisa externa de capacidade de 1000 ml e diâmetro interno de aproximadamente 10 cm, um agitador IKA *LABORTECHNIK RW20 DZM* e um multímetro *MeterLab ION 450 Analyzer* com probe acoplado *CDM741T* para registrar as condutividades em cada ponto do ensaio. O regime estacionário era obtido quando não se observava mudanças significativas nas medidas de condutividade (LEE et al., 2002). A Figura 21 mostra um esquema do aparto experimental utilizado.

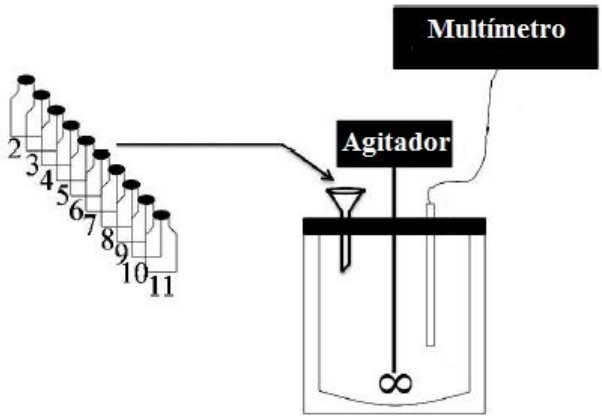

Figura 21: Esquema do aparato experimental da inversão de fases do sistema contendo surfatante iônico (adaptação de CHARIN et al., 2013).

As soluções adicionadas foram preparadas de forma a manter constantes as concentração mássica de surfatante (0,27%) e a concentração volumétrica de cosurfatante (5,88%) na emulsão. Dessa forma, modificava-se apenas a salinidade e RAO para seguir a rota de inversão do estudo de equilíbrio de fases. As quantidades de n-pentanol, água e *SDS* nas soluções de adição foram calculadas em planilha para o estudo dos sistemas *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl. A planilha encontra-se no Apêndice B. Todas as etapas desse protocolo de inversão de fases foram realizadas em ambiente de temperatura controlada (20±1°C).

O experimento iniciava-se com o preparo das soluções de adição e do sistema inicial *SOW* + cosurfatante. Antes da emulsificação, o sistema SOW+cosurfatante era deixado em repouso em um ambiente de temperatura controlada (20±1°C) por 24h. A Figura 22 mostra o sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl em pré-equilíbrio para a fração volumétrica de água inicial de 0,3. Após esse pré-equilíbrio, a sonda do multímetro e o impelidor do agitador eram posicionados no emulsificador. Quando a emulsão inicial apresentava alta fração de fase oleosa um cuidado adicional com a posição do impelidor do agitador era necessário para possibilitar que as emulsões O/A se formassem. Para os ensaios com fração volumétrica de água inicial de 0,3 e 0,4, o impelidor precisava estar posicionado a maior distancia possível da fase óleo, ou seja, no fundo do recipiente. Isto possibilitou a dispersão da fase óleo dentro da fase aquosa dificultando a formação de emulsões abnormais instáveis. A posição do impelidor do agitador no vaso emulsificador pode favorecer um tipo de emulsão em relação ao outro devido a uma RAO local que é diferente da global (SALAGER, 2001).

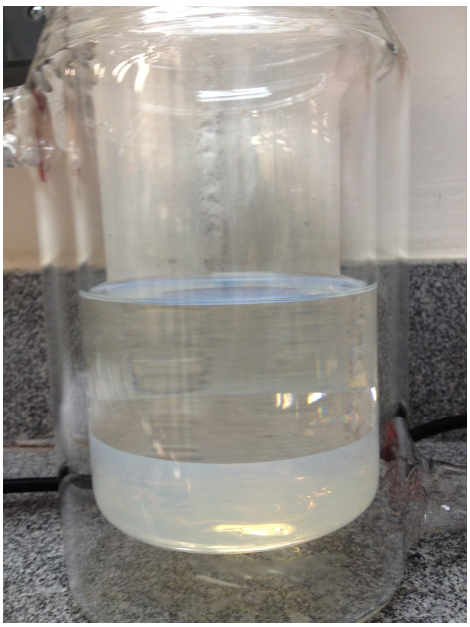

Figura 22: Sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio em pré-equilíbrio para fração volumétrica de água inicial de 0,3.

Então, o agitador era ligado por cinco minutos a 300 rpm para preparar a emulsão inicial. A emulsão inicial de salinidade 1,8g/100g H_2O era do tipo O/A. O condutivímetro foi programado para realizar três medidas de condutividade seguindo os seguintes critérios para registro das condutividades: variação no valor da condutividade inferior a 10% ou uma leitura por minuto. Dessa forma, a cada três medidas de condutividade uma solução era adicionada elevando a salinidade em 0,1g/100g H_2O numa faixa que variava de 1,8 até 2,8 g/ 100g H_2O. Portanto, em cada experimento, foram coletadas medidas de condutividade para 11 salinidades diferentes. A partir das medidas, determinaram-se os tipos de emulsão obtidos no processo. Esse protocolo de inversão de fases era realizado em triplicata. Repetiu-se o experimento paras as concentrações de surfatante de 0,41%, 0,54% e 0,81%. As planilhas de cálculos para essas concentrações encontram-se no Apêndice B.

Nesse protocolo, cada aumento de 0,1g/100g de água da salinidade também provocou um aumento de 0,02 na fração volumétrica de água (f_w). Esse aumento de f_w tinha como objetivo avaliar uma possível inversão catastrófica em f_w elevada. De acordo com a literatura, a inversão catastrófica da emulsão pode ocorrer quando a fração volumétrica da fase dispersa excede uma faixa de 0,524 a 0,74 para partículas esféricas, dependendo do nível de empacotamento (DERKACH, 2009; SMITH e LIM, 2000).

3.1.4 Inversão de Fases no Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Concentração do Cosurfatante (n-pentanol)

A partir dos dados do mapeamento unidimensional do equilíbrio de fases variando a concentração do cosurfatante n-pentanol, desenvolveu-se um protocolo de inversão de fases semi-contínuo.

Nesse experimento, utilizou-se o aparato experimental similar ao descrito na seção anterior, mas um vaso emulsificador menor. Neste caso, o vaso consistia num reator com camisa externa de capacidade aproximada de 200 ml e diâmetro interno de 6 cm.

O experimento de inversão de fases por protoloco semi-contínuo foi realizado para o sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl na concentração mássica de 0,27% de *SDS*, mistura equimolar de heptano e tolueno, RAO=1 salinidade de 2,8g/100g de água. Os volumes de fase óleo e água e n-pentanol foram calculados por extrapolação dos volumes dos tubos de ensaio empregados no mapeamento unidimensional variando cosurfatante, como ilustrado na Figura 23.

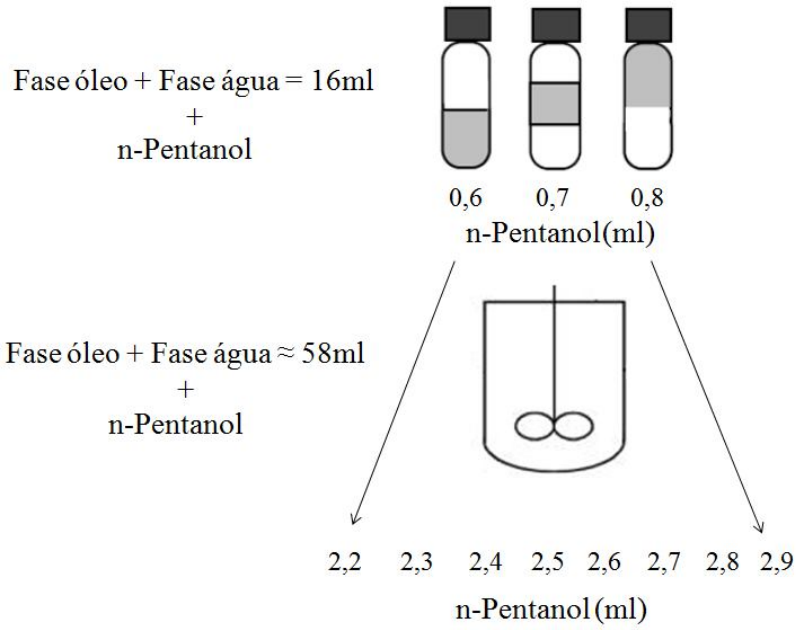

Figura 23: Extrapolação do mapeamento de pentanol nos tubos de ensaio para o ensaio de inversão de fases em vaso emulsificador.

A inversão foi feita a partir de um volume inicial de 2,2ml de n-pentanol e volume total de fase óleo e água de 57,8ml variando a quantidade de pentanol a um passo de 0,1ml até atingir 2,9ml. Como a variação do volume total do sistema foi muito pequena, não se mostrou

necessário acrescentar surfatante junto com o pentanol para manter a proporção de 0,27% de *SDS* (variação desprezível da concentração mássica global do surfatante).

Para emulsificação e agitação contínua do sistema, utilizou-se um misturador de hélice e velocidade de agitação de 300rpm. Pelo método de diluição em tolueno e água monitorou-se tipo de emulsão durante o protocolo de inversão e foi observada inversão de fases.

Para prosseguir com o desenvolvimento do protocolo, repetiu-se o procedimento substituindo o método de diluição pelo condutivímetro CG2000 Gehaka para melhor caracterização das morfologias das emulsões. Dessa forma, foi necessário o aumento do volume global do sistema para total inserção da sonda do condutivímetro no sistema. Para isso utilizou-se uma sistema de volume global inicial de 100 ml e variou-se o n-pentanol de 3,6 a 4,8ml. A Figura 24 mostra a correlação entre o mapeamento nos tubos de ensaio e a inversão de fases no vaso emulsificador. A concentração volumétrica de n-pentanol variou de 3,6% (3,6ml) a 4,7% (4,8ml) em incrementos de aproximadamente 0,1%.

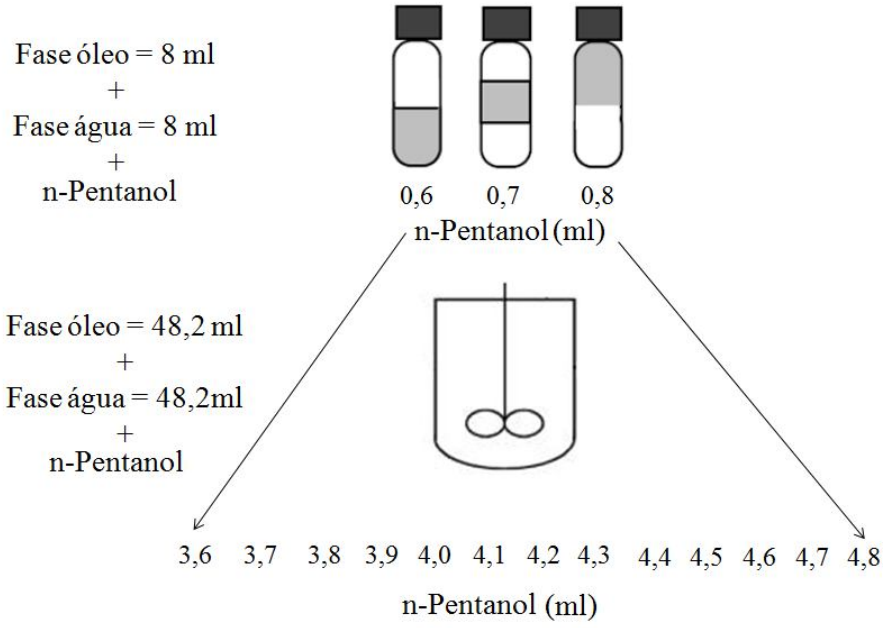

Figura 24: Comparação dos experimentos de mapeamento unidimensional de pentanol em tubos de ensaio e experimento de inversão de fases em vaso emulsificador.

3.2 Sistema Modelo Contendo Surfatante Não Iônico

Os surfatantes não iônicos apresentam aplicações crescentes nos campos de cosméticos, tintas e um potencial de uso na recuperação terciária de petróleo. Esses

surfatantes possuem vantagens em relação aos iônicos como o controle de alterações na hidrofilicidade. Isto é particularmente verdadeiro para compostos polietoxilados em que há possibilidade de mudar o comprimento da cadeia de polietileno e, consequentemente, modificar o balanço hidrofílico lipofílico (*HLB*) (SAJJADI, 2003).

O objetivo deste ensaio é estudar a inversão de fases para um sistema modelo contendo surfatante não iônico etoxilado através da variação dos grupamentos de óxido de etileno (*EON*) em condições de concentração de surfatante e temperatura constantes.

Os nonilfenóis polietoxilados (98% de pureza) de *EON* 9,5 e 1,8 da Oxiteno S.A foram escolhidos como surfatantes não iônicos para esse estudo. A Figura 25 mostra a estrutura do nonilfenol polietoxilado em que "n" é o número de grupamentos de óxido de eteno (*EON*). O *EON* indica o grau de etoxilação do surfatante e, também, indica a afinidade preferencial de solubilização em óleo ou água. (HENRIQUES, 2004). O nonilfenol polietoxilado foi utilizado, na literatura, para investigar a inversão de fases transicional e catastrófica por Sajjadi et al. (2003) e Ahmed et al. (1999).

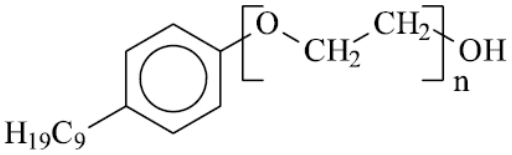

Figura 25: Estrutura do nonilfenol polietoxilado (HENRIQUES, 2004).

Nesse caso, o experimento de equilíbrio de fases não é necessário, pois o importante no sistema contendo surfatante não iônico é determinar a temperatura de inversão de fases (*PIT*). Essa temperatura depende da cadeia do surfatante, ou seja, está intrinsecamente relacionada ao *EON*. Assim, planejou-se uma rota de inversão transicional variando o *EON* de 9,5 a 5,0 para inversão da morfologia de O/A para A/O utilizando uma temperatura de inversão de fases determinada em experimento prévio para o surfatante com *EON* intermediário entre 9,5 e 5,0. A RAO também foi variada de 0,667 (f_w=0,40) até 2,61 (f_w=0,72).

3.2.1 Determinação da Temperatura de Inversão de Fases (*PIT*)

O conceito de temperatura de inversão de fases ou método *PIT* para formação de emulsões foi desenvolvido por Shinoda e colaboradores (WALSTRA, 2005). O protocolo usado aqui para a determinação da *PIT* foi desenvolvido com bases em trabalhos publicados

por Pizzino et al. (2013), que descreveram uma inversão de fase dinâmica por variação de temperatura, de acordo com a representação esquemática da Figura 26. Entretanto, o sistema *SOW* avaliado por Pizzino et al. é diferente do proposto neste trabalho. Este estudo avaliou o comportamento de um sistema constituído por uma mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo (O), a salinidade da fase aquosa de 1g/100g H_2O (W) e 2% de surfatante nonilfenol polietoxilado (S) de *EON*=7,5. A fase contínua continha uma pequena quantidade de cloreto de sódio para facilitar as medidas de condutividade. O comportamento de fases de sistemas contendo surfatante não iônico não apresenta mudanças significativas com baixas concentrações de cloreto de sódio (SMITH e LIM, 2000; FORGIARINI et al., 2001).

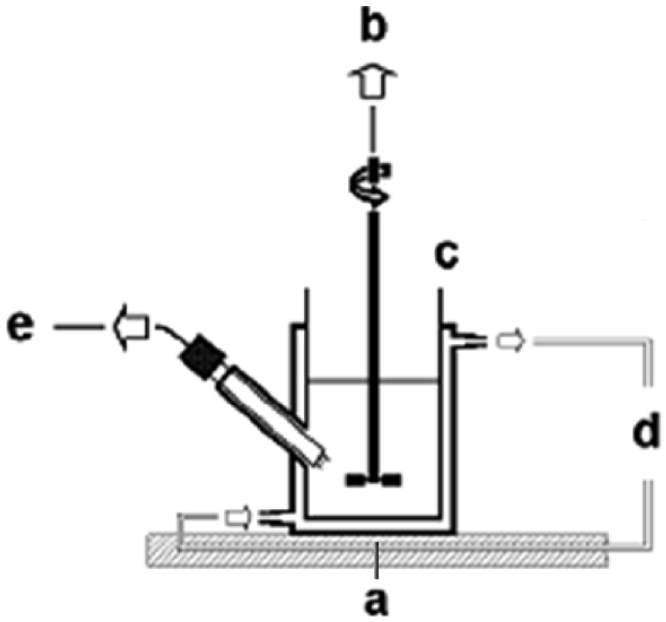

Figura 26: Representação esquemática do aparato experimental: (a) vaso de mistura, (b) agitador, (c) camisa externa para circulação de fluido térmico, (d) banho de circulação e (e) sonda do condutivímetro (PIZZINO et al., 2013).

O trabalho de Pizzino et al. (2013) consistiu numa inversão transicional através da variação contínua na temperatura a uma fração mássica de água constante sob agitação. Este protocolo foi adaptado para determinar a *PIT* do sistema de 2% de nonilfenol etoxilado (*EON* 7,5) /heptano+tolueno/água+cloreto de sódio de RAO de 1.

O sistema modelo foi emulsificado com agitação de 300rpm a temperatura ambiente por alguns minutos para garantir homogeneização do sistema. Então, o banho termostático Thermo Haake PC 200 foi programado para aquecimento e resfriamento linear com taxa de 0,6 °C/min. O sistema nonilfenol polietoxilado (*EON*=7,5) / heptano+tolueno/água+cloreto de sódio foi submetida ao aumento de temperatura e sob agitação constante de 300rpm. As

medidas de condutividade das emulsões foram medidas de 25 a 50ºC em intervalos de 1ºC. O aparato experimental utilizado está apresentado na Figura 27. O procedimento foi realizado em triplicata. A mudança no tipo de emulsão é determinada por medidas de condutividade.

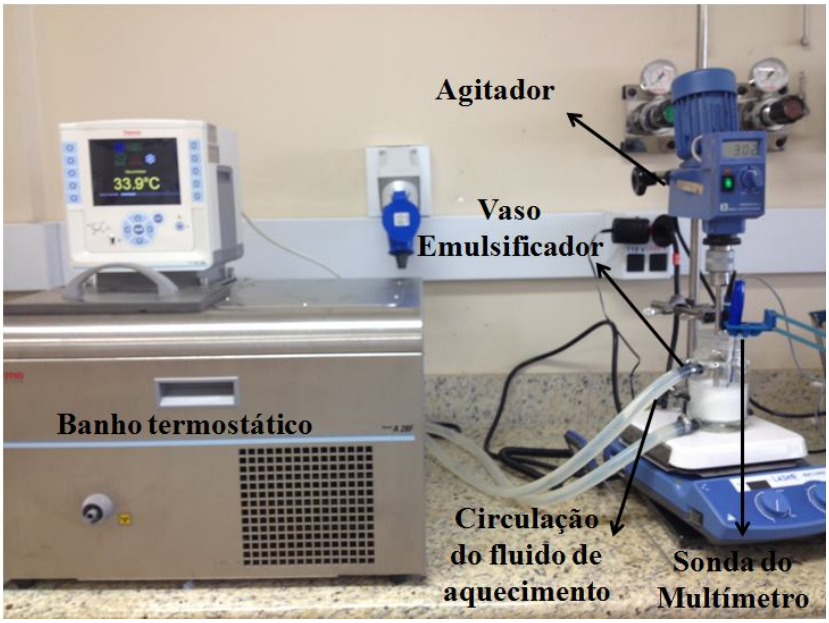

Figura 27: Aparato experimental da Inversão de fases do sistema contendo surfatante não iônico.

3.2.2 Inversão de Fases de Sistema Contendo Surfatante Não Iônico

Esse protocolo experimental foi desenvolvido com base no aparato experimental da seção anterior. O sistema inicial era composto de 2% nonilfenol polietoxilado (*EON* 9,5) / heptano+tolueno/água+NaCl com RAO 0,667. A variável de formulação utilizada para inversão transicional foi o número médio de grupamentos de óxido de etileno (*EON*). A inversão foi conduzida através de diminuição do *EON* de 9,5 a 5,0 com degraus de 0,5 utilizando uma combinação de nonilfenol polietoxilado de *EON* 9,5 e *EON* 1,8. A temperatura foi mantida constante durante o experimento. Foi desenvolvida uma planilha de *Excel* para o cálculo das quantidades de surfatante e solução aquosa de cloreto de sódio a serem adicionadas para cada degrau de *EON*. A água é adicionada para manter constante a concentração total de surfatante no sistema. As planilhas desenvolvidas encontram-se no Apêndice C.

O procedimento consistiu em misturar a fase água, óleo e surfatante por alguns minutos na velocidade de 300rpm mantendo a temperatura determinada no tópico anterior. Então, iniciou-se a adição das quantidades de água e nonilfenol polietoxilado (*EON*=1,8) sob

agitação constante na mesma velocidade. A solução aquosa era previamente aquecida na temperatura do ensaio, para não provocar oscilação na temperatura do sistema avaliado. Para cada adição, realizou-se a leitura de três medidas de condutividades durante um período de três minutos. O aparato experimental é mostrado na Figura 28.

O procedimento foi repetido paras as concentrações de 0,5%, 1% e 3% de surfatante nonilfenol polietoxilado. As planilhas, para cada concentração, são apresentadas no Apêndice C.

Figura 28: Ensaio de inversão de fases para o sistema-modelo de emulsão contendo surfatante não iônico.

Capítulo 4
Resultados e Discussão

Este capítulo tem como finalidade apresentar os resultados dos experimentos realizados para o sistema modelo contendo surfatante iônico e o sistema contendo surfatante não iônico. Os resultados são discutidos usando os conceitos de formulação e comparação e pela comparação com estudos similares na literatura.

4.1 Sistema Modelo Contendo Surfatante Iônico

4.1.1 Equilíbrio de Fases do Sistema em Função da Salinidade e a Razão Volumétrica entre Água e Óleo (RAO)

As razões volumétricas de água (RAO) avaliadas foram 0,667 (40% vol. de água), 1 (50% vol. água) e 1,5 (60% vol. água) e as concentrações do surfatante estudadas foram 0,14%, 0,27%, 0,41%, 0,54% e 0,81%. Os resultados de uma das triplicatas realizadas de equilíbrio de fases são apresentados nas Figuras 29 até 33. Embora as concentrações salinas variem entre 1,6 e 3,0g/100g H_2O para cada caso, as Figuras mostram diferentes faixas de salinidade. As interpretações das observações visuais dessas Figuras são apresentadas nas Tabelas 6 a 10. Os resultados de todas as triplicatas com média e desvio padrão podem ser encontrados no Apêndice D.

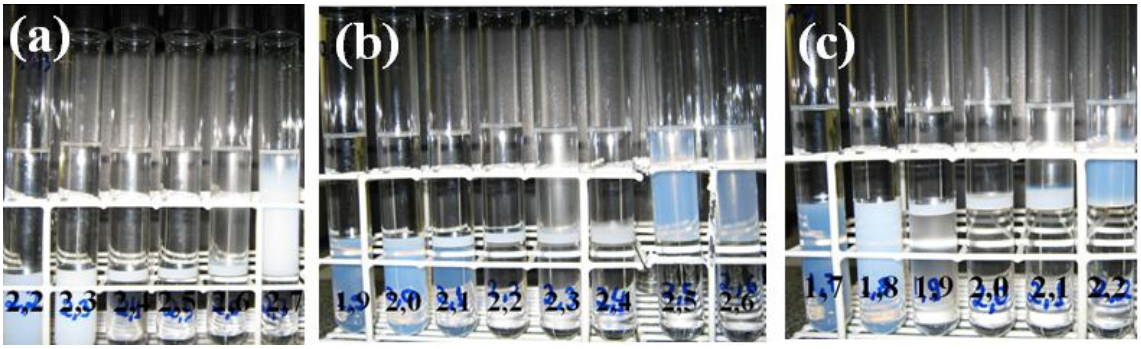

Figura 29: Comportamento de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,14% de *SDS* em diferentes RAO. (a) RAO=0,667, (b) RAO=1 e (c) RAO=1,5. As concentrações salinas são apresentadas nos frascos em g NaCl/ 100g H_2O.

Tabela 6: Equilíbrio de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,14% de *SDS* em diferentes RAO versus salinidade. A salinidade destacada em negrito é formulação ótima.

RAO=0,667		**RAO=1**		**RAO=1,5**	
Salinidade (g/100g H_2O)	**Equilíbrio**	**Salinidade (g/100g H_2O)**	**Equilíbrio**	**Salinidade (g/100g H_2O)**	**Equilíbrio**
1,6	Bifásico	1,6	Bifásico	1,6	Bifásico
1,7		1,7		1,7	
1,8		1,8		1,8	
1,9		1,9		1,9	**Trifásico**
2,0		2,0		**2,0**	
2,1		2,1		2,1	
2,2		**2,2**	**Trifásico**	2,2	Bifásico
2,3		2,3		2,3	
2,4	**Trifásico**	2,4		2,4	
2,5		2,5	Bifásico	2,5	
2,6		2,6		2,6	
2,7	Bifásico	2,7		2,7	
2,8		2,8		2,8	
2,9		2,8		2,9	

A Figura 29 ilustra um dos resultados do mapeamento unidimensional para a concentração de 0,14% de *SDS* para diferentes RAO. Na Figura 27 (a) pode ser observar a presença de uma fase intermediária de microemulsão entre as fases em excesso de óleo e água nas salinidades 2,4 a 2,6 g/100g H_2O. Neste caso, a formulação ótima foi encontrada na salinidade de 2,5g/100g H_2O, como indicado na Tabela 6. Nos tubos com salinidades inferiores a 2,4g/100g H_2O, observou-se o comportamento bifásico com a microemulsão na fase aquosa, mais densa. Nos tubos com salinidades maiores que 2,6 g/100g H_2O, a microemulsão deslocou para a fase oleosa. Pela análise da razão R de Winsor, o aumento de salinidade aumenta a blindagem eletrostática e diminui a solubilidade do surfatante na água, aumentando a razão R. Isso possibilitou a transição Tipo I→Tipo III→Tipo II, observada na Figura 29. De acordo com a regra de Bancroft, a fase contínua da emulsão é a fase em que as microemulsões estão localizadas ou a fase em que o emulsificante é mais estável.

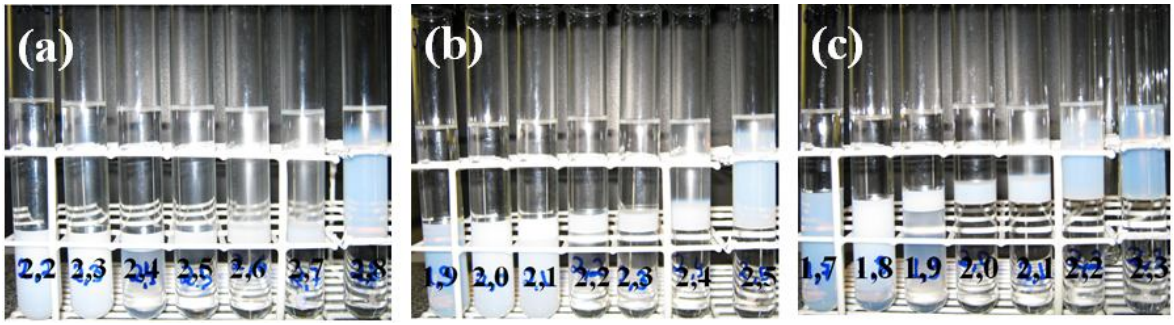

Figura 30: Comportamento de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,27% de *SDS* em diferentes RAO. (a) RAO=0,667, (b) RAO=1 e (c) RAO=1,5. As concentrações salinas são apresentadas nos frascos em g NaCl/ 100g H_2O.

Tabela 7: Equilíbrio de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,27% de *SDS* em diferentes RAO versus salinidade. A salinidade destacada em negrito é formulação ótima.

RAO=0,667		**RAO=1**		**RAO=1,5**	
Salinidade (g/100g H_2O)	**Equilíbrio**	**Salinidade (g/100g H_2O)**	**Equilíbrio**	**Salinidade (g/100g H_2O)**	**Equilíbrio**
1,6	Bifásico	1,6	Bifásico	1,6	Bifásico
1,7		1,7		1,7	
1,8		1,8		1,8	
1,9		1,9		1,9	**Trifásico**
2,0		2,0		**2,0**	
2,1		2,1		2,1	
2,2		2,2	**Trifásico**	2,2	Bifásico
2,3		**2,3**		2,3	
2,4	**Trifásico**	2,4		2,4	
2,5		2,5	Bifásico	2,5	
2,6		2,6		2,6	
2,7		2,7		2,7	
2,8	Bifásico	2,8		2,8	
2,9		2,9		2,9	
3,0		3,0		3,0	

Os resultados de equilíbrio de fases para a concentração de surfatante de 0,27%, apresentados na Figura 30, foram similares aos encontrados para 0,14% e as pequenas diferenças observadas nas salinidades, conforme mostrado, encontram-se dentro dos desvios calculados para as triplicada no Apêndice D.

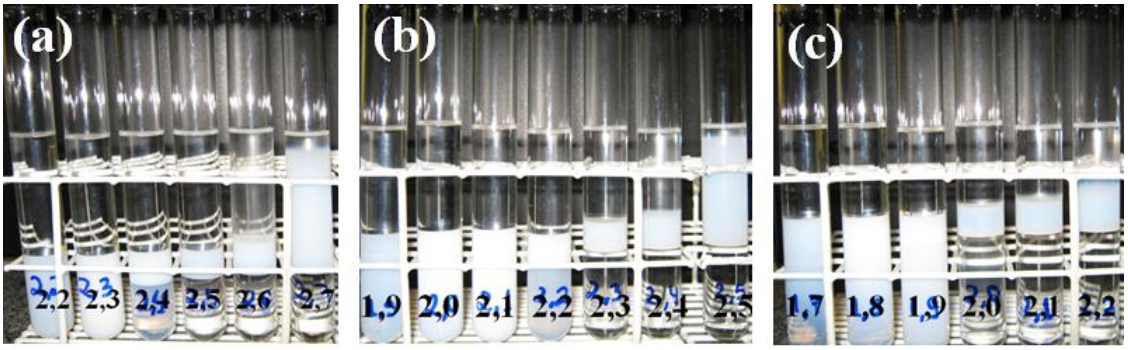

Figura 31: Comportamento de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,41% de *SDS* em diferentes RAO. (a) RAO=0,667, (b) RAO=1 e (c) RAO=1,5. As concentrações salinas são apresentadas nos frascos em g NaCl/ 100g H_2O.

Tabela 8: Equilíbrio de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,41% de *SDS* em diferentes RAO versus salinidade. A salinidade destacada em negrito é formulação ótima.

RAO=0,667		**RAO=1**		**RAO=1,5**	
Salinidade (g/100g H_2O)	**Equilíbrio**	Salinidade (g/100g H_2O)	**Equilíbrio**	Salinidade (g/100g H_2O)	**Equilíbrio**
1,6	Bifásico	1,6	Bifásico	1,6	Bifásico
1,7		1,7		1,7	
1,8		1,8		1,8	
1,9		1,9		1,9	
2,0		2,0		**2,0**	**Trifásico**
2,1		2,1		2,1	
2,2		2,2	**Trifásico**	2,2	Bifásico
2,3		**2,3**		2,3	
2,4	Trifásico	2,4		2,4	
2,5		2,5	Bifásico	2,5	
2,6		2,6		2,6	
2,7	Bifásico	2,7		2,7	
2,8		2,8		2,8	
2,9		2,9		2,9	
3,0		3,0		3,0	

No equilíbrio de fases de 0,41% (Figura 31), os resultados apresentam razoável concordância com os anteriores. Na Tabela 8, destaca-se que as salinidades para região trifásica e de formulação ótima diminuíram quando a RAO foi aumentada, assim como nas concentrações menores.

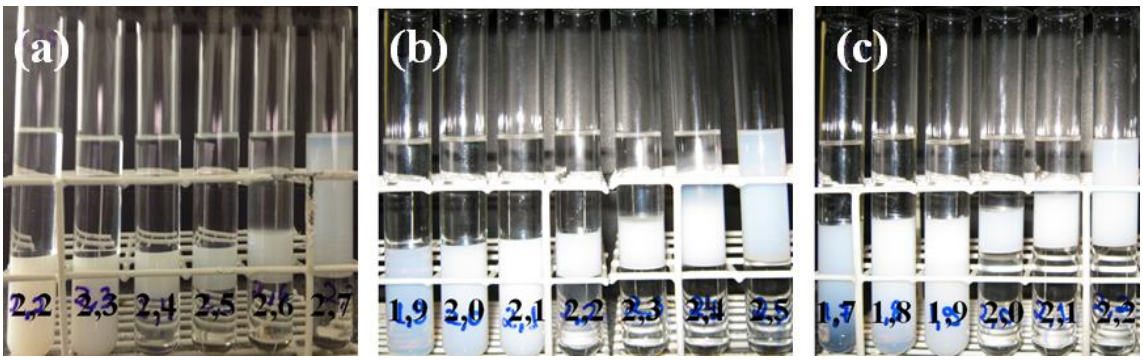

Figura 32: Comportamento de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,54% de *SDS* em diferentes RAO. (a) RAO=0,667, (b) RAO=1 e (c) RAO=1,5. As concentrações salinas são apresentadas nos frascos em g NaCl/ 100g H_2O.

Tabela 9: Equilíbrio de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,54% de *SDS* em diferentes RAO versus salinidade. A salinidade destacada em negrito é formulação ótima.

RAO=0,667		**RAO=1**		**RAO=1,5**	
Salinidade (g/100g H_2O)	**Equilíbrio**	Salinidade (g/100g H_2O)	**Equilíbrio**	Salinidade (g/100g H_2O)	**Equilíbrio**
1,6	Bifásico	1,6	Bifásico	1,6	Bifásico
1,7		1,7		1,7	
1,8		1,8		1,8	
1,9		1,9		1,9	
2,0		2,0		**2,0**	**Trifásico**
2,1		2,1		2,1	
2,2		2,2	**Trifásico**	2,2	Bifásico
2,3		**2,3**		2,3	
2,4	**Trifásico**	2,4		2,4	
2,5		2,5	Bifásico	2,5	
2,6		2,6		2,6	
2,7	Bifásico	2,7		2,7	
2,8		2,8		2,8	
2,9		2,9		2,9	
3,0		3,0		3,0	

A Figura 32 mostra os resultados de uma das triplicatas para a concentração de 0,54% de surfatante. As tendências anteriores de comportamento de fases com a RAO foram observadas.

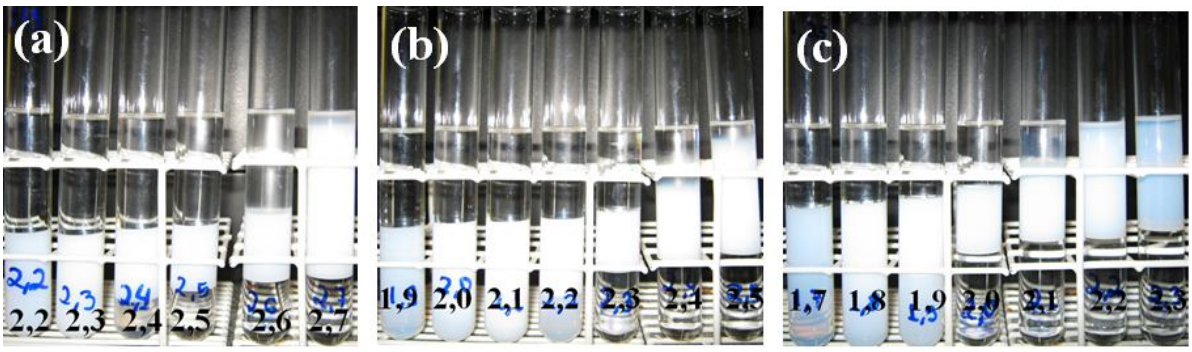

Figura 33: Comportamento de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,81% de *SDS* em diferentes RAO. (a) RAO=0,667, (b) RAO=1 e (c) RAO=1,5. As concentrações salinas são apresentadas nos frascos em g NaCl/ 100g H_2O.

Tabela 10: Equilíbrio de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl para concentração mássica de 0,81% de *SDS* em diferentes RAO versus salinidade. A salinidade destacada em negrito é formulação ótima.

RAO=0,667		**RAO=1**		**RAO=1,5**	
Salinidade (g/100g H_2O)	**Equilíbrio**	Salinidade (g/100g H_2O)	**Equilíbrio**	Salinidade (g/100g H_2O)	**Equilíbrio**
1,6	Bifásico	1,6	Bifásico	1,6	Bifásico
1,7		1,7		1,7	
1,8		1,8		1,8	
1,9		1,9		1,9	
2,0		2,0		**2,0**	**Trifásico**
2,1		2,1		2,1	
2,2		2,2		2,2	Bifásico
2,3		**2,3**	**Trifásico**	2,3	
2,4	**Trifásico**	2,4		2,4	
2,5		2,5	Bifásico	2,5	
2,6		2,6		2,6	
2,7	Bifásico	2,7		2,7	
2,8		2,8		2,8	
2,9		2,9		2,9	
3,0		3,0		3,0	

No equilíbrio de fases para 0,81% de surfatante em massa, a salinidade ótima também diminuiu para maiores RAO. A faixa de salinidades da região trifásica apresentou resultados similares aos obtidos anteriormente para concentrações menores de surfatante. Entretanto, pode observar um pequeno estreitamento da faixa de salinidade da região trifásica, principalmente para RAO=1.

De acordo com a literatura, a salinidade é a variável relacionada com a fase aquosa que afeta mais os sistemas que contém surfatante iônico e o aumento dessa salinidade provoca um aumento da solubilidade do surfatante na fase óleo. Os experimentos de equilíbrio de fases realizados mostram concordância com o esperado pela literatura.

A observação visual das Figuras 29 a 33 indica um crescimento dos volumes de fase intermediária. Para estimar o volume da fase intermediária, foi utilizada a fórmula de volume do cilindro. No entanto, foi preciso medir o raio do tubo de ensaio. Para isso a geometria do tubo foi aproximada como um cilindro unido a uma semiesfera na base, dessa forma o raio do cilindro será também raio da semiesfera. Com essa aproximação, o volume do tubo é descrito pela Equação 4.1.

$$V= \pi r^2 h_{cilindro} + (4/6)\pi r^3 \qquad (4.1)$$

Utilizando o volume total de 15 ml, foi encontrada uma altura útil de 7,1cm para o cilindro. Com isso, a fórmula de volume se torna:

$$15= 7{,}1\pi r^2 + (4/6)\pi r^3 \qquad (4.2)$$

Pela equação anterior, encontra-se o raio aproximado de 0,79cm. Dessa forma, a fórmula de cálculo do volume da fase intermediária é descrita pela Equação 4.3.

$$V(mL) = 0{,}79^2 \pi h \qquad (4.3)$$

Assim, com a simples medida da média das alturas das fases intermediárias nas triplicatas foi possível estimar os volumes de fase intermediária em cada experimento. Nas Tabelas 11 e 12, estão apresentados a média das alturas e os volumes estimados para as concentrações de surfatante e RAO estudadas.

Tabela 11: Alturas das fases intermediárias do sistema n-pentanol+*SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl para as concentrações de *SDS* avaliadas em diferentes RAO.

Concentração de *SDS* (%m/m)	**Altura de fase intermediária (ml)**		
	RAO=0,667	**RAO=1**	**RAO=1,5**
0,14	0,35	0,35	0,35
0,27	0,80	0,80	0,80
0,41	1,15	1,15	1,15
0,54	1,60	1,80	1,60
0,81	2,45	2,40	2,45

Tabela 12: Volumes das fases intermediárias do sistema n-pentanol+*SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl para as concentrações de *SDS* avaliadas em diferentes RAO.

Concentração de *SDS* (%m/m)	**Volume de fase intermediaria (ml)**		
	RAO=0,667	**RAO=1**	**RAO=1,5**
0,14	0,69	0,69	0,69
0,27	1,57	1,57	1,57
0,41	2,25	2,25	2,25
0,54	2,14	3,53	2,14
0,81	4,80	4,70	4,80

Na Tabela 12, pode-se observar que o volume da fase intermediária praticamente não varia com a concentração de água no sistema *SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl a uma concentração constante de surfatante, exceto para a concentração de 0,54% de *SDS*. Entretanto, o volume dessa fase intermediária cresce quando a concentração de surfatante é aumentada, ou seja, a microemulsão solubiliza mais água e óleo.

Com os resultados do equilíbrio de fases, foram colocadas em gráficos as médias das salinidades dos limites inferior e superior da região trifásica e da formulação ótima. Nas Figuras 34 a 38 podem ser observados os mapas de fração volumétrica de água versus salinidades (mapa RAO). Na literatura é frequentemente observado que o tipo de emulsão formada pela homogeneização de um sistema Tipo I de Winsor é o mesmo do equilíbrio de fases contendo a microemulsão. Isso significa que a emulsificação de uma microemulsão O/A mais excesso de óleo (Winsor I) geralmente produz uma emulsão O/A e o sistema Tipo II de Winsor forma uma emulsão A/O (BINKS, 1993). Assim, as regiões em que se esperam as morfologias O/A e A/O foram indicadas nos mapas RAO, além da região de equilíbrio trifásico.

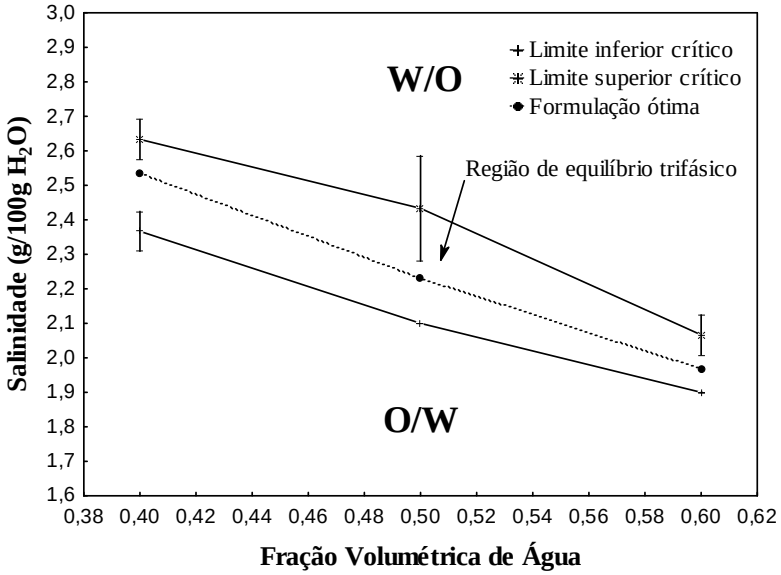

Figura 34: Mapa fração volumétrica de água versus salinidade para o sistema *SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,14% *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno.

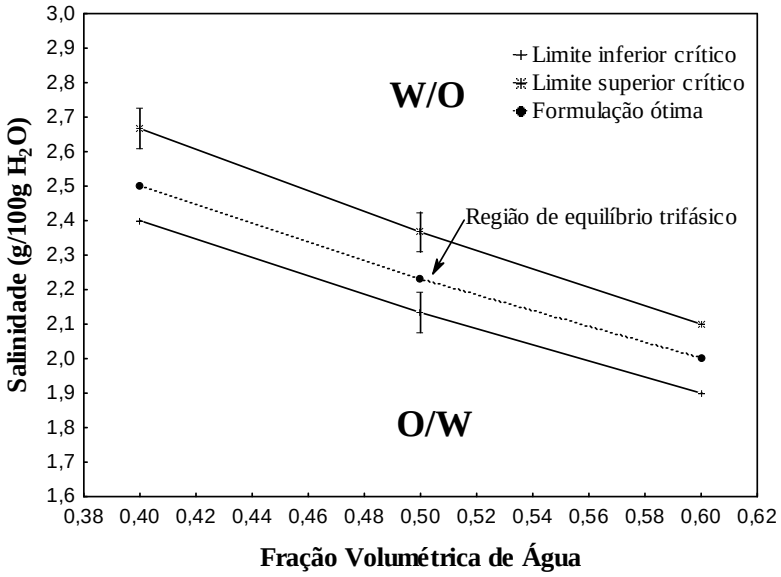

Figura 35: Mapa fração volumétrica de água versus salinidade para o sistema *SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,27% *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno.

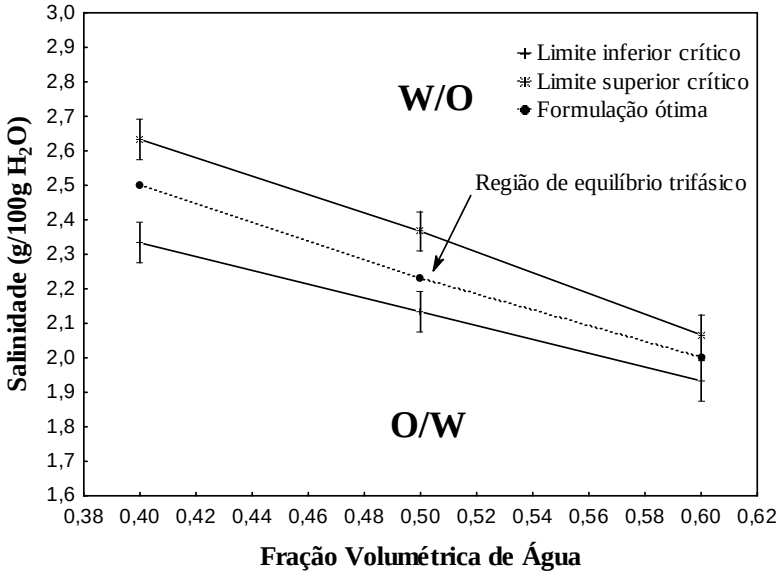

Figura 36: Mapa fração volumétrica de água versus salinidade para o sistema *SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,41% *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno.

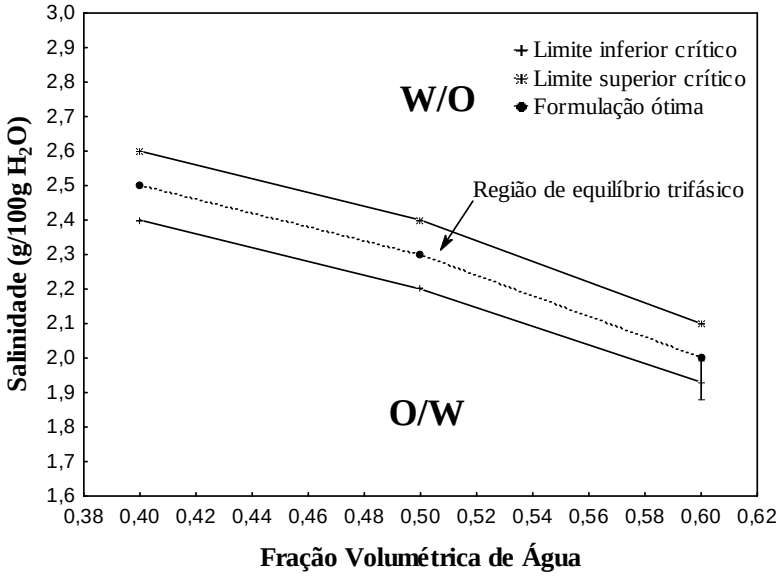

Figura 37: Mapa fração volumétrica de água versus salinidade para o sistema *SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,54% *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno.

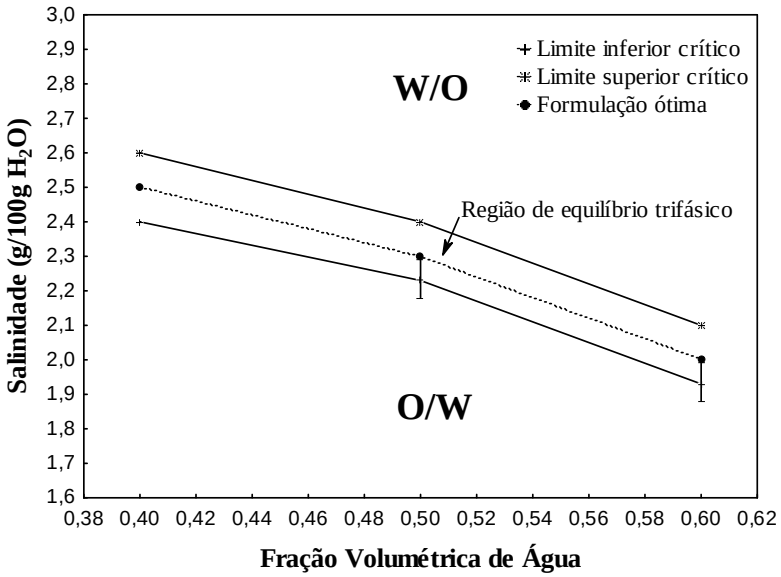

Figura 38: Mapa fração volumétrica de água versus salinidade para o sistema *SDS*/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,81% *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno.

Nos mapas observa-se que a variação da RAO no sentido de aumentar a concentração de água diminui a salinidade em que ocorre o comportamento trifásico, como foi destacado anteriormente nas observações das Figuras 29 a 33. Esses resultados são semelhantes aos observados por Silva et al. (1998) e Salager et al. (2001), que atribuíram esse comportamento a natureza lipofílica do n-pentanol. No experimento, a quantidade total de álcool n-pentanol no sistema permanece constante quando fw é variado. O coeficiente de partição é considerado constante para o álcool entre as fases e isto significa que a quantidade real de álcool na fase aquosa aumenta à medida que fw aumenta. Por este motivo, uma maior quantidade de pentanol produz um deslocamento da salinidade ótima para valores menores por aumentar a afinidade o surfatante pela fase óleo (SALAGER et al., 1983).

4.1.2 Equilíbrio de Fases do Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Concentração de Cosurfatante (n-pentanol)

Para estudar melhor a influência do cosurfatante no comportamento de fases, realizou-se um mapeamento variando a concentração volumétrica de n-pentanol para RAO de 1 e salinidades de 1,9, 2,2 e 2,8g NaCl/100g de água a uma concentração mássica constante de surfatante de 0,41%. As salinidades correspondem aos tubos com surfatante na fase aquosa, fase intermediária e fase óleo, respectivamente, em RAO de 1 e com 1 ml de n-pentanol

(concentração global de 5,88% v/v). Esses valores foram escolhidos para verificar se o n-pentanol simplesmente tornaria possível o equilíbrio de fases com microemulsão ou poderia atuar também como variável de formulação na transição de comportamento dos Tipos de Winsor.

No sistema modelo com 0,41% de *SDS* e 0,5ml de n-pentanol (concentração global de 3,03% v/v), o surfatante não teve solubilidade suficiente na fase óleo nas salinidades avaliadas, devido à alta hidrofilicidade da mistura *SDS* e pentanol pela baixa quantidade do álcool lipofílico. Com isso, o comportamento foi bifásico em todos os tubos e o surfatante teve preferência pela fase água. Ao se realizar a variação de n-pentanol entre 0,6 e 0,8ml, verificou-se que os tubos de mesma salinidade apresentaram comportamentos de fases diferentes passando pelos Tipos I, III e II de Winsor, como mostrado na Tabela 13. Os tubos com 0,9ml de n-pentanol (5,33% v/v) e 1,0ml (5,88% v/v) apresentaram praticamente o mesmo comportamento de fases com surfatante na fase água para salinidade de 1,9g/100g de água, surfatante na fase intermediária na salinidade de 2,2g/100g de água e surfatante na fase óleo para salinidade de 2,8g/100g de água. Os tubos com excesso de pentanol de 2,0ml (11,11%) apresentaram comportamento bifásico nas três salinidades, com fases totalmente transparentes, com exceção de uma leve turbidez da fase óleo, evidenciando a preferência do surfatante pela fase óleo.

Tabela 13: Mapeamento do cosurfatante para o sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,41% de *SDS*, RAO=1 e razão equimolar de heptano e tolueno.

Volume de n-pentanol (ml)	**% n-pentanol (v/v)**	**Comportamento de fases**			**Fase preferencial do surfatante**		
		Salinidade (g NaCl/100g H_2O)			**Salinidade (g NaCl/100g H_2O)**		
		1,9	**2,2**	**2,8**	**1,9**	**2,2**	**2,8**
0,6	3,61	Bifásico	Bifásico	Bifásico	Água	Água	Água
0,7	4,19	Trifásico	Trifásico	Trifásico	Intermediária	Intermediária	Intermediária
0,8	4,76	Bifásico	Bifásico	Bifásico	Óleo	Óleo	Óleo

Como os surfatantes são mais efetivos (maior atividade interfacial) sem adição do cosurfatante, diminuiu-se a concentração de surfatante para 0,14% e 0,27% e variou-se a concentração de n-pentanol para verificar o efeito sobre o equilíbrio do sistema modelo em estudo. No entanto, o padrão obtido no ensaio para 0,41% de surfatante não se repetiu para as salinidades de 1,9 e 2,2g NaCl/100g H_2O nas novas concentrações de surfatante. Nessas salinidades, os resultados não apresentaram tendência definida. Em geral, o surfatante ficou disperso nas duas fases ou não preencheu uma das fases por completo, sendo difícil concluir

por inspeção visual como o surfatante interagiu com as fases óleo e água. Por outro lado, o comportamento de fases obtido para as concentrações de surfatante de 0,14% e 0,27% foi similar ao observado para 0,41% de surfatante na salinidade de 2,8g/100g H_2O. Os resultados do mapeamento do sistema nas concentrações de 0,14% e 0,27% de *SDS* estão apresentando na Tabela 14. Esses resultados demonstraram a possibilidade de uma rota de inversão de fases utilizando o n-pentanol como variável de inversão em uma salinidade constante. Por isso, efetuou-se um mapeamento complementar variando-se apenas a concentração de pentanol para a salinidade de 2,8g NaCl/100g H_2O.

Tabela 14: Mapeamento do cosurfatante para o sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,14% e 0,27% de *SDS*, RAO=1 e razão equimolar de heptano e tolueno. "s" representa os resultados sem padrão definido.

Volume de n-pentanol (ml)	**% n-pentanol (v/v)**	**Comportamento de fases**			**Fase preferencial do surfatante**		
		Salinidade (g/100g H2O)			**Salinidade (g/100g H2O)**		
		1,9	**2,2**	**2,8**	**1,9**	**2,2**	**2,8**
0,6	**3,61%**	**s**	**s**	**Bifásico**	**s**	**s**	**Água**
0,7	**4,19%**	**s**	**s**	**Trifásico**	**s**	**s**	**Intermediária**
0,8	**4,76%**	**s**	**s**	**Bifásico**	**s**	**s**	**Óleo**

A Figura 39 ilustra os resultados dos tubos após o equilíbrio de fases para o mapeamento unidimensional de pentanol na salinidade de 2,8g NaCl/100g de água. Nas menores concentrações de álcool (de 3,79% a 4,17%) o caráter hidrofílico do surfatante *SDS* prevalece e a fase preferencial da mistura anfifílica de *SDS* + n-pentanol é pela água. Em seguida, o comportamento de fases trifásico foi observado de 4,27% a 4,65% de surfatante com formulação ótima em 4,37%. A partir de 4,74% de n-pentanol, a mistura anfifílica de surfatante e álcool é mais lipofílica porque nessa concentração de álcool o surfatante não é suficientemente hidrofílico para compensar o efeito do álcool. Dessa forma, a mistura de anfifílico tem como fase preferencial o óleo.

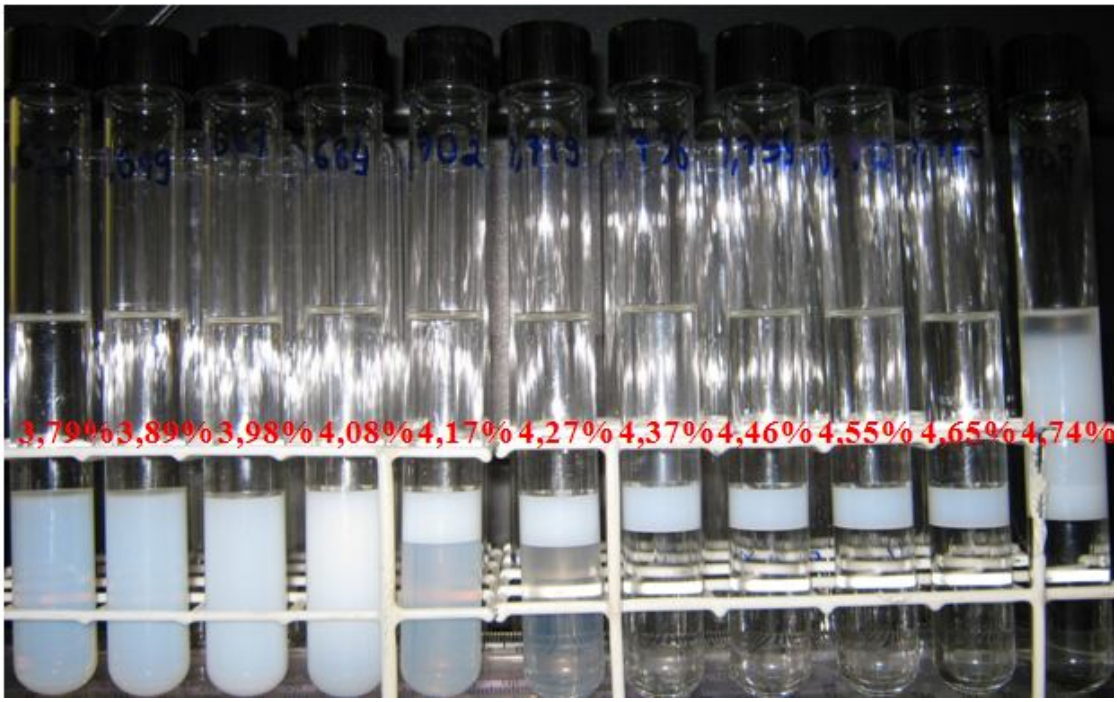

Figura 39: Mapeamento unidimensional do equilíbrio de fases *SDS* + n-pentanol/heptano+tolueno/ água+cloreto de sódio variando n-pentanol para 0,27% de *SDS*. Da Esquerda para a direita tubos com concentrações volumétricas crescentes de n-pentanol.

Pela análise da Figura 39 confirmou-se que uma pequena variação da concentração de cosurfatante provocou a transição de Tipo I para Tipo II de Winsor, passando pelo Tipo III. De acordo com correlações encontradas na literatura, o efeito do álcool como cosurfatante modifica o balanço de afinidade total do sistema através do termo $f(A)$ da Equação 2.5, descrita no Capítulo 2.

$$\frac{SAD}{RT} = \ln s - KACN - f(A) + \sigma - a_T \Delta T \qquad (2.5)$$

Neste contexto, os alcoóis de cadeias hidrofóbicas maiores produzem um aumento mais significativo na função $f(A)$ quando a concentração de álcool aumenta, como é mostrado na Figura 40. Esse aumento é maior quanto mais lipofílico for o álcool. Na correlação de *SAD*, "$-f(A)$" produz uma contribuição positiva, assim como o aumento de salinidade, uma vez que $f(A)$ é uma função negativa (SALAGER, 2000). Assim, o n-pentanol pode deslocar a formulação em termos de lipofilicidade, explicando a transição de Winsor de R<1→R=1→R>1.

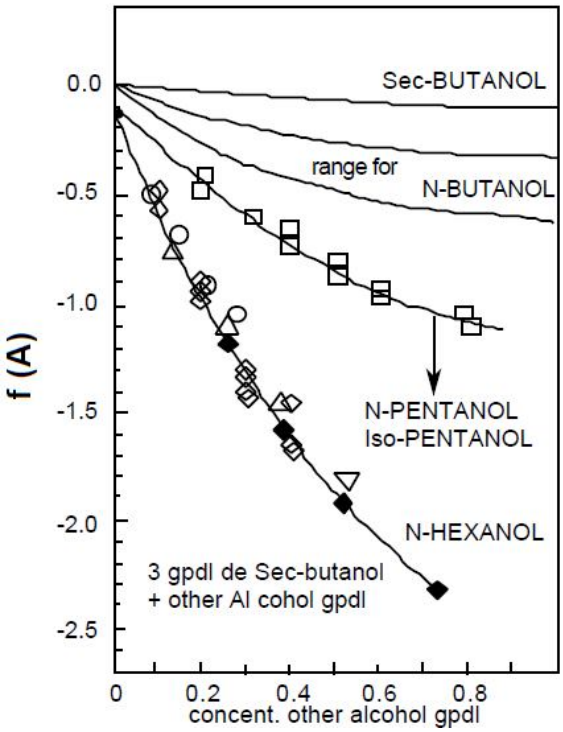

Figura 40: Efeito de alcoóis na formulação ótima como a função *f(A)* do tipo e concentração para sistemas contendo surfatante aniônico (SALAGER, 2000).

4.1.3. Inversão de Fases do Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Salinidade e da Fração Volumétrica entre Água e Óleo

Para obter as rotas de inversão foram traçadas linhas nos mapas RAO para as concentrações de 0,27%, 0,41%, 0,54% e 0,81% de *SDS*. Para cada concentração de surfatante, três rotas foram desenvolvidas para a variação de salinidade de 1,8 a 2,8g/100g H_2O, em uma faixa de RAO. Os mapas RAO com as rotas de inversão são apresentados nas Figuras 41 a 44.

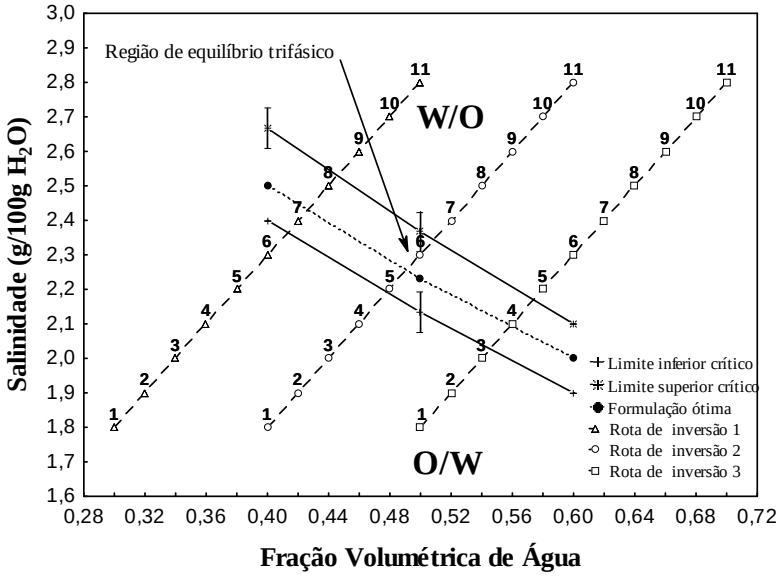

Figura 41: Mapa RAO para concentração de 0,27% de *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno com as rotas de inversão. A rota de inversão 1 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5; a rota de inversão 2 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,4 a 0,6 e rota de inversão 3 representa a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5. As salinidades nessas rotas variam de 1,8 a 2,8g NaCl/100g H_2O.

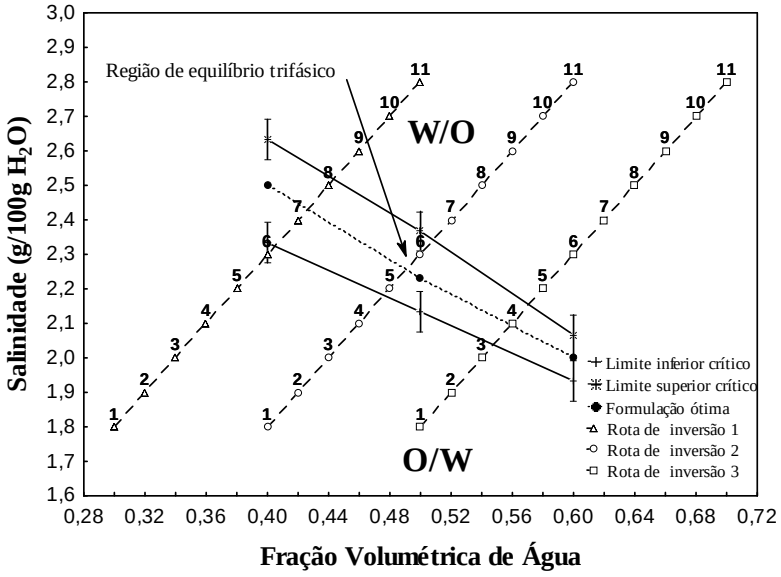

Figura 42: Mapa RAO para concentração de 0,41% de *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno com as rotas de inversão. A rota de inversão 1 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5; a rota de inversão 2 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,4 a 0,6 e rota de inversão 3 representa a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5. As salinidades nessas rotas variam de 1,8 a 2,8g NaCl/100g H_2O.

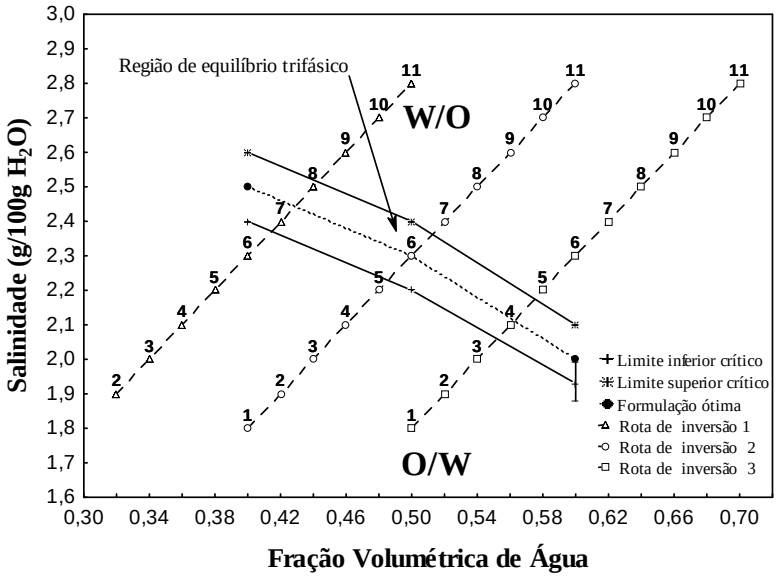

Figura 43: Mapa RAO para concentração de 0,54% de *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno com as rotas de inversão. A rota de inversão 1 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5; a rota de inversão 2 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,4 a 0,6 e rota de inversão 3 representa a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5. As salinidades nessas rotas variam de 1,8 a 2,8g NaCl/100g H_2O.

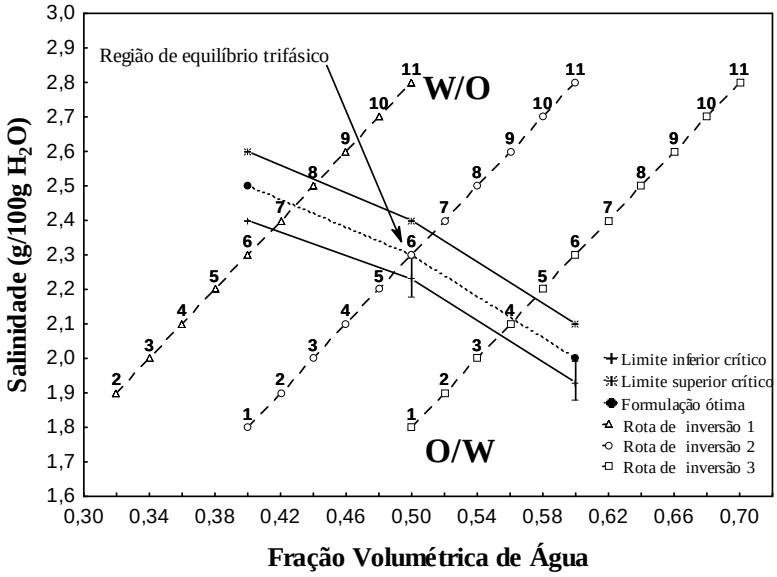

Figura 44: Mapa RAO para concentração de 0,81% de *SDS* e razão equimolar de heptano e tolueno com as rotas de inversão. A rota de inversão 1 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5; a rota de inversão 2 corresponde a variação de fração volumétrica de água de 0,4 a 0,6 e rota de inversão 3 representa a variação de fração volumétrica de água de 0,3 a 0,5. As salinidades nessas rotas variam de 1,8 a 2,8g NaCl/100g H_2O.

A Figura 45 mostra os resultados da inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl, que seguiu a rota de inversão 2 descrita na Figura 41. Nos experimentos foram utilizados surfatantes comerciais, dodecilsulfato de sódio, com mesma especificação técnica e mesmo fabricante, mas diferentes lotes. Pode-se observar que os ensaios realizados com os mesmos lotes apresentam resultados similares. Porém, quando se comparam os resultados utilizando lotes diferentes, verificou-se que a salinidade de inversão de fases é alterada. Essas diferenças ocorrem porque os surfatantes comerciais não são substâncias puras e, existem as limitações econômicas ou variações da síntese química, conforme também observado na literatura (SALAGER, 2000). Os componentes diferentes do surfatante podem fracionar separadamente influenciando a largura da região trifásica e o comportamento da emulsão (SALAGER et al., 1983). Pela comparação com a rota de inversão, concluiu-se corretamente que o lote 2 foi utilizado no mapeamento. Além disso, os experimentos para elaboração de mapa RAO e rota de inversão de fases contendo surfatantes comerciais devem evitar mudanças de especificação técnica, fabricante e lote para não influenciar erroneamente na interpretação dos resultados obtidos.

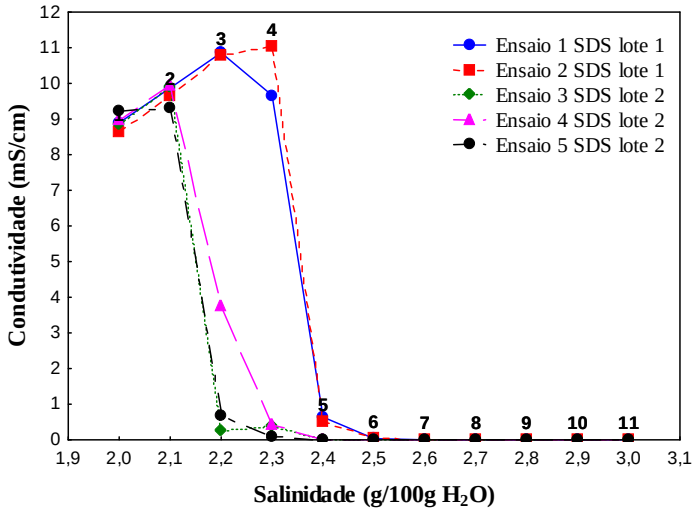

Figura 45: Inversão de fases com 0,27% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade variando de 2,0g a 3,0g NaCl/100 H_2O. O surfatante iônico *SDS* utilizado nos ensaios apresentava mesma especificação técnica e mesmo fornecedor, mas lotes distintos.

Nas Figuras 46 a 57 são plotados os resultados das medidas de condutividade versus salinidade para os ensaios de inversão de fases de acordo com as rotas de inversão das Figuras 41 a 44. Os números de 1 a 11 indicam a relação entre RAO e formulação dessas rotas de

inversão. Os resultados das medidas de condutividade de cada experimento, médias desses resultados e desvios padrões estão no Apêndice E.

As Figuras 46, 47 e 48 mostram os resultados para a concentração de 0,27% nas rotas de inversão da Figura 41. Pode-se observar que a salinidade inicial do fenômeno de inversão de fases é menor para frações volumétricas de água maiores, como observado no equilíbrio de fases. Para os ensaios nessa concentração de surfatante, as condutividades da emulsão O/A apresentaram oscilações nas medidas. Isso pode ser explicado pelo desbalanceamento entre as taxas de quebra e coalescência da emulsão pela quantidade insuficiente de surfatante. Essas variações nas medidas de condutividade indicam que o sistema não atingiu o estado estacionário. Por este motivo, não se realizou a inversão de fases para uma concentração de surfatante menor de 0,27% de *SDS*.

A Figura 46 mostra os resultados da inversão de O/A para A/O pela rota 1 da Figura 41 (f_w variando 0,3 a 0,5). A inversão de fases se iniciou na adição no ponto 5, que corresponde a salinidade de 2,2g/100g de água. Pelas condutividades dos pontos 5 (480 µS/cm) e 6 (177 µS/cm) pode-se observar que a emulsão não é O/A, indicando uma região de transição entre as morfologias O/A e A/O. Pela rota de inversão 1 da Figura 41, a região trifásica era esperada nos pontos 7 e 8 de salinidades 2,4 e 2,5g NaCl/100g de água. Apesar da proximidade da previsão da rota, a quantidade insuficiente de surfatante deve ter contribuído para que a ocorrência de inversão em salinidades menores.

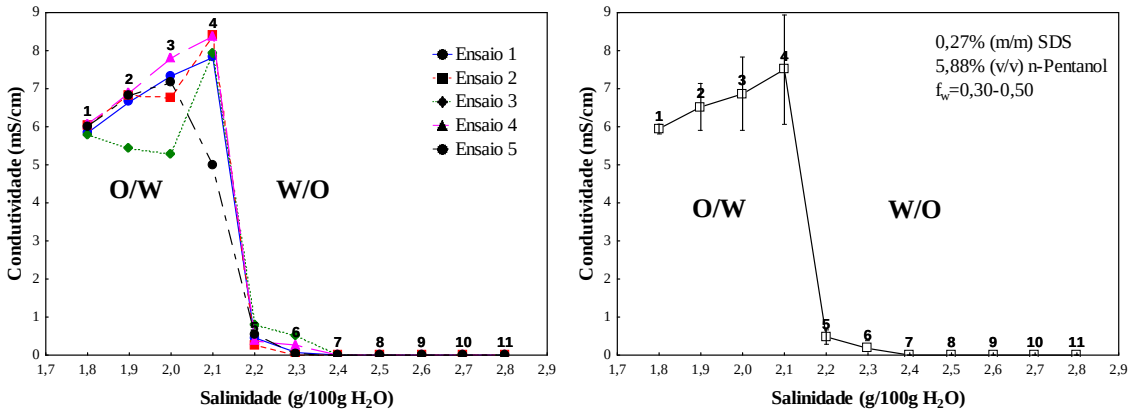

Figura 46: Inversão de fases com 0,27% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,3 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões.

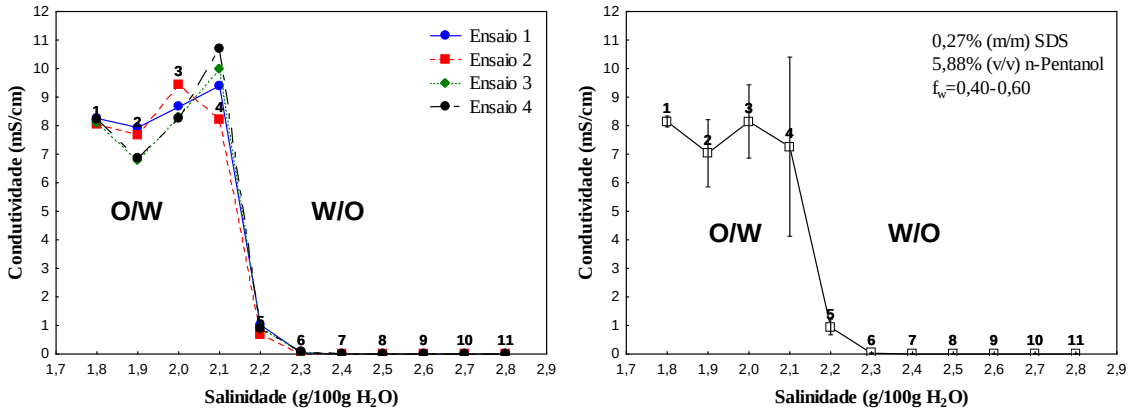

Figura 47: Inversão de fases com 0,27% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões.

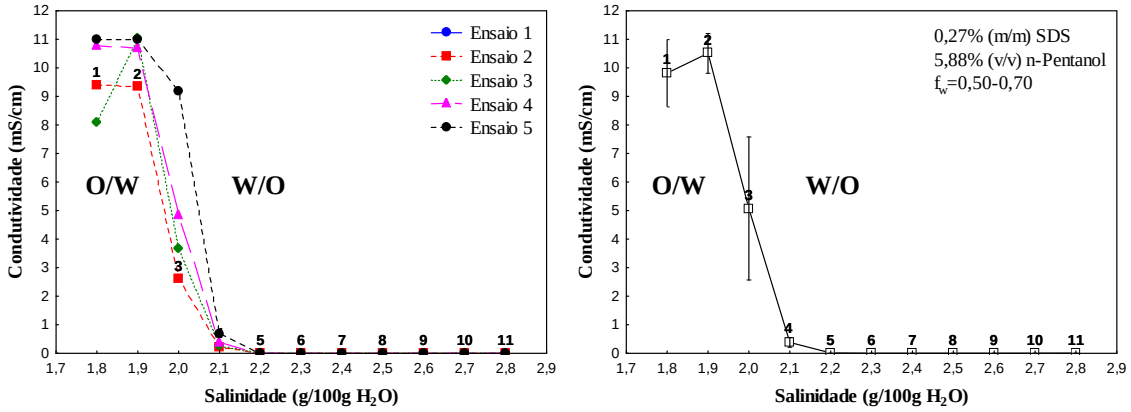

Figura 48: Inversão de fases com 0,27% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,5 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões.

A Figura 47 apresenta os resultados de inversão de fases para rota 2 da Figura 41. Neste caso, a inversão tem início aproximadamente no ponto 4 (salinidade de 2,1g NaCl/100g H_2O) e a condutividade do ponto 6 (29 µS/cm) é mais alta do que as encontradas para os pontos de emulsões A/O. Com isso, os resultados estão razoavelmente em concordância com a rota de inversão do equilíbrio de fases.

Na Figura 48, pode-se observar a inversão para f_w de 0,5 a 0,7 (rota de inversão 3 da Figura 41). Neste caso, a inversão de fases ocorreu no ponto 3, que corresponde a salinidade de 2,0g NaCl/100g de água. O ponto 4 apresentou condutividade mais alta do que os pontos

de emulsão A/O, indicando a formação de uma emulsão. Esses resultados estão de acordo com o previsto a partir do equilíbrio de fases.

Com o aumento da concentração do surfatante (0,41% de *SDS*) não se observaram mais as oscilações de condutividade para emulsão O/A, como ocorreu na concentração de 0,27% de *SDS*. Isso indicou um estado estacionário mais estável, com as taxas de quebra e coalescência da emulsão constantes. O maior desvio padrão entre as morfologias O/A e A/O é esperada por ser tratar de uma região de transição e de grande complexidade. Na concentração de 0,41% de *SDS*, a rota de inversão 1 na Figura 42 tem inversão a partir do ponto 6 ou 7 (salinidades de 2,3 e 2,4g NaCl/100g H_2O) e região trifásica até o ponto 8. A Figura 49 corresponde à inversão de fases para essa rota. Observou-se que o processo de inversão de fases começou no ponto 5 (salinidade de 2,2g NaCl/100g H_2O). Os pontos 6 e 7 apresentaram condutividades maiores que o resto das emulsões A/O e condutividades menores que as emulsões O/A, mostrando a formação de morfologias de transição.

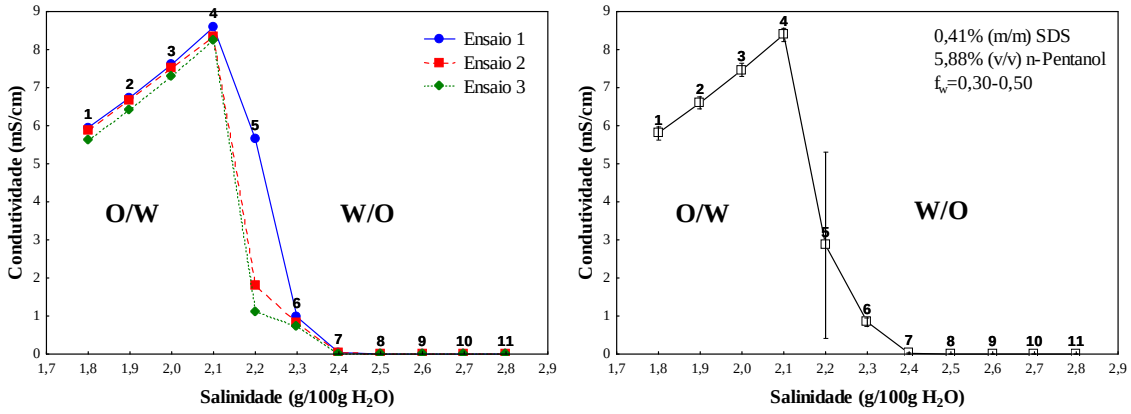

Figura 49: Inversão de fases com 0,41% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,3 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões.

Pela rota de inversão 2 para 0,41% de *SDS*, a inversão inicia no ponto 5 de salinidade de 2,2g NaCl/100g H_2O e a região trifásica também engloba o ponto 6. A Figura 50 mostra os resultados de inversão de fases para essa rota. No experimento, a inversão se iniciou no ponto 4 na salinidade de 2,1g NaCl/100g H_2O e o ponto 5 apresentou condutividade maior do que das emulsões de A/O. Assim, os resultados de equilíbrio e inversão de fases são similares e equivalentes.

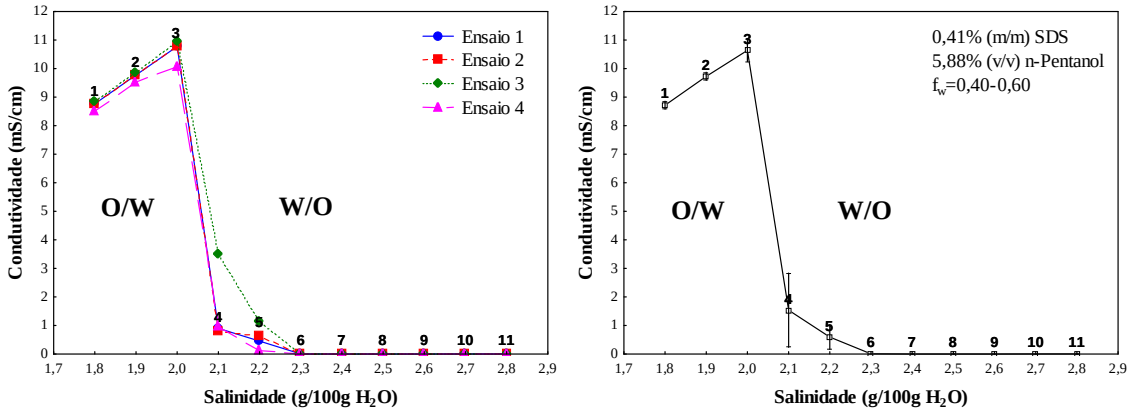

Figura 50: Inversão de fases com 0,41% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões.

A Figura 51 ilustra os resultados de inversão para 0,41% variando salinidade e f_w de 0,5 a 0,7. Neste caso, o fenômeno de inversão teve início no ponto 3 (salinidade de 2,0g NaCl/100g H_2O). A condutividade medida no ponto 4 foi 132 µS/cm, que é um valor alto para as emulsões A/O. Então, os pontos 3 e 4 correspondem a uma região trifásica de transição de morfologias, apresentando emulsões bicontínuas, em acordo com o observado no equilíbrio de fases.

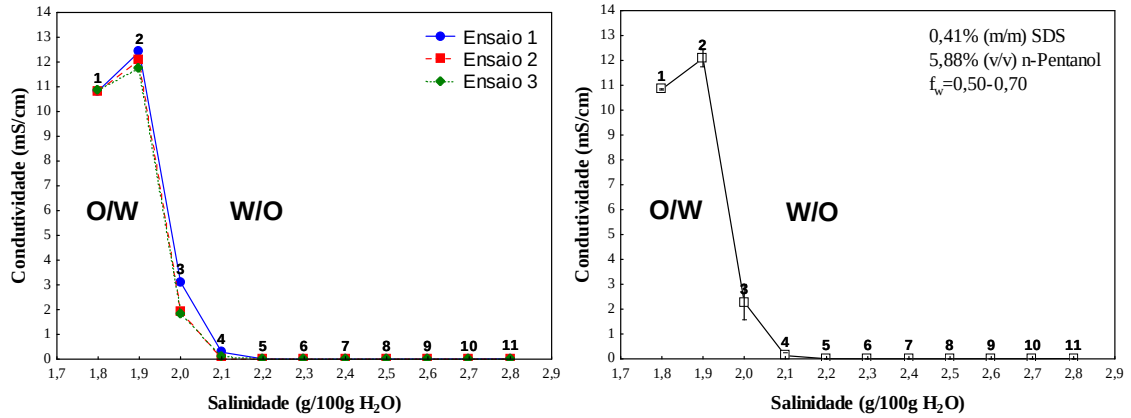

Figura 51: Inversão de fases com 0,41% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,5 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões.

A Figura 52 apresenta a inversão de fases na concentração de 0,54% para rota 1 da Figura 43. A região de transição de O/A para A/O ocorreu nos pontos 5, 6 e 7 de salinidades, que foi evidenciado pelos valores intermediários de condutividade. No equilíbrio de fases, a região trifásica ficou localizada nos pontos 7 e 8, mostrando razoável concordância entre os experimentos.

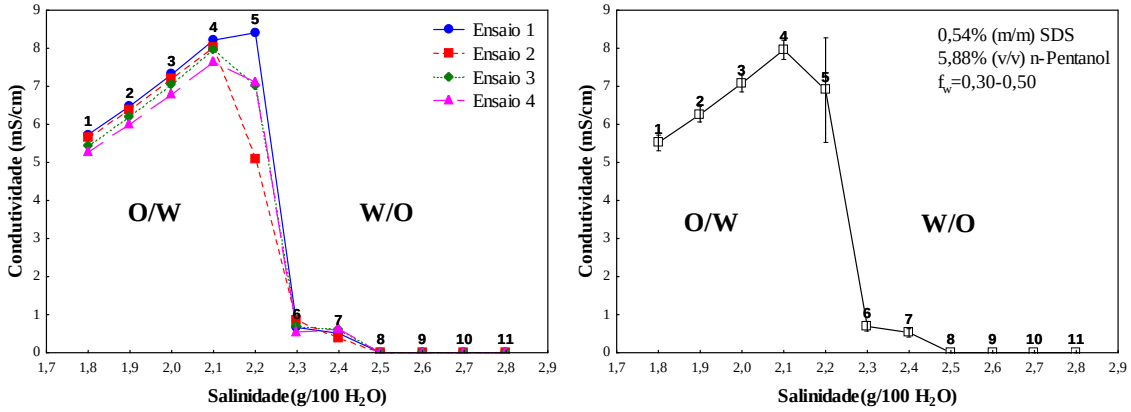

Figura 52: Inversão de fases com 0,54% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,3 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões.

Na Figura 53, a região de queda de condutividade englobou os pontos 4, 5 e 6 para concentração de 0,54% de *SDS* e rota 2 de inversão. O ponto 6 apresentou condutividade de 24 µS/cm, que é um valor ligeiramente maior do que as condutividades dos pontos de emulsão A/O. Na rota de inversão do equilíbrio de fases, apenas o ponto 6 ficou na região trifásica de transição entre as morfologias.

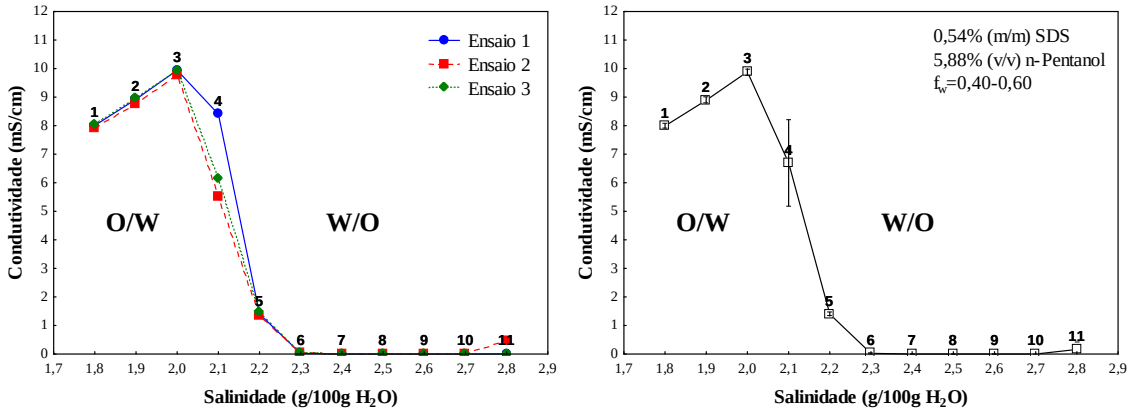

Figura 53: Inversão de fases com 0,54% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões.

Na rota 3 de inversão do sistema na concentração de 0,54% da Figura 43, apenas o ponto 4 está na região trifásica de transição. Os resultados dessa inversão são apresentados na Figura 54 em que a inversão começa no ponto 3, mas os pontos 4 (988 µS/cm) e 5 (28 µS/cm) apresentaram condutividades intermediárias entre as emulsões O/A e A/O. Isto é associado à formação de emulsões bicontínuas durante o processo de inversão.

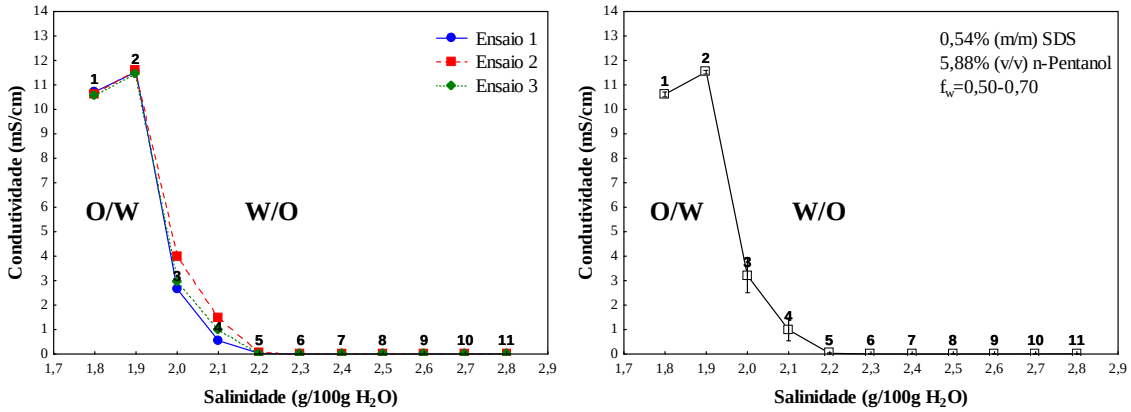

Figura 54: Inversão de fases com 0,54% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,5 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões.

A inversão de fases na concentração de 0,81% de *SDS* teve inicio no ponto 6 para a rota para f_w variando de 0,3 a 0,5 (rota 1 da Figura 44). Pelas condutividades dos pontos 6 e 7,

formaram-se emulsões bicontínuas de transição entre as morfologias O/A e A/O. A região trifásica do equilíbrio de fases envolveu os pontos 7 e 8 para essa rota, indicando mais uma vez a proximidade dos valores da rota de inversão desenvolvida e o experimento de inversão de fases.

Na rota de inversão 2 para concentração de 0,81% de *SDS* (Figura 44), o ponto 6 é o único dentro da região trifásica. Neste caso, a previsão da rota se afastou um pouco dos resultados da inversão mostrados na Figura 56. Na Figura 56, a inversão se iniciou no ponto 4 e a região trifásica de transição foi a até o ponto 6 (128 µS/cm).

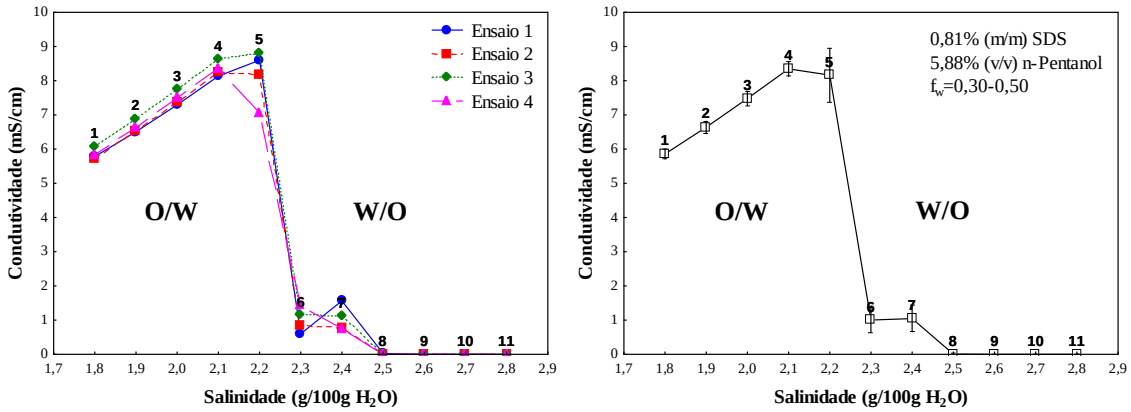

Figura 55: Inversão de fases com 0,81% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,3 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões.

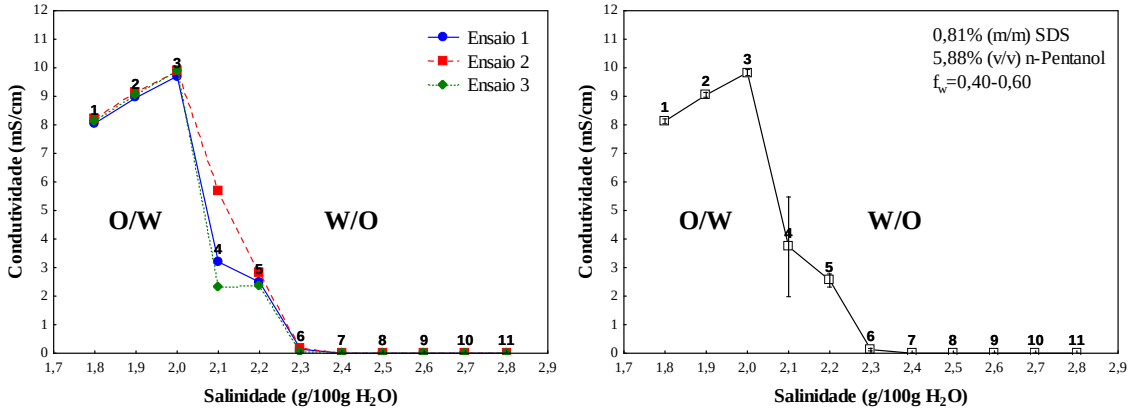

Figura 56: Inversão de fases com 0,81% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões.

A inversão de fases para rota 3 na concentração de 0,81% de *SDS* se encontra na Figura 57. Pelas condutividades medidas, a região de transição incluiu os pontos 3, 4 e 5, enquanto o equilíbrio de fases enquanto ao equilíbrio de fases indicou apenas o ponto 4 na Figura 42.

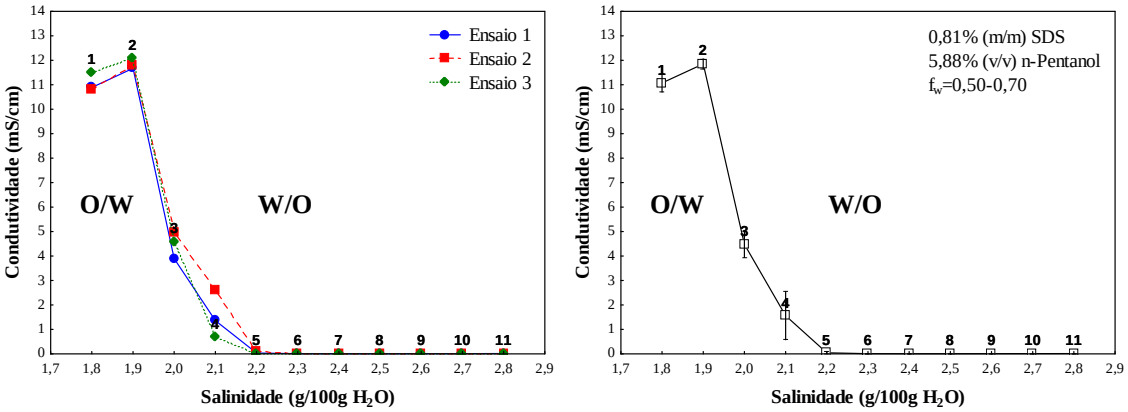

Figura 57: Inversão de fases com 0,81% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,5 e salinidade inicial de 1,8g NaCl/100g H_2O. Para cada incremento de 0,1g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica. À esquerda são ilustradas as réplicas dos experimentos e à direita encontra-se traçada a média dos resultados dos experimentos com desvios padrões.

De forma geral, as rotas de inversão no mapa RAO e os experimentos de inversão mostraram concordância razoável e o aumento da concentração de surfatante pouco influenciou nos limites da região trifásica de transição. Nessa região de transição, um comportamento trifásico foi observado visualmente no vaso emulsificador durante a inversão, apresentando valores intermediários de condutividade. O sistema que ocorre nas proximidades dessa região é descrito como bastante complexo pela literatura. Esta complexidade não é ocasionada pelas três fases em equilíbrio, mas pela tensão interfacial ultra baixa que favorece a formação de gotas muito pequenas e de emulsões muito instáveis. Isto dificulta a amostragem e a determinação de propriedades físicas dessas dispersões (CHARIN et al., 2013).

A região trifásica, durante a inversão, consiste de emulsões com as fases de microemulsão, óleo e água (*MOW*). Esse sistema trifásico, *MOW*, pode exibir uma condutividade similar a emulsões O/A ou A/O, dependendo das condições do sistema (SALAGER et al., 1983). Nos sistemas avaliados com surfatante iônico, a microemulsão não poderia ser a fase contínua das emulsões da região trifásica de transição devido à microemulsão apresentar volumes pequenos até a concentração mássica de surfatante de

0,54% de *SDS*. Porém, nas concentrações maiores de *SDS* (0,81%) aconteceu um aumento considerável do volume de fase intermediária. Por este motivo, a microemulsão pode ser a fase contínua da emulsão bicontínua na inversão de fases para a concentração mássica de 0,81% de *SDS*. Portanto, o mecanismo de inversão de fases pode ser diferente dependendo da concentração do surfatante iônico.

Silva et al. (1998) apresentaram resultados similares no estudo de um sistema modelo contendo surfatante *SDS* e pentanol. Nesse estudo, a formulação ótima também foi sensível à variação de RAO, o que foi indicado pela inclinação da região trifásica. Silva et al. (1998) também investigaram a influência da concentração do surfatante na inversão dinâmica. O estudo avaliou a faixa de concentração mássica de *SDS* de 0,25% a 1,0%. Para 0,25% de *SDS* a emulsão se tornou instável porque a quantidade de surfatante não foi suficiente em concordância com o obtido para a inversão de fases na concentração mássica de 0,27% de *SDS* no presente trabalho. A linha de inversão transicional e a formulação ótima não foram afetadas pelo surfatante nessa faixa de concentrações, o que foi observado também nos resultados obtidos aqui no equilíbrio de fases e na inversão de fases (SILVA et al., 1998).

Na inversão de fases da Figura 55, o formato da curva foi diferente do observado nas outras inversões devido à ocorrência de um pequeno pico após a queda de condutividade. Pizzino et al. (2013) verificaram um comportamento semelhante para o sistema de 3% $C_{10}E_4$/n-octano/10^{-2}M NaCl. Após a inversão, a baixa condutividade indicou que a emulsão era A/O e essa queda da condutividade também foi seguida de um pequeno pico de condutividade. Pizzino et al. atribuíram esse pico à ocorrência temporária de uma fase de cristais líquidos. A fase ordenada de cristal líquido pode se formar em torno das gotas de óleo e, assim melhorar a estabilidade. Salager (2000) afirma que mesofases ordenadas de cristal líquido podem ocorrer quando a concentração de surfatante é suficientemente alta, mas que podem ser destruídas pelo aumento de temperatura ou cosurfatante. No experimento da Figura 55, o pico observado após a inversão de fases indicou que a quantidade de pentanol presente não foi suficiente para evitar a formação desses cristais na concentração mais elevada de surfatante.

4.1.4 Inversão de Fases do Sistema Contendo Surfatante Iônico em Função da Concentração de Cosurfatante (n-pentanol)

A partir do mapeamento do equilíbrio de fases variando n-pentanol, elaborou-se uma inversão de fases semi-contínua em que alíquotas de n-pentanol foram adicionadas a um sistema em agitação continua. O método de diluição foi utilizado para caracterizar a morfologia da emulsão após cada adição. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Após adição de n-pentanol ao sistema (2,2 e 2,3ml), retirou-se uma alíquota e observou-se que a gota de emulsão se dispersou na água e afundou em tolueno, mostrando que a fase contínua era a água. Ao prosseguir com as adições de pentanol (2,4 e 2,5ml), observou-se que a gota se dispersava tanto em água quanto em tolueno, demonstrando que a inversão da emulsão estava ocorrendo. À medida que a quantidade de pentanol aumentava, as gotas demoraram cada vez mais a se dispersar em água. Por outro lado, a gota da emulsão se dispersava com mais rapidez em tolueno em maiores concentrações de pentanol, evidenciando que a fase externa era oleosa.

Tabela 15: Tipos de emulsão observados variando a concentração de n-pentanol no sistema *SDS* + n-pentanol/heptano+tolueno/ água+cloreto de sódio.

Volume de n-pentanol (ml)	**Concentração de pentanol (% v/v)**	**Tipo de Emulsão**
2,2	3,67	O/A
2,3	3,83	O/A
2,4	3,99	Transição
2,5	4,15	Transição
2,6	4,30	A/O
2,7	4,46	A/O
2,8	4,62	A/O
2,9	4,78	A/O

Como foi possível observar a mudança na morfologia da emulsão de O/A para A/O, o experimento de inversão de fases foi repetido monitorando-se a condutividade para melhor caracterização do tipo de emulsão. As médias das medidas de condutividade versus concentração volumétrica de pentanol foram plotadas na Figura 58. As medidas de condutividade dos experimentos em triplicata com média e desvios padrões encontram-se no Apêndice E.

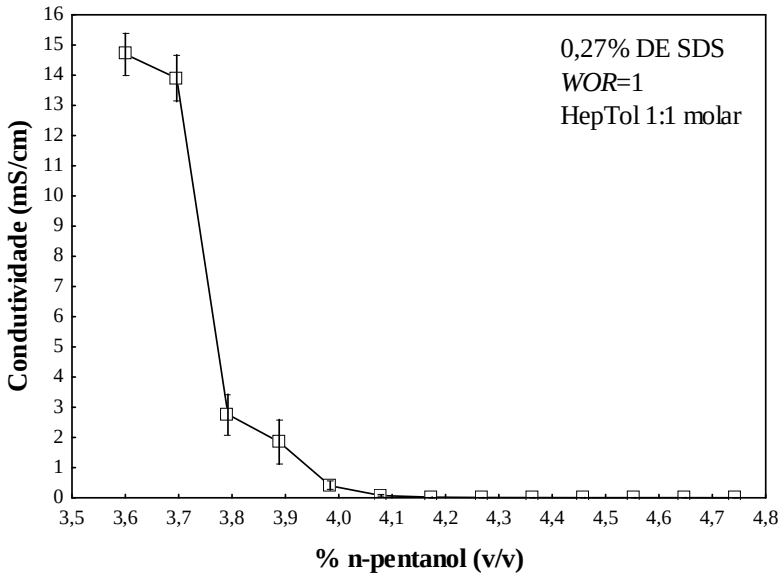

Figura 58: Condutividade versus concentração volumétrica de n-pentanol (cosurfatante) para o sistema *SDS*+pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,27% de *SDS* e RAO=1.

Os resultados da Figura 58 e os resultados descritos pela Tabela 15 apresentam razoável concordância. Entretanto, quando se compara os resultados da inversão de fases com os obtidos pelo equilíbrio de fases, pode-se observar que a inversão ocorreu antes da concentração de pentanol indicada pelo equilíbrio de fases. Isso pode ser atribuído à redução da rigidez através da "diluição" do surfatante na interface com o aumento da concentração de álcool. Com isso, a coalescência das gotas seria maior, desbalanceado as taxas de quebra e coalescência e provocando o fenômeno de inversão de fases.

4.2 Sistema Modelo contendo Surfatante Não Iônico

4.2.1 Temperatura de Inversão de Fases

O comportamento da condutividade do sistema constituído por nonilfenol polietoxilado (*EON* 7,5) /heptano+tolueno/água+cloreto de sódio com o aumento da temperatura está ilustrado nas Figuras 59 e 61. A Figura 59 mostra um experimento em que a taxa de aquecimento foi elevada (6°C/min). Nessas condições, pode-se observar que a inversão de fases não ocorreu.

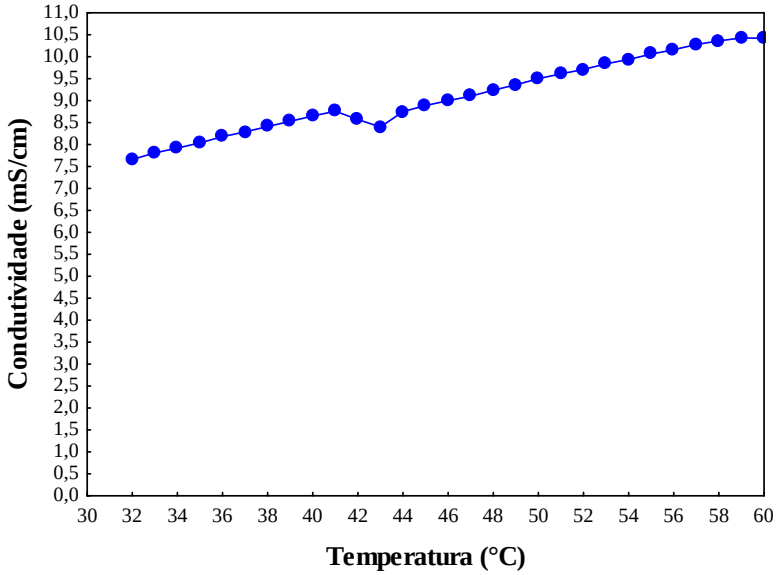

Figura 59: Condutividade versus temperatura para o sistema nonilfenol polietoxilado (*EON* 7,5) /heptano+tolueno/água+NaCl com taxa de aquecimento de aproximadamente 6°C/min.

A inversão de fases provocada pelo aumento de temperatura acontece, geralmente, de forma reversível, ou seja, independente da direção da variação de temperatura. Exceções são descritas na literatura, como por Márquez et al. (2003) e Pizzino et al. (2013).

Márquez et al. (2003) observaram a inversão de fases de um sistema contendo surfatante *Tween* (*EON*=11,6), querosene (fase óleo) e fase água com 1% de cloreto de sódio em diferentes taxas de aquecimento e resfriamento. O "atraso" na inversão foi maior quando a taxa de aquecimento foi aumentada. Por outro lado, na redução de temperatura o atraso foi maior na taxa de resfriamento mais lenta. Esses atrasos foram atribuídos ao fenômeno de histerese. Marquez et al. concluíram que esse fenômeno é dependente da taxa de variação de temperatura. Então, o resultado obtido aqui na Figura 59 pode ser consequência de uma forte histerese devido à taxa de aquecimento elevada utilizada. Márquez et al. atribuíram o comportamento de histerese à formação de cristais líquidos do tipo lamelar, que protegem as gotas da coalescência atrasando a inversão. Essa explicação pode ser aplicada ao sistema utilizado no experimento da Figura 59, uma vez que também não foi adicionado álcool para evitar a formação de mesofases de cristais líquidos.

Adicionalmente, Pizzino et al. (2013) observaram que em baixas concentrações de surfatante, a inversão de fases dinâmica somente acontece em taxas de aquecimento e resfriamento baixas. No sistema $C_{10}E_4$/n-octano/10^{-2}M NaCl estudado por Pizzino et al., a taxa de aquecimento máxima para desencadear a inversão foi menor ou igual a 0,8°C/min.

Para Pizzino et al., esta taxa de aquecimento possivelmente proporcionou tempo suficiente para o sistema atingir condições de equilíbrio na interface e estabilizar as gotículas de emulsão. Os resultados de Pizzino et al. reforçam a conclusão que ausência do fenômeno de inversão foi ocasionada pela taxa de aquecimento elevada no experimento da Figura 59.

Para o presente estudo, como não se observou a inversão de fases nas condições anteriores, diminuiu-se a taxa de aquecimento de 6°C/min para 0,6°C/min. A Figura 60 apresenta a dependência entre temperatura e condutividade na inversão de fases dinâmica por mudança contínua da temperatura com uma taxa de aquecimento constante de 0,6 °C/min. A alta condutividade evidenciou a morfologia O/A em temperaturas menores que 40ºC. A condutividade aumentou com a elevação da temperatura até a inversão de fases, com queda brusca de condutividade, indicando a inversão transicional de O/A para A/O. Na Figura 60, observa-se que o sistema apresentou inversão entre 40-44°C durante o aquecimento com taxa de 0,6 °C/min. O sistema resultante da inversão de fases (A/O) apresentou viscosidade mais elevada do que o sistema inicial, evidenciando a mudança de fase contínua. Esse aumento da viscosidade foi observado ao fim do experimento pelo escoamento mais lento da emulsão obtida. O sistema não apresentou inversão durante o resfriamento.

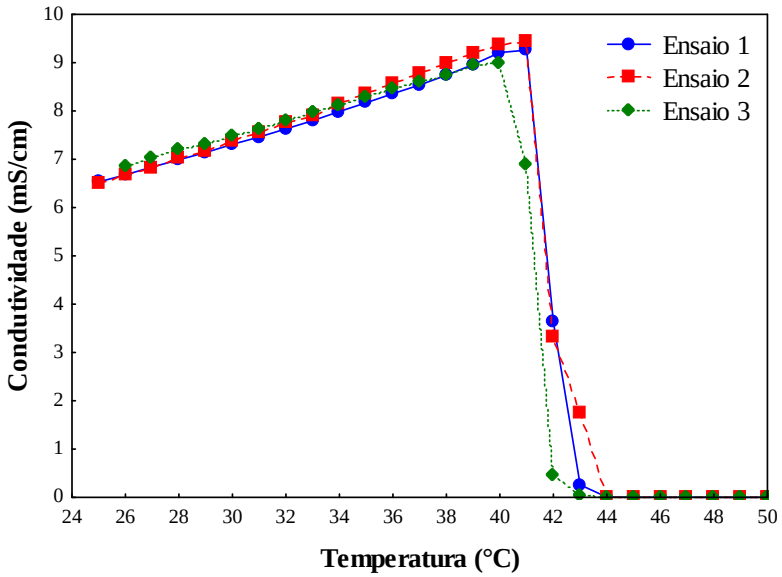

Figura 60: Varredura da temperatura de inversão de fases para o sistema nonilfenol polietoxilado (*EON* 7,5) /heptano+tolueno/água+NaCl com taxa de aquecimento de 0,6°C/min.

O efeito da temperatura na inversão de fases foi consolidado por Shinoda et al. (apud WALSTRA, 2005), que estudaram o efeito da temperatura em um sistema de óleo, água e

surfatante não iônico polietoxilado de 2 a 7%. Em temperaturas menores que a *PIT*, o surfatante estava presente em micelas inchadas com óleo e, com o aumento de temperatura, as micelas se alongavam com mais óleo e o surfatante também migrava para fase óleo. Na região próxima da temperatura de inversão de fases, o quociente da distribuição do surfatante entre as fases água e óleo é aproximadamente unitário, sendo o sistema uma microemulsão bicontínua. Acima da *PIT* a preferência do surfatante se alterava para o óleo e forma micelas inchadas invertidas (WALSTRA, 2005).

A ausência de inversão no resfriamento é um comportamento atípico para uma inversão transicional, mas foi observada no trabalho de Pizzino et al. (2013). Para Pizzino et al., a histerese na inversão de fases pode ser associada com efeitos cinéticos como taxa de variação de temperatura, concentração baixa de surfatante e a proximidade do limite da inversão de fases catastrófica. No caso do experimento em questão, a não ocorrência da inversão no resfriamento pode estar associada a esses efeitos cinéticos, uma vez que a taxa de resfriamento foi de 0,1-0,2 ºC/min, bem inferior a taxa de aquecimento de 0,6ºC/min, por limitações do banho termostático. Além disso, Márquez et al. (2003) verificaram que a região de histerese é bem maior quanto mais lento é o resfriamento, reforçando a associação da ausência de inversão no resfriamento como consequência de efeitos cinéticos.

4.2.2 Inversão de Fases do Sistema Surfatante Não Iônico Etoxilado

Nesse sistema, variou-se a cadeia hidrofílica do surfatante não iônico através do número médio de grupamentos de óxido de etileno (*EON*) para a inversão de fases. Nos experimentos, o *EON* foi a variável de varredura e a concentração de surfatante foi mantida constante. A utilização do *EON* como variável de varredura apresenta a vantagem de analisar o efeito da hidrofobicidade do surfatante não iônico.

O método de inversão de fases do sistema contendo surfatante não iônico pode ser entendido como método de emulsificação. O protocolo utilizado apresenta algumas semelhanças com métodos de formação de nanoemulsões de baixa energia. Trabalhos recentes indicam três métodos de baixa energia: adição de óleo em uma mistura de surfatante e água (Método A); adição de água a uma mistura de surfatante (Método B) e mistura de todos os componentes de amostras pré-equilibradas na composição requerida (Método C) (FORGIARINI et al., 2001). Neste contexto, o método desenvolvido é uma associação dos Métodos B e C e a estabilidade observada pelo volume baixo de separação é característico de emulsões de baixo tamanho de gotas.

A variação do *EON* foi correlacionada com o balanço hidrofílico lipofílico do surfatante. O *HLB* pode ser utilizado como um bom critério para caracterizar surfatantes, particularmente da mesma família, aplicados nas mesmas condições físico-químicas (fase óleo, fase água, temperatura etc.) (SALAGER, 2000). O *HLB* pode ser estimado para surfatantes não iônicos polietoxilados através da Equação 4.1 (GRIFFIN apud SALAGER, 2000). Sendo MM_{EO} e MM_{total}, respectivamente, a massa molar do óxido de etileno e a massa molecular total.

$$HLB = \frac{100}{5} \frac{EON * MM_{EO}}{MM_{TOTAL}} \tag{4.1}$$

A Tabela 16 mostra o *HLB* calculado para cada *EON* utilizado no experimento de inversão de fases. Na Tabela 16, podem-se comparar alguns dados de *HLB* do fabricante. Os valores de *HLB* calculados apresentam boa concordância com os dados de *HLB* do nonilfenol polietoxilado de *EON* 9,5, 8 e 5 disponíveis pelo fabricante. O número de *HLB* cresce com o aumento do número de grupamentos hidrofílicos.

Tabela 16: *HLB* calculado a partir do *EON* do surfatante nonilfenol polietoxilado e dados do fabricante (OXITENO, 2012).

EON	$HLB_{calculado}$	$HLB_{fabricante}$
9,5	13,1	13,0
9,0	12,8	-
8,5	12,6	-
8,0	12,3	12,3
7,5	12,0	-
7,0	11,6	-
6,5	11,3	-
6,0	10,9	10,9
5,5	10,5	-
5,0	10,0	10,0

Os resultados dos experimentos de inversão de fases para o sistema contendo surfatante não iônico, médias e desvios padrões estão apresentados no Apêndice F. Os resultados são apresentados nas Figuras 61, 62, 63, 64 e 65. Esses gráficos mostram o comportamento da condutividade versus *EON* e a correlação entre condutividade versus *HLB*.

A Figura 61 mostra a inversão de fases para o sistema modelo na temperatura de 40°C. O aumento de condutividade inicial é consequência das soluções de adição de água, cloreto de sódio e surfatante para manter a concentração fixa de surfatante. A inversão da emulsão O/A para A/O ocorreu entre *EON* 7,0 e 6,5, que corresponde ao *HLB* de 11,6 e 11,3. Entretanto, a inversão deveria ocorrer nas proximidades de *EON* de 7,5 (*HLB*=12). Neste experimento, a determinação anterior da temperatura de inversão de fases foi equivalente ao equilíbrio de fases para o desenvolvimento da rota de inversão. Nessa determinação da *PIT* foi obtida uma faixa de temperaturas de 40-44°C. Como a *PIT* cresce com o *EON*, ajustou-se a temperatura do experimento para 43°C. A Figura 62 apresenta os resultados para a inversão de fases induzida pela variação da cadeia hidrofílica do surfatante (*EON*) de fases a 43°C. Neste caso, a inversão de fases ocorre entre *EON* 7,5 e 7,0 e *HLB* 12 e 11,6.

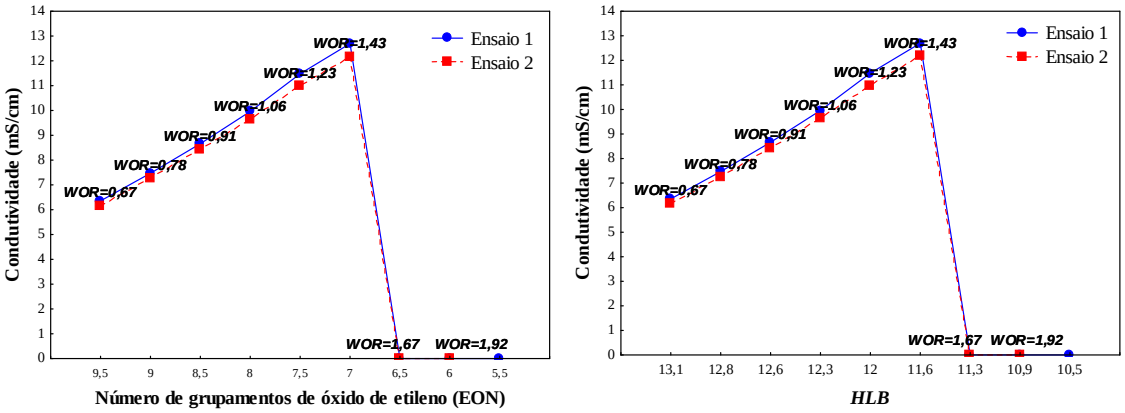

Figura 61: Inversão de fases do sistema contendo surfatante nonilfenol polietoxilado a 2%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio à temperatura de 40 ± 0,5 °C.

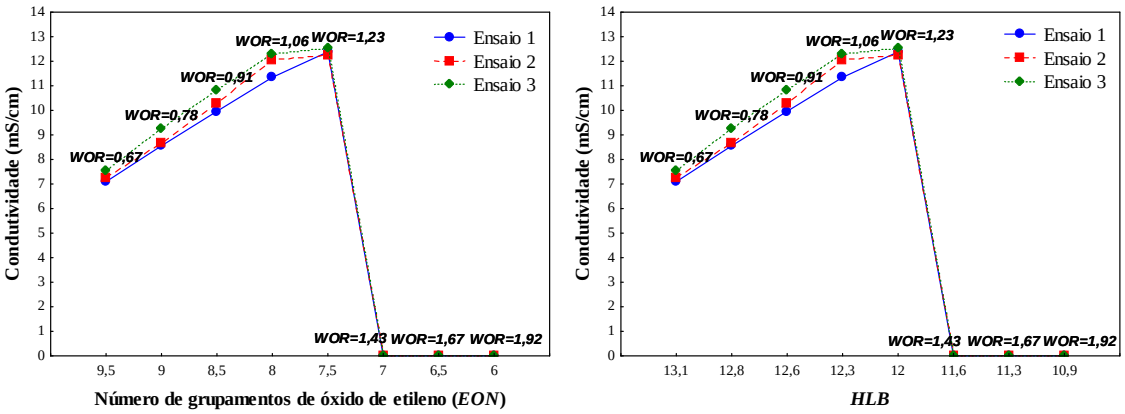

Figura 62: Inversão de fases do sistema contendo surfatante nonilfenol polietoxilado a 2%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio à temperatura de 43 ± 0,5 °C.

Nas Figuras 63 e 64 são mostrados os resultados para os experimentos com concentração de surfatante menores (0,5% e 1,0%). Como pode ser observada, a inversão não ocorre, pelo menos na faixa de *EON* (*HLB*) estudada.

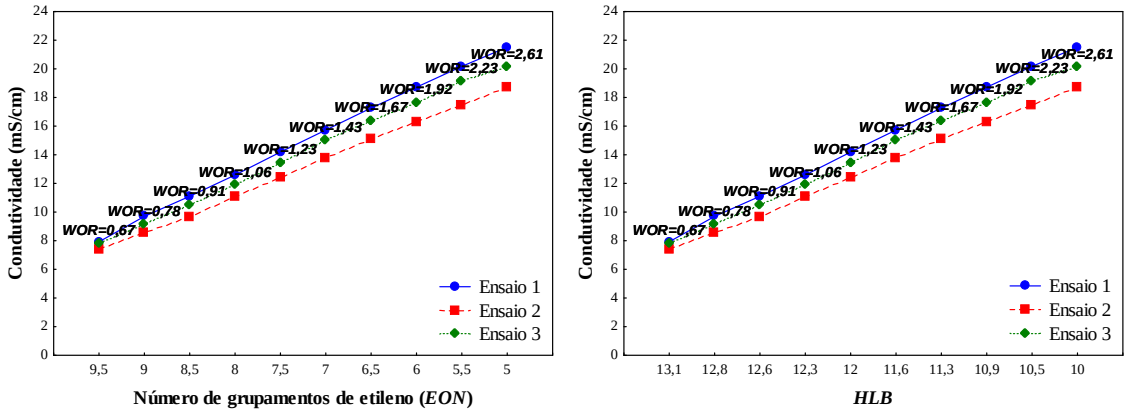

Figura 63: Inversão de fases do sistema contendo surfatante nonilfenol polietoxilado a 0,5%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio à temperatura de 43 ± 0,5 °C.

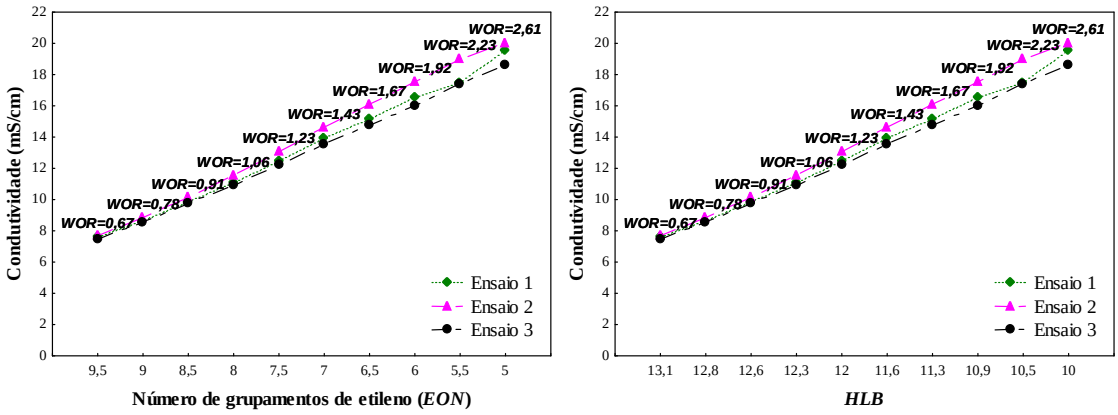

Figura 64: Inversão de fases do sistema contendo surfatante nonilfenol polietoxilado a 1%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio à temperatura de 43 ± 0,5 °C.

A Figura 65 mostra os resultados obtidos aumentando a concentração de surfatante para 3%. A inversão começou no *EON* 8,0 que apresentou condutividade intermediária (910 µS/cm) entre as emulsões O/A e A/O (*HLB*=12,6 e 12,3).

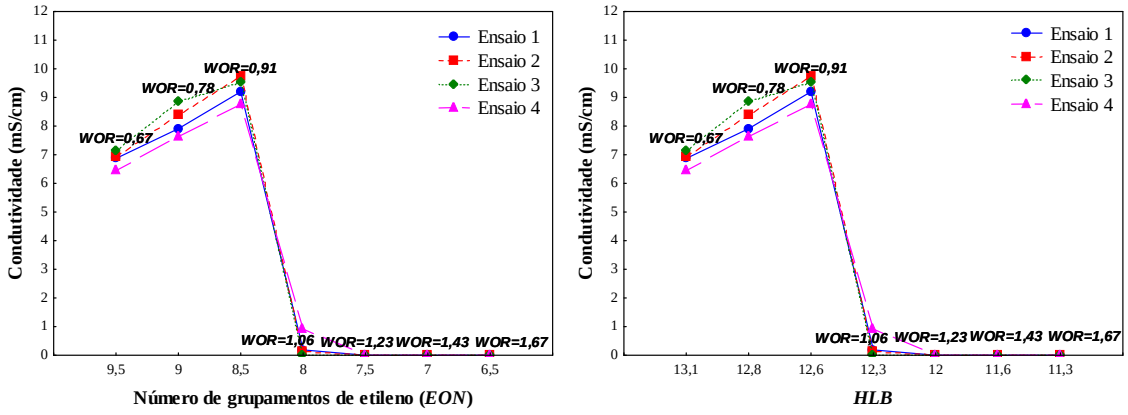

Figura 65: Inversão de fases do sistema contendo surfatante nonilfenol polietoxilado a 3%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio à temperatura de 43±0,5 °C.

Como foi indicado nas Figuras 61 a 65, nesse método de inversão de fases, variou-se a cadeia hidrofílica do surfatante e a RAO. Essa variação de RAO leva a proporções volumétricas desfavoráveis a inversão de fases por efeito da formulação. Pela regra de Bancroft, a fase contínua é a fase de solubilidade preferencial do surfatante. Entretanto, quando a razão entre água e óleo se afasta do valor unitário, a fase externa é geralmente a de maior proporção volumétrica. Isto pode ser observado nas Figuras 63 e 64 em que não se observou a inversão de fases com a modificação da afinidade do surfatante com o *HLB*. Entretanto, o aumento da concentração de surfatante favoreceu o efeito da formulação que promoveu a inversão (Figuras 61, 62 e 65). Após a inversão para O/A, essa morfologia foi mantida apesar das adições de água até RAO elevadas.

As emulsões finais dos experimentos da Figura 61, 62 e 65 apresentaram viscosidades consideravelmente mais elevadas do que as observadas nos experimentos das Figuras 63 e 64. Essa mudança de viscosidade é outro indicativo da inversão de fases uma vez que emulsões A/O são mais viscosas. A elevada fração volumétrica de água como fase dispersa também contribuiu para uma maior viscosidade pelo efeito do aumento de viscosidade com o aumento da fração volumétrica de fase dispersa descrito pela Krieger-Dougherty (ANISA et al., 2010). As emulsões A/O obtidas pela inversão de fases mostraram um volume separado de fases muito pequeno após alguns dias de repouso à temperatura ambiente, indicando uma boa estabilidade. Os surfatantes etoxilados podem propiciar valores de tensão interfacial muito pequenos próximos a *PIT* facilitando a quebra da emulsão em gotas muito menores. Isto aumentaria a estabilidade das emulsões formadas (WALSTRA, 2005).

O efeito da cadeia hidrofílica do surfatante polietoxilado foi avaliado por Sajjadi et al. (2003) e Salager et al. (1983). Sajjadi et al. avaliaram o efeito do comprimento da cadeia

hidrofílica do surfatante em um sistema modelo contendo nonilfenol polietoxilado para emulsões abnormais O/A/O. Nesse estudo, ele concluiu que a diminuição do *HLB* aumenta a estabilidade das gotas de água dispersas na fase óleo. No estudo de Salager et al. (1983), foi realizado uma varredura de *EON* para a região de 0,10<fw<0,90 utilizando a condutividade para monitorar o tipo de emulsão. Em *EON* mais baixos, as emulsões encontradas foram do tipo A/O e em valores maiores de *EON* a emulsão formada foi O/A, em concordância com os resultados obtidos aqui nas Figuras 61, 62 e 65 (SALAGER et al., 1983).

A não ocorrência de inversão de fases em concentrações mais baixas de surfatante, como nas Figuras 63 e 64, foi observado na literatura, mas para métodos variando a temperatura. A variação de *EON* e temperatura podem produzir efeitos similares no sistema, o que possibilita essas comparações. Smith e Lim (1993) previram que, quando um sistema passa pela *PIT*, a mudança de morfologia podia não acontecer se a concentração de anfifílico fosse suficientemente baixa. Binks (1993) e Pizzino et al. (2009) também não observaram inversão de fases para um sistema modelo contendo surfatante não iônico com a variação de temperatura em concentrações reduzidas desse surfatante. O motivo para essa não ocorrência de inversão não está consolidado e as explicações na literatura podem diferir. Para Binks (1993), em concentrações de surfatantes baixas ou concentrações menores que o valor de CMC do surfatante na fase do óleo, a regra de Bancroft é violada e as emulsões podem permanecer tipo O/A em temperaturas maiores que a *PIT*. Ele sugeriu que a concentração limitante para produzir a inversão da emulsão é metade a CMC na fase óleo. Pizzino et al. (2009) destacaram os conflitos entre efeitos termodinâmicos e cinéticos para explicar observações semelhantes as encontradas por Binks.

Para Pizzino et al. (2009) quando a concentração do surfatante encontra-se entre CMC na água e CMC no óleo, a inversão de fases pode ocorrer se a f_w utilizada está na região de inversão transicional e as variáveis de processo estejam apropriadas para atingir um equilíbrio "aparente" na interface. Dentre as variáveis de processo, destacaram a taxa de variação da temperatura. Esses efeitos cinéticos seriam preponderantes quando a concentração do surfatante se torna muito baixa ou a f_w for muito diferente do valor central da região trifásica.

Na Figura 65, a inversão de fases com 3% de surfatante ocorreu um *EON* maior do que a 2% e consequentemente em uma menor RAO. Esse fenômeno pode ser atribuído as diferentes partições dos componentes do surfatante polietoxilado. Pizzino et al. (2009) obtiveram resultados similares variando a concentração de um surfatante com cadeia de óxido de etileno.

Capítulo 5
Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

No presente estudo foram utilizados dois sistemas modelo para avaliar a inversão transicional contendo surfatante iônico *SDS* e surfatante não iônico nonilfenol etoxilado. Essa avaliação determinou a influência de variáveis de formulação e composição na morfologia das emulsões. De forma geral, os parâmetros que mais afetaram o comportamento de fases das emulsões foram a composição (RAO), a concentração de eletrólito e a concentração de cosurfatante para o sistema com surfatante iônico *SDS*. O comportamento de fases do sistema com surfatante não iônico nonilfenol etoxilado foi sensível à variação de temperatura, número de grupamentos médios de oxido de etileno (*EON*) e concentração do surfatante.

No sistema contendo surfatante iônico, a formulação ótima do sistema é sensível à variação de RAO entre 0,667 e 1,5, devido à lipofilicidade do cosurfatante n-pentanol, enquanto o aumento da concentração de surfatante pouco afetou o equilíbrio de fases na faixa de concentração mássica avaliada de 0,14% a 0,81%. A inversão de fases usando protocolo de regime estacionário e agitação contínua apresentou boa concordância com os resultados obtidos nos experimentos de equilíbrio de fases. A observação de valores de condutividades intermediários entre as morfologias O/A e A/O indicou um mecanismo de inversão envolvendo uma emulsão bicontínua de microemulsão, fase água e fase óleo na região de transição de inversão.

A influência do cosurfatante n-pentanol no comportamento de fases do sistema contendo surfatante iônico foi investigada nesse trabalho. A inversão de fases foi induzida pela variação da concentração volumétrica de cosurfatante entre 3,6% e 4,7% no sistema com concentração mássica de *SDS* de 0,27%. Entretanto, essa inversão acontece quando o cosurfatante tem forte impacto no balanço de afinidade do sistema (*SAD* ou *HLD*), como é o caso do n-pentanol.

Para a inversão de fases do sistema contendo surfatante não iônico, a temperatura, o número de grupamentos médios de óxido de etileno (*EON*) da cadeia hidrofílica do surfatante e a concentração do surfatante foram usados como parâmetros de análise. A inversão de fases, em regime estacionário com agitação contínua, foi possível pela variação do tamanho da cadeia em perturbações do tipo degrau no *EON* do surfatante entre 9,5 e 5,0 a uma

temperatura de 43ºC. Para isso, essa temperatura foi determinada previamente pelo método *PIT* para um *EON* do surfatante na faixa de variação de *EON* avaliada na inversão. A temperatura de inversão de fases aumenta com o crescimento da cadeia hidrofílica (*EON*) do surfatante não iônico polietoxilado. As temperaturas maiores de 40ºC favoreceram emulsões A/O. Nos casos de *EON* mais altos, a morfologia O/A foi observada, como reportado na literatura, devido às mudanças de afinidade do surfatante. Neste caso, a concentração de surfatante nonilfenol etoxilado teve forte impacto no comportamento de fases do sistema devido ao fenômeno de partição dos oligômeros do surfatante.

5.2 Sugestões

Os protocolos desenvolvidos funcionaram para promover a inversão de fases para os sistemas contendo surfatante iônico e surfatante não iônico. Nesse contexto, sugere-se para novos estudos avaliar esses protocolos como métodos de emulsificação. Para isso, um estudo aprofundado de tamanho de gotas e estabilidade de emulsões pode ser conduzido futuramente para investigar essas propriedades.

Na inversão de fases do sistema contendo surfatante iônico, foi observado um pequeno pico de condutividade após a inversão de fases na concentração de surfatante mais alta avaliada, que foi atribuído à formação de cristais líquidos. Porém, o sistema estudado apresentava álcool n-pentanol, que deveria impedir a formação dessas mesofases de cristais líquidos. Neste caso, foi sugerido que a quantidade de álcool foi insuficiente para evitar a formação de cristais líquidos. Entretanto, outra possibilidade é que esse pico esteja associado a uma mudança de fase contínua das emulsões da região trifásica de transição entre as morfologias O/A e A/O. Experimentos futuros na ausência e presença de álcool, utilizando outras técnicas de detecção de inversão de fases como o infravermelho próximo (*NIR*), podem contribuir para a consolidação de explicações para essa observação.

Outro aspecto a ser explorado é a determinação dos parâmetros da equação de *SAD* para o sistema contendo surfatante iônico *SDS*. Essa determinação é realizada através da mudança do sistema de Tipo III para Tipo II ou Tipo I e volta para Tipo III pela variação de parâmetros como salinidade, fase óleo, concentração ou tipo de cosurfatante e equivalência físico-química dessas variáveis. Com relação à fase óleo, visando a aplicação da inversão de fases no transporte de óleos pesados é importante a avaliação de uma fase óleo mais pesada. Para isso, pode-se aumentar o *ACN* da fase óleo ou utilizar solução modelo de heptano e tolueno com asfatenos e resinas como surfactantes.

Este trabalho também explorou a influência do cosurfacante na inversão de fases e conseguiu uma transição de fases com observação dos Tipos de Winsor. Na literatura foi reportado que surfatantes de cadeias menores que o pentanol tem pouco influência no balanço de afinidade. Dessa forma, seria interessante uma avaliação envolvendo o uso de cadeia menor (sec-butanol) e cadeia maior (n-hexanol) na inversão de fases.

No sistema contendo surfatante não iônico, os experimentos poderiam ser conduzidos na presença de álcool para evitar a formação de cristais líquidos. Assim, com a formação de cristais líquidos suprimida, as outras explicações para os fenômenos de histerese, como a ausência de inversão de fases com variação de temperatura ou mudança da cadeia hidrofílica do surfatante, poderiam ser melhor investigadas.

Referências Bibliográficas

AHMED, Nehal S.; NASSAR, Amal M.; ZAKI, Nael N.; GHARIEB, Hussein Kh. Formation of fluid heavy oil-in-water emulsions for pipeline transportation. **Fuel**, 78, p.593-600, 1999.

AL-ROMI, Youself; GEORGE, Reena; ELGIBALY, Ahmed; ELKAMEL, Ali. Use of a novel surfactant for improving the transportability/transportation of heavy/viscous crude oils. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, 42, p.235-243, 2004.

ALVAREZ, Galindo Johanna; SADLTLER, Véronique; CHOPLIN, Lionel; SALAGER, Jean-Louis. Viscous Oil Emulsification by Catastrophic Phase Inversion: Influence of Oil Viscosity and Process Conditions. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.50, p.5575-5583, 2011.

ANDRADE, Gecilaine Henriques. **Estudo da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e Próximo para Previsão das Propriedades do Petróleo e Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo**. 2009. 125 f. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro – Escola de Química, Universidade Federal de Química, Rio de Janeiro, 2009.

ANISA, A. N. Ilia; NOUR, Abdurahman H.; NOUR, Azhary H. Catastrophic and Transitional Phase Inversion of Water-in-Oil Emulsion for Heavy and Light Crude Oil. **Journal of Applied Sciences**, 2010, v.10, n.23, 3076-3083, 2010.

ARAÚJO, Evaldo Santos. **Caracterização Elétrica e Óptica de Transição de Fase em Coloides e Microemulsões**. 2009. 128f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Colegiado de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2009.

BINKS, B. P. Relationship between Microemulsion Phase Behaviour and Macroemulsion Type in Systems Containing Nonionic Surfactant. **Langmuir**, 1993, 9, 25.

CASTELLAN, Gilbert W. **Physical Chemistry**. 3ª Ed. Massachusstts: Addison-Wesley Publishing Company, 1983. 943p.

CHARIN, Rafael Mengotti; NELE, Márcio; TAVARES, Frederico W. Transitional Phase Inversion of Emulsions Monitored by In-Situ Near Infrared Spectroscopy. **Langmuir**, 29, p.5995–6003, 2013.

CURBELO, Fabiola Dias da Silva. **Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Surfatantes**. 2006. 169f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

DERKACH, Svelana. Rheology of Emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, 151, p.1-23, 2009.

FORGIARINI, A.; ESQUENA, J. GONZÁLEZ, C.; SOLANS, C. Formation of Nano-emulsions by Low-Energy Emulsification Methods at Constant Temperature. **Langmuir**, 17, p. 2076-2083, 2001.

GOMES, Diego Ângelo de Araújo. **Aplicação de microemulsões na solubilização de frações pesadas de petróleo**. 2009. 124f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

GROENEWEG , F.; AGTEROF, W. G. M.; JAEGER, P.; JANSEN J. J. M.; WIERINGA, J. A. ; KLAHN, J. K. On the Mechanism of the Inversion of Emulsions. **Institution of Chemical Engineer**s, v. 76, 1998.

HENRIQUES, Danielle Marranquiel. **Degradação Nonilfenol Polietoxilado e de Efluente Têxtil por Meio de Eletrocoagulação e Processo Fenton**. 2004. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, M. Asphaltene emulsions. In: SJÖBLOM, J. **Encyclopedic handbook of emulsion technology**. New York: Marcel Dekker, 2001.

LEE, Jong-Moon; LIM, Kyong-Hee; SMITH, Duane H. Formation of Two-Phase Multiple Emulsions by Inclusion of Continuous Phase into Dispersed Phase. **Langmuir**, 18, p.7334-7340, 2002.

MAIA FILHO, Dilson da Costa. **Efeito do Envelhecimento Sobre as Características de Emulsões de Petróleo do Tipo Água-em-Óleo**. 2010. 134f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MÁRQUEZ, L.; GRACIAS, A.; LACHAISE, J.; SALAGER, J. L.; ZAMBRANO, N. Hysteresis behaviour in temperature induced Emulsion Inversion. **Polym. Int.**, 52, p.590-593, 2003.

MCCLEMENTS, David Julian. Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 47, p.611–649, 2007.

MELO, Eduardo Montalvão. **Estabilidade de Emulsões de Petróleo em Sistemas Pressurizados**. 2007. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo) – Universidade de Tiradentes, Aracaju, 2007.

MORADPOUR, Hossein; CHAPOY, Antonin; TOHIDI, Bahman. Phase Inversion in Water-Oil Emulsions and Without Has Hydrates. **Energy &Fuels**, 25, 5736-5745, 2011.

NARAGAJAN, R. Theory of Micelle Formation: Quantitative Approach to Prediting Micellar Properties from Surfactant Molecular Structure. **Taylor & Francis Group**, Pennsylvania, 2003.

OXITENO. **Agroquímicos**. 2012. Disponível em: http://www.oxiteno.com.br/pdf/Oxiteno_Agro_20_portugues.pdf. Acesso em: 30 de ago. 2013.

PACHECO, Viviane Fagundes. **Desestabilização de emulsões de petróleo: avaliação da influência do meio**. 2009. 139f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia e Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PIZZINO, Aldo; MOLINIER, Valérie; CATTÉ, Marianne; ONTIVEROS, Jesús F.; SALAGER, Jean-Louis; AUBRY, Jean-Marie. Relationship Between Phase Behaviour and Emulsion Inversion for a Well-Defined Surfactant ($C_{10}E_4$)/n-Octane/Water Ternary System at Different Temperatures and Water/Oil Ratios. **I&EC research**, 52, p.4527-4538, 2013.

PIZZINO, Aldo; MOLINIER, Valérie; CATTÉ, Marianne; SALAGER, Jean-Louis; AUBRY, Jean-Marie. Bidimensional Analysis of the Phase Behaviour of a Well-Defined Surfactant ($C_{10}E_4$)/ Oil (n-Octane)/Water – Temperature System. **J. Phys. Chem. B**, 113, p.16142-16150, 2009.

RAMALHO, João Batista Vianey da Silva. **Efeito de bases desemulsificantes comerciais do tipo copolímero de poli (óxido de etileno-b-óxido de propileno) na desemulsificação de** emulsões água-em-óleo de petróleo: elucidação do mecanismo de desemulsificação. 2009. 120f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

RONDÓN, Miguel; BOURIAT, Patrick; LACHAISE, Jean; SALAGER, Jean-Louis. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Desemusier Action. **Energy and Fuels**, 20, p.1600-1604, 2006.

SAJJADI, S.; JAHANZAD, F.; YIEANNESKIS, M.; BROOKS; B. W. Phase Inversion in Abnormal O/A/O. 2. Effect of Surfactant Hydrophilic-Lipophilic Balance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 42, p. 3571-3577, 2003.

SALAGER, J. L. Emulsion properties and Related know-how to Attain Them. In: Nielloud F. e Marti-Mestres G., **Pharmaceutical Emulsions and Suspensions**, Chapter 3, Nova York, USA, Marcel Dekker, 2000.

SALAGER, J. L. Formulation Concepts for the Emulsion Maker. In: Nielloud F., e Marti-Mestres G., **Pharmaceutical Emulsions and Suspensions**, Chapter 2, Nova York, Marcel Dekker, 2000.

SALAGER, J., MIÑANA-PEREZ, M., PÉREZ-SÁNCHEZ, M., RAMIREZ-GOUVEIA, M., e ROJAS, C. Surfactant-Oil-Water systems near the affinity inversion Part III: The two kinds of emulsion inversion. J. Dispersion Science and Technology, v.4, p.313-329, 1983.

SALAGER, S., TYRODE, E., CELIS, M. T., e SALAGER, J. L. Influence of the stirrer inicial position on emulsion morphology. Making use of the local water-to-oil ratio concept for formulation engineering purpose. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.40, p.4808-4814, 2001.

SCHRAM, Laurier Lincoln. **Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Canada: Wiley-VCH, 2005. 447p.

SHAW, Ducan .J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4ª ed. Oxford: ButterRAOth-Heinemann, 1992. 306p.

SILVA, F., PEÑA, A., MIÑANA-PEREZ, M.; SALAGER, J. Dynamic inversion hysteresis of emulsions containing anionic surfactants. **Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.132, p.221-227, 1998.

SMITH, Duane H.; LIM, Kyung-Hee. Phase Emulsion Morphology Diagrams of nonionic Amphiphile/Oil/Water Systems and Their Interreationships. **Pure &Appl. Chem.**, v.65,n.5, p. 997-982, 1993.

SMITH, Duane H.; LIM, Kyung Hee; History and Status of the Emulsion Morphology Diagram for Two and Three Phase Emulsions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry,** v.6, 4, 201-211, 2000.

SONG, Daoyun; ZHANG, Wu; MELBY, Earl G.; GUPTA, Rakesh. An Instrumeted Mixer Setup for Making Tackifier Dispersions Used to Make Pressure-Sensitive Adhesives. **Meas. Sci. Technol**., 19, 2008.

SOUZA, Troner Assenheimer. **Inversão de Emulsões de Petróleo Usando Partículas Sólidas**. 2009. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

TADROS, Tharwat F. **Applied Surfactans: Principles and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2005.

TADROS, Tharwat F. **Emulsion Science and Technology: A General Introduction**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2009.

WALSTRA, Pieter. Emulsions. “Emulsions”. In: LYKLEMA, J., **Fundamentals of Interface and Colloid Science**, Chapter 8, Volume V, Elsevier, 2005.

Apêndice A

APÊNDICE A - DEMONSTRATIVOS DE CÁLCULOS DO EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA CONTENDO SURFATANTE IÔNICO

Dados:

Massa específica n-pentanol=0,815 g/ml

Massa específica heptano= 0,68 g/ml

Massa específica tolueno= 0,87 g/ml

Massa molecular n-pentanol= 72,15 g/gmol

Massa molecular heptano= 100,2 g/gmol

Massa molecular tolueno= 92,14 g/gmol

Massa molecular = 18g/gmol

Massa molecular SDS= 288 g/gmol

Cálculo da massa específica média da mistura equimolar de heptano e tolueno (HepTol):

Massa específica $\rightarrow$ base volumétrica

Base de cálculo: 2 mols de mistura equimolar de heptano e tolueno (1 mol de heptano + 1 mol de tolueno)

Massa de heptano =1 mol de heptano*100,2g/mol=100,2g

Volume de heptano=100,2g/0,68gml=147,4ml

Massa de tolueno =1 mol de toleuno*92,14g/mol=92,14g

Volume de tolueno=92,14g/0,87gml=105,9,ml

Volume total= 253,6ml

Fração volumétrica de heptano=147,4/253,6= 0,58

Fração volumétrica de tolueno=105,9/253,6=0,42

Assim:

Massa específica da misturar equimolar de heptano e tolueno:

$$\rho_{Heptol} = 0{,}58 * \rho_{Hep\tan o} + 0{,}42 * \rho_{Tolueno} = 0{,}58 \ \ * 0{,}68 + 042 * 0{,}87 = 0{,}76 g / ml$$

Cálculo da massa total no tubo de equilíbrio de fases:

Tubo: 1ml de n-pentanol

8ml de mistura equimolar de heptano e tolueno

8ml de solução aquosa de *SDS* +NaCl

Massa de n-pentanol= $1ml * \rho_{n-pentanol} = 1 * 0{,}815 = 0{,}815g$

Massa da mistura equimolar de heptano e tolueno = $8ml * \rho_{heptol} = 8 * 0{,}76 = 6{,}07g$ =

Massa de solução aquosa de *SDS*+NaCl= $8ml * \rho_{água} = 8 * 1 = 8g$

Massa total no tubo= 14,89g

Cálculo da solução de adição para 0,14% (m/m) de *SDS* e RAO=1

0,14g *SDS* 100g

m_{SDS} 14,89g

m_{SDS}= 0,0201g

Essa massa de SDS vem da solução de adição de *SDS*. Então:

0,0201g 8ml solução aquosa de *SDS*

x 100ml

x= 0,25g *SDS*/100ml de água

Cálculo da solução de adição para 0,14% (m/m) de *SDS* e RAO=0,667

0,201g 6,4ml solução aquosa de *SDS*

x 100ml

x= 0,31 *SDS*/100ml de água

Cálculo da solução de adição para 0,14% (m/m) de *SDS* e RAO=1,5

0,201g 9,6 ml solução aquosa de *SDS*

x 100ml

x= 0,21 *SDS*/100ml de água

Apêndice B

APÊNDICE B – PLANILHAS DESENVOLVIDAS PARA O PROTOCOLO DE INVERSÃO DE FASES SEMI-CONTÍNUO CONTENDO SURFATANTE IÔNICO

Cálculo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de *SDS* de 0,27% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,3 a 0,5.

Ponto	f_W água	Φ HepTol	Salinidade g/100g H_2O	Volume HepTol (ml)	Volume água (ml)	Volume n-pentanol (ml)	Volume Total (ml)	Massa Total (g)	Massa *SDS* (g)
1	0,30	0,70	1,8	350	150,00	31,25	531,25	441,28	1,19
2	0,32	0,68	1,9	350	164,71	32,17	546,88	456,73	1,23
3	0,34	0,66	2,0	350	180,30	33,14	563,45	473,12	1,27
4	0,36	0,64	2,1	350	196,88	34,18	581,05	490,54	1,32
5	0,38	0,62	2,2	350	214,52	35,28	599,80	509,08	1,37
6	0,40	0,60	2,3	350	233,33	36,46	619,79	528,86	1,42
7	0,42	0,58	2,4	350	253,45	37,72	641,16	550,00	1,48
8	0,44	0,56	2,5	350	275,00	39,06	664,06	572,64	1,54
9	0,46	0,54	2,6	350	298,15	40,51	688,66	596,97	1,60
10	0,48	0,52	2,7	350	323,08	42,07	715,14	623,17	1,67
11	0,50	0,50	2,8	350	350,00	43,75	743,75	651,47	1,75

Quantidades de n-pentanol, água e *SDS* nas soluções de adição calculadas para o estudo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl na concentração de *SDS* de 0,27% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,3 a 0,5.

Ponto	Volume de água adicionada (ml)	Volume de n-pentanol adicionado (ml)	*SDS* adicionado (g)	Massa de NaCl adicionado (g)
1	-	-	-	-
2	14,7	0,9	0,04	0,43
3	15,6	1,0	0,04	0,48
4	16,6	1,0	0,05	0,53
5	17,6	1,1	0,05	0,58
6	18,8	1,2	0,05	0,65
7	20,1	1,3	0,06	0,72
8	21,6	1,4	0,06	0,79
9	23,2	1,5	0,07	0,88
10	24,9	1,6	0,07	0,97
11	26,9	1,7	0,08	1,08

Cálculo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de *SDS* de 0,27% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,4 a 0,6.

Ponto	f_W água	Φ HepTol	Salinidade g/100g H_2O	Volume HepTol (ml)	Volume água (ml)	Volume n-pentanol (ml)	Volume Total (ml)	Massa Total (g)	Massa *SDS* (g)
1	0,40	0,60	1,8	300	200,00	31,25	531,25	453,30	1,22
2	0,42	0,58	1,9	300	217,24	32,33	549,57	471,42	1,27
3	0,44	0,56	2,0	300	235,71	33,48	569,20	490,84	1,32
4	0,46	0,54	2,1	300	255,56	34,72	590,28	511,69	1,37
5	0,48	0,52	2,2	300	276,92	36,06	612,98	534,15	1,43
6	0,50	0,50	2,3	300	300,00	37,50	637,50	558,40	1,50
7	0,52	0,48	2,4	300	325,00	39,06	664,06	584,67	1,57
8	0,54	0,46	2,5	300	352,17	40,76	692,93	613,23	1,65
9	0,56	0,44	2,6	300	381,82	42,61	724,43	644,38	1,73
10	0,58	0,42	2,7	300	414,29	44,64	758,93	678,51	1,82
11	0,60	0,40	2,8	300	450,00	46,88	796,88	716,04	1,92

Quantidades de n-pentanol, água e *SDS* nas soluções de adição calculadas para o estudo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl na concentração de *SDS* de 0,27% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,4 a 0,6.

Ponto	Volume de água adicionada (ml)	Volume de n-pentanol adicionado (ml)	Massa de *SDS* adicionado (g)	Massa de NaCl adicionado (g)
1	-	-	-	-
2	17,2	1,1	0,05	0,53
3	18,5	1,2	0,05	0,59
4	19,8	1,2	0,06	0,65
5	21,4	1,3	0,06	0,73
6	23,1	1,4	0,07	0,81
7	25,0	1,6	0,07	0,90
8	27,2	1,7	0,08	1,00
9	29,6	1,9	0,08	1,12
10	32,5	2,0	0,09	1,26
11	35,7	2,2	0,10	1,41

Cálculo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de *SDS* de 0,27% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,5 a 0,7.

Ponto	f_W água	Φ HepTol	Salinidade g/100g H_2O	Volume HepTol (ml)	Volume água (ml)	Volume n-pentanol (ml)	Volume Total (ml)	Massa Total (g)	Massa *SDS* (g)
1	0,50	0,50	1,8	250	250,00	31,25	531,25	465,33	1,25
2	0,52	0,48	1,9	250	270,83	32,55	553,39	487,23	1,31
3	0,54	0,46	2,0	250	293,48	33,97	577,45	511,03	1,37
4	0,56	0,44	2,1	250	318,18	35,51	603,69	536,99	1,44
5	0,58	0,42	2,2	250	345,24	37,20	632,44	565,42	1,52
6	0,60	0,40	2,3	250	375,00	39,06	664,06	596,70	1,60
7	0,62	0,38	2,4	250	407,89	41,12	699,01	631,27	1,70
8	0,64	0,36	2,5	250	444,44	43,40	737,85	669,68	1,80
9	0,66	0,34	2,6	250	485,29	45,96	781,25	712,61	1,91
10	0,68	0,32	2,7	250	531,25	48,83	830,08	760,91	2,04
11	0,70	0,30	2,8	250	583,33	52,08	885,42	815,64	2,19

Quantidades de n-pentanol, água e *SDS* nas soluções de adição calculadas para o estudo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl na concentração de *SDS* de 0,27% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,5 a 0,7.

Ponto	Volume de água adicionada (ml)	Volume de n-pentanol adicionado (ml)	Massa de *SDS* adicionado (g)	Massa de NaCl total (g)	Massa de NaCl adicionado (g)
1	-	-	-	4,50	-
2	20,8	1,3	0,06	5,15	0,65
3	22,6	1,4	0,06	5,87	0,72
4	24,7	1,5	0,07	6,68	0,81
5	27,1	1,7	0,08	7,60	0,91
6	29,8	1,9	0,08	8,63	1,03
7	32,9	2,1	0,09	9,79	1,16
8	36,5	2,3	0,10	11,11	1,32
9	40,8	2,6	0,12	12,62	1,51
10	46,0	2,9	0,13	14,34	1,73
11	52,1	3,3	0,15	16,33	1,99

Cálculo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de *SDS* de 0,41% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,3 a 0,5.

Ponto	f_W água	Φ HepTol	Salinidade g/100g H_2O	Volume HepTol (ml)	Volume água (ml)	Volume n-pentanol (ml)	Volume Total (ml)	Massa Total (g)	Massa *SDS* (g)
1	0,30	0,70	1,8	350	150,00	31,25	531,25	441,28	1,78
2	0,32	0,68	1,9	350	164,71	32,17	546,88	456,73	1,84
3	0,34	0,66	2,0	350	180,30	33,14	563,45	473,12	1,91
4	0,36	0,64	2,1	350	196,88	34,18	581,05	490,54	1,98
5	0,38	0,62	2,2	350	214,52	35,28	599,80	509,08	2,05
6	0,40	0,60	2,3	350	233,33	36,46	619,79	528,86	2,13
7	0,42	0,58	2,4	350	253,45	37,72	641,16	550,00	2,22
8	0,44	0,56	2,5	350	275,00	39,06	664,06	572,64	2,31
9	0,46	0,54	2,6	350	298,15	40,51	688,66	596,97	2,41
10	0,48	0,52	2,7	350	323,08	42,07	715,14	623,17	2,51
11	0,50	0,50	2,8	350	350,00	43,75	743,75	651,47	2,63

Quantidades de n-pentanol, água e *SDS* nas soluções de adição calculadas para o estudo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl na concentração de *SDS* de 0,41% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,3 a 0,5.

Ponto	Volume de água adicionada (ml)	Volume de n-pentanol adicionado (ml)	Massa de *SDS* adicionado(g)	Massa de NaCl adicionado (g)
1	-	-	-	-
2	14,7	0,9	0,06	0,43
3	15,6	1,0	0,07	0,48
4	16,6	1,0	0,07	0,53
5	17,6	1,1	0,07	0,59
6	18,8	1,2	0,08	0,65
7	20,1	1,3	0,09	0,72
8	21,6	1,3	0,09	0,79
9	23,1	1,4	0,10	0,88
10	24,9	1,6	0,11	0,97
11	26,9	1,7	0,11	1,08

Cálculo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de *SDS* de 0,41% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,4 a 0,6.

Ponto	f_W água	Φ HepTol	Salinidade g/100g H_2O	Volume HepTol (ml)	Volume água (ml)	Volume n-pentanol (ml)	Volume Total (ml)	Massa Total (g)	Massa *SDS* (g)
1	0,40	0,60	1,8	300	200,00	31,25	531,25	453,30	1,83
2	0,42	0,58	1,9	300	217,24	32,33	549,57	471,42	1,90
3	0,44	0,56	2,0	300	235,71	33,48	569,20	490,84	1,98
4	0,46	0,54	2,1	300	255,56	34,72	590,28	511,69	2,06
5	0,48	0,52	2,2	300	276,92	36,06	612,98	534,15	2,15
6	0,50	0,50	2,3	300	300,00	37,50	637,50	558,40	2,25
7	0,52	0,48	2,4	300	325,00	39,06	664,06	584,67	2,36
8	0,54	0,46	2,5	300	352,17	40,76	692,93	613,23	2,47
9	0,56	0,44	2,6	300	381,82	42,61	724,43	644,38	2,60
10	0,58	0,42	2,7	300	414,29	44,64	758,93	678,51	2,73
11	0,60	0,40	2,8	300	450,00	46,88	796,88	716,04	2,89

Quantidades de n-pentanol, água e *SDS* nas soluções de adição calculadas para o estudo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl na concentração de *SDS* de 0,41% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,4 a 0,6.

Ponto	Volume de água adicionada (ml)	Volume de n-pentanol adicionado (ml)	Massa de *SDS* adicionado (g)	Massa de NaCl adicionado (g)
1	-	-	-	-
2	17,2	1,1	0,07	0,53
3	18,5	1,2	0,08	0,59
4	19,8	1,2	0,08	0,65
5	21,4	1,3	0,09	0,73
6	23,1	1,4	0,10	0,81
7	25,0	1,6	0,11	0,90
8	27,2	1,7	0,12	1,00
9	29,6	1,9	0,13	1,12
10	32,5	2,0	0,14	1,26
11	35,7	2,2	0,15	1,41

Cálculo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de *SDS* de 0,41% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,5 a 0,7.

Ponto	f_w água	ΦHepTol	Salinidade g/100g H_2O	Volume HepTol (ml)	Volume água (ml)	Volume n-pentanol (ml)	Volume Total (ml)	Massa Total (g)	Massa *SDS* (g)
1	0,50	0,50	1,8	250	250,00	31,25	531,25	465,33	1,88
2	0,52	0,48	1,9	250	270,83	32,55	553,39	487,23	1,96
3	0,54	0,46	2,0	250	293,48	33,97	577,45	511,03	2,06
4	0,56	0,44	2,1	250	318,18	35,51	603,69	536,99	2,16
5	0,58	0,42	2,2	250	345,24	37,20	632,44	565,42	2,28
6	0,60	0,40	2,3	250	375,00	39,06	664,06	596,70	2,40
7	0,62	0,38	2,4	250	407,89	41,12	699,01	631,27	2,54
8	0,64	0,36	2,5	250	444,44	43,40	737,85	669,68	2,70
9	0,66	0,34	2,6	250	485,29	45,96	781,25	712,61	2,87
10	0,68	0,32	2,7	250	531,25	48,83	830,08	760,91	3,07
11	0,70	0,30	2,8	250	583,33	52,08	885,42	815,64	3,29

Quantidades de n-pentanol, água e *SDS* nas soluções de adição calculadas para o estudo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl na concentração de *SDS* de 0,41% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,5 a 0,7.

Ponto	Volume de água adicionada (ml)	Volume de n-pentanol adicionado (ml)	Massa de *SDS* adicionado (g)	Massa de NaCl adicionado (g)
1	-	-	-	-
2	20,83	1,30	0,09	0,65
3	22,64	1,42	0,10	0,72
4	24,70	1,54	0,10	0,81
5	27,06	1,69	0,11	0,91
6	29,76	1,86	0,13	1,03
7	32,89	2,06	0,14	1,16
8	36,55	2,28	0,15	1,32
9	40,85	2,55	0,17	1,51
10	45,96	2,87	0,19	1,73
11	52,08	3,26	0,22	1,99

Cálculo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de *SDS* de 0,54% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,3 a 0,5.

Ponto	f_W água	Φ HepTol	Salinidade g/100g H_2O	Volume HepTol (ml)	Volume água (ml)	Volume n-pentanol (ml)	Volume Total (ml)	Massa Total (g)	Massa *SDS* (g)
1	0,30	0,70	1,8	350	150,00	31,25	531,25	441,28	2,37
2	0,32	0,68	1,9	350	164,71	32,17	546,88	456,73	2,45
3	0,34	0,66	2,0	350	180,30	33,14	563,45	473,12	2,54
4	0,36	0,64	2,1	350	196,88	34,18	581,05	490,54	2,64
5	0,38	0,62	2,2	350	214,52	35,28	599,80	509,08	2,74
6	0,40	0,60	2,3	350	233,33	36,46	619,79	528,86	2,84
7	0,42	0,58	2,4	350	253,45	37,72	641,16	550,00	2,95
8	0,44	0,56	2,5	350	275,00	39,06	664,06	572,64	3,08
9	0,46	0,54	2,6	350	298,15	40,51	688,66	596,97	3,21
10	0,48	0,52	2,7	350	323,08	42,07	715,14	623,17	3,35
11	0,50	0,50	2,8	350	350,00	43,75	743,75	651,47	3,50

Quantidades de n-pentanol, água e *SDS* nas soluções de adição calculadas para o estudo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl na concentração de *SDS* de 0,54% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,3 a 0,5.

Ponto	Volume de água adicionada (ml)	Volume de n-pentanol adicionado (ml)	Massa de *SDS* adicionado (g)	Massa de NaCl adicionado (g)
1	-	-	-	-
2	14,7	0,9	0,08	0,43
3	15,6	1,0	0,09	0,48
4	16,6	1,0	0,09	0,53
5	17,6	1,1	0,10	0,58
6	18,8	1,2	0,11	0,65
7	20,1	1,3	0,11	0,72
8	21,6	1,4	0,12	0,79
9	23,2	1,5	0,13	0,88
10	24,9	1,6	0,14	0,97
11	26,9	1,7	0,15	1,08

Cálculo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de *SDS* de 0,54% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,4 a 0,6.

Ponto	f_W água	Φ HepTol	Salinidade g/100g H_2O	Volume HepTol (ml)	Volume água (ml)	Volume n-pentanol (ml)	Volume Total (ml)	Massa Total (g)	Massa *SDS* (g)
1	0,40	0,60	1,8	300	200,00	31,25	531,25	453,30	2,44
2	0,42	0,58	1,9	300	217,24	32,33	549,57	471,42	2,53
3	0,44	0,56	2,0	300	235,71	33,48	569,20	490,84	2,64
4	0,46	0,54	2,1	300	255,56	34,72	590,28	511,69	2,75
5	0,48	0,52	2,2	300	276,92	36,06	612,98	534,15	2,87
6	0,50	0,50	2,3	300	300,00	37,50	637,50	558,40	3,00
7	0,52	0,48	2,4	300	325,00	39,06	664,06	584,67	3,14
8	0,54	0,46	2,5	300	352,17	40,76	692,93	613,23	3,29
9	0,56	0,44	2,6	300	381,82	42,61	724,43	644,38	3,46
10	0,58	0,42	2,7	300	414,29	44,64	758,93	678,51	3,65
11	0,60	0,40	2,8	300	450,00	46,88	796,88	716,04	3,85

Quantidades de n-pentanol, água e *SDS* nas soluções de adição calculadas para o estudo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl na concentração de *SDS* de 0,54% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,4 a 0,6.

Ponto	Volume de água adicionada (ml)	Volume de n-pentanol adicionado (ml)	Massa de *SDS* adicionado (g)	Massa de NaCl adicionado (g)
1	-	-	-	-
2	17,2	1,1	0,10	0,53
3	18,5	1,2	0,10	0,59
4	19,8	1,2	0,11	0,65
5	21,4	1,3	0,12	0,73
6	23,1	1,4	0,13	0,81
7	25,0	1,6	0,14	0,90
8	27,2	1,7	0,15	1,00
9	29,6	1,9	0,17	1,12
10	32,5	2,0	0,18	1,26
11	35,7	2,2	0,20	1,41

Cálculo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de *SDS* de 0,54% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,5 a 0,7.

Ponto	f_W água	Φ HepTol	Salinidade g/100g H_2O	V HepTol (ml)	Volume água (ml)	Volume n-pentanol (ml)	Volume Total (ml)	Massa Total (g)	Massa *SDS* (g)
1	0,50	0,50	1,8	250	250,00	31,25	531,25	465,33	2,50
2	0,52	0,48	1,9	250	270,83	32,55	553,39	487,23	2,62
3	0,54	0,46	2,0	250	293,48	33,97	577,45	511,03	2,75
4	0,56	0,44	2,1	250	318,18	35,51	603,69	536,99	2,88
5	0,58	0,42	2,2	250	345,24	37,20	632,44	565,42	3,04
6	0,60	0,40	2,3	250	375,00	39,06	664,06	596,70	3,21
7	0,62	0,38	2,4	250	407,89	41,12	699,01	631,27	3,39
8	0,64	0,36	2,5	250	444,44	43,40	737,85	669,68	3,60
9	0,66	0,34	2,6	250	485,29	45,96	781,25	712,61	3,83
10	0,68	0,32	2,7	250	531,25	48,83	830,08	760,91	4,09
11	0,70	0,30	2,8	250	583,33	52,08	885,42	815,64	4,38

Quantidades de n-pentanol, água e *SDS* nas soluções de adição calculadas para o estudo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl na concentração de *SDS* de 0,54% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,5 a 0,7.

Ponto	Volume de água adicionada (ml)	Volume de n-pentanol adicionado (ml)	Massa de *SDS* adicionado (g)	Massa de NaCl adicionado (g)
1	-	-	-	-
2	20,83	1,30	0,12	0,65
3	22,64	1,42	0,13	0,72
4	24,70	1,54	0,14	0,81
5	27,06	1,69	0,15	0,91
6	29,76	1,86	0,17	1,03
7	32,89	2,06	0,19	1,16
8	36,55	2,28	0,21	1,32
9	40,85	2,55	0,23	1,51
10	45,96	2,87	0,26	1,73
11	52,08	3,26	0,29	1,99

Cálculo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de *SDS* de 0,81% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,3 a 0,5.

Ponto	f_W água	ΦHepTol	Salinidade g/100g H_2O	Volume HepTol (ml)	Volume água (ml)	Volume n-pentanol (ml)	Volume Total (ml)	Massa Total (g)	Massa *SDS* (g)
1	0,30	0,70	1,8	350	150,00	31,25	531,25	441,28	3,56
2	0,32	0,68	1,9	350	164,71	32,17	546,88	456,73	3,68
3	0,34	0,66	2,0	350	180,30	33,14	563,45	473,12	3,81
4	0,36	0,64	2,1	350	196,88	34,18	581,05	490,54	3,95
5	0,38	0,62	2,2	350	214,52	35,28	599,80	509,08	4,10
6	0,40	0,60	2,3	350	233,33	36,46	619,79	528,86	4,26
7	0,42	0,58	2,4	350	253,45	37,72	641,16	550,00	4,43
8	0,44	0,56	2,5	350	275,00	39,06	664,06	572,64	4,61
9	0,46	0,54	2,6	350	298,15	40,51	688,66	596,97	4,81
10	0,48	0,52	2,7	350	323,08	42,07	715,14	623,17	5,02
11	0,50	0,50	2,8	350	350,00	43,75	743,75	651,47	5,25

Quantidades de n-pentanol, água e *SDS* nas soluções de adição calculadas para o estudo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl na concentração de *SDS* de 0,81% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,3 a 0,5.

Ponto	Volume de água adicionada (ml)	Volume de n-pentanol adicionado (ml)	Massa de *SDS* adicionado (g)	Massa de NaCl adicionado (g)
Inicial	-	-	-	-
1	14,7	0,9	0,12	0,43
2	15,6	1,0	0,13	0,48
3	16,6	1,0	0,14	0,53
4	17,6	1,1	0,15	0,58
5	18,8	1,2	0,16	0,65
6	20,1	1,3	0,17	0,72
7	21,6	1,3	0,18	0,79
8	23,1	1,4	0,20	0,88
9	24,9	1,6	0,21	0,97
10	26,9	1,7	0,23	1,08

Cálculo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de *SDS* de 0,81% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,4 a 0,6.

Ponto	f_W água	ΦHepTol	Salinidade g/100g H_2O	Volume HepTol (ml)	Volume água (ml)	Volume n-pentanol (ml)	Volume Total (ml)	Massa Total (g)	Massa *SDS* (g)
Inicial	0,40	0,60	1,8	300	200,00	31,25	531,25	453,30	3,65
1	0,42	0,58	1,9	300	217,24	32,33	549,57	471,42	3,80
2	0,44	0,56	2,0	300	235,71	33,48	569,20	490,84	3,96
3	0,46	0,54	2,1	300	255,56	34,72	590,28	511,69	4,12
4	0,48	0,52	2,2	300	276,92	36,06	612,98	534,15	4,30
5	0,50	0,50	2,3	300	300,00	37,50	637,50	558,40	4,50
6	0,52	0,48	2,4	300	325,00	39,06	664,06	584,67	4,71
7	0,54	0,46	2,5	300	352,17	40,76	692,93	613,23	4,94
8	0,56	0,44	2,6	300	381,82	42,61	724,43	644,38	5,19
9	0,58	0,42	2,7	300	414,29	44,64	758,93	678,51	5,47
10	0,60	0,40	2,8	300	450,00	46,88	796,88	716,04	5,77

Quantidades de n-pentanol, água e *SDS* nas soluções de adição calculadas para o estudo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl na concentração de *SDS* de 0,81% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,4 a 0,6.

Ponto	Volume de água adicionada ml	Volume de n-pentanol adicionado (ml)	Massa de *SDS* adicionado (g)	Massa de NaCl adicionado (g)
Inicial	-	-	-	-
1	17,2	1,1	0,15	0,53
2	18,5	1,2	0,16	0,59
3	19,8	1,2	0,17	0,65
4	21,4	1,3	0,18	0,73
5	23,1	1,4	0,20	0,81
6	25,0	1,6	0,21	0,90
7	27,2	1,7	0,23	1,00
8	29,6	1,9	0,25	1,12
9	32,5	2,0	0,27	1,26
10	35,7	2,2	0,30	1,41

Cálculo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de *SDS* de 0,81% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,5 a 0,7.

Ponto	f_W água	Φ HepTol	Salinidade g/100g H_2O	Volume HepTol (ml)	Volume água (ml)	Volume n-pentanol (ml)	Volume Total (ml)	Massa Total (g)	Massa *SDS* (g)
Inicial	0,50	0,50	1,8	250	250,00	31,25	531,25	465,33	3,75
1	0,52	0,48	1,9	250	270,83	32,55	553,39	487,23	3,93
2	0,54	0,46	2,0	250	293,48	33,97	577,45	511,03	4,12
3	0,56	0,44	2,1	250	318,18	35,51	603,69	536,99	4,33
4	0,58	0,42	2,2	250	345,24	37,20	632,44	565,42	4,56
5	0,60	0,40	2,3	250	375,00	39,06	664,06	596,70	4,81
6	0,62	0,38	2,4	250	407,89	41,12	699,01	631,27	5,09
7	0,64	0,36	2,5	250	444,44	43,40	737,85	669,68	5,40
8	0,66	0,34	2,6	250	485,29	45,96	781,25	712,61	5,74
9	0,68	0,32	2,7	250	531,25	48,83	830,08	760,91	6,13
10	0,70	0,30	2,8	250	583,33	52,08	885,42	815,64	6,57

Quantidades de n-pentanol, água e *SDS* nas soluções de adição calculadas para o estudo do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl na concentração de *SDS* de 0,81% (m/m) e fração volumétrica de água variando de 0,5 a 0,7.

Ponto	Volume de água adicionada (ml)	Volume de n-pentanol adicionado (ml)	Massa de *SDS* adicionado (g)	Massa de NaCl total (g)	Massa de NaCl adicionado (g)
Inicial	-	-	-	4,50	-
1	20,8	1,3	0,18	5,15	0,65
2	22,6	1,4	0,19	5,87	0,72
3	24,7	1,5	0,21	6,68	0,81
4	27,1	1,7	0,23	7,60	0,91
5	29,8	1,9	0,25	8,63	1,03
6	32,9	2,1	0,28	9,79	1,16
7	36,5	2,3	0,31	11,11	1,32
8	40,8	2,6	0,35	12,62	1,51
9	46,0	2,9	0,39	14,34	1,73
10	52,1	3,3	0,44	16,33	1,99

Apêndice C

APÊNDICE C - PLANILHAS DESENVOLVIDAS PARA O PROTOCOLO DE INVERSÃO DE FASES SEMI-CONTÍNUO CONTENDO NÃO SURFATANTE IÔNICO

O objetivo da planilha de cálculo para o sistema contendo surfatante não iônico é variar o tamanho da cadeia do surfatante através do número de grupamentos de óxido de etileno (*EON*), fixando a concentração mássica do surfatante para uma faixa de razão volumétrica de água (RAO) de 0,667 (40% de água) a 1,5 (60%) de água. Então, desenvolveu o cálculo do volume de surfatante não iônico de etoxilado necessário para manter constante a concentração de surfatante para cada RAO. A faixa de RAO foi dividida de forma que cada RAO estivesse relacionado a um *EON*. A variação de *EON* adotada foi de 9,5 a 5,0 em degraus de 0,5. Com os volumes de surfatante não iônico calculados era possível através da regra de mistura calcular o *EON* requerido para diminuir em 0,5 o *EON* global do sistema. Entretanto, os valores indicados pela planilha desenvolvida não eram possíveis de serem obtidos (negativos ou nulos) como pode ser observado na planilha abaixo. Assim, escolheu-se o surfatante de valor de *EON* mais próximo do indicado pela planilha que se encontrava disponível no laboratório. A *EON* do surfatante não iônico adicionada para possibilitar a variação de 0,5 no *EON* global do sistema foi 1,8. Assim, a parte hachurada da planilha corresponde ao cálculo dos volumes de adição do surfatante iônico (*EON* 1,8) e solução aquosa de água para variar o *EON* global de 9,5 a 5,0 utilizando um degrau de 0,5. Com isso, não é possível trabalhar com a faixa de RAO planejada.

Cálculo do sistema nonilfenol polietoxilado/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de surfatante de 0,5% (m/m).

					***EON* de adição=**		**1,8**
EON	RAO **desejada**	**Volume H_2O total (ml)**	**Volume *EON* total (ml)**	***EON* necessário**	**Volume *EON* total (µL)**	**Volume $_{Solução\ NaCl\ 1\%}$ (ml)**	RAO **real**
9,5	0,67	30,0	0,375	9,5	375,0	30,0	0,67
9,0	0,76	34,2	0,396	**0,0**	401,0	35,2	0,78
8,5	0,85	38,3	0,417	**-1,0**	430,6	41,1	0,91
8,0	0,94	42,5	0,438	**-2,0**	464,2	47,8	1,06
7,5	1,04	46,7	0,458	**-3,0**	502,6	55,5	1,23
7,0	1,13	50,8	0,479	**-4,0**	546,6	64,3	1,43
6,5	1,22	55,0	0,500	**-5,0**	597,6	74,5	1,66
6,0	1,31	59,2	0,521	**-6,0**	657,1	86,4	1,92
5,5	1,41	63,3	0,542	**-7,0**	727,5	100,5	2,23
5,0	1,50	67,5	0,563	**-8,0**	812,1	117,4	2,61

Cálculo dos volumes de adição de surfatante não iônico (*EON* 1,8) e solução aquosa de cloreto de sódio 1% para o estudo do sistema nonilfenol polietoxilado/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de surfatante não iônico de 0,5% (m/m).

Ponto	**EON**	**Volume$_{EON1,8}$ adicionado (µl)**	**$V_{Solução\ NaCl\ 1\%}$ (ml)**
1	9,0	26	5,2
2	8,5	30	5,9
3	8,0	34	6,7
4	7,5	38	7,7
5	7,0	44	8,8
6	6,5	51	10,2
7	6,0	60	11,9
8	5,5	70	14,1
9	5,0	85	16,9

Cálculo do sistema surfatante não iônico polietoxilado *EON* 7,5/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de surfatante de 1% (m/m).

					***EON* de adição=**		**1,8**
EON	RAO **desejada**	**Volume H_2O total (ml)**	**Volume EON total (ml)**	***EON* necessário**	**Volume $_{EON}$ total (µL)**	**Volume $_{Solução\ NaCl\ 1\%}$ (ml)**	RAO **real**
9,0	0,76	34,2	0,792	**0,0**	802,1	35,2	0,78
8,5	0,85	38,3	0,833	**-1,0**	861,2	41,1	0,91
8,0	0,94	42,5	0,875	**-2,0**	928,4	47,8	1,06
7,5	1,04	46,7	0,917	**-3,0**	1005,1	55,5	1,23
7,0	1,13	50,8	0,958	**-4,0**	1093,3	64,3	1,43
6,5	1,22	55,0	1,000	**-5,0**	1195,2	74,5	1,66
6,0	1,31	59,2	1,042	**-6,0**	1314,3	86,4	1,92
5,5	1,41	63,3	1,083	**-7,0**	1455,0	100,5	2,23
5,0	1,50	67,5	1,125	**-8,0**	1624,3	117,4	2,61

Cálculo dos volumes de adição de surfatante não iônico (*EON* 1,8) e solução aquosa de cloreto de sódio 1% para o estudo do *EON* 7,5/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de surfatante não iônico de 1% (m/m).

Ponto	***EON***	**Volume *EON* 1,8 adicionado (µl)**	**Volume Solução NaCl 1% (ml)**
1	9,0	52	5,2
2	8,5	59	5,9
3	8,0	67	6,7
4	7,5	77	7,7
5	7,0	88	8,8
6	6,5	102	10,2
7	6,0	119	11,9
8	5,5	141	14,1
9	5,0	169	16,9

Cálculo do sistema nonilfenol polietoxilado/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de surfatante de 2% (m/m).

					***EON* de adição=**		**1,8**
EON	RAO **desejada**	**Volume H_2O total (ml)**	**Volume *EON* total (ml)**	***EON***	**Volume EON total (µL)**	**Volume Solução NaCl 1% (ml)**	RAO **real**
9,5	0,67	30,0	1,500		1500,0	30,0	0,67
9,0	0,76	34,2	1,583	**0,0**	1604,2	35,2	0,78
8,5	0,85	38,3	1,667	**-1,0**	1722,3	41,1	0,91
8,0	0,94	42,5	1,750	**-2,0**	1856,7	47,8	1,06
7,5	1,04	46,7	1,833	**-3,0**	2010,2	55,5	1,23
7,0	1,13	50,8	1,917	**-4,0**	2186,5	64,3	1,43
6,5	1,22	55,0	2,000	**-5,0**	2390,4	74,5	1,66
6,0	1,31	59,2	2,083	**-6,0**	2628,5	86,4	1,92
5,5	1,41	63,3	2,167	**-7,0**	2910,1	100,5	2,23
5,0	1,50	67,5	2,250	**-8,0**	3248,6	117,4	2,61

Cálculo dos volumes de adição de surfatante não iônico (*EON* 1,8) e solução aquosa de cloreto de sódio 1% para o estudo do nonilfenol polietoxilado/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de surfatante não iônico de 2% (m/m).

Ponto	***EON***	**Volume *EON* 1,8 adicionado (µl)**	**Volume Solução NaCl 1% (ml)**
1	9,0	104	5,2
2	8,5	118	5,9
3	8,0	134	6,7
4	7,5	154	7,7
5	7,0	176	8,8
6	6,5	204	10,2
7	6,0	238	11,9
8	5,5	282	14,1
9	5,0	339	16,9

Cálculo do sistema nonilfenol polietoxilado/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de surfatante de 3% (m/m).

					***EON* de adição=**		**1,8**
EON	RAO **desejada**	**Volume H_2O total (ml)**	**Volume *EON* total (ml)**	***EON***	**Volume *EON* total (µL)**	**Volume $_{Solução\ NaCl\ 1\%}$ (ml)**	RAO **real**
9,5	0,67	30,0	2,250		2250,0	30,0	0,67
9,0	0,76	34,2	2,375	**0,0**	2406,3	35,2	0,78
8,5	0,85	38,3	2,500	**-1,0**	2583,5	41,1	0,91
8,0	0,94	42,5	2,625	**-2,0**	2785,1	47,8	1,06
7,5	1,04	46,7	2,750	**-3,0**	3015,4	55,5	1,23
7,0	1,13	50,8	2,875	**-4,0**	3279,8	64,3	1,43
6,5	1,22	55,0	3,000	**-5,0**	3585,6	74,5	1,66
6,0	1,31	59,2	3,125	**-6,0**	3942,8	86,4	1,92
5,5	1,41	63,3	3,250	**-7,0**	4365,1	100,5	2,23
5,0	1,50	67,5	3,375	**-8,0**	4872,9	117,4	2,61

Cálculo dos volumes de adição de surfatante não iônico (*EON* 1,8) e solução aquosa de cloreto de sódio 1% para o estudo do nonilfenol polietoxilado/heptano+tolueno/água+cloreto de sódio na concentração de surfatante não iônico de 3% (m/m).

Ponto	***EON***	**$V_{EON\ 1,8}$ adicionado (µl)**	**$V_{Solução\ NaCl\ 1\%}$ (ml)**
1	9,0	156	5,2
2	8,5	177	5,9
3	8,0	202	6,7
4	7,5	230	7,7
5	7,0	264	8,8
6	6,5	306	10,2
7	6,0	357	11,9
8	5,5	422	14,1
9	5,0	508	16,9

Apêndice D

APÊNDICE D – RESULTADOS DO EQUILÍBRIO DE FASES

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 0,667 (40% de água), 0,14% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	2,3	2,6	2,5
Experimento 2	2,4	2,7	2,6
Experimento 3	2,4	2,6	2,5
Media	2,37	2,63	2,53
Desvio	0,06	0,06	0,06

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 1 (50% de água), 0,14% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	2,1	2,3	2,2
Experimento 2	2,1	2,6	2,3
Experimento 3	2,1	2,4	2,2
Media	2,10	2,43	2,23
Desvio	0,00	0,15	0,06

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 1,5 (60% de água), 0,14% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	1,9	2,0	1,9
Experimento 2	1,9	2,1	2,0
Experimento 3	1,9	2,1	2,0
Media	1,90	2,07	1,97
Desvio	0,00	0,06	0,06

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 0,667 (40% de água), 0,27% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	2,4	2,6	2,5
Experimento 2	2,4	2,7	2,5
Experimento 3	2,4	2,7	2,5
Media	2,40	2,67	2,50
Desvio	0,00	0,06	0,00

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 1 (50% de água), 0,27% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	2,1	2,3	2,2
Experimento 2	2,1	2,4	2,2
Experimento 3	2,2	2,4	2,3
Media	2,13	2,37	2,23
Desvio	0,06	0,06	0,06

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 1,5 (60% de água), 0,27% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	1,9	2,1	2,0
Experimento 2	1,9	2,1	2,0
Experimento 3	1,9	2,1	2,0
Media	1,90	2,10	2,00
Desvio	0,00	0,00	0,00

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 0,667 (40% de água), 0,41% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	2,3	2,6	2,5
Experimento 2	2,3	2,7	2,5
Experimento 3	2,4	2,6	2,5
Media	2,33	2,63	2,50
Desvio	0,06	0,06	0,00

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 1 (50% de água), 0,41% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	2,1	2,3	2,2
Experimento 2	2,1	2,4	2,2
Experimento 3	2,2	2,4	2,3
Media	2,13	2,37	2,23
Desvio	0,06	0,06	0,06

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 1,5 (60% de água), 0,41% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	1,9	2,0	2,0
Experimento 2	1,9	2,1	2,0
Experimento 3	2,0	2,1	2,0
Media	1,93	2,07	2,00
Desvio	0,06	0,06	0,00

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 0,667 (40% de água), 0,54% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	2,4	2,6	2,5
Experimento 2	2,4	2,6	2,5
Experimento 3	2,4	2,6	2,5
Media	2,4	2,6	2,5
Desvio	0,00	0,00	0,00

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 1 (50% de água), 0,54% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	2,2	2,4	2,3
Experimento 2	2,2	2,4	2,3
Experimento 3	2,2	2,4	2,3
Media	2,2	2,4	2,3
Desvio	0,00	0,00	0,00

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 1,5 (60% de água), 0,54% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	2,0	2,1	2,0
Experimento 2	1,9	2,1	2,0
Experimento 3	1,9	2,1	2,0
Media	1,93	2,10	2,00
Desvio	0,06	0,00	0,00

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 0,667 (40% de água), 0,81% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	2,4	2,6	2,5
Experimento 2	2,4	2,6	2,5
Experimento 3	2,4	2,6	2,5
Media	2,4	2,6	2,5
Desvio	0,00	0,00	0,00

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 1 (50% de água), 0,81% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	2,3	2,4	2,3
Experimento 2	2,2	2,4	2,3
Experimento 3	2,2	2,4	2,3
Media	2,23	2,40	2,30
Desvio	0,06	0,00	0,00

Valores de salinidade nos limites críticos do equilíbrio trifásico e formulação ótima para o sistema de RAO 1,5 (60% de água), 0,81% de *SDS* (m/m) e razão equimolar de heptano e tolueno.

	Limite Inferior Crítico	Limite Superior Crítico	Formulação Ótima
Experimento 1	2,0	2,1	2,0
Experimento 2	1,9	2,1	2,0
Experimento 3	1,9	2,1	2,0
Media	1,93	2,10	2,00
Desvio	0,06	0,00	0,00

Apêndice E

APÊNDICE E – RESULTADOS DA INVERSÃO DE FASES DO SISTEMA CONTENDO SURFATANTE IÔNICO

Inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,27% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,3 e salinidade inicial de 1,8g NaCl /100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl /100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica.

Salinidade (g/100g H_2O)	Condutividade (mS/cm)					Média	Desvio Padrão
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5		
1,8	5,84	6,03	5,78	6,08	6,02	5,95	0,13
1,9	6,65	6,83	5,42	6,89	6,82	6,52	0,62
2,0	7,33	6,75	5,29	7,80	7,16	6,86	0,96
2,1	7,82	8,41	7,94	8,37	4,99	7,51	1,43
2,2	0,456	0,249	0,778	0,372	0,547	0,480	0,20
2,3	0,067	0,001	0,509	0,262	0,045	0,177	0,21
2,4	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,00
2,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
2,6	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
2,7	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
2,8	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,00

Inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,27% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade inicial de 1,8g NaCl /100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 NaCl g/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica.

Salinidade (g/100g H_2O)	Condutividade (mS/cm)							Média	Desvio Padrão
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5	Experimento 6	Experimento 7		
1,8	8,26	8,04	8,07	8,23	7,79	8,43	8,18	8,14	0,20
1,9	7,94	7,66	6,77	6,85	8,70	6,20	5,18	7,04	1,17
2,0	8,66	9,45	8,31	8,24	5,40	8,53	8,42	8,14	1,27
2,1	9,40	8,19	9,98	10,69	3,72	6,18	2,66	7,26	3,15
2,2	1,018	0,684	0,917	0,881	0,680	0,897	1,473	0,936	0,27
2,3	0,042	0,012	0,033	0,081	0,010	0,022	0,002	0,029	0,03
2,4	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,00
2,5	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,00
2,6	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,00
2,7	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,00
2,8	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,00

Inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,27% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,5 e salinidade inicial de 1,8g NaCl /100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 NaCl g/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica.

Salinidade (g/100g H_2O)	Condutividade (mS/cm)					Média	Desvio Padrão
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5		
1,8	7,38	9,39	8,10	10,78	11,00	9,33	1,60
1,9	1,09	9,33	11,05	10,68	10,99	8,63	4,27
2,0	0,16	2,60	3,65	4,85	9,19	4,09	3,34
2,1	0,006	0,228	0,243	0,385	0,669	0,306	0,24
2,2	0,000	0,013	0,009	0,009	0,020	0,010	0,01
2,3	0,000	0,003	0,001	0,003	0,006	0,003	0,00
2,4	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,002	0,00
2,5	0,001	0,002	0,001	0,002	0,004	0,002	0,00
2,6	0,001	0,002	0,003	0,003	0,004	0,003	0,00
2,7	0,002	0,004	0,007	0,004	0,005	0,004	0,00
2,8	0,000	0,007	0,009	0,006	0,006	0,005	0,00

Inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,41% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,3 e salinidade inicial de 1,8g NaCl /100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 NaCl g/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica.

Salinidade (g/100g H_2O)	Condutividade (mS/cm)			Média	Desvio Padrão
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3		
1,8	5,95	5,87	5,62	5,81	0,17
1,9	6,74	6,65	6,42	6,61	0,17
2,0	7,61	7,50	7,29	7,47	0,16
2,1	8,59	8,35	8,25	8,40	0,18
2,2	5,65	1,82	1,12	2,86	2,44
2,3	0,973	0,821	0,731	0,842	0,12
2,4	0,040	0,019	0,001	0,020	0,02
2,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
2,6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
2,7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
2,8	0,001	0,000	0,001	0,001	0,00

Inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,41% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade inicial de 1,8g NaCl /100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 NaCl g/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica.

Salinidade (g/100g H_2O)	Condutividade (mS/cm)				Média	Desvio Padrão
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4		
1,8	8,77	8,75	8,84	8,51	8,72	0,14
1,9	9,78	9,75	9,87	9,53	9,73	0,14
2,0	10,78	10,78	10,94	10,06	10,64	0,39
2,1	0,90	0,81	3,49	0,95	1,54	1,30
2,2	0,455	0,648	1,159	0,120	0,596	0,43
2,3	0,004	0,005	0,019	0,002	0,008	0,01
2,4	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,00
2,5	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,00
2,6	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,00
2,7	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,00
2,8	0,004	0,003	0,003	0,002	0,003	0,00

Inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,41% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,5 e salinidade inicial de 1,8g NaCl /100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 NaCl g/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica.

Salinidade (g/100g H_2O)	Condutividade (mS/cm)			Média	Desvio Padrão
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3		
1,8	10,83	10,83	10,86	10,84	0,02
1,9	12,41	12,10	11,74	12,08	0,34
2,0	3,11	1,91	1,83	2,29	0,72
2,1	0,280	0,008	0,107	0,132	0,14
2,2	0,011	0,001	0,005	0,006	0,01
2,3	0,004	0,000	0,004	0,003	0,00
2,4	0,005	0,000	0,003	0,003	0,00
2,5	0,006	0,001	0,004	0,004	0,00
2,6	0,008	0,001	0,006	0,005	0,00
2,7	0,011	0,001	0,010	0,007	0,01
2,8	0,017	0,002	0,014	0,011	0,01

Inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,54% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,3 e salinidade inicial de 1,8g NaCl /100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl /100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica.

Salinidade (g/100g H_2O)	Condutividade (mS/cm)				Média	Desvio Padrão
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4		
1,8	5,73	5,65	5,43	5,27	5,52	0,21
1,9	6,48	6,38	6,20	6,00	6,26	0,21
2,0	7,31	7,19	7,04	6,78	7,08	0,23
2,1	8,21	8,03	7,95	7,63	7,96	0,24
2,2	8,41	5,07	7,02	7,11	6,90	1,37
2,3	0,663	0,857	0,695	0,545	0,690	0,13
2,4	0,508	0,384	0,602	0,624	0,530	0,11
2,5	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,00
2,6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
2,7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
2,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00

Inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,54% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade inicial de 1,8g NaCl /100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl /100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica.

Salinidade (g/100g H_2O)	Condutividade (mS/cm)			Média	Desvio Padrão
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3		
1,8	8,01	7,91	8,06	7,99	0,08
1,9	8,93	8,78	8,98	8,89	0,11
2,0	9,94	9,76	9,96	9,89	0,11
2,1	8,40	5,54	6,15	6,70	1,51
2,2	1,40	1,33	1,47	1,40	0,07
2,3	0,020	0,024	0,027	0,024	0,00
2,4	0,001	0,001	0,001	0,001	0,00
2,5	0,000	0,000	0,001	0,000	0,00
2,6	0,001	0,001	0,000	0,001	0,00
2,7	0,001	0,000	0,002	0,001	0,00
2,8	0,002	0,477	0,001	0,160	0,27

Inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,54% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,5 e salinidade inicial de 1,8g NaCl /100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl /100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica.

Salinidade (g/100g H_2O)	Condutividade (mS/cm)			Media	Desvio Padrão
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3		
1,8	10,72	10,60	10,54	10,62	0,09
1,9	11,53	11,60	11,47	11,53	0,06
2,0	2,66	4,00	2,97	3,21	0,70
2,1	0,549	1,452	0,963	0,988	0,45
2,2	0,023	0,036	0,026	0,028	0,01
2,3	0,003	0,006	0,005	0,005	0,00
2,4	0,001	0,003	0,003	0,002	0,00
2,5	0,001	0,001	0,000	0,001	0,00
2,6	0,006	0,005	0,002	0,004	0,00
2,7	0,006	0,006	0,005	0,005	0,00
2,8	0,008	0,008	0,008	0,008	0,00

Inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,81% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,3 e salinidade inicial de 1,8g NaCl /100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl /100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica.

Salinidade (g/100g H_2O)	Condutividade (mS/cm)				Média	Desvio Padrão
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4		
1,8	5,78	5,74	6,07	5,84	5,86	0,15
1,9	6,51	6,54	6,89	6,63	6,64	0,17
2,0	7,29	7,37	7,76	7,49	7,48	0,20
2,1	8,14	8,24	8,64	8,37	8,35	0,22
2,2	8,60	8,17	8,82	7,06	8,16	0,78
2,3	0,598	0,830	1,143	1,440	1,003	0,37
2,4	1,563	0,774	1,117	0,724	1,045	0,39
2,5	0,025	0,000	0,005	0,001	0,008	0,01
2,6	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,00
2,7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
2,8	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,00

Inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,81% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,4 e salinidade inicial de 1,8g NaCl /100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl/100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica.

Salinidade (g/100g H_2O)	Condutividade (mS/cm)			Média	Desvio Padrão
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3		
1,8	8,06	8,21	8,14	8,14	0,08
1,9	8,95	9,15	9,06	9,05	0,10
2,0	9,71	9,91	9,88	9,83	0,11
2,1	3,20	5,70	2,31	3,74	1,75
2,2	2,49	2,82	2,35	2,55	0,24
2,3	0,140	0,182	0,061	0,128	0,06
2,4	0,001	0,001	0,001	0,001	0,00
2,5	0,001	0,001	0,001	0,001	0,00
2,6	0,001	0,000	0,001	0,001	0,00
2,7	0,001	0,001	0,001	0,001	0,00
2,8	0,001	0,000	0,001	0,001	0,00

Inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,81% de *SDS*, fração volumétrica de água inicial de 0,5 e salinidade inicial de 1,8g NaCl /100g H_2O. Para cada incremento de 0,1 g NaCl /100g H_2O de salinidade também há incremento de 0,02 na fração volumétrica.

Salinidade (g/100g H_2O)	Condutividade (mS/cm)			Média	Desvio Padrão
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3		
1,8	10,89	10,82	11,51	11,07	0,38
1,9	11,67	11,80	12,08	11,85	0,21
2,0	3,90	4,95	4,58	4,48	0,54
2,1	1,361	2,629	0,690	1,560	0,98
2,2	0,034	0,082	0,021	0,046	0,03
2,3	0,008	0,011	0,007	0,009	0,00
2,4	0,006	0,007	0,005	0,006	0,00
2,5	0,006	0,006	0,006	0,006	0,00
2,6	0,008	0,006	0,009	0,008	0,00
2,7	0,010	0,011	0,010	0,010	0,00
2,8	0,015	0,014	0,013	0,014	0,00

Inversão de fases do sistema *SDS*+n-pentanol/heptano+tolueno/água+NaCl com 0,27% de *SDS*, RAO=0,5 e salinidade de 2,8g NaCl/100g H_2O variando a concentração volumétrica de n-pentanol.

Concentração de n-pentanol (v/v)	Condutividade (mS/cm)			Média	Desvio Padrão
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3		
3,60%	14,63	15,42	14,04	14,70	0,69
3,70%	13,85	14,70	13,15	13,90	0,78
3,79%	2,00	3,02	3,27	2,76	0,67
3,89%	2,51	2,00	1,05	1,85	0,74
3,98%	0,537	0,40	0,26	0,40	0,14
4,08%	0,091	0,073	0,055	0,07	0,02
4,17%	0,028	0,020	0,014	0,02	0,01
4,27%	0,010	0,008	0,008	0,01	0,00
4,37%	0,006	0,006	0,005	0,01	0,00
4,46%	0,005	0,005	0,005	0,00	0,00
4,55%	0,004	0,004	0,005	0,00	0,00
4,65%	0,004	0,004	0,004	0,00	0,00
4,74%	-	0,004	0,001	0,00	0,00

Apêndice F

APÊNDICE F - RESULTADOS DA INVERSÃO DE FASES DO SISTEMA CONTENDO NÃO SURFATANTE NÃO IÔNICO

Inversão de fases do sistema contendo surfatante não iônico etoxilado a 2%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio a temperatura de 40 ± 0,5 °C.

RAO	*EON*	Condutividade (mS/cm)		Media	Desvio Padrão
		Experimento 1	Experimento 2		
0,67	9,5	6,36	6,16	6,26	0,14
0,78	9,0	7,47	7,26	7,37	0,15
0,91	8,5	8,66	8,44	8,55	0,16
1,06	8,0	9,96	9,65	9,81	0,22
1,23	7,5	11,48	10,98	11,23	0,35
1,43	7,0	12,70	12,18	12,44	0,36
1,66	6,5	0,000	0,000	0,00	0,00
1,92	6,0	0,000	0,000	0,00	0,00
2,23	5,5	0,000	-	-	-
2,61	5,0	-	-	-	-

Inversão de fases do sistema contendo surfatante não iônico etoxilado a 2%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio a temperatura de 43 ± 0,5 °C.

RAO	*EON*	Condutividade (mS/cm)			Média	Desvio Padrão
		Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3		
0,67	9,5	7,10	7,26	7,55	7,30	0,23
0,78	9,0	8,56	8,67	9,25	8,82	0,37
0,91	8,5	9,96	10,28	10,82	10,35	0,43
1,06	8,0	11,35	12,06	12,28	11,90	0,49
1,23	7,5	12,38	12,22	12,54	12,38	0,16
1,43	7,0	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00
1,66	6,5	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00
1,92	6,0	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00
2,23	5,5	-	-	0,00	-	-
2,61	5,0	-	-	-	-	-

Inversão de fases do sistema contendo surfatante não iônico etoxilado a 0,5% (m/m), mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio a temperatura de 43 ± 0,5 °C

RAO	*EON*	Condutividade (mS/cm)			Média	Desvio Padrão
		Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3		
0,67	9,5	7,92	7,40	7,85	7,73	0,28
0,78	9,0	9,70	8,59	9,15	9,15	0,55
0,91	8,5	11,10	9,69	10,52	10,44	0,71
1,06	8,0	12,58	11,12	11,91	11,87	0,73
1,23	7,5	14,19	12,46	13,45	13,36	0,87
1,43	7,0	15,73	13,75	15,02	14,83	1,00
1,66	6,5	17,27	15,09	16,39	16,25	1,10
1,92	6,0	18,72	16,31	17,66	17,56	1,21
2,23	55,0	20,17	17,47	19,14	18,93	1,36
2,61	5,0	21,51	18,69	20,11	20,11	1,41

Inversão de fases do sistema contendo surfatante não iônico etoxilado a 1%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio a temperatura de 43 ± 0,5 °C.

RAO	*EON*	Condutividade (mS/cm)					Média	Desvio Padrão
		Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5		
0,67	9,5	7,60	7,68	7,59	7,69	7,45	7,60	0,09
0,78	9,0	9,36	8,92	8,66	8,85	8,58	8,87	0,31
0,91	8,5	11,15	10,49	9,88	10,13	9,74	10,28	0,56
1,06	8,0	13,26	12,03	11,11	11,55	10,94	11,78	0,93
1,23	7,5	15,26	13,61	12,46	13,06	12,25	13,33	1,20
1,43	7,0	17,17	15,29	13,91	14,64	13,57	14,91	1,43
1,66	6,5	18,66	16,92	15,16	16,11	14,76	16,32	1,55
1,92	6,0	15,80	18,45	16,58	17,54	16,01	16,88	1,11
2,23	5,5	17,41	16,70	17,49	19,03	17,35	17,60	0,86
2,61	5,0	19,24	17,51	19,52	20,04	18,64	18,99	0,97

Inversão de fases do sistema contendo surfatante não iônico etoxilado a 3%, mistura equimolar de heptano e tolueno como fase óleo e fase água com 1% de cloreto de sódio a temperatura de 43 ± 0,5 °C.

RAO	*EON*	Condutividade (mS/cm)				Média	Desvio Padrão
		Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4		
0,67	9,5	6,87	6,93	7,12	6,44	6,84	0,29
0,78	9,0	7,91	8,37	8,87	7,65	8,20	0,53
0,91	8,5	9,20	9,72	9,53	8,76	9,30	0,42
1,06	8,0	0,19	0,12	0,00	0,91	0,30	0,41
1,23	7,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,43	7,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,66	6,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,92	6,0	-	-	-	0,00	-	-
2,23	5,5	-	-	-	0,00	-	-
2,61	5,0	-	-	-	0,00	-	-