



**Glaucia Teixeira da Silva**

**Estudo da coalescência de gotas de óleo  
em água usando nanopartículas**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-  
graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Márcio da Silveira Carvalho  
Coorientadora: Dra. Maria João Brito Moura

Rio de Janeiro  
Maio de 2018



**Glaucia Teixeira da Silva**

**Estudo da coalescência de gotas de óleo  
em água usando nanopartículas**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**Dra. Maria João Brito Moura**

Coorientadora

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes**

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**Profa. Aurora Pérez Gramatges**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico - PUC-Rio

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Glaucia Teixeira da Silva**

Glaucia Teixeira da Silva graduou-se em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro [2013].

#### Ficha Catalográfica

Silva, Glaucia Teixeira da

Estudo da coalescência de gotas de óleo em água usando nanopartículas / Glaucia Teixeira da Silva ; orientador: Márcio da Silveira Carvalho ; co-orientadora: Maria João Brito Moura. – 2018.

115 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2018.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Interface óleo-água. 3. Coalescência. 4. Sílica. 5. Laponita. 6. Dióxido de titânio. I. Carvalho, Márcio da Silveira. II. Moura, Maria João Brito. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD: 621

A Deus, que ilumina meu caminho,  
a minha família e ao meu noivo que  
não mediram esforços para que eu  
chegasse até esta etapa de minha  
vida.

## Agradecimento

Primeiramente a Deus, pela dádiva da vida e pelo seu infinito amor que sempre me ajuda a não desistir dos meus sonhos.

Aos meus pais Virginia e Anivaldo, minha base, por tanto amor, dedicação, incentivo para que meus sonhos se tornassem realidade.

Ao meu irmão Fausto por me tornar capaz de enfrentar novos desafios sabendo que estará sempre ao meu lado.

A minhas avós Edimeia e Maria Antonia, e a família de Goiás que tanto amo.

Ao meu noivo Rodrigo, pelo seu amor, carinho, paciência e sua incansável boa vontade em me ajudar em todas as etapas da pesquisa, não medindo esforços em nenhum momento. Por ser meu melhor amigo e meu futuro esposo.

Aos meus sogros, Maria Ivonilda e Pedro, que sempre me apoiaram e me incentivaram a concluir esta etapa importante de minha vida

Aos meus amigos Daniele Dias, Ademir Freire, Tálita Botti, Vivian Suzano, Rodrigo Oliveira, Aline Gomes, Lucy Regis, Rafael Offrede, Isabela Fernandes, ao técnico do LMMP, Leonardo Moreira e a prof<sup>a</sup> da PUC, Cecília Vilani, por todo carinho, ajuda e incentivo para que eu chegasse até aqui.

Aos meus orientadores, professor Marcio Carvalho e Maria Moura pela confiança e transmissão de conhecimento ao longo do meu mestrado, e por serem pacientes, solícitos e amigos.

Aos meus colegas de pesquisa do Laboratório de Micro-Hidrodinâmica em Meios Porosos, amigos e professores da PUC-Rio.

À CAPES e à PUC-Rio pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

A todos aqueles que neste período estiveram presentes e contribuíram de alguma forma na minha caminhada.

## Resumo

Silva, Glaucia Teixeira da; Carvalho, Marcio da Silveira; Moura, Maria João Brito. **Estudo da coalescência de gotas de óleo em água usando nanopartículas.** Rio de Janeiro, 2018. 115p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Muitas indústrias, como as de petróleo, cosméticos e farmacêuticos, buscam estabilizar emulsões de forma efetiva e com menor custo. O uso de partículas sólidas como agentes emulsificantes (emulsões Pickering) tem apresentado grandes benefícios, como custo e estabilidade das emulsões, quando comparados aos surfactantes, que são utilizados na emulsão clássica. A eficácia de uma determinada partícula na estabilização de uma emulsão depende das suas propriedades e da sua interação com as fases oleosa e aquosa da emulsão. Essas partículas sólidas adsorvem-se na interface óleo-água criando uma fina camada entre as fases, evitando a coalescência das gotas. Uma forma de estudar a estabilidade de emulsões Pickering é analisar o experimento de coalescência de duas interfaces óleo-água que são forçadas uma contra a outra. A metodologia deste trabalho baseou-se em medições do tempo de coalescência de uma gota de óleo, presente em uma dispersão aquosa de nanopartículas, quando a mesma é forçada contra uma interface óleo-água. Para a correta visualização e registro do momento da coalescência da gota utilizou-se uma câmera de alta velocidade (Photron FastCam SA3). As nanopartículas utilizadas foram: Laponita® RD, dióxido de titânio HAc e Aerosil® R972. Observou-se tempos de coalescência maiores para testes com dispersões aquosas de Laponita® RD 1,0% (m/m) e de Aerosil® R972 0,0024% (m/m) do que para testes com água pura (Milli-Q®).

## Palavras-chave

Coalescência; Emulsões Pickering; Sílica; Laponita; Dióxido de titânio; Interface óleo-água.

## Abstract

Silva, Glaucia Teixeira da; Carvalho, Marcio da Silveira (Advisor); Moura, Maria João Brito (Co-Advisor). **Study of coalescence of oil droplets in water using nanoparticles**. Rio de Janeiro, 2018. 115p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Several industries, such as oil and gas, cosmetics, and pharmaceutical, seek to stabilize emulsions more effectively and at a lower cost. As compared to surfactants, which are used in classic emulsions, the use of solid particles as emulsifying agents (Pickering emulsions) has presented great benefits, including lower costs and better emulsion stability. A particle's effectiveness on stabilizing an emulsion is related to its properties, as well as its interaction with the oil and water phases of the emulsion. These solid particles adsorb at the oil-water interface, creating a thin layer between the phases, and thus avoiding the coalescence of the droplets. One method to study the stability of Pickering emulsions is to analyze the coalescence experiment of two oil-water interfaces that are forced against each other. The methodology of this work was based on measurements of the coalescence time of an oil droplet in an aqueous dispersion of nanoparticles, when it is forced against an oil-water interface. A high speed camera (Photron FastCam SA3) was used for the proper visualization and recording of the moment of drop coalescence. The three types of nanoparticles used were: Laponite® RD, titanium dioxide HAc, and Aerosil® R972. Longer coalescence times were observed for tests with aqueous dispersions of Laponite® RD 1.0% (w/w) and Aerosil® R972 0.0024% (w/w) versus tests with plain water (Milli-Q®).

## Keywords

Coalescence; Pickering emulsions; Silica; Laponite; Titanium dioxide; Interface oil-water.

# Sumário

1	Introdução	16
1.1.	Revisão bibliográfica	18
1.1.1.	Emulsões Pickering	18
1.1.2.	Coalescência	20
1.1.3.	Reologia de interface	22
1.1.4.	Tensoativos	24
1.1.5.	Emulsões estabilizadas por nanopartículas de Laponita® RD	25
1.1.6.	Emulsões estabilizadas por nanopartículas de dióxido de titânio	32
1.1.7.	Emulsões estabilizadas por nanopartículas de sílica	33
1.2.	Objetivo do trabalho	34
2	Abordagem experimental	35
2.1.	Bancada experimental	35
2.1.1.	Sistema de injeção de fluido	39
2.1.2.	Sistema óleo-água	40
2.1.3.	Equipamento de visualização da gota e da interface óleo-água	42
2.1.4.	Equipamentos auxiliares de ajuste de foco, zoom e enquadramento	43
2.1.5.	Dispositivo de iluminação	45
2.1.6.	Acessório de medição do tempo de coalescência	45
2.1.7.	Acessório para eliminar interferências do ambiente	46
2.2.	Materiais	46
2.2.1.	Óleo	46
2.2.2.	Água	47
2.2.3.	Surfactantes	47
2.2.4.	Nanopartículas	48
2.3.	Procedimento experimental	52
2.3.1.	Procedimento padrão	52
2.3.2.	Preparo da solução de surfactante	58
2.3.3.	Preparo da dispersão de Laponita® RD	58
2.3.4.	Preparo da dispersão de dióxido de titânio modificado (TiO <sub>2</sub> -HAc)	59

2.3.5. Preparo da dispersão da Aerosil® R972	59
2.4. Experimento da caracterização da reologia de interface	62
3 Resultados	66
3.1. Análise do volume da gota de óleo	66
3.2. Análise 1 – Água Milli-Q®	68
3.3. Análise 2 – Solução de surfactante CS 370	69
3.4. Análise 3 – Dispersões aquosas de Laponita® RD e NaCl	71
3.4.1. Laponita® RD 1,5% (m/m)	72
3.4.2. Laponita® RD 1,0% (m/m)	76
3.4.3. Laponita® RD 0,5% (m/m)	83
3.4.4. Conclusão dos experimentos de coalescência das dispersões aquosas de Laponita® RD	84
3.5. Análise 4 – Dispersões aquosas de TiO <sub>2</sub> – HAc	85
3.6. Análise 5 – Dispersões aquosas de Aerosil® R972	86
3.6.1. Experimento de coalescência	87
3.6.2. Experimento de coalescência com controle de temperatura no preparo da dispersão	89
3.6.3. Experimento de coalescência com controle de temperatura no preparo da dispersão e com troca de cubeta	91
3.6.4. Conclusão dos experimentos de coalescência das dispersões de Aerosil® R972	105
4 Comentários finais / Sugestões	106
4.1. Conclusão	106
4.2. Sugestões futuras	108
5 Referências bibliográficas	109
6 Anexo	113

## Lista de figuras

Figura 1 – Posição de uma partícula esférica numa interface plana óleo-água para $\theta_{ow}$ menor, igual e maior que $90^\circ$ .	18
Figura 2 – Comparação de uma emulsão com surfactantes e uma com partículas sólidas.	19
Figura 3 – Modelo de um problema de gota-líquido no processo de coalescência.	21
Figura 4 – Teste mecânico dinâmico de uma amostra.	24
Figura 5 – Representação da molécula do dodecanoato de sódio.	25
Figura 6 – Moléculas de tensoativos livres presentes nas superfícies do sistema óleo-água e micelas presentes no fase bulk do sistema.	25
Figura 7 – (a) Fórmula empírica da Laponita® RD; (b) Estrutura ideal da Laponita® RD; (c) Disco de Laponita® RD.	26
Figura 8 – Diagrama de fase da dispersão aquosa de Laponita® RD com NaCl a $25^\circ\text{C}$ . ■ – dispersão com flocos e sobrenadante claro; ▲ – dispersão levemente turva com aparência de gel; ● – dispersão viscosa e levemente turva; ○ – dispersão clara; ◆ – dispersão clara com aparência de gel.	27
Figura 9 – Emulsões tolueno com dispersões aquosas de diferentes concentrações de Laponita® RD (representadas pelos números abaixo de cada bloco), em 0,1 M de NaCl.	28
Figura 10 – (a) Esquema experimental da formação de emulsões óleo em água estabilizadas por Laponita® RD, por meio de um dispositivo microfluídico. (b) Formação da gota na junção T no chip microfluídico.	28
Figura 11 – Emulsões O/A estabilizadas por dispersões aquosas de: (a) Laponita® RD 1,5% (m/m) + 0,05 M de NaCl – no primeiro dia do preparo; (b) Laponita® RD 1,5% (m/m) + 0,05 M de NaCl – após 5 dias do preparo; (c) Laponita® RD 1,5% (m/m) + 0,5 M de NaCl – no primeiro dia do preparo; Laponita® RD 1,5% (m/m) + 0,5 M de NaCl – após 12 dias do preparo.	29
Figura 12 – Resultados da tensão interfacial da gota versus tempo em diferentes dispersões aquosas de Laponita® RD.	30
Figura 13 – Resultados do módulo elástico interfacial da gota versus tempo em diferentes dispersões aquosas de Laponita® RD.	31
Figura 14 – Imagem de uma gotícula de óleo na interface com a água.	32
Figura 15 – Imagem representativa do experimento deste trabalho.	35
Figura 16 – Esquema da bancada experimental	36

Figura 17 – Bancada experimental – 1- Bomba de seringa Harvard Apparatus; 2- Seringa Hamilton GASTIGHT®; 3- Conjunto cubeta mais agulha (Figura 18); 4- lâmpada LED; 5- Câmera FASTCAM SA3; 6- Computador; 7- Cronômetro; 8- e 9- Elevadores; 10- Caixa de papelão.	37
Figura 18 – (a) Parte principal do experimento; (b) Zoom do conjunto cubeta+agulha no sistema óleo-água; (c) Zoom da gota de óleo e a interface óleo-água na cubeta.	38
Figura 19 – Determinação do diâmetro da gota (linha vermelha).	40
Figura 20 – Desenho da cubeta de vidro.	41
Figura 21 – Cubeta com óleo, água e gota de óleo.	42
Figura 22 – Câmera de alta velocidade colorida (FastCam SA3 – modelo 60K).	42
Figura 23 – Conjunto câmera, adaptador e lentes.	43
Figura 24 – (a) Agulha utilizada no experimento; (b) Zoom da agulha, indicando a ponta de injeção por meio do círculo vermelho (c) Ajuste de foco de acordo com a ponta de injeção da agulha.	44
Figura 25 – Carro que deslocava horizontalmente o Elevador 2 (Figura 24a).	44
Figura 26 – (a) Elevador 2; (b) Elevador 2 acoplado com o carro.	45
Figura 27 – Balança analítica mais picnômetro.	52
Figura 28 – Ajuste da posição da agulha.	54
Figura 29 – Volumes de cada componente no sistema óleo-água. Obs.: Volume da fase óleo: $V_{\text{óleo}}=10$ mL; Volume da fase água: $V_{\text{água}}=40$ mL; Volume da gota de óleo: $V_{\text{óleo}}=\text{variável}$ .	55
Figura 30 – Distância padrão entre a gota de óleo até a interface óleo-água.	56
Figura 31 – Subida da gota de óleo para a interface óleo-água.	56
Figura 32 – Gota de óleo encostada na interface óleo-água, observada pela câmera de alta velocidade.	57
Figura 33 – Sequência da coalescência da gota de óleo observada na câmera de alta velocidade.	57
Figura 34 – (a) Laponita® RD em água após pesagem. (b) Dispersão de Laponita® RD em água realizada pelo conjunto homogeneizador ULTRA-TURRAX® T25 (IKA) mais elemento dispersor S25N-18G-ST, em banho frio.	59
Figura 35 – (a) Frasco com água Milli-Q® dentro de um banho de água, sobre a placa de aquecimento com o sensor de temperatura (fio laranja). (b) Termopar (fio amarelo) no interior do frasco da dispersão. (c) Sistema	

de preparo completo, com temperatura do banho e da água do frasco estabilizadas em 40°C.	61
Figura 36 – Tensiômetro Tracker TECLIS.	62
Figura 37 – Imagem esquemática dos ciclos ativos e brancos.	64
Figura 38 – Interface do software WINDROP na etapa de obtenção dos módulos elásticos e viscosos interfaciais.	65
Figura 39 – Bomba de seringa Harvard Apparatus Elite 11.	67
Figura 40 – Tempo de coalescência da gota de óleo em diferentes volumes de gota de óleo, em um meio com água pura.	69
Figura 41 – (a) Gota de óleo na água pura (Milli-Q®); (b) Gota de óleo na solução de surfactante CS 370; (c) Gota de óleo na solução de surfactante CS 370 na interface óleo-água.	70
Figura 42 – Dispersão de Laponita® RD 1,5% (m/m) + NaCl 0,10 M em água pura.	72
Figura 43 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento. Concentração de Laponita® RD: 1,5% (m/m).	75
Figura 44 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, no dia 0. Concentração de Laponita® RD: 1,0% (m/m).	77
Figura 45 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, no dia 7. Concentração de Laponita® RD: 1,0% (m/m).	78
Figura 46 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, nos dias 0 e 7. Concentração de Laponita® RD: 1,0% (m/m).	78
Figura 47 – Dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% + 0,01 M de NaCl (dia 7) no sistema óleo-água.	80
Figura 48 – Dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% + 0,008 M de NaCl (dia 0) no sistema óleo-água.	80
Figura 49 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, nos dias 0 e 7. Concentração de Laponita® RD: 1,0% (m/m); Concentração de NaCl: 0,006 M.	82
Figura 50 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, no dia 0. Concentração de Laponita® RD: 0,5% (m/m).	84
Figura 51 – Dispersão de dióxido de titânio modificado em água pura. Concentração usada de TiO <sub>2</sub> – HAc: 0.22% (m/m).	86

Figura 52 – Esquema do sistema óleo + dispersão de sílica R972 em água pura.	87
Figura 53 – Tempo de coalescência da gota de óleo em seis diferentes tempos de envelhecimento, em diferentes dias. Concentração de sílica R972: 0,0024% (m/m).	88
Figura 54 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, em diferentes dias. Concentração de sílica: 0,0024% (m/m).	90
Figura 55 – Sistema água-óleo utilizado para os testes de reologia interfacial.	92
Figura 56 – (a) Módulo elástico interfacial e (b) Tensão interfacial entre a gota de óleo e a água pura.	93
Figura 57 – Caso B – Sistema com duas interfaces óleo-água.	94
Figura 58 – (a) Módulo elástico interfacial e (b) Tensão interfacial, dos Casos A e B.	95
Figura 59 – Sistema do Caso S+O.	97
Figura 60 – (a) Módulo elástico interfacial e (b) Tensão interfacial do Caso S+O, em três diferentes concentrações.	98
Figura 61 – (a) Gota de óleo com sílica R972 no início do experimento de elasticidade; (b) Gota de óleo com sílica R972 após 2 horas de experimento de elasticidade.	99
Figura 62 – (a) Módulo elástico interfacial e (b) Tensão interfacial nos Casos B e S+O. Concentração de sílica R972= 0,0024% (m/m)	100
Figura 63 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, em diferentes dias. Concentração de sílica R972: 0,0024% (m/m).	103
Figura 64 – Emulsão O/A estabilizadas por nanopartículas Aerosil® R972 (0,0024% m/m), visto pelo microscópio ZEISS.	105
Figura 65 - Conjunto agulha + seringa + cubeta no Tensiômetro Tracker TECLIS.	113
Figura 66 - Janela de volume apresentada no programa Tensiômetro Tracker TECLIS.	114
Figura 67 – Módulo de elasticidade do Caso B durante 11 horas (660 min).	115

## Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedades do Drakeol® 7	46
Tabela 2 – Propriedades do STEOL® CS-370	48
Tabela 3 – Propriedades da Laponita® RD	49
Tabela 4 – Concentrações estudadas de dispersões aquosas de Laponita® RD com ou sem sal e seus respectivos resultados na estabilidade da emulsão após 30 dias de preparo	49
Tabela 5 – Propriedades do dióxido de titânio	50
Tabela 6 – Propriedades da Aerosil® R972	51
Tabela 7 – Caracterização reológica da interface em diferentes condições	65
Tabela 8 – Resultado da medição do diâmetro e do cálculo do volume da gota	67
Tabela 9 – Condições dos experimentos de água Milli- Q®	68
Tabela 10 – Condições dos experimentos de água mais surfactante	71
Tabela 11 – Mapeamento de testes com diversas concentrações estudadas de dispersões aquosas de Laponita® RD com ou sem sal, baseadas no estudo de Gholamipour-Shirazi, Carvalho e Fossum (2016)	71
Tabela 12 – Condições dos experimentos de água mais Laponita® RD 1,5 % (m/m)	74
Tabela 13 – Avaliação dos resultados dos experimentos de água mais Laponita® RD 1,5 % (m/m)	75
Tabela 14 – Condições dos experimentos de água mais Laponita® RD 1,0 % (m/m)	77
Tabela 15 – Avaliação dos resultados dos experimentos de água mais Laponita® RD 1,0 % (m/m)	79
Tabela 16 – Incertezas de medição dos experimentos de água mais Laponita® RD 1,0 % (m/m) no dia 0	79
Tabela 17 – Condições dos experimentos de água mais Laponita® RD 1,0 % (m/m) + NaCl 0,006 M	81
Tabela 18 – Avaliação dos resultados dos experimentos de água mais Laponita® RD 1,0 % (m/m) + NaCl 0,006 M	82
Tabela 19 – Condições dos experimentos de água mais Laponita® RD 0,5% (m/m)	83

Tabela 20 – Avaliação dos resultados de água mais Laponita® RD 0,5% (m/m)	84
Tabela 21 – Condições dos experimentos de água + Aerosil® R972	87
Tabela 22 – Avaliação dos resultados dos experimentos de água mais Aerosil® R972 0,0024 % (m/m)	88
Tabela 23 – Condições dos experimentos de água + Aerosil® R972	89
Tabela 24 – Avaliação dos resultados dos experimentos de água mais Aerosil® R972 0,0024 % (m/m), com controle de temperatura no preparo da dispersão	90
Tabela 25 – Condições dos experimentos de água + Aerosil® R972	101
Tabela 26 – Resultado do experimento de coalescência tabelado (água + Aerosil® R972)	102
Tabela 27 – Avaliação dos resultados dos experimentos de água + Aerosil® R972	103
Tabela 28 – Avaliação das incertezas de medição dos experimentos de água + Aerosil® R972	104
Tabela 29 – Resultados de todos os experimentos de coalescência deste trabalho	107

# 1 Introdução

O cenário atual referente ao uso de emulsões em diferentes aplicações tem caminhado juntamente com o avanço da tecnologia de produção e estabilização de emulsões. A busca de meios que estabilizam essas emulsões de forma efetiva e de menor custo é uma das metas das indústrias petrolíferas, de cosméticos e de farmacêuticos.

Sistema coloidal que contém dois líquidos imiscíveis em que um está disperso no outro em forma de pequenas gotas caracteriza uma emulsão, que a respeito de um sistema contendo óleo e água, pode ser do tipo O/A, óleo em água, ou A/O, água em óleo. Na emulsão A/O, a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua e na emulsão O/A, o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua. (YAMATO et al 2009)

Para uma emulsão ser estável, ou seja, para as fases não se separarem após um certo tempo, é necessária a presença de agentes emulsificantes que conseguem migrar efetivamente para a interface. Esses agentes reduzem a tensão interfacial e evitam ou retardam o processo de coalescência das gotas. (ENGELKE, 2012)

Ao longo do processo de estabilização há o aumento da área interfacial do sistema, que leva a uma difusão das moléculas de agentes emulsificantes até a formação de um filme estável. Isso ocorre devido à distribuição não homogênea desses agentes emulsificantes. Com esse movimento de difusão, a fase contínua é “arrastada”, onde se observa um líquido entre as gotas, o qual evita a coalescência. Esse processo é chamado de efeito Gibbs-Marangoni, que é considerado um mecanismo relacionado à estabilização de emulsões. (SOARES, 2017)

Outros agentes de estabilização são citados abaixo (SOARES, 2017):

- a adsorção de agentes emulsificantes na interface óleo-água, que diminui os valores de tensão interfacial e facilita a formação de gotas;
- a formação de um filme interfacial rígido ao redor das gotas, que resiste a deformações de compressões e, conseqüentemente, a coalescência das gotas.

- a repulsão da dupla camada elétrica, em que a presença de cargas similares previne colisões das gotas e, assim, o processo de coalescência;
- a baixa concentração da fase dispersa, que reduz os efeitos de colisão;
- a alta viscosidade, que diminui a existência de eventos como a coalescência.

A classificação das emulsões vai depender se a fase dispersante é água ou óleo, além do tipo de agente emulsificante aplicado, ou do volume das fases óleo e água apresentado. (ZANON, 2010)

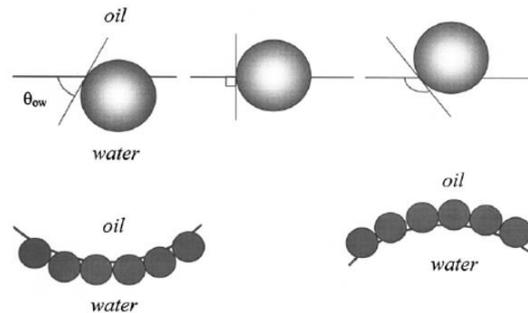
Agentes emulsificantes como os surfactantes possuem uma cadeia polar e apolar na sua estrutura, em que a parte polar, hidrofílica, tem afinidade com água, e a apolar, hidrofóbica, o oposto. Tendo essa cadeia anfifílica, esses agentes emulsificantes podem atuar em emulsões O/A ou A/O.

Com o avanço da tecnologia, o surgimento de novos mecanismos que garantam a estabilidade nas emulsões permitiu obter sistemas como emulsões múltiplas (O/A/O, por exemplo), nanoemulsões, microemulsões e emulsões com cristal líquido. (ZANON, 2010)

O uso de partículas sólidas tem sido um grande avanço para a melhoria da estabilidade de emulsões. Emulsões estabilizadas por partículas sólidas são chamadas de emulsões Pickering.

A classificação das emulsões que apresentam partículas sólidas vai depender da molhabilidade desses materiais, isto é: se eles forem molháveis em água, estabilizam emulsões óleo em água. (PICKERING, 1907)

Segundo Aveyard *et al* (2003), a molhabilidade das partículas esféricas é quantificada pelo ângulo de contato que elas fazem na interface óleo-água (Figura 1). Se o ângulo ( $\theta_{ow}$ ) for menor que  $90^\circ$ , elas estabilizam emulsões O/A, mas se forem maior que  $90^\circ$ , estabilizam A/O. Em adição, emulsões múltiplas estáveis, como A/O/A e O/A/O podem ser feitas a partir de uma combinação de partículas. Entretanto, se as partículas forem muito hidrofílicas (baixo  $\theta_{ow}$ ) ou muito hidrofóbicas (alto  $\theta_{ow}$ ), elas tornam as emulsões instáveis, ou seja, com baixo ângulo de contato, as partículas tendem a ficar na parte aquosa e com alto ângulo de contato, na parte oleosa.



**Figura 1 – Posição de uma partícula esférica numa interface plana óleo-água para  $\theta_{ow}$  menor, igual e maior que  $90^\circ$ .**

**Fonte: AVEYARD *et al* (2003)**

Dependendo da forma, tamanho, concentração, molhabilidade da partícula e das interações entre elas, a eficácia de um tipo de partículas na estabilização de uma emulsão é determinada. Essas partículas permitem uma emulsão ser estável por meio de uma barreira criada na interface, a partir de uma certa concentração de partículas e também de uma flocculação de partículas. (HUNTER *et al.*, 2008)

Quando a emulsão não é estável, as gotas da fase dispersa tendem a coalescer, formando fases separadas. O estudo fundamental do processo de coalescência de gotas de uma emulsão envolve a análise da estabilidade de interfaces óleo-água que são forçadas uma contra a outra.

Por meio do movimento Browniano, as partículas sólidas adsorvem-se na interface óleo-água, criando uma fina camada entre ela, reduzindo as interações e, conseqüentemente, a coalescência das gotas.

O foco deste trabalho é estudar o experimento de coalescência de duas interfaces óleo-água que são forçadas uma contra outra. O tempo de união das interfaces é determinado para diferentes condições e tipos de partículas (no caso, nanopartículas).

## **1.1. Revisão bibliográfica**

### **1.1.1. Emulsões Pickering**

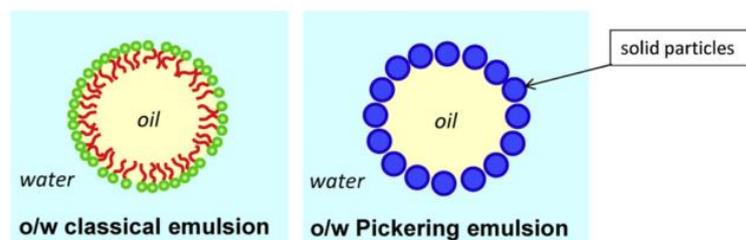
As emulsões Pickering são emulsões estabilizadas por partículas em vez de surfactantes como a emulsão clássica.

Na maioria das aplicações de emulsões, a substituição dos agentes tensoativos para as partículas sólidas é um grande benefício, já que estas possuem alta resistência à coalescência, além de serem livres de surfactantes, o que é vantajoso para indústrias de cosméticos e farmacêuticas. (CHEVALIER; BOLZINGER, 2013)

Nas emulsões Pickering, as partículas uma vez adsorvidas nas gotas dispersas da emulsão, elas não migram para a fase contínua. Já os surfactantes da emulsão clássica têm possibilidade de migrarem para a fase contínua após estarem na interface óleo-água, o que permite concluir que o uso de partículas torna-se mais adequado na estabilidade de emulsões.

Ramsden (1903) observou que as partículas sólidas adsorviam e estabilizavam as interfaces ar-água, porém elas não eram sólidos reais, eram partículas orgânicas chamadas de proteicas, as quais foram reorganizadas após a adsorção na interface. Embora não havia provas, o autor acreditava que essa adsorção poderia ocorrer na interface óleo-água.

Pickering (1907) foi o primeiro estudo efetivo de partículas sólidas que estabilizaram emulsões O/A, como o uso de sulfato de cobre nessas emulsões. O autor comparou a emulsão clássica com a emulsão que apresentava partículas sólidas (Figura 2). Com isso, a adsorção de partículas da última foi confirmada e notou-se que ela apresentava uma estabilidade melhor que a primeira, mesmo modificando o tipo de partícula.



**Figura 2 – Comparação de uma emulsão com surfactantes e uma com partículas sólidas.**

**Fonte: (CHEVALIER; BOLZINGER, 2013)**

Schulman e Leia (1954) fizeram experimentos com cristais/pó de sulfato de bário e surfactante para a medição do ângulo de contato que as partículas faziam com a interface óleo-água, indicando o tipo de emulsão que elas tornavam estável.

Aveyard *et al* (2003) observaram que partículas muito hidrofílicas ou muito hidrofóbicas não estabilizam emulsões, porque elas ficam no *bulk* da fase

contínua, não adsorvendo nas interfaces das gotas. Além disso, foi analisado que a adição de sal na dispersão aquosa floclula as partículas e comprovou-se que uma emulsão é estável quando as partículas são fracamente flocluladas. Sílica hidrofílica, poliestireno e carbonato de cálcio foram algumas das partículas sólidas que os autores estudaram em seus experimentos.

Em adição, Aveyard *et al* (2003) comentaram sobre o uso de partículas Janus, que são nanopartículas que possuem duas ou mais características distintas, isto é, ela pode ser, por exemplo, metade da sua superfície hidrofílica e outra metade hidrofóbica.

Langevin *et al* (2004) informaram que algumas partículas sólidas estão presentes no óleo cru, como a sílica e a argila. Quando elas são combinadas com os asfaltenos, as emulsões geradas tornam-se mais estáveis que as estabilizadas apenas por asfaltenos.

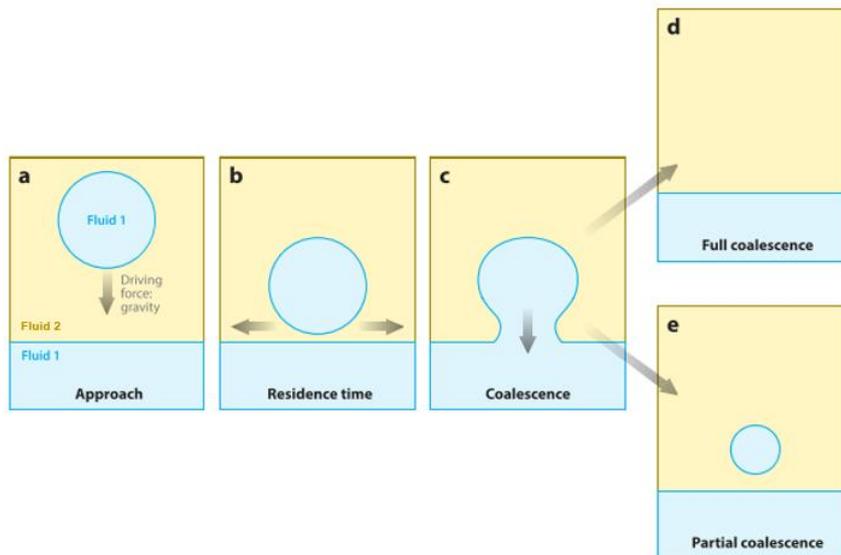
Chevalier e Bolzinger (2013) pesquisaram a existência das emulsões de água no ar, em que as gotas de água eram cercadas de sílica, sendo chamada de “água seca”.

### 1.1.2. Coalescência

Quando duas gotas se unem, há a formação de um filme fino da fase contínua entre elas. No momento que eles se rompem, ocorre o processo de coalescência. Em uma emulsão, esse processo permite a separação das fases que a formaram. (VILLALOBOS, 2010)

Entre 1875 e 1881, Osborne Reynolds relatou que em uma piscina de água as gotas caíam suavemente e, antes de se unirem abruptamente, às vezes elas descansavam na superfície e flutuavam por um baixo tempo. Esse processo é chamado de imersão ou *engulfment*. (KAVEHPOUR, 2015)

A Figura 3 representa esquematicamente o processo de coalescência entre duas gotas. Na figura, a fase dispersa é representada pela cor azul (fluido 1). O processo de coalescência envolve a drenagem do filme fino da fase contínua formado entre as duas interfaces, como é visto na Figura 3b. Quando esse filme é rompido, ocorre a coalescência (Figura 3c). A coalescência pode ser total (Figura 3d), onde toda a fase dispersa fica contida em um único volume contínuo, ou parcial (Figura 3e), na qual uma gota dispersa de menor volume é formada.



**Figura 3 – Modelo de um problema de gota-líquido no processo de coalescência.**

**Fonte: (adaptado de KAVEHPOUR, 2015)**

Charles e Mason (1960a, 1960b) foram os primeiros a desenvolver um estudo experimental fundamental sobre o processo de coalescência de duas gotas. Os fatores estudados por eles foram: a ruptura do filme, tempo de coalescência, tempo de residência e a razão entre o tamanho da segunda e primeira gotas.

O tempo de residência é um tempo finito relacionado à drenagem de uma fina camada de fluido existente entre as duas interfaces (Figura 3b). Quando o filme fino da fase contínua se rompe, por meio das forças de Van Der Waals, ocorre o processo de coalescência. (KAVEHPOUR, 2015)

De acordo com Almeida (2014), quando são adicionados surfactantes nas interfaces, surgem forças repulsivas que podem ser eletrostáticas, estéricas ou de oscilação estrutural entre as gotas, que retardam ou inibem a drenagem do filme entre as interfaces e garantem a estabilidade do sistema. A taxa de drenagem do filme entre as gotas é diminuída porque os surfactantes reduzem a pressão capilar que drena o líquido. Essa estabilização cinética relaciona-se com o efeito de Marangoni, devido ao gradiente de adsorção e tensão interfacial. Além disso, as gotas podem deformar e não romperem, pois a barreira formada pelo surfactante também pode aumentar a elasticidade das novas interfaces. Efeito semelhante também pode ocorrer com as nanopartículas, como será visto ao longo deste trabalho.

### 1.1.3. Reologia de interface

A reologia é a área da física que estuda a deformação e o escoamento da matéria (sólidos e fluidos) submetida a tensões.

Quando submetidos a forças externas, os líquidos viscosos escoam irreversivelmente, enquanto que os sólidos elásticos, quando deformados devido a essas forças, assumem uma forma geométrica de equilíbrio. Há, ainda, materiais que apresentam um comportamento mecânico que é intermediário entre esses extremos, por possuírem tanto características viscosas como elásticas. Estes são conhecidos como viscoelásticos. (OKUMURA, 2000)

Com a reologia de interface é possível estudar parâmetros reológicos da camada estudada, como: viscosidade, tensão e módulos elásticos.

Segundo SOARES (2017), a região interfacial é capaz de responder a perturbações aplicadas nela, tornando essa resposta útil em diferentes aplicações na engenharia. Essas perturbações podem ser deformações de expansão / compressão ou de cisalhamento. Neste trabalho serão estudadas as deformações de expansão / compressão, as quais são ligadas ao conceito de reologia interfacial dilatacional.

Na reologia interfacial dilatacional, a deformação é a variação de tensão interfacial a partir da variação da área da interface. Nas camadas interfaciais pode-se calcular a elasticidade de Gibbs, que é representada pela Equação 1. (FULLER; VERMANT, 2012)

$$E = \frac{d\gamma}{d \ln A} \quad (1)$$

onde: (E) é a medida de resistência à criação de gradientes na tensão interfacial ( $\gamma$ ) e (A) é a área.

Esse tipo de reologia é importante para camadas interfaciais em que a tensão interfacial se altera devido a processos de relaxamento de superfície ou difusão. Para esses sistemas, a viscoelasticidade interfacial é obtida por meio da resposta da tensão às expansões / compressões da área da interface. (RAVERA; LOGLIO; KOVALCHUK, 2010)

O equipamento normalmente utilizado para a medição de propriedades mecânicas de interface é o tensiômetro de gota, que será apresentado no subitem 2.4. Uma das formas que ele pode controlar a tensão interfacial é a partir da

análise do perfil da gota, que relaciona, por meio da equação de Laplace (2), a diferença de pressão entre as fases imiscíveis, o raio de curvatura da gota e a tensão interfacial. (SOARES, 2017)

$$\Delta p = \gamma \cdot \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2)$$

onde: ( $\Delta p$ ) é a variação de pressão; ( $R_1$ ) e ( $R_2$ ) são os raios de curvatura da gota e ( $\gamma$ ) é a tensão interfacial.

O formato de uma gota é encontrado pela combinação de tensões interfaciais/superficiais (forças superficiais) e forças gravitacionais. A gravidade tem o efeito de alongá-la ou comprimi-la e as forças de superfície têm a tendência de formar gotas mais esféricas. Para avaliar se a gota é Laplaciana ou não, determina-se o *Bond number* ( $B_0$ ), que relaciona essas duas forças. (SOARES, 2017)

$$B_0 = \frac{\Delta p \cdot g \cdot R^2}{\gamma} \quad (3)$$

onde: ( $\Delta p$ ) é a variação de pressão; ( $g$ ) é a gravidade; ( $R$ ) é o raio de curvatura da gota e ( $\gamma$ ) é a tensão interfacial.

Com os tensiômetros existentes é possível determinar a tensão interfacial da gota em função do tempo, enquanto há mudanças de área interfacial por meio de oscilações harmônicas. Quanto à obtenção do módulo elástico interfacial, é necessário realizar o método da Transformada de Fourier. Nesses equipamentos existem softwares que realizam os cálculos automaticamente. (SOARES, 2017). Um desses softwares será comentado na seção 2.4.

A viscoelasticidade interfacial no tensiômetro de gota é obtida por meio da resposta da tensão às variações senoidais da área da interface. Essas variações são valores de entrada no sistema, em que a resposta a elas é a tensão interfacial.

A análise harmônica entre as variações e a resposta permite calcular a elasticidade, que apresenta uma componente real e uma imaginária, definida por:

$$\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon'' \quad (4)$$

onde: ( $\varepsilon'$ ) é o módulo elástico interfacial e ( $\varepsilon''$ ), o módulo viscoso interfacial.

O esquema a seguir mostra respostas frente a deformações oscilatórias realizadas anteriormente em uma amostra.

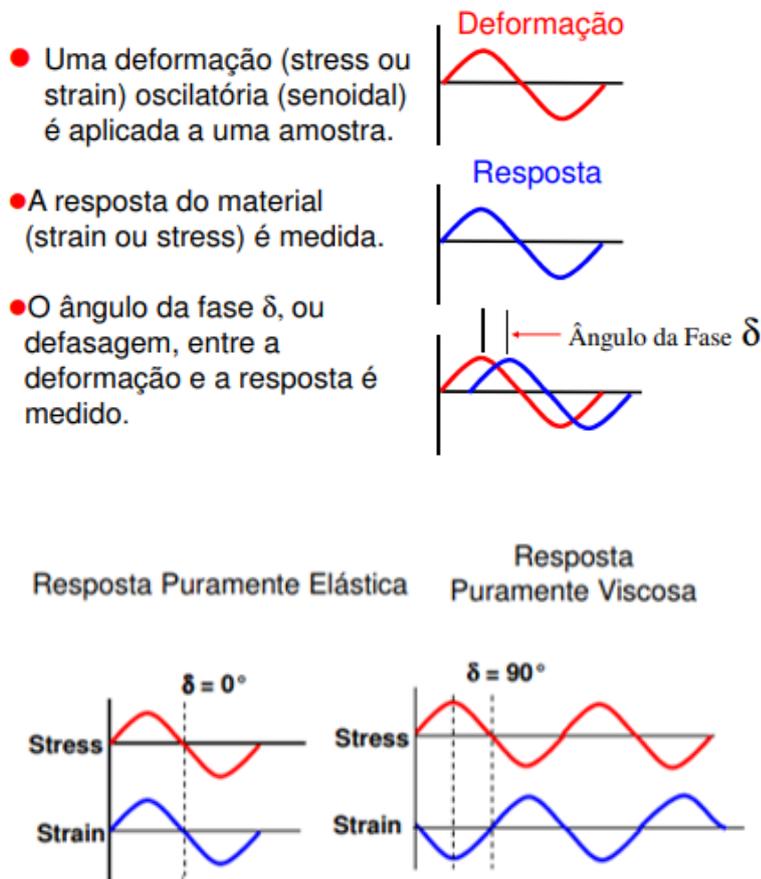
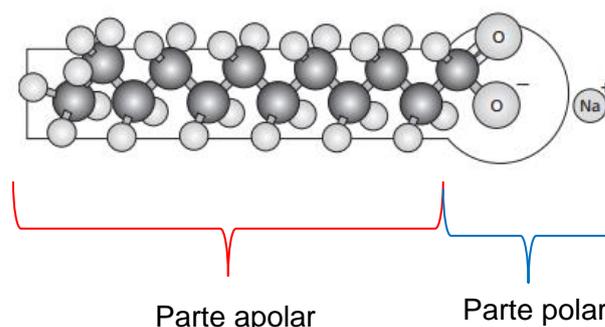


Figura 4 – Teste mecânico dinâmico de uma amostra.

Fonte: (UNICAP, [s.d.])

#### 1.1.4. Tensoativos

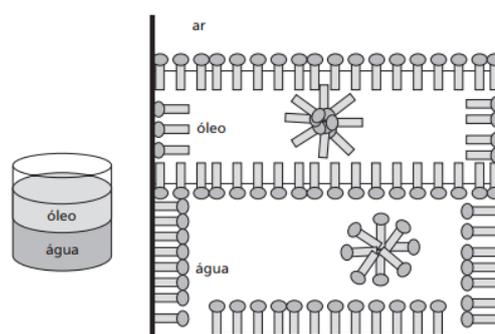
Conhecidos também como surfactantes e responsáveis pela diminuição da tensão interfacial entre as duas fases, os tensoativos apresentam uma cadeia polar e apolar, como mostra a Figura 5. A parte polar tem atração eletrostática com a molécula de água e pode apresentar cargas positivas ou negativas e também pode ser não iônica. Já a parte apolar é representada por cadeias carbônicas, o que permite uma solubilidade com hidrocarbonetos, óleo e gorduras. (DALTIM, 2012)



**Figura 5 – Representação da molécula do dodecanoato de sódio.**

**Fonte: (adaptado de DALTIM, 2012)**

Para cada tipo de tensoativo há uma concentração em que as superfícies estão ocupadas e a quantidade de tensoativo que sobra atinge uma concentração mínima necessária para o início de formação de micelas (Figura 6). Essa concentração é chamada de concentração micelar crítica (CMC). A partir dessa concentração, o sistema formado não terá mais a redução da tensão superficial.



**Figura 6 – Moléculas de tensoativos livres presentes nas superfícies do sistema óleo-água e micelas presentes no fase bulk do sistema.**

**Fonte: (DALTIM, 2012)**

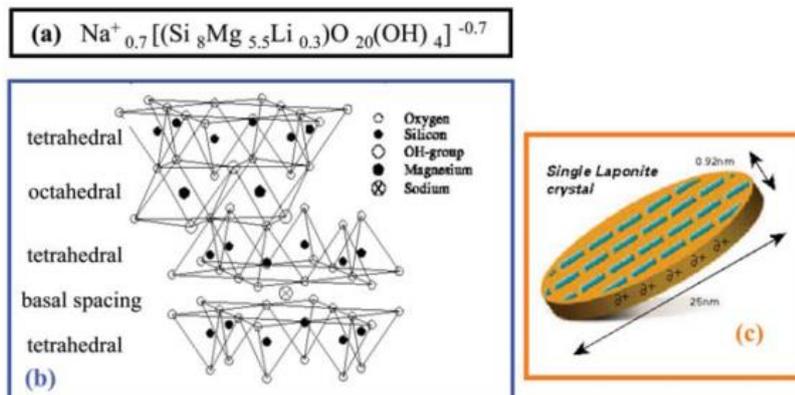
### 1.1.5.

#### **Emulsões estabilizadas por nanopartículas de Laponita® RD**

De acordo com Ruzicka e Zaccarelli (2011), a Laponita® RD é uma argila sintética, fabricada pela Rockwood Additives Ltd, semelhante à argila natural. Constitui-se de um pó fino branco em que os cristais são arranjados em discos unidos eletrostaticamente.

Silicato de magnésio, lítio e sódio hidratado, a Laponita® RD (Figura 7) forma uma dispersão coloidal de partículas de disco carregadas, com um diâmetro de 25 – 30 nm e uma espessura de 1 nm. (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011)

As dispersões de Laponita® RD, apesar de serem normalmente consideradas suspensões monodispersas de plaquetas simples, pode apresentar polidispersidade. (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011)



**Figura 7 – (a) Fórmula empírica da Laponita® RD; (b) Estrutura ideal da Laponita® RD; (c) Disco de Laponita® RD.**

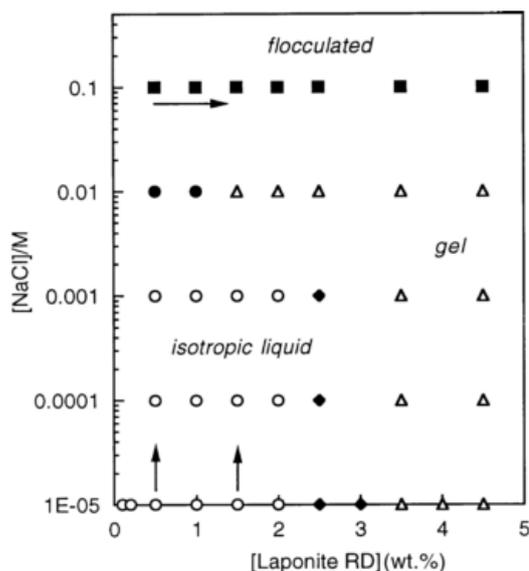
**Fonte: (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011)**

Suas propriedades, como tamanho fino, agregação para formar estruturas de rede e fácil modificação, são vantajosas para estabilizarem emulsões.

As formas de Laponita® mais estudadas são a Laponita® RD e a Laponita® XLG, em que esta tem baixa quantidade de metais pesados. As Laponitas® RD hidratam e incham quando dispersas em água. (RUZICKA; ZACCARELLI, 2011)

Dependendo da concentração de argila e sal empregados, as dispersões aquosas de Laponita® RD podem apresentar diferentes fases como a de floculação e a de gelificação. A faixa de propriedades onde ocorre cada fase é representada em diagramas de fases, as quais existem de diferentes tipos na literatura.

Ashby e Binks (2000) apresentaram um diagrama de fase (Figura 8) para uma dispersão aquosa de Laponita® RD com a finalidade de relacionar com o comportamento das emulsões formadas (emulsões tolueno com dispersões aquosas de Laponita® RD). Esse diagrama é uma função das concentrações de argila e de sal.

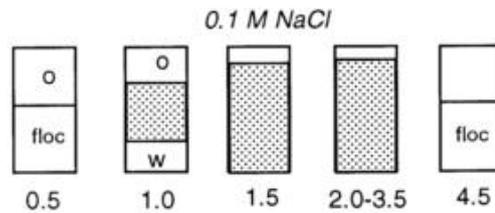


**Figura 8 – Diagrama de fase da dispersão aquosa de Laponita® RD com NaCl a 25°C. ■ – dispersão com flocos e sobrenadante claro; ▲ – dispersão levemente turva com aparência de gel; ● – dispersão viscosa e levemente turva; ○ – dispersão clara; ◆ – dispersão clara com aparência de gel.**

**Fonte: (ASHBY; BINKS, 2000)**

À medida que se aumenta a concentração de Laponita® RD e quando não há a adição de NaCl ou há baixas concentrações de sal, nota-se a presença de uma turbidez e a formação de gel na dispersão. Em uma concentração fixa de Laponita® RD, como a de 1,5% (m/m), em 0,1 M de sal, observa-se uma dispersão com floculações. (ASHBY; BINKS, 2000)

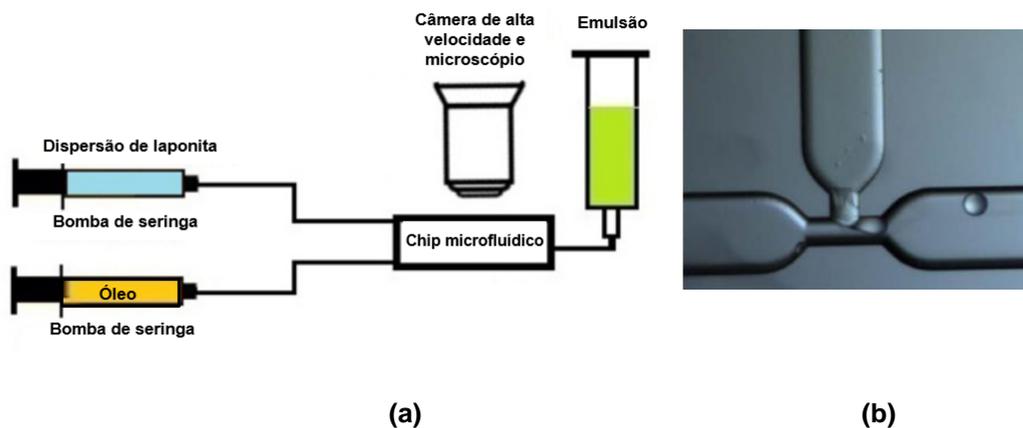
Comparando com a emulsão feita pelos autores, constata-se que entre 1,5 e 3,5% (m/m) de Laponita® RD, na concentração de 0,1 M de sal, a dispersão apresenta floculações. Na Figura 9 mostra que nessa faixa a emulsão é estável, permitindo dizer que, a fim de se ter uma emulsão estável em um longo período de tempo (seis meses), tem que partir de uma dispersão floculada. Segundo os autores, a concentração 4,5% (m/m) de Laponita® RD leva a uma emulsão instável, mesmo com uma dispersão apresentando flocos no diagrama de fase. (ASHBY; BINKS, 2000)



**Figura 9 – Emulsões tolueno com dispersões aquosas de diferentes concentrações de Laponita® RD (representadas pelos números abaixo de cada bloco), em 0,1 M de NaCl.**

**Fonte: (ASHBY; BINKS, 2000)**

Gholampipour-Shirazi, Carvalho e Fossum (2016) estudaram a formação de emulsões óleo em água estabilizadas por Laponita® RD, por meio de um dispositivo microfluídico (Figura 10). Esse sistema encontra-se abaixo, o qual é composto por dois fluxos: um para um óleo puro e outro para uma dispersão aquosa de Laponita® RD (com ou sem sal), ligados em um chip de junção T, usado para a formação da gota.

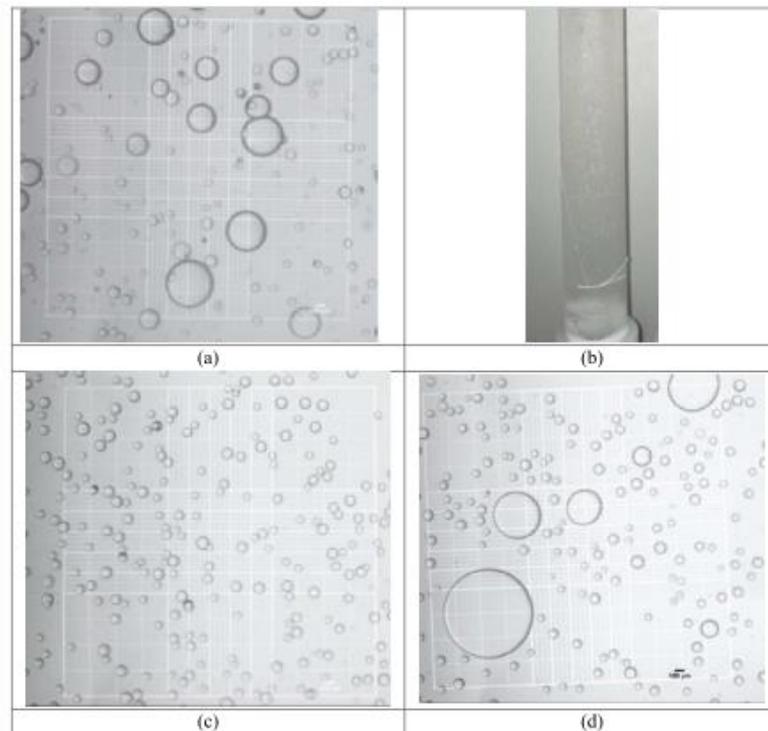


**Figura 10 – (a) Esquema experimental da formação de emulsões óleo em água estabilizadas por Laponita® RD, por meio de um dispositivo microfluídico. (b) Formação da gota na junção T no chip microfluídico.**

**Fonte: (GHOLAMIPOUR-SHIRAZI; CARVALHO; FOSSUM, 2016)**

O estudo acima analisou o efeito da concentração de sal na formação de emulsão. Observou-se a distribuição do tamanho da gota com o tempo em uma fase aquosa com 1,5% (m/m) de Laponita® RD, em diferentes concentrações de sal (NaCl). Com isso, ratificou-se o que Ashby e Binks (2000) observaram, ou seja: com alta concentração de sal (0,5 M) há a geração de flocos que adsorvem na interface óleo-água e, conseqüentemente, a emulsão torna-se estável, enquanto que em 0,05 M de NaCl ela é instável.

A Figura 11 mostra o efeito de diferentes concentrações de sal em uma dispersão aquosa de Laponita® RD 1,5% (m/m) na formação de uma emulsão. A emulsão é menos estável na dispersão que contém 0,05 M de NaCl.

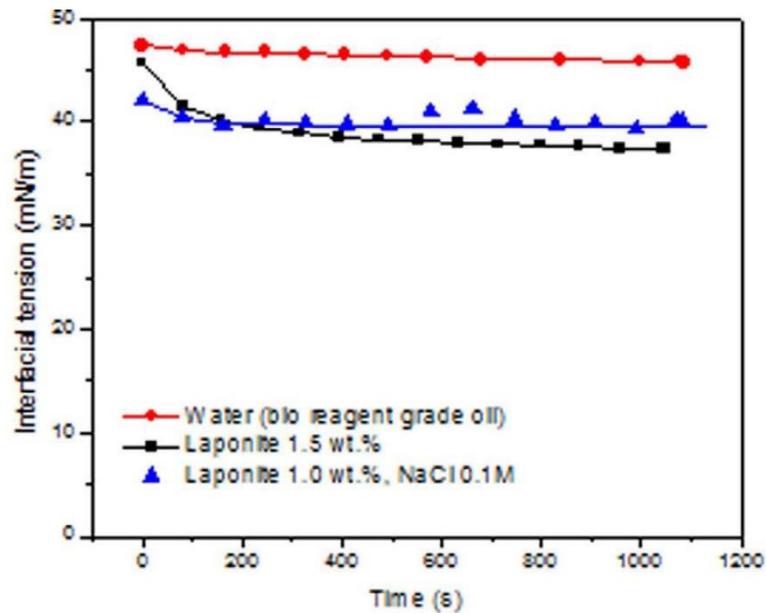


**Figura 11 – Emulsões O/A estabilizadas por dispersões aquosas de: (a) Laponita® RD 1,5% (m/m) + 0,05 M de NaCl – no primeiro dia do preparo; (b) Laponita® RD 1,5% (m/m) + 0,05 M de NaCl – após 5 dias do preparo; (c) Laponita® RD 1,5% (m/m) + 0,5 M de NaCl – no primeiro dia do preparo; Laponita® RD 1,5% (m/m) + 0,5 M de NaCl – após 12 dias do preparo.**

**Fonte: (GHOLAMIPOUR-SHIRAZI; CARVALHO; FOSSUM, 2016)**

No mesmo ano, GHOLAMIPOUR-SHIRAZI *et al* (2016) caracterizaram a reologia de interface de uma gota de óleo em diferentes dispersões aquosas de Laponita® RD.

A Figura 12 mostra resultados de tensão interfacial da gota de óleo ao longo do tempo, em dispersões aquosas com diferentes concentrações de Laponita® RD e de NaCl.

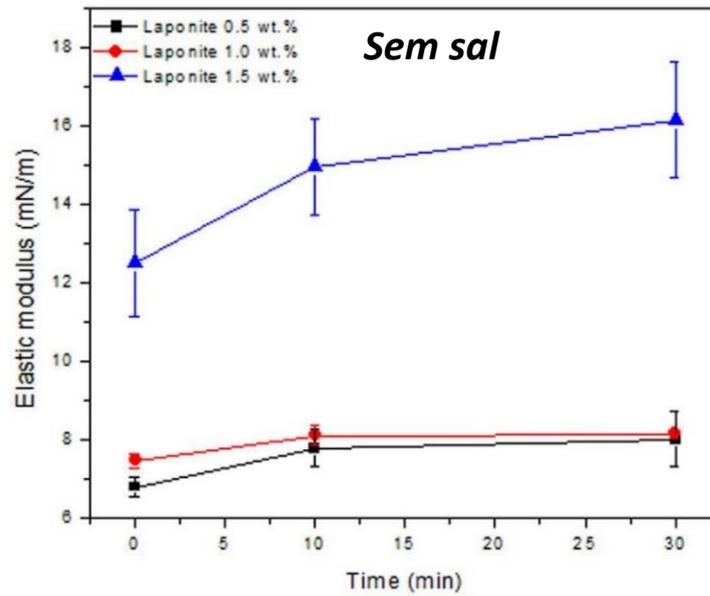


**Figura 12 – Resultados da tensão interfacial da gota versus tempo em diferentes dispersões aquosas de Laponita® RD.**

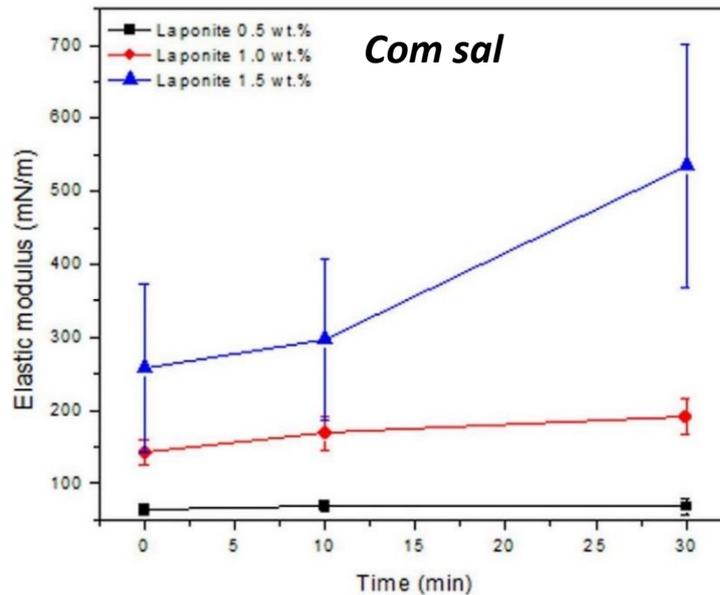
**Fonte: (GHOLAMIPOUR-SHIRAZI *et al*, 2016)**

Tanto os resultados da dispersão aquosa de Laponita® RD 1,5% (m/m) quanto os de Laponita® RD 1,0% (m/m) + NaCl 0,1 M permitiram observar uma mudança da tensão interfacial, quando comparados com os resultados do teste branco (*Water*). Com isso, confirmou-se a presença da nanopartícula de Laponita® RD na interface óleo-água da gota.

A Figura 13 compara os resultados dos módulos elásticos interfaciais da gota de óleo ao longo do tempo, em dispersões aquosas de Laponita® RD sem sal e com sal (0,1 M de NaCl).



(a)



(b)

**Figura 13 – Resultados do módulo elástico interfacial da gota versus tempo em diferentes dispersões aquosas de Laponita® RD.**

**Fonte: (GHOLAMIPOUR-SHIRAZI *et al*, 2016)**

Com base nos gráficos acima, a gota de óleo nas dispersões aquosas de Laponita® RD com sal (Figura 13b) apresenta módulos elásticos interfaciais maiores que nas dispersões sem sal (Figura 13a). Com isso, indica que há uma maior migração de nanopartículas de Laponita® RD na interface óleo-água da gota na dispersão com sal.

O estudo de GHOLAMIPOUR-SHIRAZI; CARVALHO; FOSSUM (2016) e de GHOLAMIPOUR-SHIRAZI *et al* (2016) foram adotados como referências nos experimentos de coalescência deste trabalho.

### 1.1.6. Emulsões estabilizadas por nanopartículas de dióxido de titânio

Amplamente utilizado em emulsões de protetor solar em escala micro, as nanopartículas de dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , podem ser usadas em emulsões Pickering.

Como as nanopartículas de dióxido de titânio são altamente hidrofílicas, a superfície dessas partículas é modificada com materiais de revestimentos, como óxido de alumínio, simenticona e ácido esteárico e, assim, é possível obter emulsões estáveis. (STILLER *et al*, 2004)

Na pesquisa de Stiller *et al* (2004), verificou-se que partículas de  $\text{TiO}_2$  + revestimento com ângulo de contato ( $\theta_{ow}$ ) entre  $110^\circ$  e  $152^\circ$  formam emulsões estáveis e, entre  $129^\circ$  e  $152^\circ$ , emulsões A/O podem ser invertidas para O/A, com o acréscimo de uma certa fração de água.

Um outro exemplo do uso do dióxido de titânio como estabilizante é modificar sua superfície com ácido salicílico, para gerar um sistema eficiente fotocatalítico baseado em emulsão Pickering. (NAWAZ *et al*, 2016)

O professor Koiti Araki da Universidade de São Paulo (USP) forneceu imagens (Figura 14) ao grupo LMMP / PUC-Rio de uma gotícula de óleo (em verde) com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (em roxo) na interface com a água (em preto). O método de visualização utilizado foi o Raman Confocal.

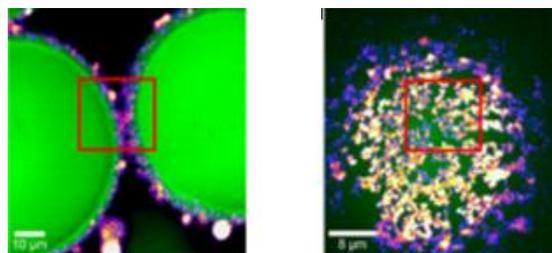


Figura 14 – Imagem de uma gotícula de óleo na interface com a água.

Fonte: (ARAKI, 2016)

### 1.1.7. Emulsões estabilizadas por nanopartículas de sílica

A sílica é encontrada na forma hidrofílica ou hidrofóbica. De forma parcialmente hidrofóbica, estabiliza-se emulsões de óleo em água por meio de óleos não polares e emulsões de água em óleo com óleos polares, como álcoois e ésteres. (AVEYARD; BINKS; CLINT, 2003)

Chevalier e Bolzinger (2013) concluíram que é necessário ter um revestimento parcialmente hidrofóbico quando se tem partículas muito hidrofílicas na sua superfície, como a sílica. Além disso, a sílica pura não estabiliza emulsões Pickering em óleos comuns, por causa dessa molhabilidade total em água. Esse tipo de sílica estabiliza mais em óleos polares. Ou seja, seria necessário modificá-la a fim de torná-la útil para óleos não polares, como é o caso da sílica R972, produzida pela empresa Evonik. Por meio de um tratamento com DDS (Dimetil-dicloro-silano) na sílica hidrofílica (A200), a R972 é criada, possibilitando a estabilização de emulsões em óleos comuns.

Uma nanopartícula com as propriedades acima, após o tratamento surgem ligações ao mesmo tempo com a água e com óleo, ficando bem adsorvidas nas gotas dispersas, evitando, assim, que as gotas coalesçam.

A sílica R972 não pode ser considerada como totalmente anfifílica porque ela dispersa melhor no óleo que na água (maior afinidade com óleo), porém, como parte da superfície dela não foi modificada, ela consegue ser dispersa na água. Em um sistema com fase óleo e fase água mais sílica R972, a nanopartícula ficará uma parte ligada à água e a outra, ao óleo. Assim é provável formar uma emulsão estável.

Yan *et al* (2015) estudou nanotubos de sílica hidrofílica e anfifílica com diferentes comprimentos, para serem aplicadas em emulsões. Desta forma, eles perceberam que utilizando nanotubos de sílica hidrofílica de 10  $\mu\text{m}$ , as emulsões O/A ficam estáveis devido à formação de uma rede na superfície da gota dispersa. Já a sílica anfifílica, em qualquer tamanho, estabiliza emulsões A/O.

Pajouhandeh *et al* (2017) examinou a influência da sílica R972 nas emulsões A/O. Eles constataram que a nanopartícula diminui o diâmetro da gota dispersa de água e aumenta a estabilidade, a elasticidade e a viscosidade da emulsão.

## **1.2. Objetivo do trabalho**

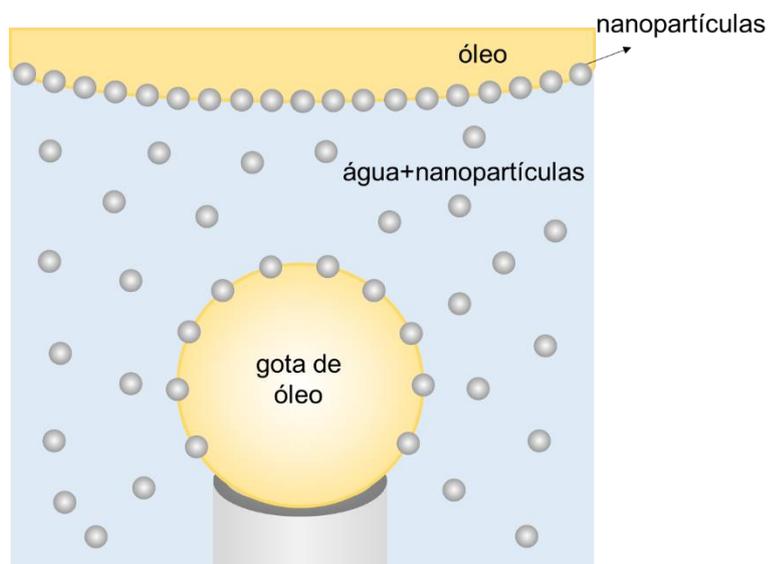
Com a necessidade de encontrar agentes estabilizantes mais efetivos e de menor custo para o uso em emulsões nos setores de alimentos, farmacêuticos, cosméticos e de petróleo, considerou-se importante estudar o processo de coalescência de duas gotas de óleo dispersas em água contendo uma dispersão de diferentes nanopartículas. O processo foi caracterizado quantitativamente pela medição do tempo necessário para o rompimento do filme de fase aquosa, formado entre as duas interfaces.

O objetivo do trabalho é determinar o efeito do tipo de nanopartícula, concentração e salinidade da dispersão no tempo de quebra ou tempo de coalescência da fase oleosa.

## 2 Abordagem experimental

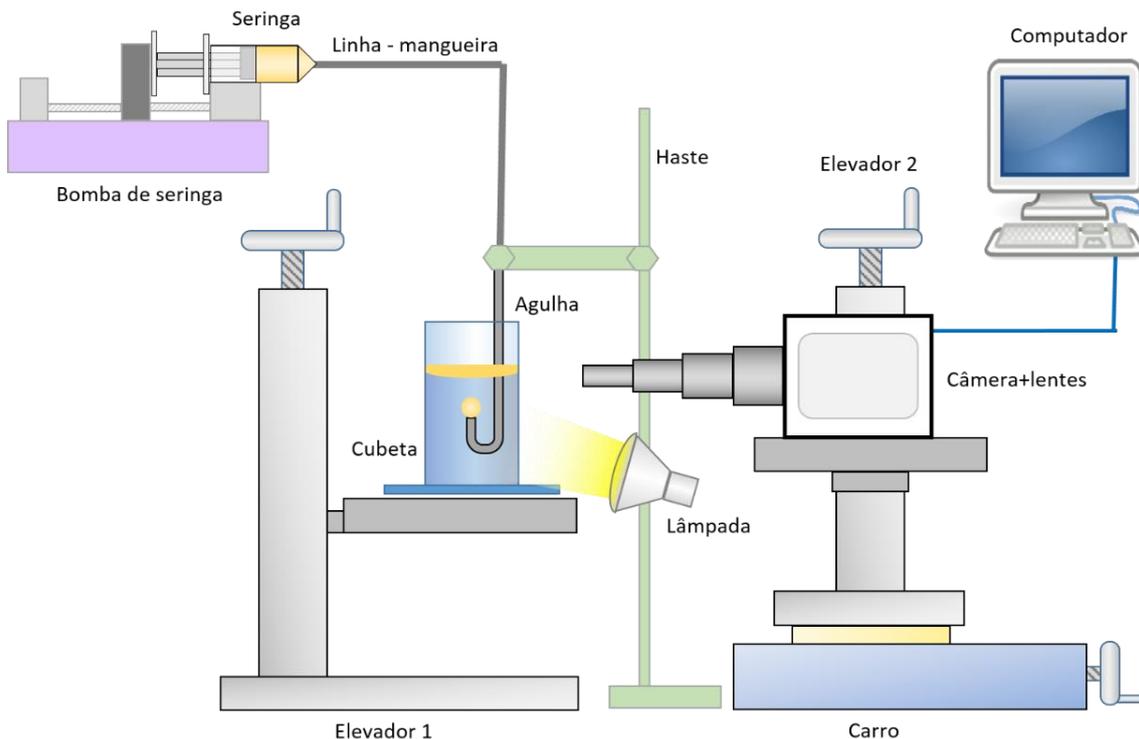
### 2.1. Bancada experimental

O objetivo da bancada experimental é representar o fenômeno da coalescência da gota de óleo na interface óleo-água. Esse sistema é mostrado na Figura 15, em que ela expõe a interface óleo-água e a gota dispersa na fase aquosa contendo as nanopartículas, antes de ocorrer a coalescência.



**Figura 15 – Imagem representativa do experimento deste trabalho.**

Para o desolvimento deste trabalho, a bancada experimental, localizada no laboratório LMMP / PUC-Rio, passou por diversas modificações, a fim de encontrar uma montagem ideal que permitisse o estudo correto da experiência de coalescência em dispersões aquosas de nanopartículas. A Figura 16 representa um esquema da montagem escolhida para o experimento.



**Figura 16 – Esquema da bancada experimental**

O dispositivo experimental consiste basicamente em:

Sistema de injeção de fluido: bomba de seringa, seringa de vidro, agulha ascendente no formato “U”, mangueira e conexões;

Sistema óleo-água: cubeta de vidro com óleo e água;

Equipamentos de visualização da gota e da interface óleo-água: câmera de alta velocidade, lente e computador;

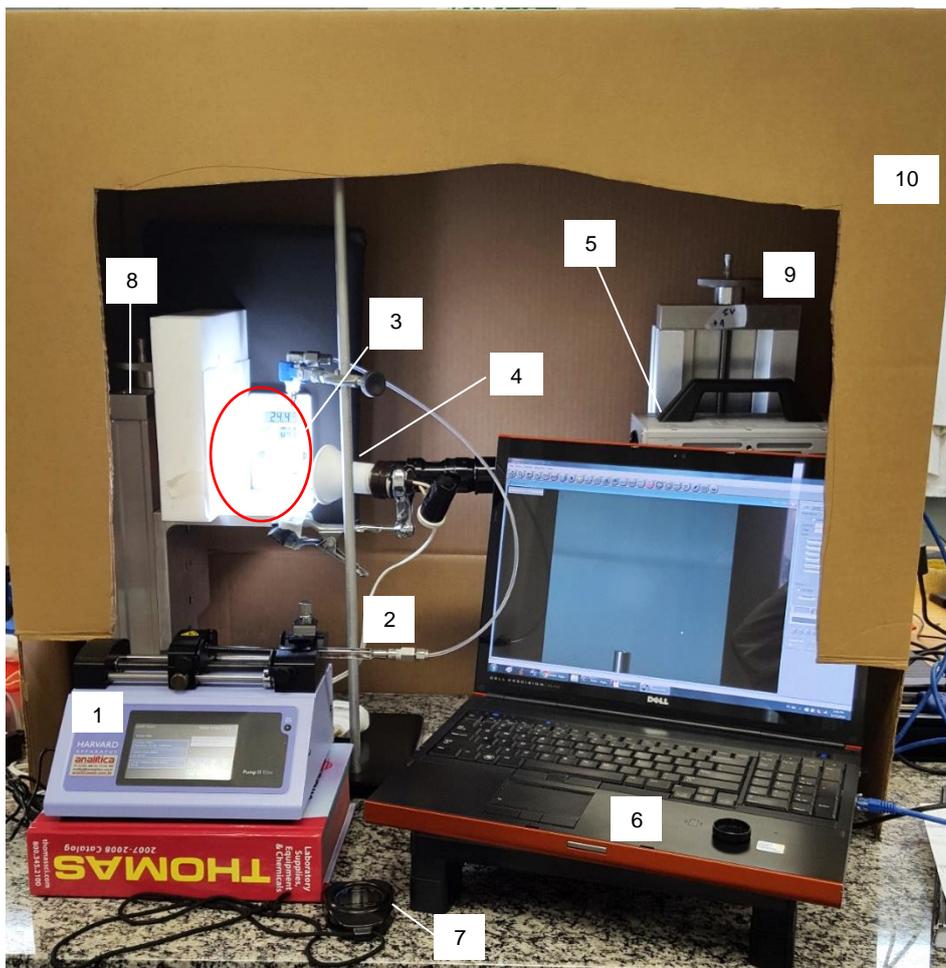
Equipamentos auxiliares de ajuste de foco, zoom e enquadramento: elevadores e carro de ajuste horizontal;

Dispositivo de iluminação: lâmpada LED;

Acessório de medição do tempo de coalescência: cronômetro;

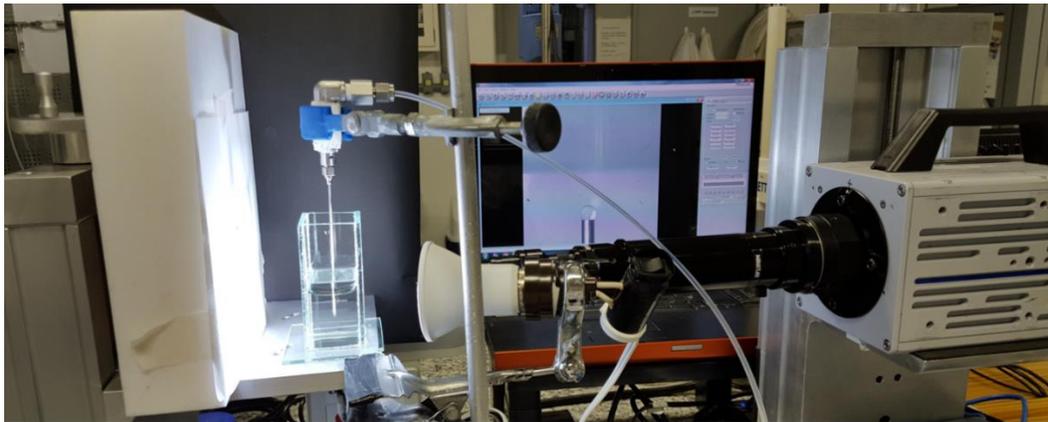
Acessório para eliminar interferências do ambiente: caixa de papelão.

A Figura 17 mostra uma foto do dispositivo experimental descrito acima. Cada sistema será melhor detalhado nos próximos subtópicos.

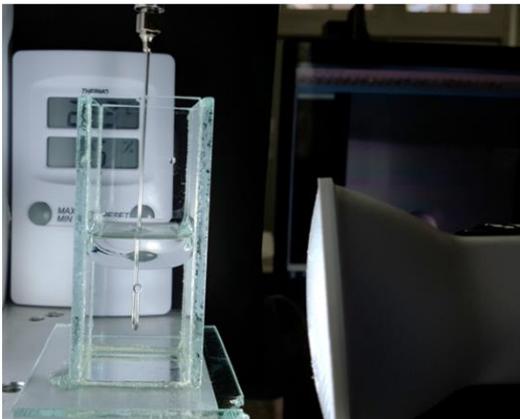


**Figura 17 – Bancada experimental – 1- Bomba de seringa Harvard Apparatus; 2- Seringa Hamilton GASTIGHT®; 3- Conjunto cubeta mais agulha (Figura 18); 4- lâmpada LED; 5- Câmera FASTCAM SA3; 6- Computador; 7- Cronômetro; 8- e 9- Elevadores; 10- Caixa de papelão.**

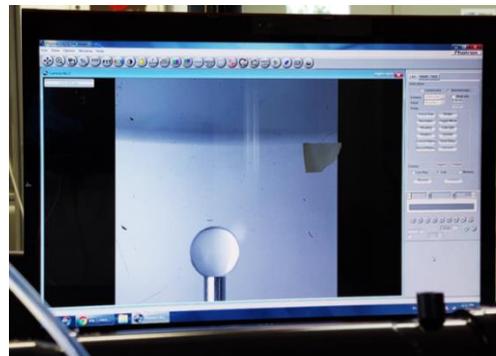
O sistema principal do experimento e da captação de imagens são melhor retratados na Figura 18.



(a)



(b)



(c)

**Figura 18 – (a) Parte principal do experimento; (b) Zoom do conjunto cubeta+agulha no sistema óleo-água; (c) Zoom da gota de óleo e a interface óleo-água na cubeta.**

O primeiro passo para a realização dos experimentos era o desenvolvimento de um procedimento experimental que apresentasse uma repetitividade adequada em relação ao tempo de coalescência. Os testes iniciais foram feitos com água pura, que serviu como padrão de comparação para os resultados obtidos com dispersões de nanopartículas.

O procedimento experimental seguiu os seguintes passos:

- 1 – Preenchimento da linha (da mangueira até a agulha) com óleo desejado;
- 2 – Inserção de um volume específico de água (ou dispersão aquosa) na cubeta;
- 3 – Inserção de um volume específico de óleo na cubeta;
- 4 – Injeção do óleo, por meio da bomba e da seringa, para gerar uma gota com um volume fixo de óleo;

- 5 – Posicionamento da gota de óleo na interface óleo-água, por meio do manuseio do elevador e visualização da imagem obtida pela câmera;
- 6 – Ativação do cronômetro imediatamente após a ação do item 5;
- 7 – Parada da contagem de tempo no momento da coalescência da gota;
- 8 – Registro do tempo obtido e realização de outro teste.

Esse procedimento será explicado de forma mais aprofundada na seção 2.3.1.4.

### **2.1.1. Sistema de injeção de fluido**

Para se chegar a um sistema ideal de injeção de fluido, foram feitas diversas análises com diferentes equipamentos, como a escolha da seringa ideal e a análise do volume da gota de óleo.

As análises e os equipamentos foram descritos abaixo.

#### **2.1.1.1. Escolha da seringa ideal**

Inicialmente, a formação da gota de óleo era feita com a injeção de um volume fixo de óleo por meio do uso da bomba de infusão de seringa única, marca Cole-Parmer, modelo 74900-00 e da seringa Hamilton Gastight® da série 1000, de 10 mL (diâmetro=14,57 mm). As seringas são feitas em vidro e tem êmbolo metálico com terminação em Teflon, que garantem maior estabilidade da injeção.

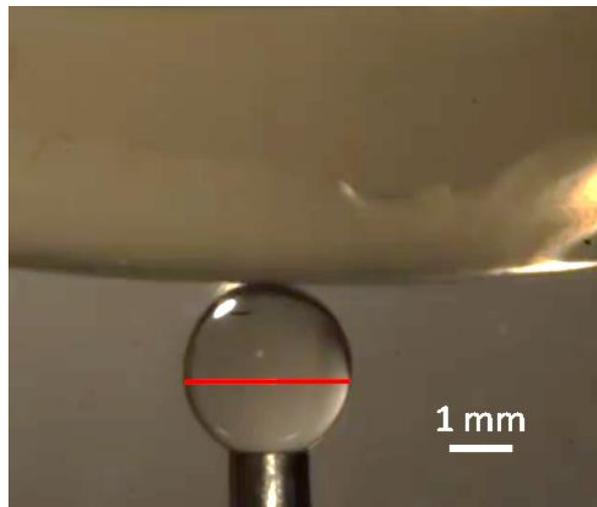
Observou-se uma imprecisão significativa no volume injetado. Como o experimento utilizava volumes pequenos, na ordem de microlitros, e a bomba de seringa injeta por passos, trocou-se a seringa por uma de menor volume, 2,5 mL (diâmetro=7,28 mm). Após essa mudança, notou-se uma diminuição na imprecisão do volume injetado. Essa seringa, então, foi utilizada em todos os experimentos seguintes.

#### **2.1.1.2. Análise do volume da gota de óleo**

Esse estudo tinha como objetivo observar se havia alteração, de um teste para o outro, no volume da gota de óleo injetado pela bomba.

A bomba de seringa foi programada para injetar um volume de 25  $\mu$ L e, por meio do programa Axio Vision LE64, mediu-se o diâmetro (d) da gota. Observou-

se que a gota apresentava um formato esférico, o que facilitou encontrar uma aproximação do seu volume real. A Figura 19 mostra a medição realizada.



**Figura 19 – Determinação do diâmetro da gota (linha vermelha).**

Uma observação a ser feita é que, para encontrar as medidas corretamente em todos os testes, a linha mostrada acima foi mantida na mesma posição e as fotos das gotas tinham o mesmo enquadramento.

Para calibrar o sistema com a garantia de que a medição do diâmetro da gota tenha maior precisão, foi utilizada uma medida de referência que não varia de tamanho. Essa referência foi o diâmetro externo da agulha, que foi medido por meio da indicação dos pontos inicial e final na imagem da agulha no programa citado. Seu valor foi de 1,25 mm.

Como a gota foi considerada uma esfera, foi possível calcular seu volume da seguinte forma:

$$V_{esfera} = \frac{4\pi r^3}{3} \quad (5)$$

onde:

r é raio da esfera (metade do diâmetro).

Os volumes obtidos serão apresentados no subtópico 3.1.

### **2.1.2. Sistema óleo-água**

Para este estudo foram produzidas 2 cubetas de vidro com as seguintes especificações:

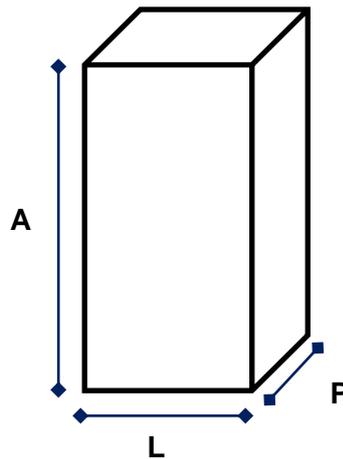


Figura 20 – Desenho da cubeta de vidro.

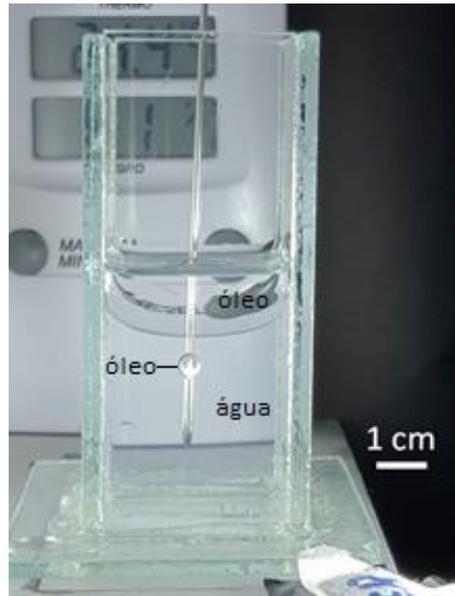
- Espessura do vidro – 3,14 mm;
- L (largura) – 39,27 mm;
- A (altura) – 80,14 mm;
- P (profundidade) – 30,97 mm.

A capacidade de cada recipiente é aproximadamente 92 mL.

O uso de duas cubetas agilizava os experimentos, pois, enquanto uma estava sendo utilizada em um teste, a outra estava sendo limpa para ser reutilizada no próximo teste.

Durante os testes, a cubeta apresentava em seu interior 40 mL de água pura ou água com nanopartículas dispersas e 10 mL de um óleo específico. Em adição, havia nela uma agulha ascendente em formato de “U”, na qual se formava a gota de óleo para os testes. Esta estava fixada na haste para não ocorrer o desprendimento da gota.

A Figura 21 mostra uma foto de uma das cubetas empregadas nos testes.



**Figura 21 – Cubeta com óleo, água e gota de óleo.**

Como a agulha era fixa, era a cubeta que se movimentava para acontecer a aproximação da interface óleo-água na gota de óleo, forçando a coalescência. Para realizar esse movimento da cubeta, ela era colocada sobre o Elevador 1 (Figura 18).

### **2.1.3. Equipamento de visualização da gota e da interface óleo-água**

Para a visualização das interfaces óleo-água e para a determinação do momento exato da coalescência, necessitou-se de: uma câmera de alta velocidade de gravação, Photron FastCam SA3 – modelo 60K (Figura 22), uma lente com adaptador nela acoplada e um computador que mostrava as imagens capturadas.



**Figura 22 – Câmera de alta velocidade colorida (FastCam SA3 – modelo 60K).**

Fonte: <https://photron.com/>

Com essa câmera foi possível obter vídeos coloridos de no máximo 1000 quadros por segundo (1000 fps), com resolução máxima de 1024 X 1024 pixels. Com isso, possibilitou-se a gravação de vídeos exibindo a gota de óleo coalescendo em câmera lenta.

Com o propósito de garantir um teste eficiente, precisou-se ter uma imagem do experimento mais ampliada. Para isso, empregou-se um sistema de lentes para visualizar imagens pequenas que necessitassem de um foco a partir de 13 mm das lentes. Esse conjunto (Figura 23) era formado por um adaptador da marca Navitar de código 1-162922 e lentes Navitar de código 1-6265.



**Figura 23 – Conjunto câmera, adaptador e lentes.**

O programa no computador que é usado para visualizar imagens ou gravar vídeos chama-se Photron FastCam Viewer (PFV).

#### **2.1.4.**

#### **Equipamentos auxiliares de ajuste de foco, zoom e enquadramento**

Para ajuste de foco, zoom e enquadramento da câmera utilizou-se como referência a visualização de um ponto fixo, encontrado na ponta de injeção da agulha. (Figura 24).

Para regulagem desses parâmetros foram usados os seguintes equipamentos:

- Zoom – utilizou-se o próprio ajuste das lentes;
- Foco – utilizou-se um carro que deslocava a câmera horizontalmente em direção ao experimento (Figura 25);
- Enquadramento – utilizou-se a cubeta e a agulha como referências de enquadramento. Qualquer ajuste vertical era feito pelo Elevador 2 (Figura 26).

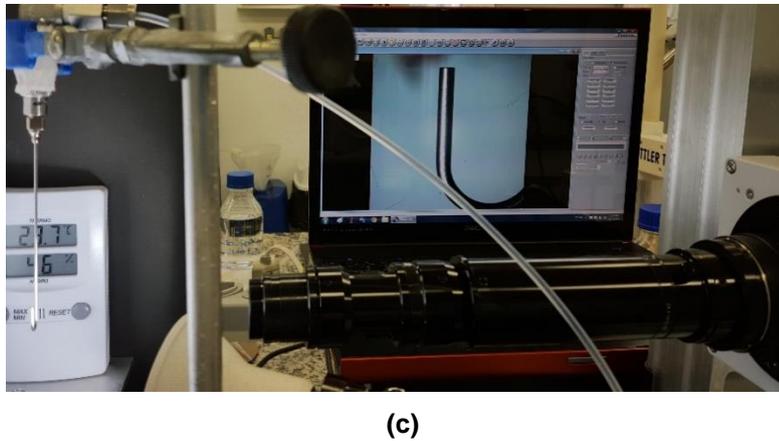
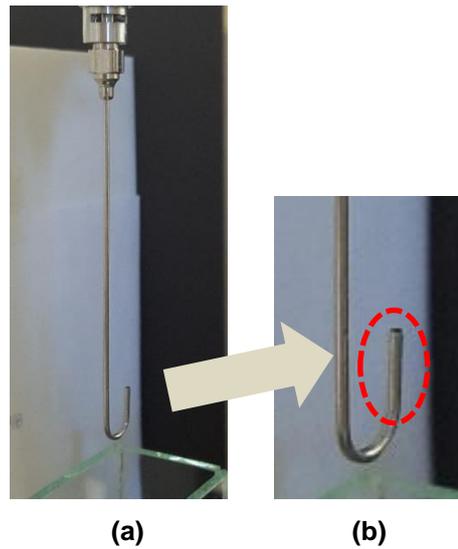


Figura 24 – (a) Agulha utilizada no experimento; (b) Zoom da agulha, indicando a ponta de injeção por meio do círculo vermelho (c) Ajuste de foco de acordo com a ponta de injeção da agulha.



Figura 25 – Carro que deslocava horizontalmente o Elevador 2 (Figura 24a).

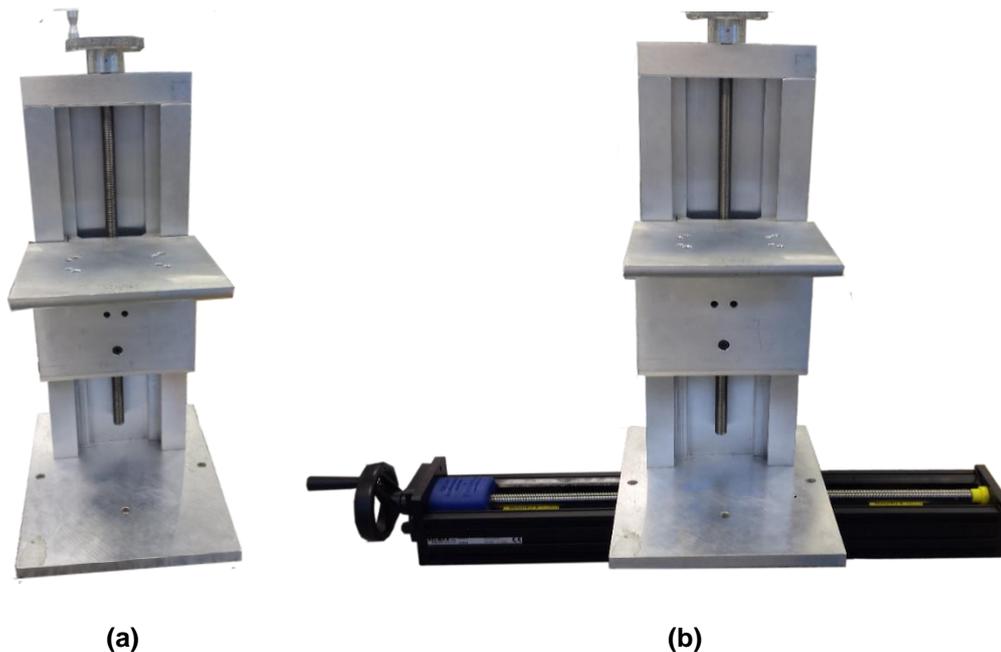


Figura 26 – (a) Elevador 2; (b) Elevador 2 acoplado com o carro.

### 2.1.5. Dispositivo de iluminação

O uso de um dispositivo auxiliar de iluminação foi necessário porque, em alta velocidade de gravação, a imagem tornava-se escura, impossibilitando uma boa visualização da interface óleo-água. A explicação disso é que quanto maior a velocidade de gravação de quadros pela câmera, menor a captação de luz. Como na experiência havia vídeos de 125 a 1000 fps, isto é, maior que 30 fps (o que o ser humano enxerga), as fotos ficavam escuras. Mesmo utilizando a opção *Brightness* do programa PFV, a imagem permanecia ou muito escura ou muito clara, impossibilitando sua visualização.

Desta forma, foi necessária uma forte fonte de luz. O dispositivo que melhor se adequou foi a lâmpada LED PAR20 6 W 6500 K, que é equivalente a uma lâmpada incandescente de 50 W.

### 2.1.6. Acessório de medição do tempo de coalescência

Apesar do programa PFV gravar vídeos e, conseqüentemente, permitir anotar o tempo exato do início da coalescência, adotou-se o cronômetro. O motivo disso é que o tempo de filmagem permitido em altas velocidades era baixo, por causa do alto consumo de armazenamento no HD (2 minutos de vídeo

correspondiam a  $\pm 9$  GB). Mesmo que diminuísse a resolução da imagem no programa, o tempo de gravação não era o suficiente para situações em que a gota demorava a coalescer, como nos casos em que o tempo de coalescência era maior que três minutos.

### 2.1.7.

#### Acessório para eliminar interferências do ambiente

Nos primeiros testes havia algumas adversidades, como: circulação de vento vindo do ar condicionado e alterações da temperatura. Aquela movimentava a agulha e, por conseguinte, a gota de óleo, e esta alterava a viscosidade do óleo.

Uma maneira encontrada para evitar que o vento do ar condicionado alcançasse a agulha foi pôr em cima do experimento uma caixa de papelão. Com isso, além de evitar um sistema trêmulo, impedia alterações bruscas de temperatura, já que a caixa evitava regularmente a entrada e saída de ar.

## 2.2.

### Materiais

No presente trabalho foram utilizados os seguintes fluidos: óleo mineral (Drakeol® 7 – Agecom), água Milli-Q®, surfactantes e nanopartículas.

#### 2.2.1.

##### Óleo

O óleo empregado nesse estudo foi o Drakeol® 7, que é um óleo mineral transparente de base parafínica com baixa viscosidade e apolar. Por ele ser pouco viscoso, facilitaria nas análises. Suas propriedades são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades do Drakeol® 7

Propriedades	Temperatura (°C)				
	20	25	30	40	50
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	26,22	21,05	17,24	12,02	8,78
Densidade (g/mL)	0,8467	0,8446	0,8413	0,8338	0,8277
Tensão superficial (mN/m)	27,8	28,3	28,6	28,4	28,6

Fonte: LMMP / PUC-Rio.

Uma observação a ser feita é que não foi colocado corante no óleo estudado, porque qualquer interferência do corante nos experimentos de coalescência, como a presença de impurezas nele, influenciava consideravelmente nos testes. Além disso, era possível diferenciar na cubeta o óleo sem corante da fase aquosa.

### **2.2.2. Água**

Para evitar interferências de impurezas no experimento, pois elas influenciavam na repetitividade do experimento, utilizou-se a água Milli-Q®, que é uma água purificada por um sistema fornecido pela Millipore Corporation, que promove uma remoção de íons da água. Essa água é reconhecida pela resistividade de 18,2 MΩ.cm a 25 °C.

Nesse sistema há resinas de troca iônica sintéticas que são capazes de remover todos os sais e metais da água a nível de traços (ppb – partes por bilhão). Além disso, na saída de coleta da água utiliza-se um filtro de membrana 0,22 µm para retenção de partículas e microrganismos que não foram retidos nas etapas de purificação anteriores. (FONTES, 2012).

A viscosidade da água é 0,001 Pa.s a 20 °C.

### **2.2.3. Surfactantes**

Foram realizados testes de coalescência com surfactantes a fim de comparar os resultados obtidos com os resultados dos experimentos de coalescência com água pura e com dispersões de nanopartículas.

O surfactante utilizado foi o STEOL® CS-370, um tensoativo aniônico da empresa Stepan. Suas propriedades encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2 – Propriedades do STEOL® CS-370**

<b>Propriedades</b>	
INCI	Lauril éter sulfato de sódio
Estrutura química	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{Na}$
Massa molar (g/mol)	420,00
Densidade (g/mL)	1,06
CMC (mg/L)	183,00
Viscosidade(cP) (a 40 °C)	975,00
Tensão superficial (mN/m) (a 22 °C)	32,00

Fonte: <https://pt.stepan.com>

A concentração normalmente utilizada no laboratório do grupo LMMP / PUC-Rio para estabilizar emulsões O/A é 1,1225 g/L. Esse valor é acima da concentração micelar crítica (CMC).

Conforme visto na seção 1.1.3, os tensoativos apresentam uma cadeia polar e uma cadeia apolar. Com a presença de óleo e água no experimento, essas substâncias tensoativas adsorvem nas interfaces, de modo que o grupo polar fique voltado para a fase aquosa e o grupo apolar para a fase oleosa. Assim, forma-se um filme molecular ordenado nas interfaces que reduz as tensões interfacial e superficial.

#### **2.2.4. Nanopartículas**

Este trabalho tem como base os estudos de emulsões Pickering (seção 1.1.1). Os experimentos de coalescência utilizando nanopartículas colaboram nos estudos de interfaces óleo-água e, conseqüentemente, nas pesquisas de estabilidade de emulsões.

Diferentes partículas foram testadas, na seguinte ordem: Laponita® RD, dióxido de titânico modificado ( $\text{TiO}_2 - \text{HAc}$ ) e Aerosil® R972.

##### **2.2.4.1. Laponita® RD**

A Laponita® RD, fabricada pela empresa Rockwood Additives Ltd. (RD), tem a característica de ser muito hidrofílica. Assim, conforme visto na seção 1.1.1, elas ficariam na fase aquosa, não migrando para as interfaces óleo-água. Entretanto, quando se acrescenta na dispersão o NaCl (cloreto de sódio), as cargas iônicas

desse composto diminuem a repulsão eletrostática entre as nanopartículas, permitindo que elas se agreguem mais nas interfaces óleo-água.

As propriedades da Laponita® RD encontram-se abaixo:

**Tabela 3 – Propriedades da Laponita® RD**

Propriedades da Laponita® RD	
Fórmula química	$\text{Na}_{0,7}^+[\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{0,7-}$
Diâmetro da partícula (nm)	30

Fonte: <https://www.byk.com>

Emulsões de Laponita® RD com Drakeol® 7 foram produzidas via microfluídica (GHOLAMIPOUR-SHIRAZI; CARVALHO; FOSSUM, 2016), com as concentrações apresentadas na Tabela 4. A avaliação da estabilidade dessas emulsões, após 30 dias de preparo, também é apresentada na Tabela 4. Essas emulsões foram produzidas a partir de dispersões aquosas de Laponita® RD que ficaram em repouso por 7 dias, porque estudos reológicos anteriores (ABEDI, 2016) mostraram maior reprodutibilidade nos experimentos com dispersões aquosas de Laponita® RD que ficaram em repouso e que também tiveram controle de viscosidade e de pH.

**Tabela 4 – Concentrações estudadas de dispersões aquosas de Laponita® RD com ou sem sal e seus respectivos resultados na estabilidade da emulsão após 30 dias de preparo**

Laponita® RD (% m/m) NaCl (M)	0,0	0,5	1,0	1,5
	0,00	Não estável		
0,05				
0,10	Não estável		Estável	

Fonte: Gholamipour-Shirazi, Carvalho e Fossum (2016).

A tabela acima mostra que a emulsão, após 30 dias de preparo, é estável apenas para o caso de Laponita® RD 1,5% (m/m) + NaCl 0,10 M.

Os estudos descritos anteriormente serviram como base para os experimentos de coalescência utilizando dispersões aquosas de Laponita® RD.

**2.2.4.2.****Dióxido de titânio modificado (TiO<sub>2</sub> – HAc)**

Pesquisadores da USP (ARAKI, 2016) disponibilizaram para este trabalho o dióxido de titânio HAc, o qual é proveniente da nanopartícula industrial dióxido de titânio P25, modificada com ácido acético (HAc). Essa modificação na superfície tornou a nanopartícula original menos hidrofílica e permitiu a formação de agregados com tamanho menor que o material original. Sendo menos hidrofílica, ela adsorve melhor nas interfaces óleo-água do que no caso da nanopartícula puramente hidrofílica.

As propriedades do dióxido de titânio HAc encontram-se na Tabela 5.

**Tabela 5 – Propriedades do dióxido de titânio**

<b>Propriedades do Dióxido de Titânio</b>	
Fórmula química	TiO <sub>2</sub> (modificado com CH <sub>3</sub> COOH) <sup>a</sup>
Diâmetro da partícula (nm)	100 <sup>b</sup>

**Fonte: (MOURA, 2017)**

De acordo com os pesquisadores da USP, a faixa de concentração que melhor estabiliza as emulsões O/A com dióxido de titânio HAc (usando Drakeol® 7) é de 0,15 a 0,22% m/m, porém não foi possível realizar o experimento devido à baixa visualização da dispersão na câmera, já que ela é turva. Assim, a máxima concentração que permitiu uma dispersão com baixa turbidez foi a de 0,007% m/m.

**2.2.4.3.****Aerosil® R972**

Como foi visto na seção 1.1.7, a nanopartícula Aerosil® R972 tem condições favoráveis para adsorver nas interfaces óleo-água e, assim, é adequada nos experimentos de coalescência.

A Aerosil® R972 é uma sílica hidrofóbica, proveniente do tratamento da sílica hidrofílica Aerosil® A972 com DDS (*Dimethyldichlorosilane*). Como a sílica R972 é oriunda de uma sílica hidrofílica, apresenta regiões polares que ficam

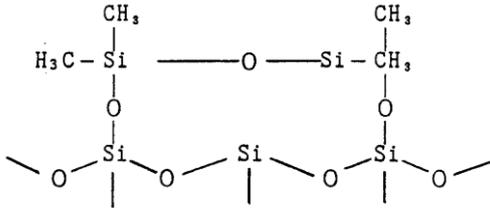
<sup>a</sup> CH<sub>3</sub>COOH é o ácido acético.

<sup>b</sup> Segundo (Moura (2017), as análises de DLS de dispersões de TiO<sub>2</sub>-HAc apresentam nanopartículas agregadas com um diâmetro de partícula total de 100 nm. Individualmente, o diâmetro de partícula seria aproximadamente 25 nm.

direcionadas à água, por meio de ligações de hidrogênio, e regiões apolares que são caracterizadas pelas cadeias carbônicas, ficando direcionadas ao óleo.

Suas propriedades podem ser vistas na Tabela 6.

**Tabela 6 – Propriedades da Aerosil® R972**

Propriedades da Aerosil® R972	
Empresa	Evonik
Estrutura química	 <p>The chemical structure shows a central siloxane chain consisting of three silicon atoms connected by oxygen atoms. Each silicon atom is also bonded to an oxygen atom, which is part of a hydroxyl group (-OH). The two outer silicon atoms are also bonded to methyl groups (-CH<sub>3</sub>).</p>
Diâmetro médio de partícula (nm)	16
Teor de carbono (%m/m)	0,6 – 1,2
pH (em dispersão de 4%)	3,6 – 4,4

Fonte: [www.evonik.com](http://www.evonik.com)

A concentração determinada da Aerosil® R972 para este estudo foi 0,0024% m/m, pois acima dessa concentração não foi possível dispersar as nanopartículas em água.

A densidade da dispersão de sílica R972 foi medida com o auxílio de um picnômetro e de uma balança analítica (Figura 27).



Figura 27 – Balança analítica mais picnômetro.

### 2.3. Procedimento experimental

Os experimentos consistiram na medição do tempo de coalescência da gota de óleo na interface óleo-água, estando dispersa em diferentes meios: água pura, solução de surfactante e dispersão aquosa de nanopartículas.

Adotou-se um procedimento padrão para a realização das análises. Este seguia as etapas de: limpeza, filtração do óleo, montagem dos equipamentos e itens auxiliares, e teste de coalescência.

Em adição, esta seção descreve os procedimentos de preparo de cada meio onde a gota de óleo estava dispersa.

#### 2.3.1. Procedimento padrão

##### 2.3.1.1. Limpeza

Para evitar a presença de impurezas nos testes de coalescência, as quais influenciavam na repetitividade da experiência, realizava-se um processo de limpeza nos seguintes instrumentos: linha (mangueira e conexões), agulha, seringa e cubetas.

No interior de cada instrumento foram colocados sabão e solventes na seguinte ordem:

- 1º – Água com detergente comercial (três vezes);

2º – Isopropanol (três vezes);

3º – Água Milli-Q® (três vezes).

A agulha foi colocada em um pote de plástico contendo água e detergente comercial, submetendo-os, em seguida, ao ultrassom por 10 minutos. Após, foi feito o mesmo processo com o isopropanol e depois, com a água Milli-Q®.

Para secar a agulha e a linha aplicou-se ar comprimido e, no caso da seringa e da cubeta, colocou-as na estufa a 40°C.

### **2.3.1.2. Filtração do óleo**

Para garantir que as impurezas do óleo não afetassem os resultados, filtrou-se a vácuo 4 vezes o Drakeol® 7. Na primeira vez utilizou-se o filtro Millipore de 20 µm e na segunda, terceira e quarta vezes o filtro Millipore de 0,45 µm.

### **2.3.1.3. Montagem dos equipamentos e itens auxiliares**

Os elevadores e a haste estavam fixos na bancada. A câmera, a agulha, a cubeta e a lâmpada eram sempre ajustadas para obter a mesma posição em todo experimento. Desse modo, reproduzia a mesma condição em todos os testes.

Calibrava-se a câmera colorida para utilizá-la corretamente. Este procedimento era realizado por meio da opção *Calibrate* no PFV.

Para realizar o alinhamento da agulha era utilizado o programa PFV, que exibia o eixo x na horizontal e o eixo y na vertical na tela do computador. Desta forma, corrigia-se a posição da agulha para que a ponta de injeção ficasse paralela ao eixo x (Figura 28). Com isso, assegurava-se que a gota formada pela bomba fosse simétrica, eliminando erros no processo.

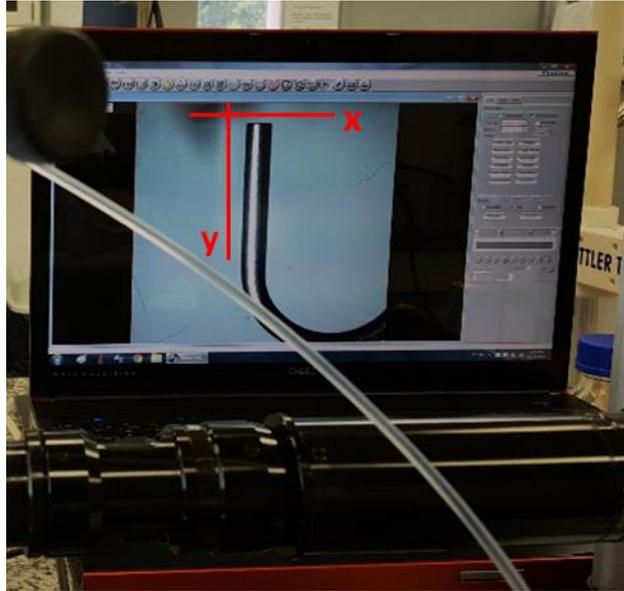


Figura 28 – Ajuste da posição da agulha.

Em seguida, ocorria o ajuste de foco, zoom e o enquadramento, descritos na seção 2.1.4.

#### 2.3.1.4. Experimento de coalescência

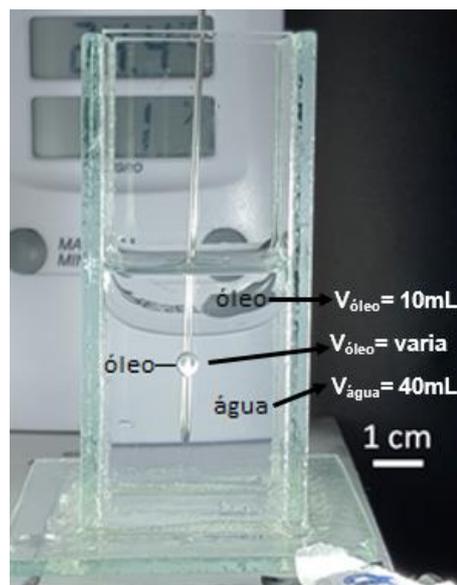
O experimento de coalescência consiste na medição do tempo de união das interfaces óleo-água que antes foram forçadas uma contra outra. Neste caso, a gota de óleo dispersa em um meio aquoso é levada para uma interface óleo-água, ocorrendo o rompimento do filme fino que existe entre as duas interfaces, isto é, a coalescência.

Esta análise verificava se o meio em que a gota de óleo estava dispersa permitia tempos de coalescência altos, que indicavam uma estabilidade na gota devido à alta adsorção das partículas ou dos surfactantes nas interfaces óleo-água.

O experimento de coalescência foi executado pelo seguinte procedimento: inicialmente, a linha que corresponde desde a mangueira até a agulha era preenchida com Drakeol® 7 com a ajuda de uma seringa de 10 mL. Posteriormente, a seringa de 2,5 mL era conectada à bomba. Na cubeta de vidro colocava-se 40 mL de água, sendo esta pura, com surfactante ou com nanopartículas, dependendo da análise. Logo após, a agulha era imersa na fase aquosa da cubeta e, depois, era adicionado 10 mL de óleo na cubeta.

Estando o sistema preparado para os testes, a injeção de óleo era iniciada com vazão e volume definidos para a formação da gota. Exemplo: para um volume de gota de 25  $\mu\text{L}$ , determinava-se na bomba de seringa uma vazão de 25  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Em todas as análises o tempo de formação da gota foi padronizado para um minuto.

A Figura 29 mostra como o meio experimental fica após seguir os passos descritos acima.



**Figura 29 – Volumes de cada componente no sistema óleo-água. Obs.: Volume da fase óleo:  $V_{\text{óleo}}=10\text{ mL}$ ; Volume da fase água:  $V_{\text{água}}=40\text{ mL}$ ; Volume da gota de óleo:  $V_{\text{óleo}}=\text{variável}$ .**

Para repetir o procedimento acima sempre da mesma forma em todos os testes, foi determinada uma distância padrão entre as interfaces, cujo valor era de 5,5 cm. A medição dessa distância foi feita com a régua na tela do computador (Figura 30).

Com o auxílio do Elevador 1, aproximava-se lentamente a gota de óleo até a interface óleo-água (Figura 31), visualizando na câmera o momento exato em que a gota encostava na interface. Imediatamente após, o cronômetro era acionado, parando-o somente quando acontecia a coalescência da gota (Figuras 32 e 33).

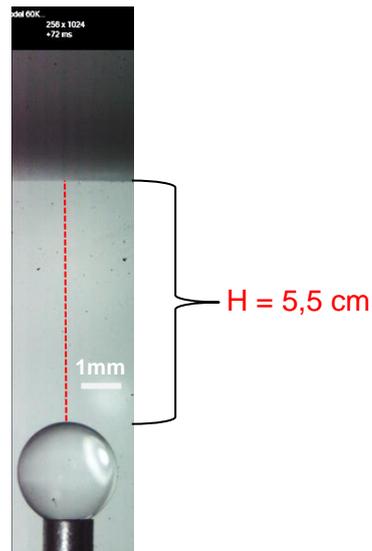


Figura 30 – Distância padrão entre a gota de óleo até a interface óleo-água.

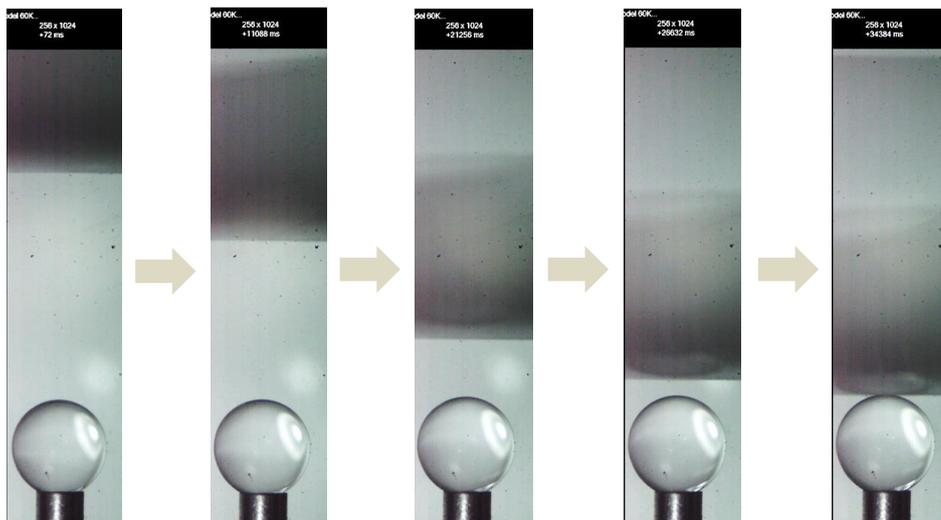
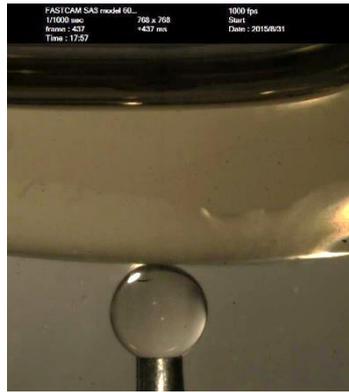


Figura 31 – Subida da gota de óleo para a interface óleo-água.

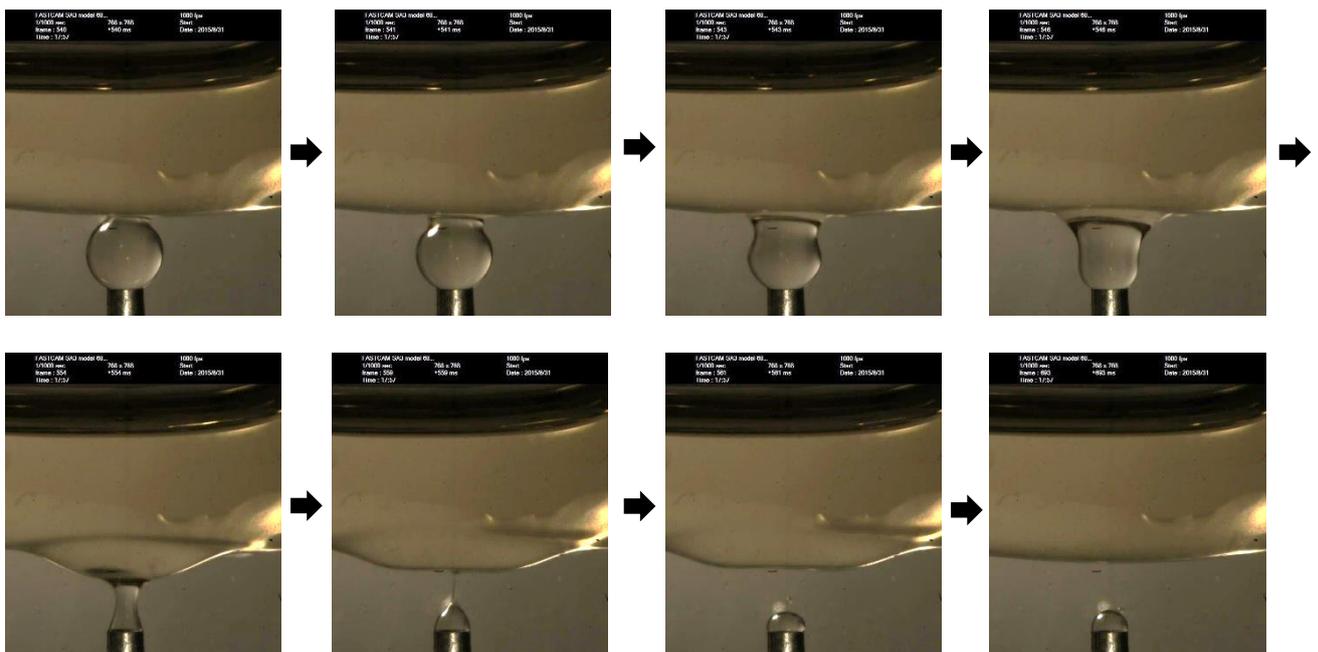
A sequência da medição do tempo de coalescência da gota encontra-se abaixo:

- Início – momento em que a gota encosta na interface óleo-água (cronômetro acionado – Figura 32);



**Figura 32 – Gota de óleo encostada na interface óleo-água, observada pela câmera de alta velocidade.**

- Meio e fim – após um certo tempo ocorre a coalescência da gota de óleo (o cronômetro é parado imediatamente após o início da ruptura da gota, que pode ser visto na primeira foto da sequência abaixo).



**Figura 33 – Sequência da coalescência da gota de óleo observada na câmera de alta velocidade.**

Para testes com dispersões de nanopartículas adicionava-se uma etapa referente ao tempo de envelhecimento.

O tempo de envelhecimento consiste em um tempo pré-determinado em que a gota fica em uma dispersão de nanopartículas, antes de posicioná-la na interface óleo-água. Ou seja, logo após a formação da gota, acionava-se o cronômetro e esperava-se atingir o tempo escolhido para iniciar o experimento de coalescência.

O propósito dessa etapa era observar a influência do tempo na concentração de nanopartículas adsorvidas na interface óleo-água. Com isso, esperava-se que quanto maior o tempo de envelhecimento, maior a concentração de partículas adsorvidas na interface e, conseqüentemente, maior seria também o tempo de coalescência.

### **2.3.2.**

#### **Preparo da solução de surfactante**

A solução de surfactante (água Milli-Q® mais surfactante CS 370) foi preparada em 250 mL, sob agitação constante por 12 horas, a fim de garantir que a solução ficasse homogênea.

Posteriormente, foi transferido vagarosamente 40 mL dessa solução para a cubeta, a fim de evitar formação de espuma.

### **2.3.3.**

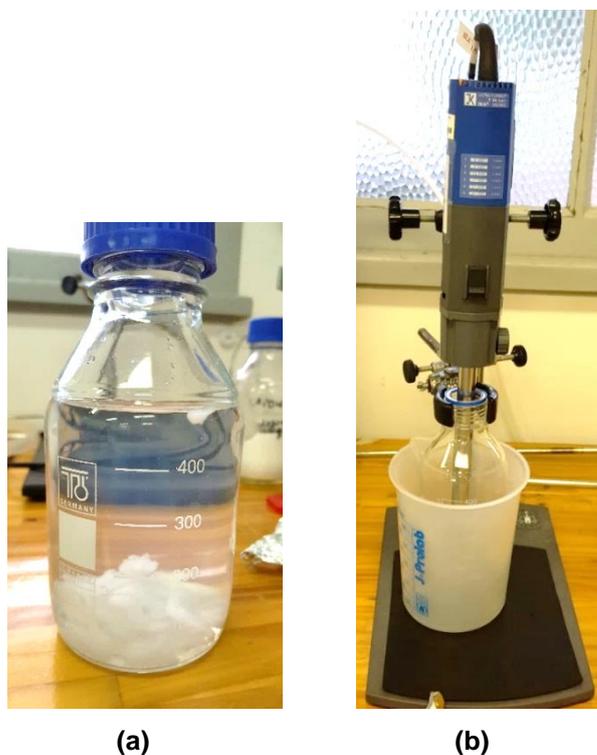
#### **Preparo da dispersão de Laponita® RD**

O preparo das dispersões de Laponita® RD em água pura (água Milli-Q®) seguiu a metodologia adaptada de GHOLAMIPOUR-SHIRAZI; CARVALHO; FOSSUM (2016), descrita abaixo:

- 1- A partir de uma concentração (Tabela 4), adicionou-se Laponita® RD, previamente pesada, em um frasco com água Milli-Q® (Figura 34a). A dispersão foi agitada por meio do conjunto homogeneizador ULTRA-TURRAX® T25 (IKA) mais elemento dispersor S25N-18G-ST. No caso de uma dispersão de 500 mL (quantidade mais empregada), utilizou-se o homogeneizador por 1 hora na velocidade 4 (17.500 rpm). Essa dispersão encontrava-se em um banho frio para evitar a evaporação da água (Figura 34b);
- 2- No caso do estudo de Laponita® RD com sal, adicionou-se NaCl na dispersão anteriormente preparada, colocando-a no ultrassom por 40 min a 40 Hz;
- 3- Com a dispersão pronta à temperatura ambiente, foi retirada uma certa quantidade para o teste de coalescência e o restante foi conservado na geladeira a 15°C;
- 4- No experimento de coalescência dessa dispersão foi seguido o procedimento padrão, adicionando uma etapa: o tempo de envelhecimento.

Os tempos de envelhecimento avaliados foram: 0, 30 e 60 min.

A fim de verificar a validade da dispersão foram feitos os testes de coalescência, as medições de pH e os testes de viscosidade em um intervalo de tempo de 7 dias (seção 2.2.4.1). A análise de pH foi executada com o auxílio de um pHmetro em 23°C e a viscosidade, do reômetro Discovery Hybrid (DHR).



**Figura 34 – (a) Laponita® RD em água após pesagem. (b) Dispersão de Laponita® RD em água realizada pelo conjunto homogeneizador ULTRA-TURRAX® T25 (IKA) mais elemento dispersor S25N-18G-ST, em banho frio.**

#### **2.3.4.**

##### **Preparo da dispersão de dióxido de titânio modificado (TiO<sub>2</sub>-HAc)**

Segundo sugestões de pesquisadores da USP, a dispersão de dióxido de titânio modificado (TiO<sub>2</sub>-HAc) foi preparada por meio da adição em partes das nanopartículas em um béquer com água Milli-Q tampado, sob agitação do ultrassom por 20 min a 40 Hz.

#### **2.3.5.**

##### **Preparo da dispersão da Aerosil® R972**

Como a Aerosil® R972 não tinha uma metodologia prévia a ser seguida, foi determinado, após algumas análises, um método padrão para esse tipo de

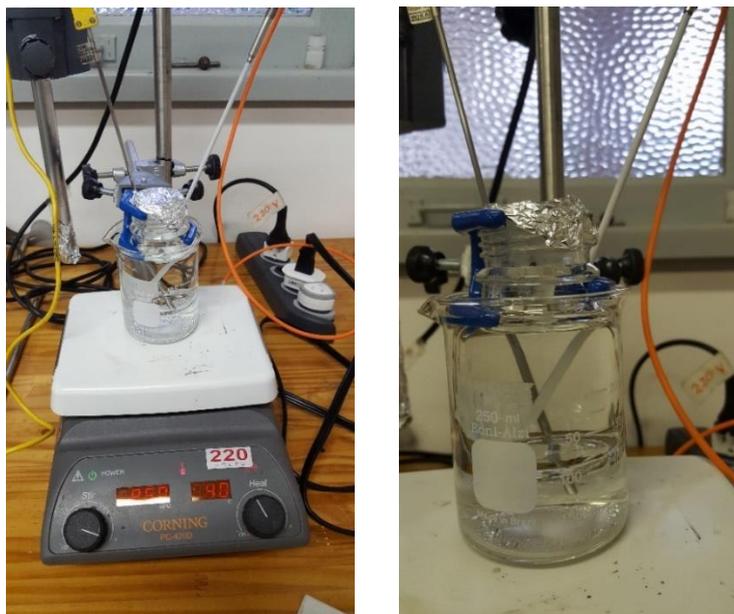
dispersão. Além disso, a dispersão necessitava de um procedimento eficiente, pois seu preparo não era simples. O motivo disso era sua estrutura química, conforme comentado na seção 2.2.4.3.

Primeiramente, um frasco com água Milli-Q® ficava dentro de um banho de água sobre um agitador magnético com aquecimento (Figura 35a). A temperatura que melhor auxiliou no preparo da dispersão foi de 40°C.

Um termopar era usado para observar a temperatura da água pura que estava dentro do frasco, permitindo seu controle (Figura 35b). A placa de aquecimento controlava a temperatura do banho por meio de um sensor externo ligado a ela (Figura 35a). Quando os dois recipientes estavam a 40°C, uma parte do pó da sílica era colocada na água e, ao mesmo tempo, era homogeneizada no conjunto ULTRA-TURRAX® T25 (IKA) mais elemento dispersor S25N-18G-ST com o frasco tampado (Figura 35c). O mesmo procedimento era repetido para as outras partes de sílica, até chegar a concentração desejada.

A velocidade do ULTRA-TURRAX® T25 (IKA) variava entre 13.500 e 17.500 rpm, dependendo do volume a ser operado na experiência. O tempo de preparo era 1 hora em todos os casos.

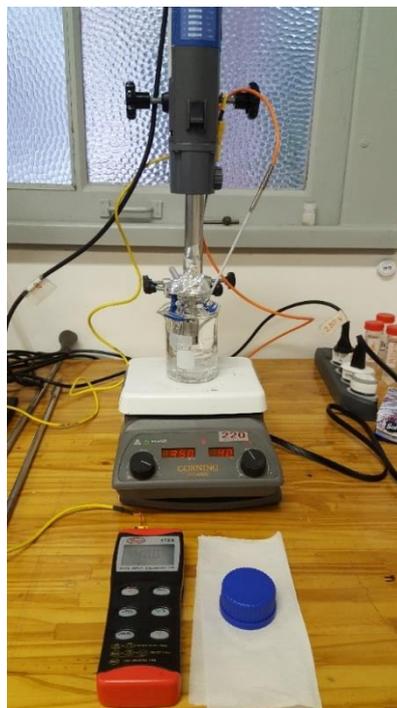
Para o manuseio dessa nanopartícula necessitou-se de uma máscara respiratória semi facial, além de EPIS's básicos, como jaleco, luva, óculos que já estavam sendo utilizados no laboratório.



(a)



(b)



(c)

**Figura 35 – (a) Frasco com água Milli-Q® dentro de um banho de água, sobre a placa de aquecimento com o sensor de temperatura (fio laranja). (b) Termopar (fio amarelo) no interior do frasco da dispersão. (c) Sistema de preparo completo, com temperatura do banho e da água do frasco estabilizadas em 40°C.**

Estimou-se a validade dessa dispersão para dois dias, pois os testes de coalescência não apresentavam resultados repetitivos quando feitos após esse tempo.

## 2.4. Experimento da caracterização da reologia de interface

Este subtópico apresenta como foi feita a medição da viscoelasticidade da interface da gota de óleo presente em uma fase líquida (dispersão aquosa de Aerosil® R972).

A Figura 36 mostra o tensiômetro de gota utilizado neste experimento: Tensiômetro Tracker TECLIS e o computador a ele anexado. Para este trabalho, o software associado ao computador do equipamento foi o WINDROP.



Figura 36 – Tensiômetro Tracker TECLIS.

Fonte: (SOARES, 2017)

No tensiômetro, as variações senoidais podem ser obtidas por meio do controle da área interfacial ou do controle do volume interfacial da gota. Neste trabalho, o procedimento escolhido foi o *Volume Profile Type*, que consiste em promover variações senoidais no volume da gota por tempo, de forma controlada. A equação utilizada para essa metodologia é apresentada a seguir (SOARES, 2017):

$$V(t) = V_o + b * \text{sen} \left( \frac{t}{T} + \alpha \right) \quad (6)$$

onde:

b é a amplitude da oscilação, em função do volume de gota ( $\mu\text{L}$ );

t é o tempo do experimento (tempo de aplicação da deformação; s);

T é o período de oscilação (s);

$\alpha$  é o deslocamento inicial da senóide e

$V_o$  é o volume inicial da gota ( $\mu\text{L}$ ).

A cubeta e a agulha utilizadas foram as mesmas apresentadas na seção 2.1, e a seringa foi a de 250  $\mu\text{L}$ . A fase oleosa foi inserida na seringa e o sistema seringa + agulha foi acoplado na parte superior do equipamento. O controle de formação da gota foi realizado por um motor acoplado ao equipamento. E, antes de iniciar os testes, foram efetuadas calibrações importantes referentes ao ajuste do foco da câmera e à linearidade da agulha.

O procedimento deste experimento foi detalhado no Anexo e os valores dos parâmetros utilizados encontram-se abaixo:

- densidade do óleo (Drakeol® 7) = 0,8467 g/mL;
- densidade da água = 0,9982 g/mL;
- densidade da dispersão aquosa de sílica R972 (0,0024% m/m) = 1,0599 g/mL;
- densidade da dispersão oleosa de sílica R972 (0,0024% m/m) = 0,8979 g/mL;
- densidade da dispersão oleosa de sílica R972 (0,0300% m/m) = 0,8976 g/mL;
- densidade da dispersão oleosa de sílica R972 (0,3000% m/m) = 0,8975 g/mL;
- volume inicial da gota = 35  $\mu\text{L}$ ;
- deslocamento inicial da senóide = 0;
- amplitude da oscilação = 3,5  $\text{mm}^3$  (10% do volume);
- período = 5 s;
- ciclos ativos = 12;
- ciclos vazios = 12;
- duração do teste = 120 s.

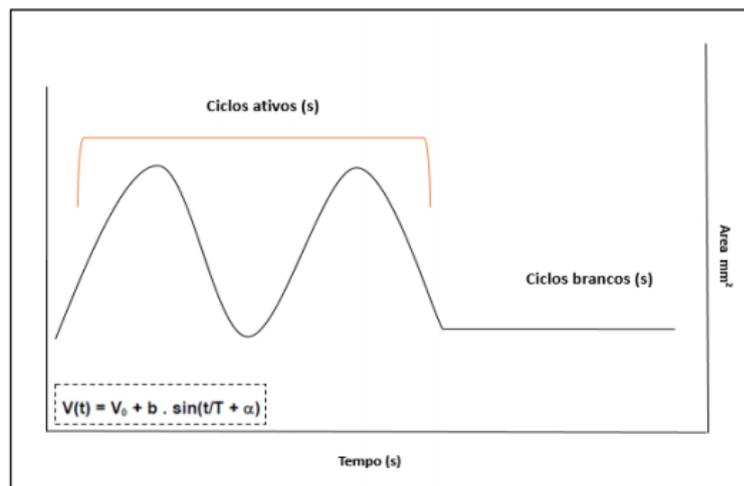
O valor do volume inicial foi escolhido como 35 microlitros, pois volumes abaixo desse valor tornam a gota com aspecto mais arredondado (não Laplaciana), o que não é válido para as aplicações experimentais do equipamento.

Segundo pesquisas anteriores efetuadas no laboratório do grupo LMMP / PUC-Rio, a amplitude é normalmente fixada entre 1 e 10% do volume escolhido.

O valor do período foi baixo para evitar perturbações extremas na interface da gota de óleo. Os valores dos ciclos ativos e ciclos vazios foram escolhidos sem critério anterior.

O número de ciclos ativos é o número de senóides realizadas ao longo do teste. No caso de 12 ciclos ativos, o tempo de perturbação da interface foi de 60 segundos, ou seja, 12 ciclos ativos multiplicado pelo período de 5 segundos.

O número de ciclos brancos é o período em que a interface não é perturbada. A Figura 37 apresenta os ciclos ativos e os brancos.

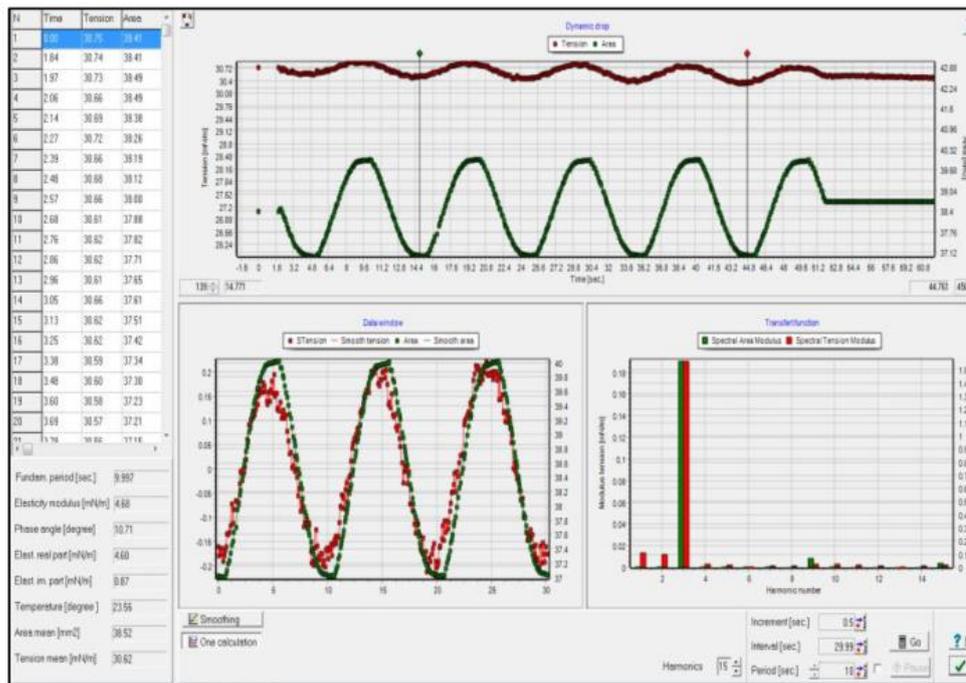


**Figura 37 – Imagem esquemática dos ciclos ativos e brancos.**

**Fonte: (SOARES, 2017)**

Após essa deformação senoidal da interface e posterior medição da tensão interfacial (resposta à deformação), os módulos elástico e viscoso interfaciais eram calculados, por meio da seleção dos ciclos ativos e eliminação dos ciclos brancos.

A interface do software utilizado na etapa de obtenção dos módulos complexos, após a realização de um experimento reológico, pode ser vista na Figura 38.



**Figura 38 – Interface do software WINDROP na etapa de obtenção dos módulos elásticos e viscosos interfaciais.**

Neste trabalho, foram observados os valores do módulo elástico, do módulo viscoso e da tensão interfaciais na primeira hora de experimento (tempo de envelhecimento= 0, 15, 30, 45 e 60 min) e depois de hora em hora, até 4 horas de teste. Logo, os tempos de envelhecimento adotados foram: 0, 15, 30, 45, 60, 120, 180 e 240 minutos.

A caracterização reológica da interface foi dividida em três partes, conforme mostra a Tabela 7.

**Tabela 7 – Caracterização reológica da interface em diferentes condições**

Divisão	Experimento
Parte 1	Caracterização reológica da água pura (teste branco)
Parte 2	Caracterização reológica da interface entre a gota de óleo e a dispersão aquosa de sílica R972, considerando a presença ou não de uma outra interface óleo-água na cubeta
Parte 3	Caracterização reológica da interface entre a gota de óleo+sílica R972 e a água pura, considerando a presença de uma outra interface óleo-água na cubeta

Os resultados serão apresentados no próximo capítulo.

### 3 Resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos de coalescência da gota de óleo na interface óleo-água, em diferentes meios.

Para analisar se os resultados dos testes são repetitivos, a média e o desvio padrão das amostras de cada teste, no experimento de coalescência, serão apresentados, assim como o coeficiente de variação (CV), que é o quanto o desvio padrão é representativo em relação à média. A análise da incerteza de medição também será abordada no experimento de coalescência.

Na expressão da incerteza de medição foram analisadas incertezas de medição tipo A relativa à amostragem para os experimentos cujos resultados foram validados. Essa incerteza retratará, via amostras, o comportamento de tempos de coalescência conforme alterações de parâmetros experimentais, como concentração da dispersão, volume de gota e tempos de envelhecimento da gota. Como não há fórmulas específicas que relacionem concentração da dispersão e volume de gota com tempo de coalescência, a propagação das incertezas relativas ao certificado da bomba e da balança não serão incluídos. Essas serão consideradas no processo amostral.

Nos próximos subtópicos serão apresentados os experimentos realizados. Um resumo das análises feitas encontra-se abaixo:

- 3.1 – Análise 1 – Água Milli-Q®
- 3.2 – Análise 2 – Solução de surfactante CS 370
- 3.3 – Análise 3 – Dispersões aquosas de Laponita® RD e NaCl
- 3.4 – Análise 4 – Dispersões aquosas de TiO<sub>2</sub> – Hac
- 3.5 – Análise 5 – Dispersões de Aerosil® R972

#### 3.1. Análise do volume da gota de óleo

Como foi visto no subtópico 2.1.1.2, foi investigado se a bomba de seringa injetava o mesmo volume de gota de óleo de um teste para outro.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados de volume de gota de óleo dessa análise. A bomba foi parametrizada com volume de 25  $\mu\text{L}$  no tempo de injeção de 1 minuto.

**Tabela 8 – Resultado da medição do diâmetro e do cálculo do volume da gota**

Volume de referência ( $\mu\text{L}$ )	Diâmetro_gota (mm)	Volume_gota ( $V_{\text{esfera}}$ ) ( $\mu\text{L}$ )
25,00	3,46	21,69
	3,49	22,26
	3,61	24,63

Analisando os dados acima, os dados obtidos não foram exatamente 25,00  $\mu\text{L}$ . Tendo como base a faixa de precisão da bomba ( $\pm 0,5\%$ ), constatou-se que os volumes encontrados não estavam dentro do intervalo estabelecido.

Além da bomba estar injetando volumes significativamente diferentes do esperado, ela passou a apresentar vibrações consideráveis, as quais prejudicavam os testes de coalescência. Houve, então, a troca dessa bomba por uma de modelo Harvard Apparatus Elite 11 (Figura 39), também de infusão de seringa única.



**Figura 39 – Bomba de seringa Harvard Apparatus Elite 11.**

**Fonte: [www.harvardapparatus.com](http://www.harvardapparatus.com)**

Os volumes de gota de óleo injetados por essa nova bomba apresentaram-se dentro da faixa de precisão da bomba ( $\pm 0,5\%$ ) e as oscilações não foram mais observadas. Assim, os testes seguintes foram feitos com essa bomba.

### 3.2.

#### Análise 1 – Água Milli-Q®

O estudo refere-se ao experimento de coalescência da gota de óleo na interface óleo-água em um meio com água pura, ou seja, livre de nanopartículas ou surfactantes. Esse foi o teste branco de todos os testes de coalescência estudados.

A análise foi realizada em dias diferentes sob mesmas condições experimentais, as quais são informadas na Tabela 9.

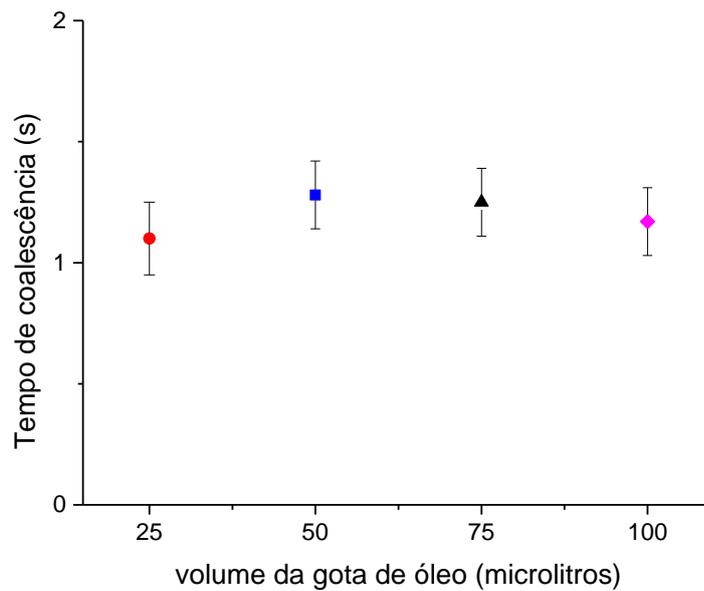
**Tabela 9 – Condições dos experimentos de água Milli- Q®**

Condições experimentais	
Temperatura do experimento ° (°C)	23
Volume da fase óleo (mL)	10
Volume da fase água (mL)	40
Volume da gota de óleo (µL)	variável
Tempo de envelhecimento (min)	Não se aplica nessa análise

A Figura 40 apresenta o gráfico da média e do desvio padrão dos tempos de coalescência obtidos na Análise 1. Foram realizados seis experimentos para cada volume de gota (25, 50, 75 e 100 µL).

---

° Temperatura medida a partir do termômetro de mercúrio, com o bulbo de medição inserido na fase óleo. Eram realizadas as medições antes de iniciar o teste de coalescência, com o intuito de estabilizar a temperatura do experimento em 23°C. Outra referência de temperatura era a externa, medida pelo termo-higrômetro, que auxiliava no controle da temperatura do ar condicionado.



**Figura 40 – Tempo de coalescência da gota de óleo em diferentes volumes de gota de óleo, em um meio com água pura.**

Examinando o gráfico acima nota-se que independente do volume de gota de óleo a ser usado, os testes têm aproximadamente o mesmo valor de tempo de coalescência. A média, o desvio padrão e o CV dos experimentos foram, respectivamente, 1,20 s, 0,15 s e 13%.

Com um nível de confiança de 90%, o resultado da medição do tempo de coalescência para a análise 1 é:  $1,20 \pm 0,05$  s. Em termos percentuais, a incerteza de medição é de  $\pm 5\%$ .

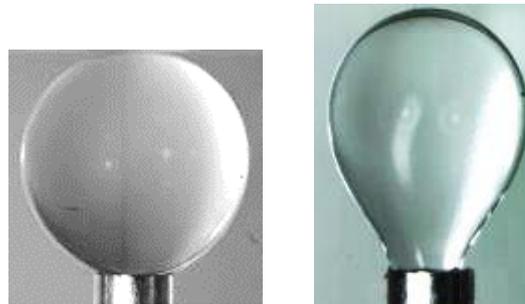
### 3.3. Análise 2 – Solução de surfactante CS 370

A análise deste tópico é sobre o experimento de coalescência da gota de óleo na interface óleo-água em um meio com surfactante CS 370, cuja concentração é 1,1225 g/L. Esse estudo tem o objetivo de comparar seus resultados com os do teste branco e das nanopartículas presentes nos próximos tópicos.

Conforme discutido no subitem 1.1.3, o formato da gota dentro de uma fase líquida é determinado pela associação de tensões interfaciais/superficiais e efeitos de gravidade. As forças de superfície tendem a formar gotas mais esféricas, enquanto, no presente trabalho, a gravidade promove um efeito de comprimi-las.

Com a presença do surfactante, a tensão interfacial é diminuída, tornando a gota menos esférica, conforme é mostrado na Figura 41.

O volume da gota de óleo que melhor se estabilizou na agulha foi o de 15  $\mu\text{L}$ , pois as gotas de maiores volumes desprendiam-se dela com mais facilidade, o que tornava o experimento instável.



(a)

(b)



(c)

**Figura 41 – (a) Gota de óleo na água pura (Milli-Q®); (b) Gota de óleo na solução de surfactante CS 370; (c) Gota de óleo na solução de surfactante CS 370 na interface óleo-água.**

A Tabela 10 mostra as condições experimentais adotadas para esta análise.

**Tabela 10 – Condições dos experimentos de água mais surfactante**

Condições experimentais	
Temperatura do experimento (°C)	23
Volume da fase óleo (mL)	10
Volume da fase água + surfactante (mL)	40
Volume da gota de óleo (µL)	15
Tempo de envelhecimento (min)	Não se aplica nessa análise

Nesta análise e nos testes de dispersões aquosas de Laponita® RD adotou-se um tempo de corte de 30 minutos que, ao ser atingido no cronômetro, a experiência era parada. Isso foi empregado nesta seção porque os tempos de coalescência da solução de surfactante CS 370 eram acima de 30 minutos, tempo que foi julgado como suficiente para comprovação da não coalescência da gota.

Em todos os seis testes realizados com surfactante, os tempos de coalescência foram maiores que 30 minutos.

### 3.4.

#### **Análise 3 – Dispersões aquosas de Laponita® RD e NaCl**

Os experimentos de coalescência com a dispersão de Laponita® RD em água foram baseados nos estudos de Gholamipour-Shirazi, Carvalho e Fossum (2016) e Gholamipour-Shirazi *et al* (2016), conforme foi visto na seção 1.1.5.

A Tabela 11 mostra onde são encontrados, neste trabalho, os estudos de cada dispersão aquosa de Laponita® RD.

**Tabela 11 – Mapeamento de testes com diversas concentrações estudadas de dispersões aquosas de Laponita® RD com ou sem sal, baseadas no estudo de Gholamipour-Shirazi, Carvalho e Fossum (2016)**

Laponita® RD (% m/m) \ NaCl (M)	0,0	0,5	1,0	1,5
0,00	Subtópico 3.2	Subtópico 3.4.3	Subtópico 3.4.2.1	Subtópico 3.4.1.3
0,05	–	–	–	Subtópico 3.4.1.2
0,10	–	–	–	Subtópico 3.4.1.1

Primeiramente, foram realizados testes de coalescência no primeiro dia de preparo da dispersão (dia 0), avaliando se os resultados eram conclusivos ou não. Caso os testes do dia 0 fossem conclusivos, realizava-se no sétimo dia de dispersão os experimentos de coalescência, assim como as medições de pH e de viscosidade. Senão, a análise era interrompida e novas condições experimentais eram aplicadas, como a mudança da concentração da nanopartícula ou a mudança da concentração de sal.

Após a realização dos testes dos dois dias (dias 0 e 7), comparava-se os resultados verificando se depois do repouso de 7 dias a dispersão apresentava resultados mais consistentes do que no dia 0.

### 3.4.1. Laponita® RD 1,5% (m/m)

Os experimentos descritos abaixo referem-se ao comportamento das dispersões aquosas de Laponita® RD com concentração de 1,5% (m/m) nos testes de coalescência.

#### 3.4.1.1. Laponita® RD 1,5% (m/m) + NaCl 0,10 M

De acordo com a Tabela 4, a emulsão de O/A estudada é estável por 30 dias se vier de uma dispersão aquosa de 1,5% (m/m) de Laponita® RD mais 0,10 M de NaCl. Assim, a análise 3 foi iniciada com o estudo dessas concentrações.

A dispersão deste caso apresentou alta turbidez, o que impossibilitou a visualização da gota de óleo pela câmera (Figura 42) e, conseqüentemente, impediu a realização do experimento de coalescência.

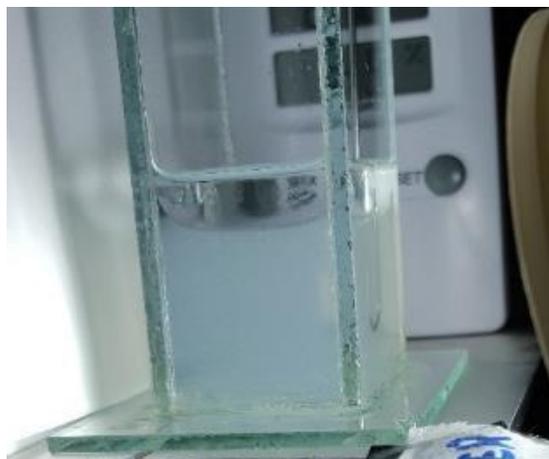


Figura 42 – Dispersão de Laponita® RD 1,5% (m/m) + NaCl 0,10 M em água pura.

Como o sal floclula a dispersão aquosa de Laponita® RD, tornando-a turva, diminuiu-se a concentração de NaCl, esperando uma visualização melhor da gota de óleo, isto é, menor turbidez. A concentração de sal utilizada foi a de 0,05 M, em que o comportamento da dispersão será discutido no próximo subtópico.

#### **3.4.1.2.**

##### **Laponita® RD 1,5% (m/m) + NaCl 0,05 M**

A dispersão aquosa feita com Laponita® RD 1,5% (m/m) + NaCl 0,05 M também apresentou alta turbidez, impossibilitando a visualização da gota de óleo. Portanto, não foi possível realizar o experimento de coalescência.

#### **3.4.1.3.**

##### **Laponita® RD 1,5% (m/m) + NaCl 0,00 M**

A fim de se evitar a turbidez nos experimentos, não foi adicionado o sal no momento de preparo da dispersão. Com isso, foi possível realizar os testes de coalescência.

Conforme foi explicado na seção 2.2.4.1, o controle de pH e viscosidade nas dispersões garantia uma maior reprodutibilidade nos experimentos com Laponita® RD. Gholampipour-Shirazi, Carvalho e Fossum (2016) provaram que alterações no pH das dispersões também poderiam influenciar na estabilidade das emulsões de Laponita® RD e, por conseguinte, influenciariam também nos testes de coalescência deste trabalho. Desta forma, foram feitas medições de pH e de viscosidade nas dispersões.

As medições de pH e de viscosidade foram feitas a 23°C e a taxa de cisalhamento utilizada na medição de viscosidade era igual a 50 s<sup>-1</sup>.

Abaixo encontram-se os resultados de pH e viscosidade no dia 0.

#### **3.4.1.3.1.**

##### **pH**

A média das medições de pH na dispersão aquosas de Laponita® RD 1,5% (m/m) sem sal no dia 0 foi igual a 9,50, com desvio padrão igual a 0,02.

### 3.4.1.3.2. Viscosidade

O resultado da média da viscosidade da dispersão aquosa Laponita® RD 1,5% (m/m) no dia 0 foi igual a 0,0022 Pa.s, com desvio padrão igual a 0,0002 Pa.s.

### 3.4.1.3.3. Experimento de coalescência

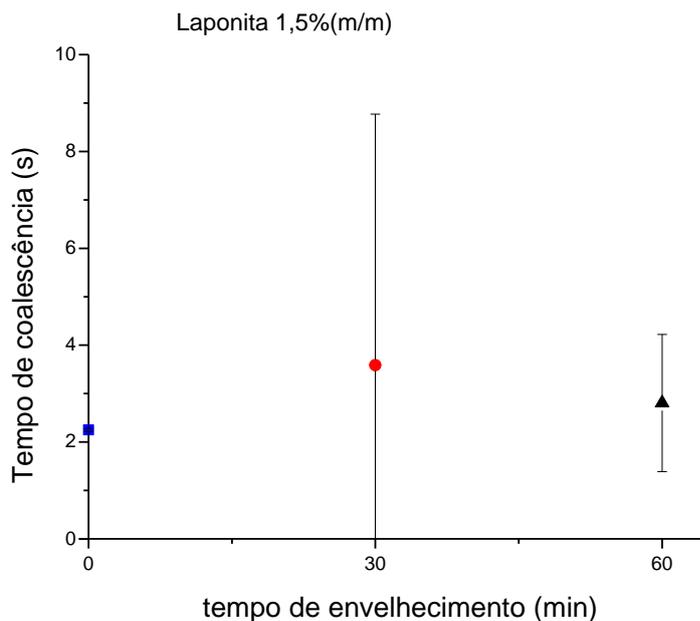
Esse experimento foi elaborado em dias diferentes sob mesmas condições, as quais são informadas na Tabela 12.

**Tabela 12 – Condições dos experimentos de água mais Laponita® RD 1,5 % (m/m)**

Condições experimentais	
Temperatura do experimento (°C)	23
Volume da fase óleo (mL)	10
Volume da fase água + Laponita® RD (mL)	40
Volume da gota de óleo (µL)	25 <sup>d</sup>
Tempo de envelhecimento (min)	0, 30 e 60
Concentração de Laponita® RD (% m/m)	1,5
Concentração de NaCl (M)	0,00

A Figura 43 mostra as médias do tempo de coalescência em função dos tempos de envelhecimento. Em cada tempo de envelhecimento, foram feitos três testes de coalescência.

<sup>d</sup> Dentre os volumes estudados na seção 3.1, o de 25 µL foi o escolhido, pois era o que dava menor probabilidade da gota se desprender da agulha.



**Figura 43 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento. Concentração de Laponita® RD: 1,5% (m/m).**

A Tabela 13 relata os valores de médias, desvios padrões e coeficientes de variação do gráfico acima.

**Tabela 13 – Avaliação dos resultados dos experimentos de água mais Laponita® RD 1,5 % (m/m)**

Tempo de envelhecimento (min)	0	30	60
Média $t_{\text{coalescência}}$ (s)	2,25	3,58	2,80
Desvio padrão $t_{\text{coalescência}}$ (s)	0,03	5,18	1,41
Coeficiente de variação (CV)	1,13%	145,00%	50,36%

A média dos tempos de coalescência dos experimentos com Laponita® RD 1,5% (m/m) foram maiores do que a média dos tempos de coalescência do teste branco ( $1,20 \pm 0,05$  s; seção 3.1). Entretanto, devido à alta dispersão dos dados, os resultados desse experimento são inconclusivos.

Desta forma, testou-se uma concentração menor de Laponita® RD, segundo o estudo de Gholampour-Shirazi, Carvalho e Fossum (2016), para estudar o efeito da concentração de Laponita® RD na estabilidade da gota.

### **3.4.2.**

#### **Laponita® RD 1,0% (m/m)**

Os experimentos descritos abaixo referem-se ao comportamento das dispersões aquosas de Laponita® RD com concentração de 1,0% (m/m) nos testes de coalescência.

#### **3.4.2.1.**

##### **Laponita® RD 1,0% (m/m) + NaCl 0,00 M**

Os experimentos deste subtópico foram feitos a partir da seguinte condição: Laponita® RD 1,0% (m/m) + 0,00 M de NaCl.

Tendo novamente como base os estudos de Gholampipour-Shirazi, Carvalho e Fossum (2016), foram feitas, também nesta seção, medições de pH e de viscosidade nas dispersões.

As medições de pH e de viscosidade foram feitas a 23°C e a taxa de cisalhamento utilizada na medição de viscosidade era igual a 50 s<sup>-1</sup>.

Nos subtópicos abaixo encontram-se as medições de pH e viscosidade.

##### **3.4.2.1.1.**

###### **pH**

A média das medições de pH na dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% (m/m) sem sal durante uma semana foi igual a 8,74, com desvio padrão igual a 0,02.

##### **3.4.2.1.2.**

###### **Viscosidade**

O resultado da média da viscosidade da dispersão aquosa Laponita® RD 1,0% (m/m) do dia 0 foi igual a 0,0016 Pa.s, com desvio padrão igual a 0,0001 Pa.s, e do dia 7, 0,0009 Pa.s, com desvio padrão nulo.

##### **3.4.2.1.3.**

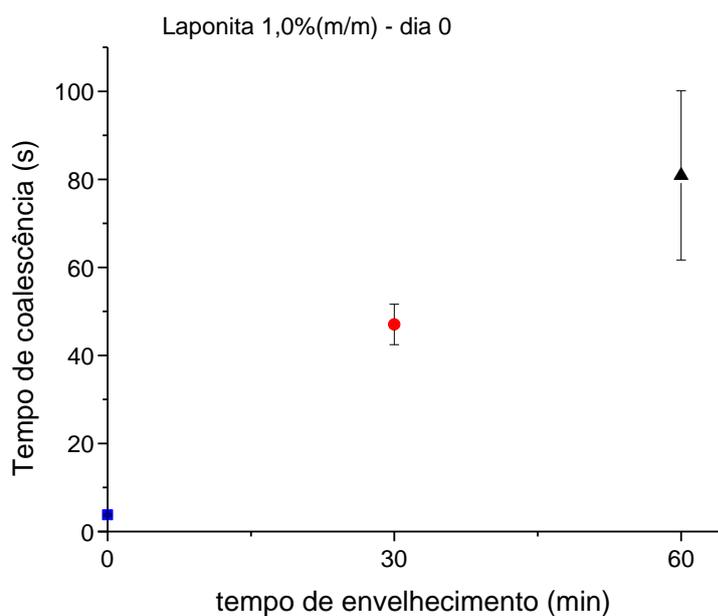
###### **Experimento de coalescência**

A Tabela 14 exhibe as condições experimentais aplicadas neste subtópico.

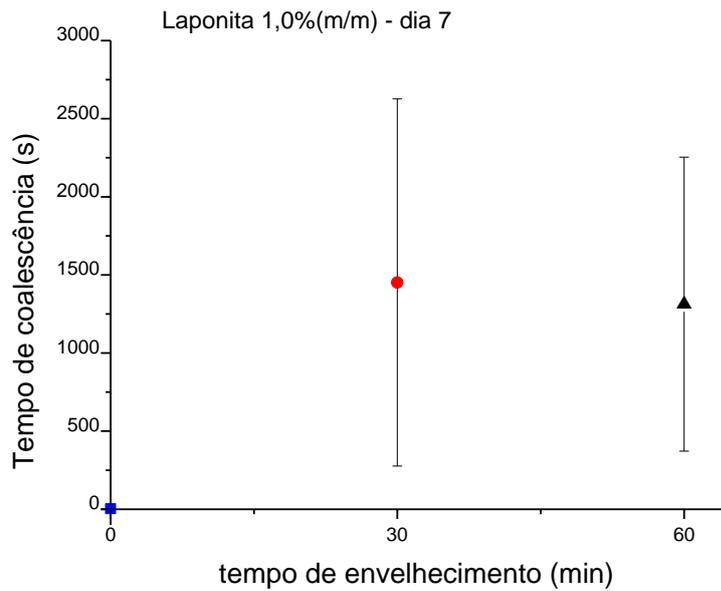
**Tabela 14 – Condições dos experimentos de água mais Laponita® RD 1,0 % (m/m)**

Condições experimentais	
Temperatura do experimento (°C)	23
Volume da fase óleo (mL)	10
Volume da fase água + Laponita® RD (mL)	40
Volume da gota de óleo (µL)	25
Tempo de envelhecimento (min)	0, 30 e 60
Concentração de Laponita® RD (% m/m)	1,0
Concentração de NaCl (M)	0,00

A Figura 44 retrata o experimento de coalescência da Laponita® RD 1,0 % (m/m) em diferentes tempos de envelhecimento no dia 0 e a Figura 45 retrata o mesmo experimento no dia 7. Em cada tempo de envelhecimento, foram feitos três testes de coalescência.

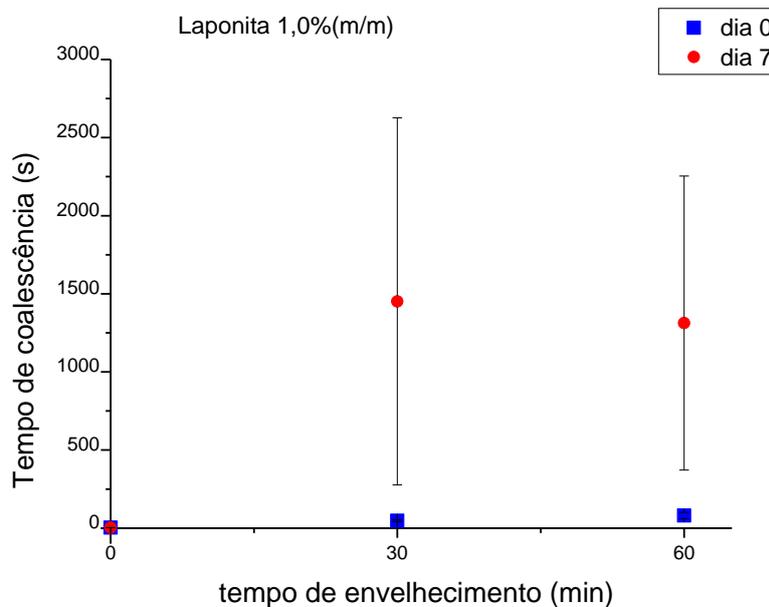


**Figura 44 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, no dia 0. Concentração de Laponita® RD: 1,0% (m/m).**



**Figura 45 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, no dia 7. Concentração de Laponita® RD: 1,0% (m/m).**

Comparando os dois dias (Figura 46), percebe-se que há uma alta dispersão nos resultados do dia 7, principalmente nos tempos de envelhecimento de 30 e 60 minutos. Isso não é visto nos testes do dia 0.



**Figura 46 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, nos dias 0 e 7. Concentração de Laponita® RD: 1,0% (m/m).**

As médias e os desvios padrões encontram-se abaixo:

**Tabela 15 – Avaliação dos resultados dos experimentos de água mais Laponita®**

		RD 1,0 % (m/m)		
Tempo de envelhecimento (min)		0	30	60
<b>Dia 0</b>	Média $t_{\text{coalescência}}$ (s)	3,78	47,05	80,89
	Desvio padrão $t_{\text{coalescência}}$ (s)	0,24	4,59	19,21
	Coeficiente de variação (CV)	6,44%	9,76%	23,75%
<b>Dia 7</b>	Média $t_{\text{coalescência}}$ (s)	3,62	1451,68	1312,97
	Desvio padrão $t_{\text{coalescência}}$ (s)	0,08	1175,19	941,44
	Coeficiente de variação (CV)	2,11%	80,95%	71,70%

É importante concluir que pela alta dispersão dos dados no dia 7, os resultados desses experimentos são inconclusivos. Isso mostra que para este trabalho não se recomenda o repouso da dispersão por 7 dias, conforme foi visto no estudo de (ABEDI, 2016)

Neste caso, os tempos de coalescência do dia 0 são maiores que o tempo de coalescência do teste branco ( $1,20 \pm 0,05$  s; seção 3.2). No entanto, esses tempos de coalescência são menores do que os tempos de coalescência dos testes com surfactante (> 30 minutos, seção 3.3).

É interessante aqui notar que, no dia 0, com o aumento do tempo de envelhecimento, observa-se também o aumento do tempo de coalescência.

Na Tabela 16 apresenta as expressões das incertezas de medição dos testes de coalescência de Laponita® RD 1,0 % (m/m) no dia 0, para um nível de confiança de 90%.

**Tabela 16 – Incertezas de medição dos experimentos de água mais Laponita® RD 1,0 % (m/m) no dia 0**

Tempo de envelhecimento (min)	0	30	60
Incerteza de medição (s)	$3,78 \pm 0,41$	$47,05 \pm 7,74$	$80,89 \pm 32,39$
Incerteza de medição (%)	$\pm 11$	$\pm 16$	$\pm 40$

Assim, foi decidido adicionar sal na tentativa de estabilização do tempo de coalescência. Foram preparadas dispersões aquosas de Laponita® RD 1,0% com diversas concentrações de sal, com o propósito de observar se elas permitiam uma nítida visualização da gota de óleo na câmera para realizar os experimentos

de coalescência. As Figuras 47 e 48 mostram os problemas observados durante o experimento de coalescência nas concentrações de sal, respectivamente, 0,01 M e 0,008 M.



**Figura 47 – Dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% + 0,01 M de NaCl (dia 7) no sistema óleo-água.**



**Figura 48 – Dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% + 0,008 M de NaCl (dia 0) no sistema óleo-água.**

A dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% + 0,01 M de NaCl teve aparência de gel após 7 dias de seu preparo e a dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% + 0,008 M de NaCl, no dia 0, estava no início do processo de gelificação, não permitindo que a gota de óleo injetada ficasse estável na agulha. Os dois casos dificultavam o experimento de coalescência.

Analizou-se também a dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% + 0,006 M de NaCl, a qual foi estudada na seção abaixo.

**3.4.2.2.****Laponita® RD 1,0% (m/m) + NaCl 0,006 M**

Neste subtópico foi estudado apenas o comportamento da dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% + 0,006 M de NaCl no experimento de coalescência, pois queria observar a influência do sal na dispersão de 1,0% (m/m).

**3.4.2.2.1.****Experimento de coalescência**

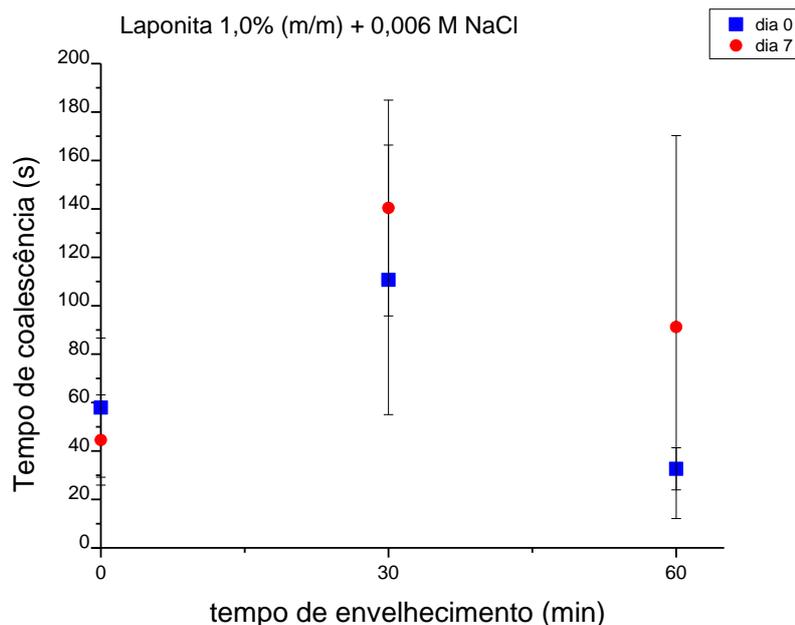
As condições experimentais empregadas nesta seção foram:

**Tabela 17 – Condições dos experimentos de água mais Laponita® RD 1,0 % (m/m) + NaCl 0,006 M**

Condições experimentais	
Temperatura do experimento (°C)	23
Volume da fase óleo (mL)	10
Volume da fase água + Laponita® RD (mL)	40
Volume da gota de óleo (µL)	5 <sup>e</sup>
Tempo de envelhecimento (min)	0, 30 e 60
Concentração de Laponita® RD (% m/m)	1,0
Concentração de NaCl (M)	0,006

A Figura 49 mostra os resultados do experimento de coalescência para a dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% + 0,006 M de NaCl nos dias 0 e 7. Em cada tempo de envelhecimento, foram feitos três testes de coalescência.

<sup>e</sup> O volume de gota que se permitia trabalhar com o fenômeno de coalescência nesta dispersão foi o de 5 µL. Isso porque volumes maiores que 5 µL a gota desprendia-se da agulha.



**Figura 49 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, nos dias 0 e 7. Concentração de Laponita® RD: 1,0% (m/m); Concentração de NaCl: 0,006 M.**

Observando a figura acima e a Tabela 18, nota-se que tanto no dia 0 quanto no dia 7 há uma alta dispersão dos resultados.

**Tabela 18 – Avaliação dos resultados dos experimentos de água mais Laponita® RD 1,0 % (m/m) + NaCl 0,006 M**

Tempo de envelhecimento (min)		0	30	60
<b>Dia 0</b>	Média $t_{\text{coalescência}}$ (s)	57,91	110,71	29,30
	Desvio padrão $t_{\text{coalescência}}$ (s)	28,73	55,65	14,29
	Coeficiente de variação (CV)	49,61%	50,27%	48,76%
<b>Dia 7</b>	Média $t_{\text{coalescência}}$ (s)	44,54	140,36	91,19
	Desvio padrão $t_{\text{coalescência}}$ (s)	18,64	44,54	79,06
	Coeficiente de variação (CV)	41,84%	31,73%	86,70%

Com essa grande variação dos dados encontrados, os resultados desse experimento são inconclusivos.

Neste caso, o repouso da dispersão por 7 dias também não garantiu uma reprodutibilidade nos resultados.

### 3.4.3. Laponita® RD 0,5% (m/m)

Neste subtópico, analisou-se a Laponita® RD com a concentração de 0,5% (m/m), com medições de pH, viscosidade e de coalescência.

As medições de pH e de viscosidade foram feitas a 23°C e a taxa de cisalhamento utilizada na medição de viscosidade era igual a 50 s<sup>-1</sup>.

#### 3.4.3.1. pH

A média das medições de pH na dispersão aquosa de Laponita® RD 0,5% (m/m) sem sal durante uma semana foi igual a 8,50, com desvio padrão igual a 0,01.

#### 3.4.3.2. Viscosidade

O resultado da média da viscosidade da dispersão aquosa de Laponita® RD 0,5% (m/m) durante uma semana foi igual a 0,0010 Pa.s, com desvio padrão igual a zero.

#### 3.4.3.3. Experimento de coalescência

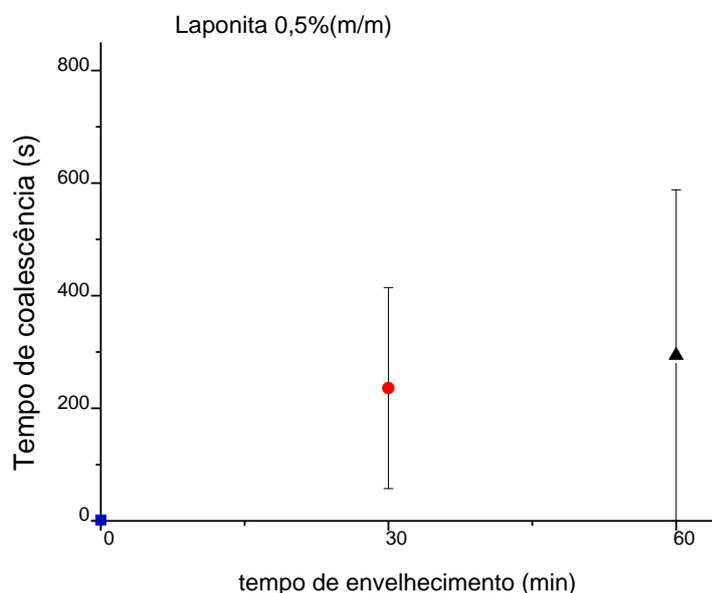
As condições experimentais empregadas nesta seção foram:

**Tabela 19 – Condições dos experimentos de água mais Laponita® RD 0,5% (m/m)**

Condições experimentais	
Temperatura do experimento (°C)	23
Volume da fase óleo (mL)	10
Volume da fase água + Laponita® RD (mL)	40
Volume da gota de óleo (µL)	25
Tempo de envelhecimento (min)	0, 30 e 60
Concentração de Laponita® RD (% m/m)	0,5
Concentração de NaCl (M)	0,00

A Figura 50 retrata o experimento de coalescência com a Laponita® RD 0,5% (m/m) em diferentes tempos de envelhecimento no dia 0. A Tabela 20 mostra

a avaliação dos resultados. Em cada tempo de envelhecimento, foram feitos três testes de coalescência.



**Figura 50 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, no dia 0. Concentração de Laponita® RD: 0,5% (m/m).**

**Tabela 20 – Avaliação dos resultados de água mais Laponita® RD 0,5% (m/m)**

Tempo de envelhecimento (min)	0	30	60
Média $t_{\text{coalescência}}$ (s)	1,35	235,87	293,67
Desvio padrão $t_{\text{coalescência}}$ (s)	0,36	178,63	469,14
Coeficiente de variação (CV)	26,34%	75,73%	159,75%

Examinando o gráfico e a tabela anteriores, observa-se que há uma grande variação dos dados encontrados. Por esse motivo, os resultados desse experimento são inconclusivos.

#### 3.4.4.

#### **Conclusão dos experimentos de coalescência das dispersões aquosas de Laponita® RD**

No subtópico 3.4 diferentes concentrações de Laponita® RD (1,5%, 1,0% e 0,5%) foram testadas com diferentes concentrações de NaCl. Concluiu-se que, apenas o experimento de coalescência da dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% (m/m) sem sal no dia 0 não apresentou resultados inconclusivos.

Os tempos de coalescência dos testes com a dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% (m/m) são maiores que os tempos de coalescência do teste branco ( $1,20 \pm 0,05$  s; seção 3.2). Esses tempos de coalescência são menores do que os tempos de coalescência dos testes com surfactante (> 30 minutos; seção 3.3).

Na maioria dos casos, não se observou o aumento do tempo de coalescência com o aumento do tempo de envelhecimento.

Um possível motivo para a grande variação dos resultados nas dispersões testadas é o fato da Laponita® RD ser um material tixotrópico, que floclula e gelifica sob certas condições, gerando uma alteração na viscosidade e, conseqüentemente, afeta a reprodutibilidade dos resultados deste trabalho.

Mesmo tendo esse conhecimento prévio do comportamento da Laponita® RD, os experimentos de coalescência foram feitos porque no trabalho de GHOLAMIPOUR-SHIRAZI; CARVALHO; FOSSUM (2016) foram apresentadas emulsões estáveis com esse tipo de nanopartícula.

Uma observação a ser feita é que o comportamento da Laponita® RD em todos os experimentos não seguiu exatamente o diagrama de fase apresentado na Figura 8.

Como a maioria dos resultados são inconclusivos e como o comportamento da Laponita® RD nas dispersões varia consideravelmente dependendo das concentrações empregadas, foram analisadas diferentes nanopartículas, como o dióxido de titânio modificado  $TiO_2 - HAc$ , que será visto no próximo tópico.

### 3.5.

#### **Análise 4 – Dispersões aquosas de $TiO_2 - HAc$**

Uma das concentrações de  $TiO_2 - HAc$  que estabiliza emulsões O/A (usando Drakeol® 7), segundo a seção 2.2.4.2, é a 0,22% (m/m), logo, preparou-se uma dispersão aquosa dessa nanopartícula com essa concentração. Entretanto, a dispersão de  $TiO_2 - HAc$  0,22% (m/m) possui alta turbidez, não possibilitando a visualização da gota de óleo na câmara (Figura 51). Assim, a concentração foi diluída até chegar a uma ideal para visualizar o experimento. A concentração encontrada foi a de 0,007% (m/m).



**Figura 51 – Dispersão de dióxido de titânio modificado em água pura.  
Concentração usada de TiO<sub>2</sub> – HAc: 0.22% (m/m).**

Os testes de coalescência com diferentes tempos de envelhecimento foram realizados e apresentaram resultados iguais aos do teste branco ( $1,20 \pm 0,05$  s; seção 3.2). Isso indica que, com essa dispersão (TiO<sub>2</sub> – HAc 0,007% m/m) não há influência da nanopartícula no experimento.

### **3.6.**

#### **Análise 5 – Dispersões aquosas de Aerosil® R972**

Como os resultados dos experimentos de coalescência com Laponita® RD foram inconclusivos e como nos experimentos com dióxido de titânio modificado não se observou mudanças nos tempos de coalescência (em relação ao teste branco), pesquisou-se outra nanopartícula. A escolhida foi a Aerosil® R972, uma nanopartícula que possui afinidades hidrofílicas e hidrofóbicas, conforme explicado na seção 1.1.7.

Para definir o volume de gota de óleo a ser usado nos experimentos de coalescência, realizou-se testes de coalescência com a dispersão aquosa de Aerosil® R972 variando os volumes da gota (10, 15 e 25  $\mu$ L) e com o tempo de envelhecimento igual a zero. O volume de 10  $\mu$ L apresentou tempos de coalescência com maior repetitividade que os demais.

Igualmente à Análise 2 (solução de surfactante CS 370), neste experimento adotou-se o tempo de corte, porque alguns tempos de coalescência da dispersão aquosa de Aerosil® R972 eram maiores que o tempo escolhido.

Nesta análise, a unidade do tempo de coalescência está em minutos.

A Figura 52 mostra esquematicamente o que foi empregado nesta seção.

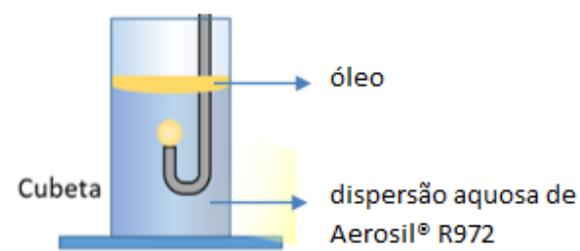


Figura 52 – Esquema do sistema óleo + dispersão de sílica R972 em água pura.

### 3.6.1. Experimento de coalescência

Neste estudo foram feitos experimentos de coalescência utilizando dispersão aquosa de Aerosil® R972 na concentração de 0,0024% (m/m) (seção 2.2.4.3).

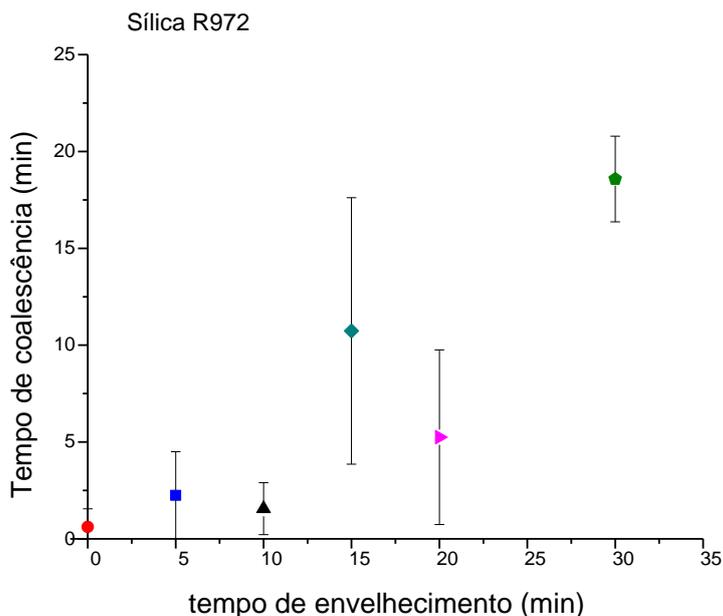
Para este caso, os tempos de envelhecimento empregados foram: 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos (Tabela 21) e o tempo de corte foi de 20 minutos.

Em cada tempo de envelhecimento, foram feitos 5 testes de coalescência.

**Tabela 21 – Condições dos experimentos de água + Aerosil® R972**

Condições experimentais	
Temperatura do experimento (°C)	23
Volume da fase óleo (mL)	10
Volume da fase água + sílica (mL)	40
Volume da gota de óleo (µL)	10
Tempo de envelhecimento (min)	0, 5, 10, 15, 20 e 30
Concentração de sílica R972 (% m/m)	0,0024

Os resultados são apresentados abaixo:



**Figura 53 –Tempo de coalescência da gota de óleo em seis diferentes tempos de envelhecimento, em diferentes dias. Concentração de sílica R972: 0,0024% (m/m).**

**Tabela 22 – Avaliação dos resultados dos experimentos de água mais Aerosil® R972 0,0024 % (m/m)**

Tempo de envelhecimento (min)	0	5	10	15	20	30
Média $t_{\text{coalescência}}$ (min)	0,62	2,25	1,56	10,74	5,25	18,58
Desvio padrão $t_{\text{coalescência}}$ (min)	0,93	3,60	1,34	6,88	4,51	2,21
Coefficiente de variação (CV)	150,00%	160,00%	85,90%	64,06%	85,90%	11,89%

Alguns resultados mostram um tempo de coalescência maior que o do teste branco ( $1,20 \pm 0,05$  s; seção 3.2), porém os resultados não foram conclusivos, por causa da alta dispersão nos dados obtidos.

Em vista da variabilidade dos resultados apresentados, conclui-se que alguns fatores poderiam estar influenciando os experimentos, sendo eles:

- Controle de temperatura durante o preparo da dispersão:

Inicialmente não se controlou a temperatura durante o preparo da dispersão das partículas. Com isso, pode-se gerar uma variação entre as dispersões.

- Troca de cubeta:

Uma série de experimentos foram feitos no mesmo dia utilizando a mesma cubeta, isto é, gotas de óleo foram geradas na mesma fase de água + sílica R972, com o mesmo filme de óleo em cima. Esse procedimento possivelmente implica em um envelhecimento da interface óleo-água, enquanto testes de coalescência eram realizados. Desta forma, após alguns experimentos, um teste do tempo de envelhecimento de 10 min poderia estar com a interface óleo-água envelhecida há 30 min, por exemplo. É importante ressaltar que nos experimentos anteriores não houve a troca de cubeta; apenas nos experimentos da sílica R972 que foi levantada essa questão.

Sendo assim, os próximos estudos foram feitos para avaliar essas questões.

### 3.6.2.

#### Experimento de coalescência com controle de temperatura no preparo da dispersão

Nesta seção controlou-se a temperatura durante o preparo da dispersão de sílica, com o propósito de observar se essa mudança alteraria os resultados dos experimentos de coalescência. Com esse controle, o procedimento do preparo da dispersão aquosa da Aerosil® R972 0,0024 % (m/m) foi padronizado.

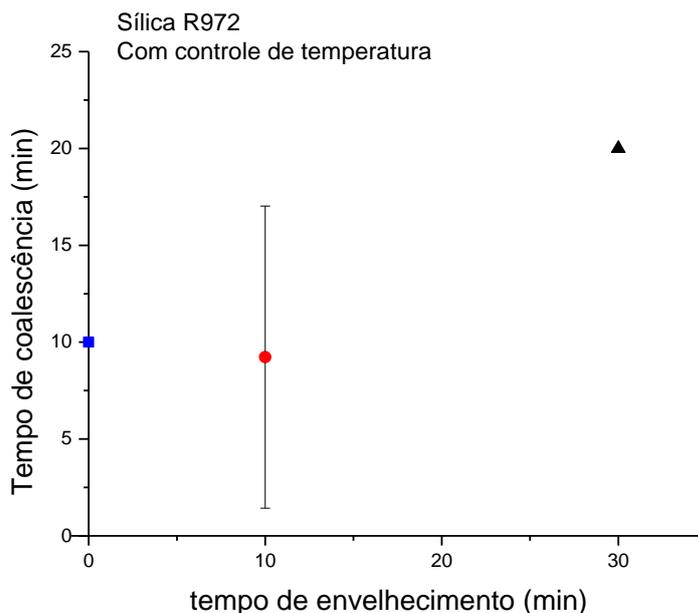
Os tempos de envelhecimento utilizados foram 0, 10 e 30 minutos (Tabela 23) e o tempo de corte foi de 20 minutos.

Em cada tempo de envelhecimento, foram feitos 3 testes de coalescência.

**Tabela 23 – Condições dos experimentos de água + Aerosil® R972**

Condições experimentais	
Temperatura do experimento (°C)	23
Volume da fase óleo (mL)	10
Volume da fase água + sílica (mL)	40
Volume da gota de óleo (µL)	10
Tempo de envelhecimento (min)	0, 10 e 30
Concentração de sílica R972 (% m/m)	0,0024

Na Figura 54 e Tabela 24 apresentam os resultados desse estudo.



**Figura 54 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, em diferentes dias. Concentração de sílica: 0,0024% (m/m).**

**Tabela 24 – Avaliação dos resultados dos experimentos de água mais Aerosil® R972 0,0024 % (m/m), com controle de temperatura no preparo da dispersão**

Tempo de envelhecimento (min)	0	10	30
Média $t_{\text{coalescência}}$ (min)	10,00	9,23	20,00
Desvio padrão $t_{\text{coalescência}}$ (min)	0,02	7,80	0,00
Coefficiente de variação (CV)	0,20%	84,50%	0,00%

A média dos tempos de coalescência apresentados são maiores do que a média do tempo de coalescência do teste branco ( $1,20 \pm 0,05$  s; seção 3.2). Nos tempos de envelhecimento de 0 e 30 minutos, a média dos tempos de coalescência deste estudo são maiores que a média dos tempos da dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% (seção 3.4.2.1.3; resultados dos tempos de envelhecimento de 0 e 30 minutos). Em comparação com os tempos de coalescência do surfactante (seção 3.3), para tempo de envelhecimento de 0 min, os tempos de coalescência são menores. Entretanto, há uma alta dispersão dos dados encontrados, assim os resultados desse experimento são inconclusivos. Mesmo assim, a fim de padronizar o procedimento experimental para as nanopartículas de Aerosil® R972, decidiu-se utilizar o controle de temperatura nos experimentos seguintes.

### **3.6.3. Experimento de coalescência com controle de temperatura no preparo da dispersão e com troca de cubeta**

Nesta parte estudou-se a influência da ação de troca de cubeta nos experimentos de coalescência.

Antes de iniciar os testes de coalescência, decidiu-se realizar um estudo mais aprofundado para determinar os tempos de envelhecimento em que se melhor observa as mudanças nas propriedades mecânicas da interface óleo-água da gota. Vale ressaltar que nos testes anteriores observou-se uma grande variação do tempo de coalescência para tempos de envelhecimento de até 30 minutos.

Essa análise baseou-se na caracterização das propriedades mecânicas da interface, utilizando o Tensiômetro Tracker TECLIS.

O comportamento elástico ou viscoso na interface óleo-água está associado à formação de uma estrutura de nanopartículas na mesma. Desta forma, a caracterização de propriedades elásticas fornece uma quantificação da adsorção de partículas na interface.

#### **3.6.3.1. Resultados da caracterização da reologia de interface**

Conforme comentado na seção 2.4, aqui serão apresentados os resultados de caracterização reológica da interface em três situações: Partes 1, 2 e 3.

##### **3.6.3.1.1. Parte 1 – Caracterização reológica da água pura (teste branco)**

Neste subitem foi feita a caracterização reológica do teste branco. O esquema utilizado no equipamento é representado na Figura 55.

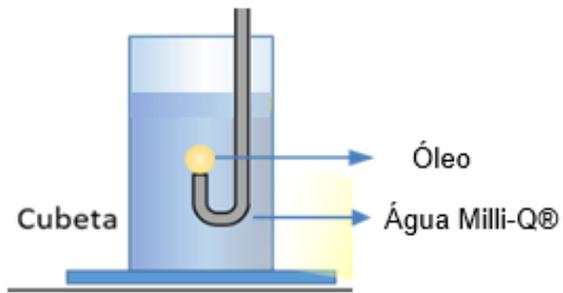
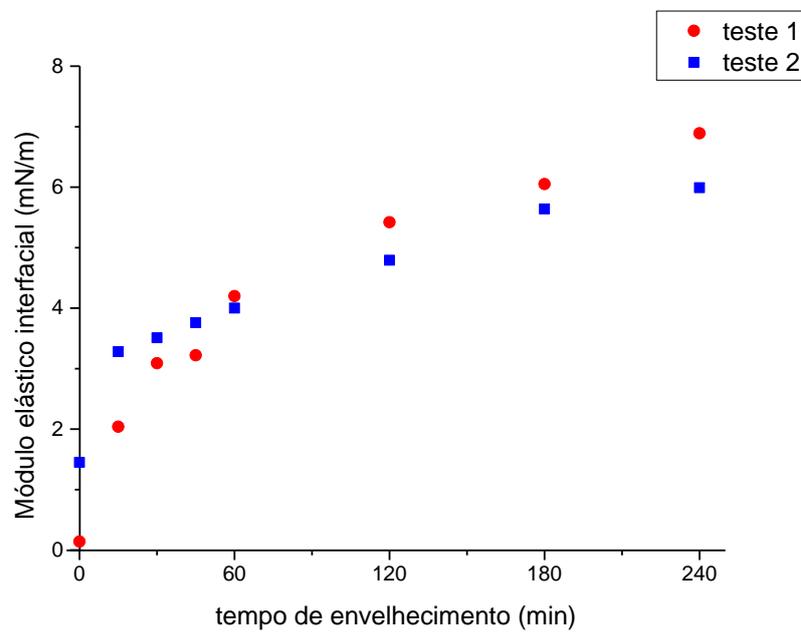
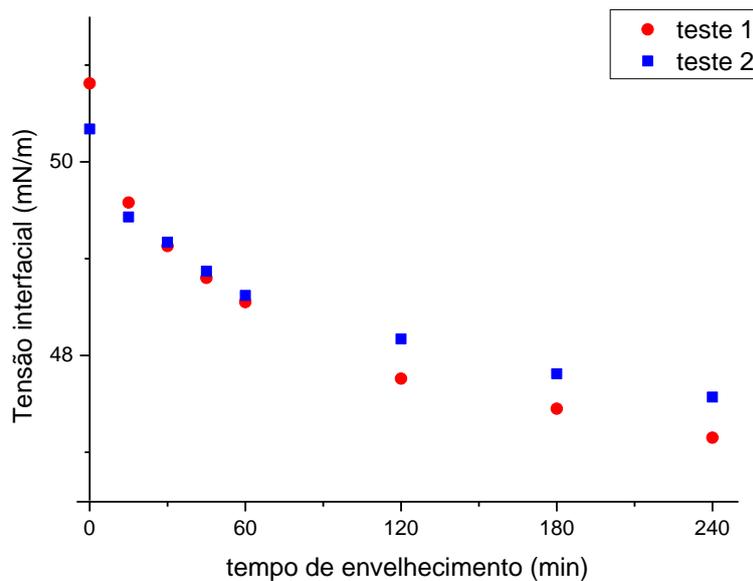


Figura 55 – Sistema água-óleo utilizado para os testes de reologia interfacial.

Foram realizados dois testes, cujos resultados encontram-se a seguir:



(a)



(b)

**Figura 56 – (a) Módulo elástico interfacial e (b) Tensão interfacial entre a gota de óleo e a água pura.**

De acordo com as figuras acima, pode-se afirmar que tanto o módulo elástico interfacial quanto a tensão interfacial obtidos no teste 1 são semelhantes aos resultados do teste 2. O módulo elástico interfacial do teste branco aumenta gradativamente ao longo do tempo, chegando ao valor máximo igual a 6,89 mN/m no teste 1 e 5,99 mN/m no teste 2. A tensão interfacial diminui com o passar do tempo, estabilizando-se na tensão cujo valor é 47,15 mN/m para o teste 1 e 47,57 mN/m para o teste 2. É importante notar que o valor máximo do módulo elástico interfacial é aproximadamente 13-15% do valor da tensão interfacial do momento, e a queda da tensão interfacial é aproximadamente 2,77-3,66 mN/m. Essa pequena variação da tensão interfacial pode estar relacionada a impurezas no óleo ou na água.

O módulo viscoso interfacial deste experimento é tão baixo que o equipamento não consegue medi-lo. Nessa situação, o tensiômetro apresenta apenas ruídos nos resultados.

Os dados apresentados foram considerados como teste branco. Esses valores serão comparados com os resultados dos próximos testes.

### 3.6.3.1.2.

#### Parte 2 – Caracterização reológica da interface entre a gota de óleo e a dispersão aquosa de sílica R972, considerando a presença ou não de uma outra interface óleo-água na cubeta

Nesta seção foram realizados experimentos para a caracterização reológica da interface entre a gota de óleo e a dispersão aquosa de Aerosil® R972.

É importante lembrar que a presença de surfactantes tende a diminuir a tensão interfacial com relação ao teste branco, assim é possível que a adição de nanopartículas gere um comportamento similar.

A presença de uma segunda interface óleo-água (plana) reproduz exatamente o que acontece no experimento de coalescência, sendo importante verificar se ela influencia nos resultados das medições reológicas. Isso porque as nanopartículas de sílica R972 podem não migrar para a superfície da gota de óleo, porque migram para a interface plana óleo-água (que existe por causa da fase óleo colocada acima da fase aquosa).

As situações foram divididas em Caso A, sem a presença da segunda interface óleo-água, e em Caso B, com a presença da interface plana óleo-água acima da fase aquosa, sendo esta ilustrada na Figura 57.

A concentração de sílica empregada foi 0,0024% (m/m), a mesma do experimento de coalescência.

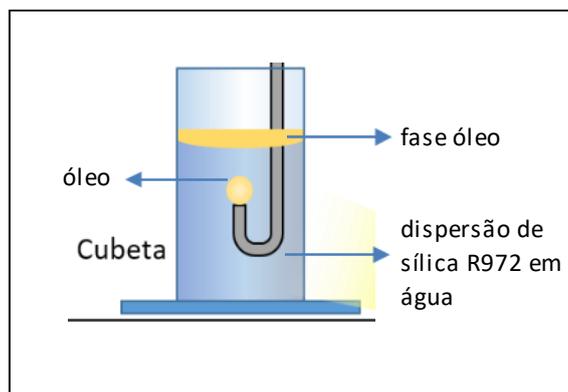


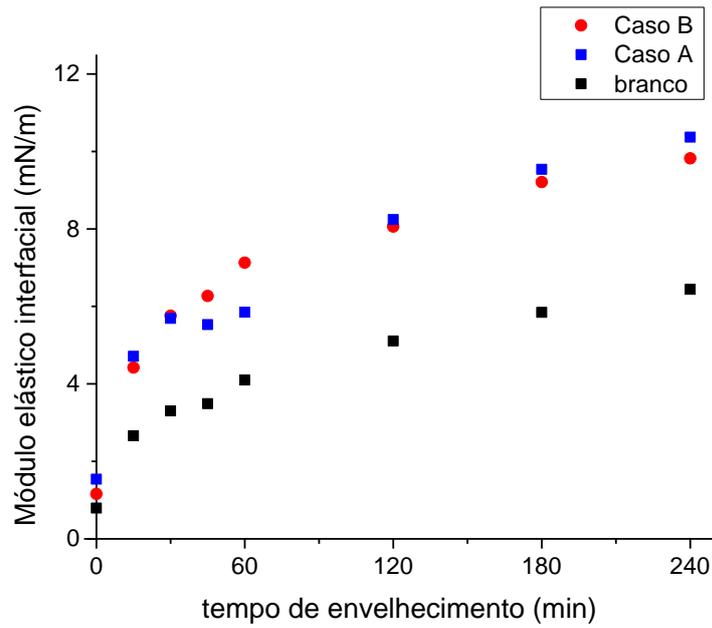
Figura 57 – Caso B – Sistema com duas interfaces óleo-água.

### 3.6.3.1.2.1.

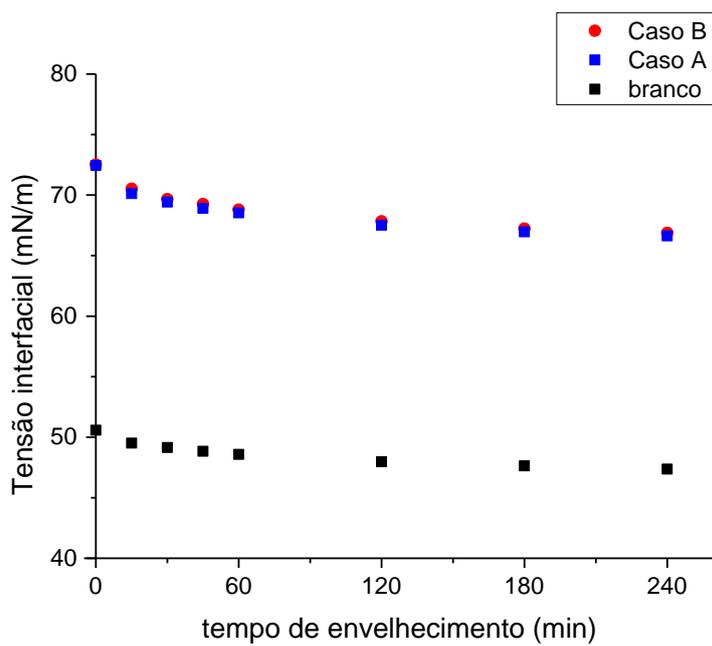
#### Casos A e B

A comparação entre o Caso A e o Caso B foi baseada na média de três testes realizados de 4 horas em cada situação.

Os resultados das medições de módulo elástico interfacial e tensão interfacial de cada situação são apresentados abaixo:



(a)



(b)

**Figura 58 – (a) Módulo elástico interfacial e (b) Tensão interfacial, dos Casos A e B.**

Examinando os gráficos acima, observa-se que os resultados dos dois casos são semelhantes em todas as medições reológicas, o que indica que a taxa de migração das nanopartículas para a interface óleo-água da gota não é influenciada pela presença de uma outra interface óleo-água.

O módulo elástico interfacial das duas situações aumenta ao longo do tempo, chegando ao valor máximo igual a 10,37 mN/m no Caso A e 9,82 no Caso B. A tensão interfacial em ambos diminui com o passar do tempo, estabilizando-se em 66,63 mN/m para o Caso A e 66,88 mN/m para o Caso B.

É importante notar que nas duas situações o valor máximo do módulo elástico interfacial é aproximadamente 15-16% do valor da tensão interfacial do momento e a queda da tensão interfacial é aproximadamente 5,64-5,81 mN/m.

Comparando os resultados acima com os do teste branco, conclui-se que os módulos elásticos dos dois casos (A e B) são maiores que os módulos elásticos do teste branco (valor máximo=5,99-6,89 mN/m; seção 3.6.3.1.1). Além disso, a queda da tensão interfacial dos Casos A e B é maior do que a do teste branco (2,77-3,66 mN/m; seção 3.6.3.1.1). Essa diferença entre os resultados dos dois casos e o teste branco confirma que nos Casos A e B houve uma modificação significativa nas propriedades mecânicas da interface, confirmando a presença da nanopartícula de sílica R972 na interface óleo-água da gota.

O módulo viscoso interfacial dos Casos A e B é tão baixo que o equipamento não consegue medi-lo. Nessa situação, o tensiômetro apresenta apenas ruídos nos resultados.

### 3.6.3.1.3.

#### **Parte 3 – Caracterização reológica da interface entre a gota de óleo+sílica R972 e a água pura, considerando a presença de uma outra interface óleo-água na cubeta**

Esta seção visa investigar o comportamento das nanopartículas quando dispersas em óleo (Caso S+O) e fazer uma comparação desse caso com o que foi feito no teste branco e com o Caso B.

No Caso S+O (Figura 59) estudou-se o módulo elástico, o módulo viscoso e a tensão da interface óleo-água da gota em três diferentes concentrações de sílica R972 em óleo: 0,0024%, 0,0300% e 0,3000% (m/m). Realizou-se um teste de 4 horas para cada concentração.

Os resultados são apresentados na Figura 60.

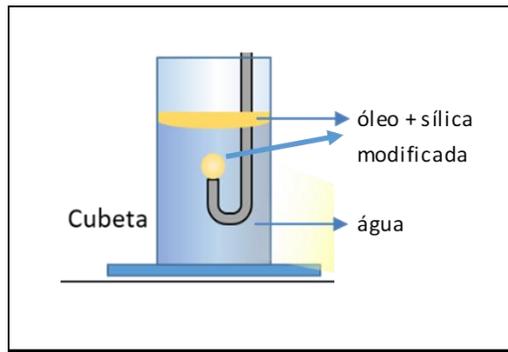
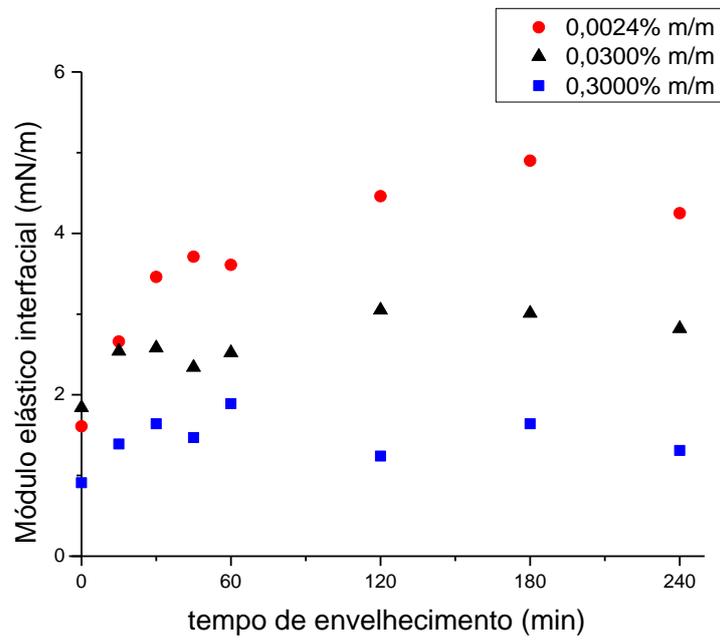
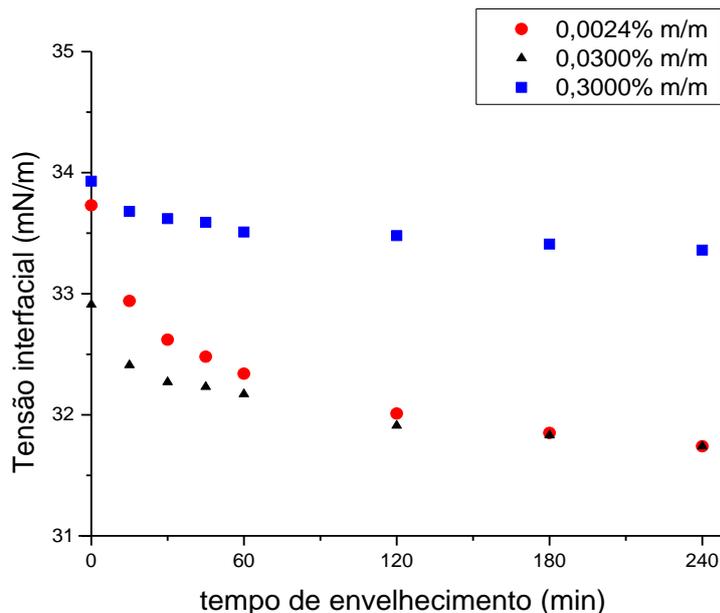


Figura 59 – Sistema do Caso S+O.



(a)

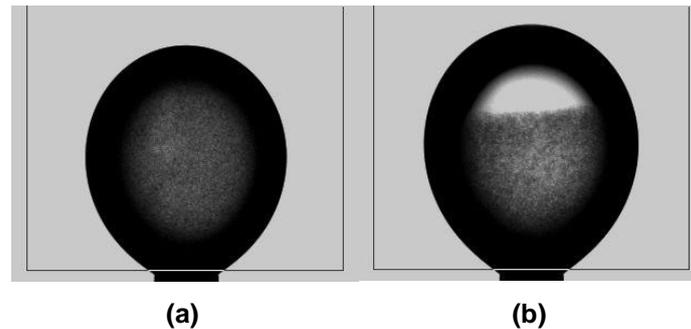


(b)

**Figura 60 – (a) Módulo elástico interfacial e (b) Tensão interfacial do Caso S+O, em três diferentes concentrações.**

Analisando o gráfico do módulo elástico interfacial, observa-se que ao longo do tempo, quanto maior a concentração de sílica dispersa no óleo, menor era o valor do módulo elástico interfacial. Na medida da tensão interfacial, quanto maior a concentração de partículas maior a tensão inicial e menor a queda de tensão. Observa-se também que a partir de 120 minutos os resultados das concentrações 0,0300% e 0,3000% são iguais.

Na avaliação desses resultados é importante notar que foi observado que com o tempo as partículas se aglomeram na gota de óleo. A Figura 61 mostra: (a) a gota no início do experimento; e (b) a gota com as partículas aglomeradas após 2 horas de experimento. O tensiômetro é desenhado para funcionar para gotas Laplacianas, assim, as medidas de propriedades mecânicas da interface de uma gota com partículas aglomeradas, como a da Figura 61b, não são confiáveis. Apesar disso, é interessante comparar os resultados, mesmo que só os valores iniciais, dos experimentos com as partículas dispersas em óleo (Caso S+O), com as partículas dispersas em água (Caso B) e com o teste branco.



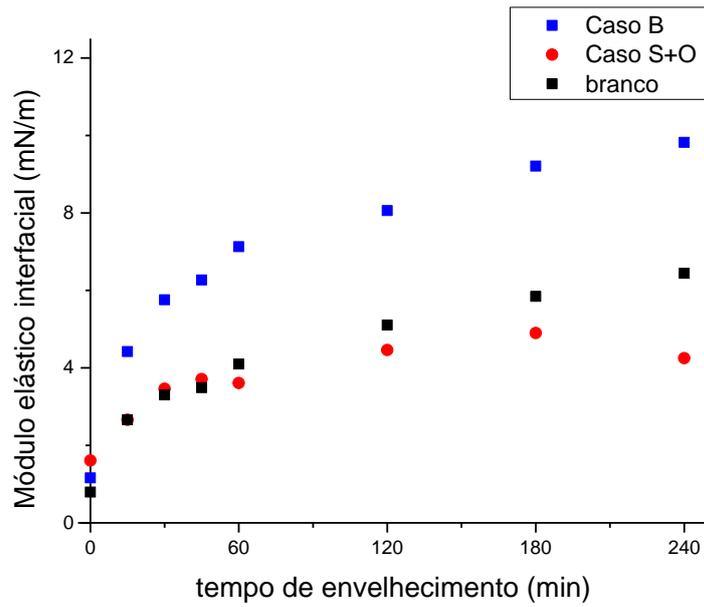
**Figura 61 – (a) Gota de óleo com sílica R972 no início do experimento de elasticidade; (b) Gota de óleo com sílica R972 após 2 horas de experimento de elasticidade.**

O valor do módulo elástico interfacial do Caso S+O com concentração 0,0024% (m/m) varia de  $\sim 2$  a  $\sim 4,5$  mN/m e sua tensão interfacial de  $\sim 33,5$  a  $\sim 31,5$  mN/m. Com isso, o valor máximo do módulo elástico interfacial é aproximadamente 13% do valor da tensão interfacial do momento e a queda da tensão interfacial é aproximadamente 2 mN/m.

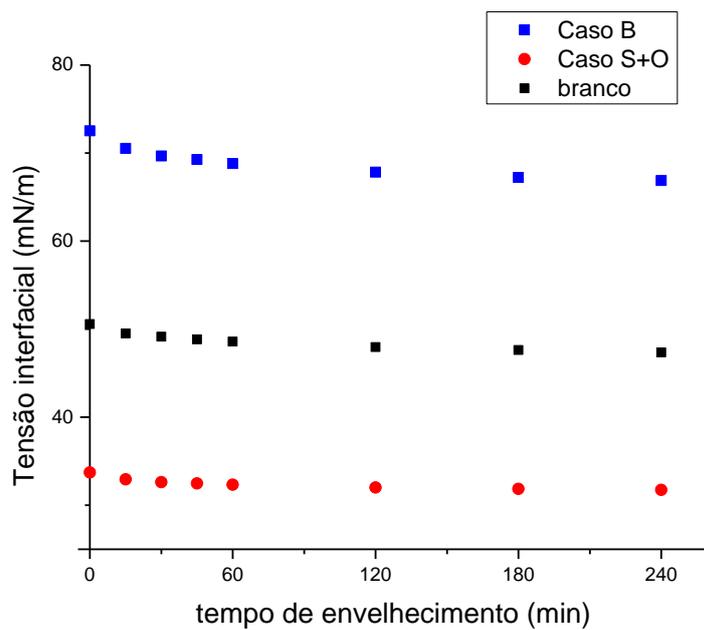
Comparando esses resultados com os do teste branco, conclui-se que o módulo elástico do Caso S+O (concentração=0,0024% m/m) é menor que o módulo elástico do teste branco (valor máximo=5,99-6,89 mN/m; seção 3.6.3.1.1). Além disso, a queda da tensão interfacial do Caso S+O (concentração=0,0024% m/m) é ligeiramente menor que a do teste branco (2,77-3,66 mN/m; seção 3.6.3.1.1). Entretanto, o valor inicial da tensão interfacial do Caso S+O ( $\sim 33,5$  mN/m) é diferente da tensão inicial do teste branco ( $\sim 50,5$  mN/m).

O módulo viscoso interfacial do Caso S+O é tão baixo que o equipamento não consegue medi-lo. Nessa situação, o tensiômetro apresenta apenas ruídos nos resultados.

Comparando os resultados acima com os do Caso B (Figura 62), conclui-se que os módulos elásticos do Caso S+O (concentração=0,0024% m/m) são menores que os módulos elásticos do Caso B (valor máximo=9,82 mN/m; seção 3.6.3.1.2). Além disso, a queda da tensão interfacial do Caso S+O (concentração=0,0024% m/m) é menor que a do Caso B (5,64 mN/m; seção 3.6.3.1.2). O módulo viscoso interfacial é nulo nos dois casos.



(a)



(b)

Figura 62 – (a) Módulo elástico interfacial e (b) Tensão interfacial nos Casos B e S+O. Concentração de sílica R972= 0,0024% (m/m)

A caracterização da reologia de interface mostra que a sílica R972 dispersa em óleo não adsorve na superfície da gota de óleo, já que ela fica no interior da gota. A explicação disso é que, como a Aerosil® R972 apresenta mais afinidades

hidrofóbicas (seção 2.2.4.3), ela se solubiliza no óleo, impossibilitando a migração das nanopartículas na interface óleo-água da gota de óleo.

Sendo assim, para o experimento de coalescência o ideal é usar apenas a sílica R972 dispersa em água.

### 3.6.3.2.

#### Conclusão da caracterização da reologia de interface

A medição do módulo elástico interfacial comprovou que as nanopartículas de sílica R972 adsorvem na superfície da gota no caso da dispersão aquosa de sílica R972, com a presença ou não de uma segunda interface óleo-água. No caso da dispersão oleosa de sílica R972, observou-se uma aglomeração das partículas com o tempo, o que dificulta a caracterização reológica da interface via tensiômetro.

A partir da caracterização das propriedades elásticas da interface óleo-água da gota, determinou-se os tempos de envelhecimento em que se observou adequadamente as mudanças nas propriedades mecânicas da interface óleo-água da gota. Assim, os tempos escolhidos foram 0, 60 e 120 min. A escolha foi baseada na maior repetitividade dos resultados nesses tempos de envelhecimento que nos demais, atentando-se também aos tempos que permitiam realizar um razoável número de testes por dia.

### 3.6.3.3.

#### Experimento de coalescência

Com os tempos de envelhecimento escolhidos, realizou-se o experimento de coalescência, cuja condições foram as seguintes:

**Tabela 25 – Condições dos experimentos de água + Aerosil® R972**

Condições experimentais	
Temperatura do experimento (°C)	23
Volume da fase óleo (mL)	10
Volume da fase água + sílica R972 (mL)	40
Volume da gota de óleo (µL)	10
Tempo de envelhecimento (min)	0, 60 e 120
Concentração de sílica R972 (% m/m)	0,0024

O tempo de corte adotado para este experimento foi de 30 minutos e, como foi dito no início da seção 3.6.3, neste estudo teve o controle de temperatura no preparo da dispersão e a troca de cubeta.

Como a validade da dispersão é de 2 dias, não foi feita uma avaliação da coalescência da gota após uma semana, como aconteceu no caso da Laponita® RD 1,0%.

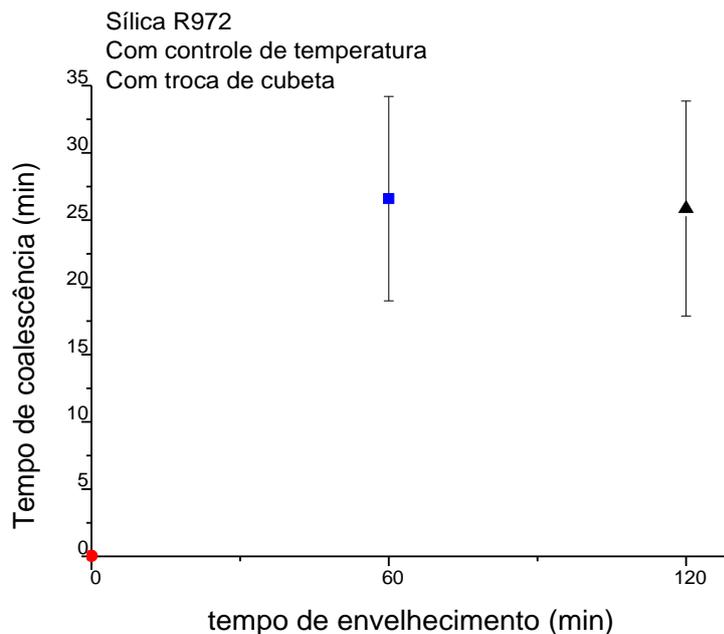
Os resultados do experimento de coalescência são apresentados a seguir:

**Tabela 26 – Resultado do experimento de coalescência tabelado (água + Aerosil® R972)**

		Tempo de envelhecimento (min)	0	60	120
Tempo de coalescência (min)	Teste 1		0,05	<b>30,00</b>	12,68
	Teste 2		0,04	<b>30,00</b>	<b>30,00</b>
	Teste 3		0,03	13,00	27,64
	Teste 4		0,07	<b>30,00</b>	<b>30,00</b>
	Teste 5		0,01	<b>30,00</b>	<b>30,00</b>

Em 7 experimentos (representados em negrito na tabela acima), o teste de coalescência foi parado quando os tempos de coalescência atingiram 30 minutos (tempo de corte). Ou seja, em nenhum desses casos a gota coalesceu antes do tempo de corte.

A Figura 63 mostra a média dos resultados observados na Tabela 26.



**Figura 63 – Tempo de coalescência da gota de óleo em três diferentes tempos de envelhecimento, em diferentes dias. Concentração de sílica R972: 0,0024% (m/m).**

A Tabela 27 apresenta a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação obtidos em cada tempo de envelhecimento.

**Tabela 27 – Avaliação dos resultados dos experimentos de água + Aerosil® R972**

Tempo de envelhecimento (min)	0	60	120
Média $t_{\text{coalescência}}$ (min)	0,04	26,60	26,06
Desvio padrão $t_{\text{coalescência}}$ (min)	0,02	7,60	7,55
Coeficiente de variação (CV)	55,90%	28,60%	29,00%

Os experimentos de coalescência nos tempos de envelhecimento de 60 e 120 minutos apresentaram resultados com baixa dispersão, porém, em 0 minuto isso não ocorreu. Desta forma, é necessário dizer que a sílica R972 precisa de um tempo de envelhecimento diferente de zero, especificadamente entre 60 e 120 minutos, para adsorver efetivamente na interface óleo-água.

Abaixo, segue a expressão da incerteza de medição para cada um dos testes realizados, com nível de confiança de 90%.

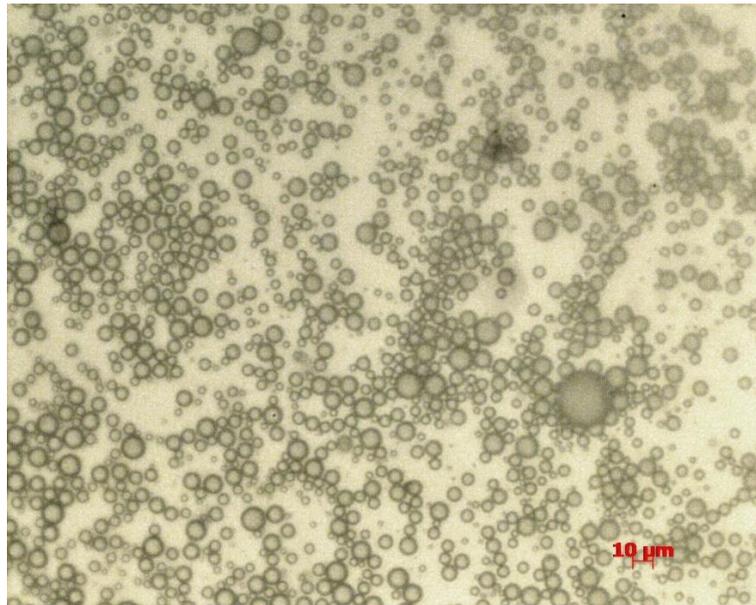
**Tabela 28 – Avaliação das incertezas de medição dos experimentos de água + Aerosil® R972**

<b>Incerteza</b>	<b>0 min</b>	<b>60 min</b>	<b>120 min</b>
Incerteza de medição (min)	0,04 ± 0,02	26,60 ± 7,25	26,06 ± 7,20
Incerteza de medição (%)	± 53	± 27	± 28

Com os resultados apresentados, conclui-se que os tempos de coalescência deste estudo são maiores que os tempos do teste branco ( $1,20 \pm 0,05$  s; seção 3.2).

Os tempos de coalescência dos tempos de envelhecimento de 60 e 120 minutos são próximos dos tempos da solução de surfactante (> 30 minutos; seção 3.3). Isso indica que possivelmente poder-se-ia produzir uma emulsão O/A com nanopartículas de sílica R972.

Moura (2017), do grupo LMMP / PUC-Rio, avaliou o uso de uma dispersão aquosa de sílica R972 na formação de uma emulsão O/A, obtida com o auxílio do ULTRA-TURRAX® T25. As condições de mistura foram: 35 mL de dispersão aquosa de Aerosil® R972 (0,0024%) e 5 mL de Drakeol® 7. Essa análise tinha o objetivo de apenas qualificar uma emulsão O/A estabilizada por nanopartículas Aerosil® R972 (0,0024%). Ou seja, não foi quantificado o tempo que a emulsão desestabilizou, caso a coalescência das gotas acontecesse. A Figura 64 mostra a emulsão O/A no microscópio ZEISS, com zoom de 20X.



**Figura 64 – Emulsão O/A estabilizadas por nanopartículas Aerosil® R972 (0,0024% m/m), visto pelo microscópio ZEISS.**

**Fonte: (MOURA, 2017)**

#### **3.6.4.**

#### **Conclusão dos experimentos de coalescência das dispersões de Aerosil® R972**

A partir dos tempos de envelhecimentos escolhidos por meio da caracterização reológica da interface óleo-água com o Tensiômetro Tracker TECLIS, foram realizados os experimentos de coalescência.

Observou-se que os tempos de coalescência da dispersão aquosa de Aerosil® R972 (0,0024% m/m) são maiores que os tempos do teste branco ( $1,20 \pm 0,05$  s; seção 3.2) e são próximos dos tempos de coalescência do surfactante CS 370 (> 30 minutos; seção 3.3), cuja concentração era igual a 1,1225 g/L.

Comparando os resultados da dispersão aquosa de Aerosil® R972 com os da Laponita® RD (1,0% m/m), no tempo de envelhecimento de 60 minutos, os tempos de coalescência da sílica R972 são maiores do que os tempos da Laponita® RD (~81 segundos).

## 4 Comentários finais / Sugestões

### 4.1. Conclusão

A partir de diferentes condições experimentais aplicadas, neste trabalho foi determinado o efeito de diferentes nanopartículas no tempo de coalescência da fase oleosa:

#### Laponita® RD

Diferentes concentrações de Laponita® RD (1,5%, 1,0% e 0,5%) foram testadas com diferentes concentrações de NaCl, concluindo que somente o experimento de coalescência da dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% (m/m) sem sal no dia 0 não apresentou resultados inconclusivos.

Os tempos de coalescência dos testes com a dispersão aquosa de Laponita® RD 1,0% (m/m) são maiores do que os tempos de coalescência do teste branco e menores do que os tempos de coalescência dos testes com surfactante CS 370 (1,1225 g/L).

A natureza da Laponita pode ter sido a causa da grande variação dos resultados nas dispersões testadas.

#### TiO<sub>2</sub> – HAc

A dispersão aquosa de TiO<sub>2</sub> – HAc 0,22% (m/m) apresentou alta turbidez, não possibilitando a visualização da gota de óleo na câmera.

Os testes de coalescência na dispersão aquosa de TiO<sub>2</sub> – HAc 0,007% (m/m) apresentaram resultados iguais aos do teste branco, indicando que não houve influência da nanopartícula no experimento.

#### Aerosil® RD

Com a caracterização reológica da interface óleo-água, foi possível obter os tempos de envelhecimentos, os quais foram utilizados nos testes de coalescência.

Nos testes de coalescência com dispersão aquosa de Aerosil® R972 (0,0024% m/m) foi observado que os tempos de coalescência foram maiores do

que os tempos do teste branco e do que os tempos da Laponita® RD (1,0% m/m;  $t_{env} = 60$  min), e próximos dos tempos de coalescência do surfactante CS 370 (1,1225 g/L).

Especificamente, a Tabela 29 apresenta os resultados dos tempos de coalescência das análises realizadas neste estudo.

**Tabela 29 – Resultados de todos os experimentos de coalescência deste trabalho**

Dispersão	Água Milli-Q®			Surfactante - CS 370			Dióxido de Titânio - TiO <sub>2</sub> – HAc					
Concentração	-			CS 370 - 1,1225 g/L			TiO <sub>2</sub> – HAc 0,22% (m/m)			TiO <sub>2</sub> – HAc 0,007% (m/m)		
Teste	Branco			Referência			Dispersão turva			Inconclusivo (resultado igual ao branco)		
Tempo de envelhecimento	Tempo de coalescência			Tempo de coalescência			Tempo de coalescência			Tempo de coalescência		
	Média	Desvio Padrão	CV(%)	Média	Desvio Padrão	CV(%)	Média	Desvio Padrão	CV(%)	Média	Desvio Padrão	CV(%)
0 min	1,20 s	0,15 s	13%	30 min	0 min	0	-	-	-	-	-	-
Dispersão	Laponita® RD											
Concentração	Laponita® RD 1,5% (m/m) + NaCl 0,10 M			Laponita® RD 1,5% (m/m) + NaCl 0,05 M			Laponita® RD 1,5% (m/m) + NaCl 0,00 M			Laponita® RD 1,0% (m/m) + NaCl 0,006 M - Dia 0		
Teste	Dispersão turva			Dispersão turva			Inconclusivo (alta dispersão)			Inconclusivo (alta dispersão)		
Tempo de envelhecimento	Tempo de coalescência			Tempo de coalescência			Tempo de coalescência			Tempo de coalescência		
	Média	Desvio Padrão	CV(%)	Média	Desvio Padrão	CV(%)	Média	Desvio Padrão	CV(%)	Média	Desvio Padrão	CV(%)
0 min	-	-	-	-	-	-	2,25 s	0,03 s	1,13%	57,91 s	28,73 s	49,61%
30 min	-	-	-	-	-	-	3,58 s	5,18 s	145,00%	110,71 s	55,65 s	50,27%
60 min	-	-	-	-	-	-	2,80 s	1,41 s	50,36%	29,30 s	14,29 s	48,76%
Dispersão	Laponita® RD											
Concentração	Laponita® RD 1,0% (m/m) + NaCl 0,006 M - Dia 7			Laponita® RD 1,0% (m/m) + NaCl 0,00 M - Dia 0			Laponita® RD 1,0% (m/m) + NaCl 0,00 M - Dia 7			Laponita® RD 0,5% (m/m) + NaCl 0,00 M		
Teste	Inconclusivo (alta dispersão)			Conclusivo			Inconclusivo (alta dispersão)			Inconclusivo (alta dispersão)		
Tempo de envelhecimento	Tempo de coalescência			Tempo de coalescência			Tempo de coalescência			Tempo de coalescência		
	Média	Desvio Padrão	CV(%)	Média	Desvio Padrão	CV(%)	Média	Desvio Padrão	CV(%)	Média	Desvio Padrão	CV(%)
0 min	44,54 s	18,64 s	41,84%	3,78 s	0,24 s	6,44%	3,62 s	0,08 s	2,11%	1,35 s	0,36 s	26,34%
30 min	140,36 s	44,54 s	31,73%	47,05 s	4,59 s	9,76%	1451,68 s	1175,19 s	80,95%	235,87 s	178,63 s	75,73%
60 min	91,19 s	79,06 s	86,70%	80,89 s	19,21 s	23,75%	1312,97 s	941,44 s	71,70%	293,67 s	469,14 s	159,75%
Dispersão	Silica - Aerosil® R972											
Concentração	Aerosil® R972 0,0024% (m/m)			Aerosil® R972 0,0024% (m/m)			Aerosil® R972 0,0024% (m/m)			Aerosil® R972 0,0024% (m/m)		
Teste	Inconclusivo (alta dispersão)			Com controle de temperatura Inconclusivo (alta dispersão)			Com controle de temperatura e troca de cubeta - Conclusivo			Com controle de temperatura e troca de cubeta - Conclusivo		
Tempo de envelhecimento	Tempo de coalescência			Tempo de coalescência			Tempo de coalescência			Tempo de coalescência		
	Média	Desvio Padrão	CV(%)	Média	Desvio Padrão	CV(%)	Média	Desvio Padrão	CV(%)	Média	Desvio Padrão	CV(%)
0 min	0,62 min	0,93 min	150,00%	10,00 min	0,02 min	0,20%	0,04 min	0,02 min	55,90%	x	x	x
5 min	2,25 min	3,60 min	160,00%	x	x	x	x	x	x	x	x	x
10 min	1,56 min	1,34 min	85,90%	9,23 min	7,80 min	84,50%	x	x	x	x	x	x
15 min	10,74 min	6,88 min	64,06%	x	x	x	x	x	x	x	x	x
20 min	5,25 min	4,51 min	85,90%	x	x	x	x	x	x	x	x	x
30 min	18,58 min	2,21 min	11,89%	20,00 min	0,00 min	0,00%	x	x	x	x	x	x
60 min	x	x	x	x	x	x	26,60 min	7,60 min	28,60%	26,06 min	7,55 min	29,00%
120 min	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

## 4.2. Sugestões futuras

As sugestões futuras para este trabalho são:

- Estudar a carga superficial das partículas para melhor entendimento do experimento de coalescência na interface óleo-água;
- Avaliar a estabilidade de emulsões O/A com o uso da nanopartícula de sílica R972 (0,0024% m/m);
- Avaliar a dispersão de sílica R972 0,0024% pelo método de DLS (medição por dispersão dinâmica de luz);
- Analisar a dispersão aquosa de sílica R972 variando sua salinidade para o experimento de coalescência, assim como foi feito com as dispersões aquosas de Laponita® RD;
- Realizar testes com diferentes óleos para avaliar se ocorre uma maior adsorção de partículas na interface;
- Testar outras nanopartículas para o experimento de coalescência.

## 5 Referências bibliográficas

ABEDI, B. **Startup Flow of Gelled Crude Oil: an Experimental Study**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2016.

ALMEIDA, M. L. DE. **Estabilidade de emulsões de água-em-óleo na presença de campo elétrico externo**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

ARAKI, K. **Emulsões O/A estabilizadas por dióxido de titânio HAc – Relatório de pesquisa**. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2016.

ASHBY, N. P.; BINKS, B. P. **Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles**. Physical Chemistry Chemical Physics. v. 2, p. 5640–5646, 2000.

AVEYARD, R.; BINKS, B. P.; CLINT, J. H. **Emulsions stabilised solely by colloidal particles**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 100–102, p. 503–546, 2003.

CANGANI, A. P.; CAMPOS, A. DA C.; BORBA; F. DE L. E; YAMATO, M. A. C. **Emulsões - Relatório de aula da disciplina Bioquímica de Alimentos**. Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2009.

CHARLES, G.; MASON, S.G. **The mechanism of partial coalescence of liquid drops at liquid/liquid interfaces**. Journal of Colloid Science, v. 15, p. 105–122, 1960a.

CHARLES, G.; MASON, S.G. **The coalescence of liquid drops with flat liquid/liquid interfaces**. Journal of Colloid Science, v. 15, p. 236–267, 1960b.

CHEVALIER, Y.; BOLZINGER, M. A. **Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 439, p. 23–34, 2013.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. 2ª edição. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 2012.

ENGELKE, B. S. **Determinação das Curvas de Permeabilidade Relativa no Escoamento de Emulsões e Óleo**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2012.

FONTES, L. **Água ultrapura Milli-Q® – parâmetros de qualidade e principais aplicações**. Bancada Pronta. Disponível em: <<https://bancadapronta.wordpress.com/2012/11/08/agua-ultrapura-milli-q-parametros-de-qualidade-e-principais-aplicacoes/>>. Acesso em: 1 jul. 2017.

FULLER, G. G.; VERMANT, J. **Complex Fluid-Fluid Interfaces: Rheology and Structure**. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, v. 3, p. 519–543, 2012.

GHOLAMIPOUR-SHIRAZI, A.; CARVALHO, M. S.; FOSSUM, J. O. **Controlled microfluidic emulsification of oil in a clay nanofluid: Role of salt for Pickering stabilization**. The European Physical Journal: Special Topics, v. 225, p. 757–765, 2016.

GHOLAMIPOUR-SHIRAZI, A.; CARVALHO, M. S.; HUILA, M. F. G.; ARAKI, K.; DOMMERSNES, P.; FOSSUM, J. O. **Transition from glass- to gel-like states in clay at a liquid interface**. The European Physical Journal: Special Topics, v. 225, p. 757–765, 2016.

HUNTER, T. N.; PUGH, R.J.; FRANKS, G.V.; JAMESON, G. **The role of particles in stabilising foams and emulsions**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 137, p. 57–81, 2008.

KAVEHPOUR, H. P. **Coalescence of drops**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 42, p. 44–44, 2015.

LANGEVIN, D. et al. **Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation**. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, v. 59, p. 511–521, 2004.

MOURA, M. J. B. **Emulsions stabilized by nanoparticles: a microfluidics approach – Relatório de pesquisa**. Departamento de Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.

NAWAZ, M.; MIRAN, W.; JANG, J.; LEE, D. S. **Stabilization of Pickering emulsion with surface-modified titanium dioxide for enhanced photocatalytic degradation of Direct Red 80**. *Catalysis Today*, 2015.

OKUMURA, L.L.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. **Caracterização reológica de géis obtidos a partir de soluções aquosas de oxiclreto de zircônio modificadas por ácido nítrico**. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro – SP.

PAJOUHANDEH, A.; KAVOUSI, A.; SCHAFFIE, M.; RANJBAR, M. **Experimental measurement and modeling of nanoparticle-stabilized emulsion rheological behavior**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 520, p. 597–611, maio 2017.

PICKERING, S. U. **Emulsions**. *Journal of the Chemical Society*, v. 91, p. 2001–2021, 1907.

RAMSDEN, W. **Separation of solids in the surface-layers of solutions and “suspensions” (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation)**. *Proceedings of the Royal Society of London*, v. 72, p. 156–164, 1903.

RAVERA, F.; LOGLIO, G.; KOVALCHUK, V. I. **Interfacial dilational rheology by oscillating bubble/drop methods**. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v. 15, p. 217–228, 2010.

RUZICKA, B.; ZACCARELLI, E. **A fresh look at the Laponite phase diagram**. *Soft Matter*, v. 7, p. 1268, 2011.

SCHULMAN, J. H.; LEJA, J. **Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces. Emulsions stabilized by solid particles (BaSO<sub>4</sub>)**. *Transactions of the Faraday Society*, v. 50, p. 598, 1954.

SOARES, I. F. **Reologia de ácidos orgânicos na interface água / óleo**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

STILLER, S.; GERS-BARLAG, H.; LERGENMUELLER, M.; PFLÜCKER, F.; SCHULZ, J.; WITTERN, K.P.; DANIELS, R. **Investigation of the stability in emulsions stabilized with different surface modified titanium dioxides**.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 232, p. 261–267, 2004.

UNICAP. **Introdução à Reologia.** Disponível em: <<http://www.unicap.br/home/wp-content/uploads/2010/07/aula-2.pdf>>. Acesso em: 11 jan. 2018.

VILLALOBOS, E. M. C. **Formação de Emulsão no Escoamento Bifásico de Óleo e Água através de Orifícios.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010.

YAN, H.; ZHAO, B.; LONG, Y.; ZHENG, L.; TUNG, C-H.; SONG, K. **New pickering emulsions stabilized by silica nanowires.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 482, p. 639–646, 2015.

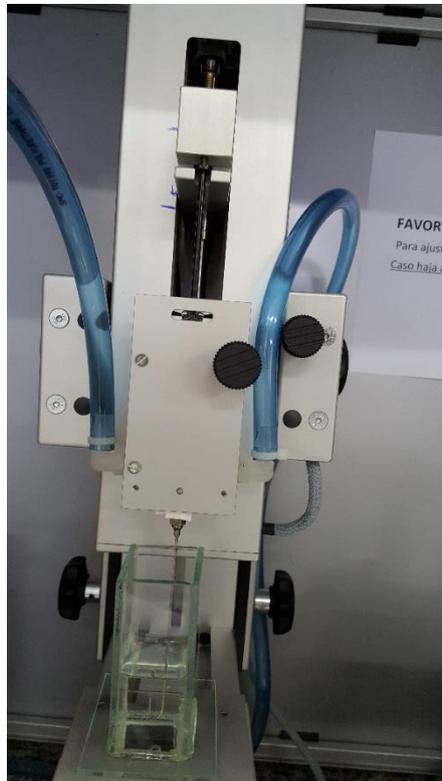
ZANON, A. B. **Aspectos teóricos e práticos sobre a avaliação da estabilidade de emulsões manipuladas em Farmácia.** Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Farmácia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

## 6 Anexo

O procedimento experimental utilizado nos testes de elasticidade segue nos tópicos abaixo:

- 1) Montagem do experimento:
  - Preenchimento da linha do conjunto seringa + agulha com óleo;
  - Posicionamento do conjunto seringa +agulha no Tensiômetro Tracker TECLIS;
  - Posicionamento da cubeta (sistema óleo-água) dentro do Tensiômetro Tracker TECLIS;
  - Inserção da agulha dentro da cubeta.

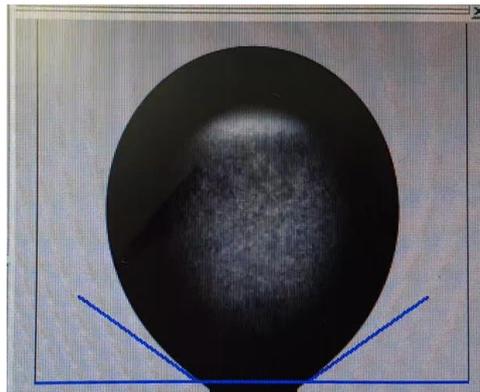
A Figura 65 mostra essa parte do procedimento:



**Figura 65 - Conjunto agulha + seringa + cubeta no Tensiômetro Tracker TECLIS.**

2) No programa do Tensiômetro Tracker TECLIS:

- Em “Experiment → Manual Motor Command → Medium”: a gota de óleo foi formada;
- Caso a gota estivesse desnivelada, era feito o ajuste manual no equipamento;
- Em “View parameters → Frontier Setup”: determinou-se os limites da “janela” do experimento (Figura 66);



**Figura 66 - Janela de volume apresentada no programa Tensiômetro Tracker TECLIS.**

- Em “Workshop → Focus”: ajustou-se o foco. (Pode-se também ajustar o foco manualmente no equipamento);
- Em “Experiment → Measurement → Setup”: alguns valores foram inseridos:

densidade da gota e do *bulk* (seção 3.5.3.1)

“Initial volume” = 35  $\mu\text{L}$ ;

“Amplitude” = 3,5  $\text{mm}^3$  (10% do volume);

“Period” = 5 s.

Em “Oscillation”:

“Active cycles”: 12;

“Blank cycles” = 12;

“Stop on time after” = 120 s;

Selecione “Start with regulation” (iniciar o experimento com o volume pré-determinado).

- Em “Experiment → Run One Measurement”

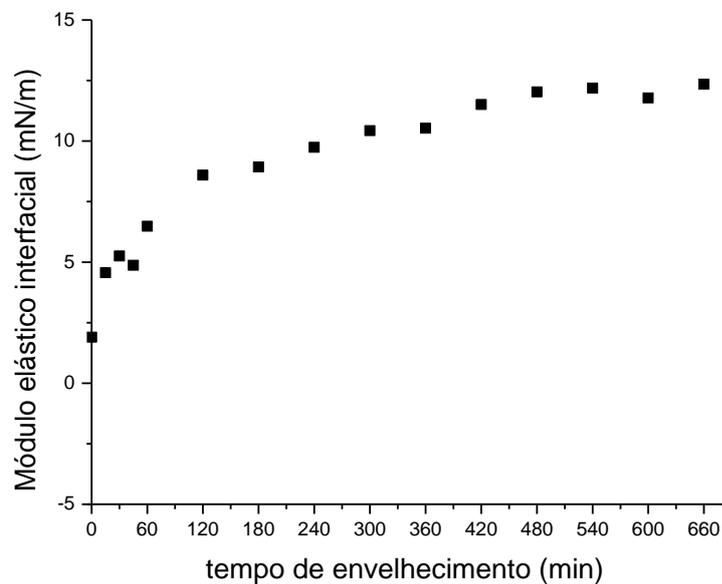
Após o término do experimento, o programa apresentou uma janela com os resultados. Assim, selecionou-se:

- “Data analysis → Elasticity (os ciclos ativos foram selecionados) → One calculation”.

Com isso, foram mostrados os módulos das partes real e imaginária da elasticidade, além do média da tensão interfacial.

Como o computador do tensiômetro utilizado não suportava muitos testes com duração maior que 1 hora, a caracterização reológica interfacial foi realizada clicando o “Run One Measurement” cada vez que um determinado tempo de envelhecimento era alcançado.

A Figura 67 apresenta o resultado da medição do módulo elástico interfacial do Caso B, visto na seção 3.5.3.1.2.1, com 11 horas de teste.



**Figura 67 – Módulo de elasticidade do Caso B durante 11 horas (660 min).**