VICTOR POSTAL

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE EMULSÕES VIA ESPECTROSCOPIA UV-VIS APLICADO A FLUIDOS DE CORTE

SÃO PAULO

2016

VICTOR POSTAL

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE EMULSÕES VIA ESPECTROSCOPIA UV-VIS APLICADO A FLUIDOS DE CORTE

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

SÃO PAULO

2016

VICTOR POSTAL

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE EMULSÕES VIA ESPECTROSCOPIA UV-VIS APLICADO A FLUIDOS DE CORTE

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Roberto Guardani

SÃO PAULO

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Postal, Victor
Estudo da degradação térmica de emulsões via espectroscopia UV-Vis aplicado a fluidos de corte / V. Postal -- versão corr. -- São Paulo, 2016.
158 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Emulsões 2.Espectroscopia 3.Ciclo de aquecimento e resfriamento 4.Distribuição de tamanhos de gota 5.Fluidos de corte I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Aos meus pais, à minha namorada
e aos meus amigos, companheiros fiéis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus e a todo o Plano Espiritual, que me inspiraram, intuíram e conduziram durante mais essa etapa da minha jornada por este planeta.

Agradeço aos meus pais, José e Marcia, por todo o amparo e incentivo, possibilitando a minha dedicação ao aprendizado contínuo e fornecendo-me todas as ferramentas e recursos necessários para tanto.

Agradeço à minha namorada, Bruna, pelo amor e carinho constantes, impulsionando-me e nunca me deixando abater, sendo uma companheira que iluminou meus dias e minha vida desde o princípio.

Deixo meu muitíssimo obrigado à Jokisch GmbH e a toda sua equipe que nos deu suporte, em especial a Andreas Pawlik pela incrível disposição em nos auxiliar com o fornecimento das amostras do fluido de corte utilizado, sem as quais nenhum ensaio poderia ter sido conduzido, e a Dirk Regett por tê-las trazido diretamente da Alemanha em sua bagagem pessoal.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Guardani, pela confiança e amizade, e por desde a graduação fomentar em mim o espírito da pesquisa, apresentando-me aos infindáveis recursos e conhecimentos que a academia pode oferecer.

Agradeço ao Prof. Steven Abbott pela simpatia e solicitude, fornecendo-nos conselhos e explicações de crucial importância para questões intrigantes, abrindo caminhos para novos aprendizados.

Agradeço ao meu querido amigo Alexander Zerwas, pela amizade inabalável e companheirismo fiel, ajudando-me nos mais variados assuntos dentro e fora do mundo acadêmico.

Deixo os mais sinceros agradecimentos aos meus prezados amigos Fernando Shiniti Shibata, Leonardo Miyano, Dilson Seiji Nakatani, William Bortolotti Tagawa, Maria Giuliana Torraga, Gabriella El Khoury Ghanem, Alfredo Sahade Vespa, Vinicius

Setsuo Fujiwara e Aparecido Sabino dos Santos Junior pela descontração, diversão e suporte ao longo deste desafio.

Agradeço à Jacqueline Cobiak Correia por ter me apresentado ao universo dos fluidos de corte e por ter oferecido conselhos, críticas e auxílios fundamentais para o desenvolvimento deste projeto.

Agradeço ao Francisco Alcarás Doreto da Rocha pelo auxílio na aquisição de dados e na elaboração de ensaios e pelo empenho em fazer o presente estudo possível.

Agradeço aos demais pesquisadores do grupo orientado pelo Prof. Dr. Roberto Guardani, com destaque ao Carlos Felipe Bueno da Silva, Cristhiane Assenhaimer e Ana Maria Mosquera por terem me acolhido desde o início, me aconselhado diante dos desafios e por terem feito parte do meu cotidiano nos últimos dois anos.

Agradeço também a toda equipe do Laboratório de Simulação e Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelo suporte e auxílio nos mais variados assuntos.

Finalmente, agradeço à CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e às demais agências financiadoras, CNPq, FAPESP e DFG, pelo apoio financeiro em geral para a realização bem-sucedida deste projeto.

“It is not our part to master all the tides of the world, but to do what is in us for the succour of those years wherein we are set, uprooting the evil in the fields that we know, so that those who live after may have clean earth to till.” – J. R. R. Tolkien

RESUMO

O monitoramento de emulsões utilizadas na indústria metalmecânica compõe uma importante atividade para o controle da qualidade das peças trabalhadas, proporcionando também o aumento da vida útil de ferramentas e maquinários utilizados neste setor através da lubrificação e refrigeração da região de corte. Em grande parte dos casos, estas emulsões são preparadas pela diluição de um fluido de corte em meio aquoso, constituindo assim um conjunto de gotículas estabilizadas em um meio contínuo devido à presença de compostos emulsificantes, estando constantemente sujeitas a ciclos de aquecimento e resfriamento durante os processos de usinagem. Apesar do acompanhamento deste material ser realizado através de análises periódicas usuais, não há um método eficiente estabelecido para verificar sua qualidade em tempo real e em linha de processo. Neste contexto, torna-se possível aplicar técnicas relacionadas à espectroscopia UV-Vis para se obterem informações sobre a estabilidade destes sistemas, correlacionando intensidades de espalhamento de luz com as dimensões das gotas presentes no meio.

Dessa forma, tornou-se possível o estudo da desestabilização térmica de emulsões de um fluido de corte comercial, a qual mostrou-se, através do acompanhamento do cálculo do expoente do comprimento de onda, dependente do tempo de exposição ao aquecimento e de sua temperatura média temporal, não sendo influenciada pela perda de meio contínuo por processos evaporativos ou sua posterior reposição. Também se verificou que parâmetros típicos do processo de preparo de emulsões, como a temperatura do meio dispersante e o tempo de repouso do fluido de corte sobre a superfície do mesmo, apresentam fundamental importância para a definição do tamanho médio de gota inicial destes sistemas, o que forneceu evidência da possibilidade de se relacionar a área sob espectros de extinção de luz com tamanhos médios de gota.

Palavras-chave: Emulsões. Espectroscopia. Ciclo de aquecimento e resfriamento. Distribuição de tamanhos de gota. Fluidos de corte.

ABSTRACT

The monitoring of emulsions used in the metal-mechanical industry comprise an important activity to the quality control of the products manufectured, also providing an increase in the working life of the tools and machinery employed in this sector through the lubrication and refrigeration of the cutting zone. In the majority of cases, these emulsions are prepared diluting a metalworking fluid in an aqueous media, constituting a collection of particles stabilized by emulsifiers and undergoing heating and cooling cycles during metalworking processes. Currently, monitoring routines are based on regular analyses of samples taken from the process fluid, and an effective in-line method is not available to monitor emulsion quality in real time. In this context, it is possible to apply techniques related to UV-Vis spectrocopy in order to obtain information concerning the stability of those systems, correlating light scattering intensities to the droplet dimensions.

In this study, it was possible to investigate the thermal destabilisation of a commercial metalworking fluid emulsion, which showed, through the evaluation of the wavelength exponent, to be dependant on the exposure time to heating and its time-averaged temperature. It was also noted that the loss of continuous phase by evaporation and its reposition do not affect the emulsion stability. Moreover, it was observed that important emulsion preparation parameters, such as continuous phase temperature and the time span between the addition of the metalworking fluid on the water surface and the stirring, have fundamental roles in defining the initial average droplet size, which made possible to correlate the area under the light extinction spectra with average droplet sizes.

Keywords: Emulsions. Spectroscopy. Heating and cooling cycle. Droplet size distribution. Metalworking fluids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais funções dos fluidos de corte e como estes impactam no sistema tribológico "usinagem" (Adaptado de Brinksmeier et al. (2009)). 29

Figura 2 - Energia potencial da interação partícula-partícula em função da distância de separação entre duas partículas coloidais (JAFELICCI; VARANDA, 1999). 33

Figura 3 - Esquema da distribuição de cargas em torno da superfície carregada de uma partícula (JAFELICCI; VARANDA, 1999). 34

Figura 4 – Espessura da camada adsorvida em função do raio da partícula para sistemas dispersos diversos (Adaptado de Morrison e Ross (2002)).....35

Figura 5 – Esquema representativo do processo de estabilização estérica de duas partículas apresentando macromoléculas adsorvidas em suas superfícies (SHI, 2002). 36

Figura 6 - Importância da floculação por sedimentação e por movimento Browniano em um determinado sistema particulado em função da razão dos diâmetros de duas partículas (REDDY; FOGLER, 1981b). 39

Figura 7 - Regimes de mecanismos de perdas de partículas (raio da partícula $\boldsymbol{a}$ em função da relação $\boldsymbol{g}\Delta\boldsymbol{\rho}$) (Adaptado de Reddy e Fogler (1981b)).....41

Figura 8 - Distribuição de temperaturas durante um processo de usinagem de aço (SOUZA, 2011).....43

Figura 9 - Sistema de circulação de fluido de corte em um processo de usinagem (Adaptado de Estados Unidos (2000)). 44

Figura 10 - Exemplo de curvas de aquecimento e resfriamento de um fluido de corte utilizado em um processo de usinagem (Adaptado de Byers (2006)). 44

Figura 11 - Esquema das distribuições de tamanhos de gota para emulsões de um fluido de corte em diferentes momentos (Adaptado de Assenhaimer et al. (2013)). .45

Figura 12 – Exemplo da evolução ao longo do tempo do tamanho médio de gota de emulsões do fluido de corte comercial utilizado neste estudo submetidas a aquecimento. 45

Figura 13 - Espalhamento de um feixe de luz causado por uma partícula (Adaptado de Mishchenko; Travis e Lacis (2004)). 48

Figura 14 - Exemplo de um espectro de absorção e espalhamento de luz (ASSENHAIMER et al., 2013). 51

Figura 15 - Redução do wavelength exponent em função do aumento do tamanho médio de gota volumétrico de uma emulsão (Adaptado de Glasse et al. (2013)). 53

Figura 16 - Padrão de espalhamento de luz criado sobre uma tela. Conforme as partículas movem-se por movimento Browniano, suas posições são alteradas, o que causa flutuações randômicas do padrão de luz espalhada (Adaptado de Arzensek (2010)). 54

Figura 17 - Esquema de um sistema que emprega a técnica de espectroscopia por correlação de fótons. (1) Fonte de laser; (2) Porta-amostra; (3) Detector; (4) Atenuador; (5) Correlator; (6) Computador; (A) Detector a 175°; (B) Detector a 90° (MALVERN, 2013). 56

Figura 18 - Exemplo de um sistema óptico e de detecção de espalhamento de luz por uma dispersão de partículas (Adaptado de Abrahão (2013)). 57

Figura 19 - Esquema de um turbidímetro (Adaptado de Sadar (1996)). 58

Figura 20 - Exemplos de curvas típicas de retroespalhamento em função da altura de uma cubeta com amostra em instantes de tempo diferentes (identificados por curvas com cores distintas) para os fenômenos de floculação e coalescência (Adaptado de Formulaction (2013)). 59

Figura 21 - Cromatograma do fluido de corte Kompakt YV Neu obtido por análise de cromatografia gasosa com espectroscopia de massa em um cromatógrafo GCMS-QP2010. 61

Figura 22 - Aparato experimental utilizado nos ensaios: (a) chapa aquecedora; (b) erlenmeyer para aquecimento da emulsão; (c) termopar; (d) condensador de

serpentina; (e) reservatório de água fria em equilíbrio térmico com um banho termostático. 63

Figura 23 - Esquema de um espectrômetro provido com sensor utilizado na aquisição de espectros de extinção de luz (Adaptado de Zonios e Dimou (2006)) ... 64

Figura 24 - Detalhe da ponta do sensor utilizado para obtenção de espectros de extinção de luz (GLASSE, 2015). 65

Figura 25 - Espectros de absorbância dos principais componentes (A a F) do fluido de corte Kompakt YV Neu em concentrações diversas (Adaptado de Assenhaimer (2015)). 66

Figura 26 - Espectros de absorbância dos principais componentes (G a J) do fluido de corte Kompakt YV Neu em concentrações diversas (Adaptado de Assenhaimer (2015)). 67

Figura 27 - Esquema da metodologia de ciclos de aquecimento e resfriamento aplicada nos ensaios com perdas progressivas de massa por evaporação, onde n indica o número do ciclo, variando de 1 a 9, $Cn - 1$ é a concentração de fase dispersa no início do ciclo e Cn é a concentração de fase disperso no final do ciclo. 76

Figura 28 - Esquema da metodologia de ciclos de aquecimento e resfriamento aplicada nos ensaios com perdas e reposições de massa por evaporação, onde n indica o número do ciclo, variando de 1 a 10 e X é a concentração de fase dispersa após perda de massa por evaporação. 79

Figura 29 - Esquema da metodologia de ciclos de aquecimento e resfriamento aplicada nos ensaios com a utilização de um condensador acoplado ao sistema, onde $\boldsymbol{n}$ indica o número do ciclo, variando de 1 a 10. 80

Figura 30 - Esquema da camada de fluido de corte em repouso sobre a superfície da água destilada, permanecendo nesta configuração por intervalos de tempo determinados antes da agitação do sistema. 83

Figura 31 – Amostra de emulsão contendo 5% do fluido de corte em estudo. Destaca-se sua transparência e coloração azulada, típica de sistemas com gotas nanométricas. 87

Figura 32 - Distribuição de tamanhos de gota baseada na intensidade de luz espalhada para uma emulsão nova do fluido de corte em estudo. 88

Figura 33 - Amostra do fluido de corte Kompakt YV Neu utilizado no estudo, o qual apresenta aspecto transparente e coloração tendendo ao marrom. 89

Figura 34 - Curva de aquecimento descritiva dos ciclos realizados com emulsões do fluido de corte em estudo. 91

Figura 35 - Curva de resfriamento descritiva dos ciclos realizados com emulsões do fluido de corte em estudo. 91

Figura 36 - Curva de aquecimento da água utilizada para o resfriamento das amostras de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento. 93

Figura 37 - Tamanhos médios de gota de uma amostra de emulsão diluída em função do tempo. 94

Figura 38 - Distribuições de tamanhos de gota com relação à intensidade de luz espalhada para amostras preparadas por agitação manual. 96

Figura 39 - Dependência do índice de refração com relação à concentração mássica de fase dispersa. 97

Figura 40 - Espectros de extinção de luz correspondentes a diferentes tamanhos médios de gota. 100

Figura 41 - Wavelength exponents e respectivos tamanhos médios de gota para uma emulsão submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento em sistema aberto. ... 101

Figura 42 - Comportamento do wavelength exponent em função da concentração da fase dispersa. 102

Figura 43 - Tamanhos médios de gota para emulsões em diferentes concentrações. 102

Figura 44 - Wavelength exponent para emulsões submetidas a perdas de massa especificadas a cada ciclo. 104

Figura 45 - Tamanhos médios de gota normalizados para emulsões submetidas a perdas de massa especificadas a cada ciclo. 105

Figura 46 - Wavelength exponent para emulsões submetidas a tempos de aquecimento equivalentes às perdas de massa indicadas na Figura 44. 107

Figura 47 – Tamanhos médios de gota normalizados para emulsões submetidas a tempos de aquecimento equivalentes às perdas de massa indicadas na Figura 44. 108

Figura 48 - Comparação entre sistemas equivalentes: tempo de aquecimento de 6 min e perda de massa por ciclo de 5%. 109

Figura 49 - Comparação entre sistemas equivalentes: tempo de aquecimento de 11,5 min e perda de massa por ciclo de 20%. 109

Figura 50 - Comparação entre sistemas equivalentes: tempo de aquecimento de 22 min e perda de massa por ciclo de 50%. 110

Figura 51 - Distribuições de tamanhos de gota de uma amostra submetida a 10 ciclos com tempo de aquecimento de 5 min cada. 111

Figura 52 - Distribuições de tamanhos de gota de uma amostra submetida a 10 ciclos com tempo de aquecimento de 10 min cada. 112

Figura 53 - Distribuições de tamanhos de gota de uma amostra submetida a 10 ciclos com tempo de aquecimento de 30 min cada. 113

Figura 54 - Wavelength exponent em função do número de ciclos realizados para tempos de aquecimento de 5, 10 e 30 min. 114

Figura 55 - Valores de wavelength exponent finais em função de tamanhos médios de gota finais para os ensaios realizados com diferentes tempos de aquecimento. 115

Figura 56 - Wavelength exponent em função do tamanho médio de gota para diferentes tempos de aquecimento. 115

Figura 57 - Tamanho médio de gota em função do número de ciclos para tempos de aquecimento de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min. 116

Figura 58 - Taxa de crescimento do tamanho médio de gota por megajoule em função do tempo de aquecimento em cada ciclo. 117

Figura 59 - Taxa de crescimento de gota em função da temperatura média no tempo de amostras submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento. 118

Figura 60 - Viscosidade da água em função da temperatura (POLING et al., 2008). 120

Figura 61 - Tamanho médio de gota em função do tempo entre a adição do óleo e a agitação do sistema para diferentes temperaturas da água.....122

Figura 62 - Aspecto das emulsões preparadas com água à temperatura ambiente. Em preto, o intervalo de tempo em minutos entre a adição do fluido e a agitação e, em branco, o correspondente tamanho médio de gota. 122

Figura 63 - Espectros de extinção de luz de emulsões com diferentes tamanhos médios de gota.....123

Figura 64 - Representação esquemática (sem escala) do funil de separação utilizado no ensaio. Ao longo da altura da amostra, estão dispostas as alíquotas 1 a 32, assim como as regiões identificadas: A (água destilada), B (emulsão óleo em água), C (região de transição), D (fluido de corte) e E (ar). 126

Figura 65 - Espectros de extinção de luz de amostras coletadas em pontos diferentes do funil de separação. 129

Figura 66 - Espectros de extinção de luz para as amostras mais distantes da interface água-óleo, apresentando similaridade com espectros de componentes analisados por Assenhaimer (2015).....130

Figura 67 - Diagrama de fase ternário para um sistema composto por água, óleo e surfactante, destacando regiões correspondentes a microemulsões e emulsões (Adaptado de Gupta e Moulik (2008)). 131

Figura 68 - Localização das regiões A, B e C descritas anteriormente com base nas informações de tamanho médio de gota e extinção de luz coletadas (Adaptado de Gupta e Moulik (2008)). 131

Figura 69 - Ajuste realizado para emulsões com tamanhos médios de gota inferiores a 60 nm. 133

Figura 70 - Ajuste realizado para emulsões com tamanhos médios de gota entre 60 nm e 100 nm. 133

Figura 71 - Ajuste realizado para emulsões com tamanhos médios de gota superiores a 100 nm. 134

Figura 72- Validação do ajuste realizado para tamanhos médios de gota inferiores a 60 nm. 135

Figura 73 - Validação do ajuste realizado para tamanhos médios de gota entre 60 nm e 100 nm. 135

Figura 74 - Validação do ajuste realizado para tamanhos médios de gota superiores a 100 nm. 136

Figura 75 - Ajuste realizado para emulsões submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento. 137

Figura 76 - Aplicação das Equações 45 e 46 para verificação da hipótese de troca de calor desprezível com o ambiente. 157

Figura 77 - Aplicação das Equações 45 e 46 para verificação da hipótese de troca de calor desprezível com o ambiente desconsiderando-se pontos próximos à temperatura de ebulição. 158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das emulsões com base no intervalo de tamanhos de gota da fase dispersa. 32

Tabela 2 - Divisão dos domínios de espalhamento de luz baseada no valor do parâmetro α (SEINFELD; PANDIS, 2006). 49

Tabela 3 - Propriedades do fluido de corte utilizado no estudo (JOKISCH, 2015). ...60

Tabela 4 - Principais características do equipamento N4 Plus Submicron Particle Analyzer (COULTER CORPORATION, 1995). 63

Tabela 5 - Principais características do equipamento Zetasizer Nano ZS90 (MALVERN, 2016). 64

Tabela 6 – Planejamento das perdas de massa e as respectivas concentrações de uma amostra submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento em sistema aberto. 77

Tabela 7 - Tempos de aquecimento equivalentes às perdas de massa estipuladas na seção 4.7. 80

Tabela 8 - Valores das principais propriedades da água destilada utilizada no preparo das emulsões na temperatura ambiente. 85

Tabela 9 - Valores das principais propriedades do fluido de corte empregado no preparo das emulsões estudadas na temperatura ambiente. 85

Tabela 10 - Valores das principais propriedades de uma emulsão preparada com 5% em massa do fluido de corte em estudo na temperatura ambiente. 85

Tabela 11 - Temperaturas máxima, mínima e média da chapa de aquecimento. 90

Tabela 12 - Tamanhos médios de gota para amostras de emulsões preparadas por agitação manual. 95

Tabela 13 - Índices de refração medidos experimentalmente para a água destilada, para o fluido de corte e para uma emulsão deste. 96

Tabela 14 - Índices de refração experimentais e calculados através da ponderação com base nas concentrações mássicas das fases.....98

Tabela 15 - Concentração média da amostra submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento nos quais se permitiam perdas de massa por evaporação. 99

Tabela 16 - Valores de tamanhos médios de gota e wavelength exponents para uma amostra submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento com perda de massa por evaporação.....99

Tabela 17 - Valores finais do wavelength exponent e tamanho médio de gota para uma amostra de fluido de corte submetida a 10 ciclos de aquecimento e resfriamento. 106

Tabela 18 - Valores finais do wavelength exponent e tamanho médio de gota para uma amostra de fluido de corte submetida a 10 ciclos de aquecimento e resfriamento. 108

Tabela 19 - Tamanhos médios de gota das amostras constituintes da região B. ...127

Tabela 20 - Tamanhos médios de gota das amostras constituintes da região C. ...127

Tabela 21 - Coeficientes dos ajustes realizados para cada um dos grupos de partículas analisados.....134

Tabela 22 - Parâmetros para o cálculo do calor específico da água em função da temperatura (YAWS, 1999). 151

Tabela 23 - Parâmetros para o cálculo da temperatura de ebulição da água destilada para uma pressão atmosférica de 700 mmHg (SWIETOSLAWSKI; SMITH, 1938).152

Tabela 24 - Detalhes dos ensaios realizados para determinação das potências de aquecimento e resfriamento dos sistemas utilizados no estudo.....152

Tabela 25 - Estimativas das potências de aquecimento e resfriamento médias. 153

Tabela 26 - Temperaturas inicial, final e média do banho ao longo da etapa de resfriamento das amostras ensaiadas.....155

Tabela 27 - Valores do coeficiente UA para as etapas de aquecimento e resfriamento das amostras. 155

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
A_H	Constant de Hamaker
B	Função de frequência de colisão por movimento Browniano
c_p	Calor específico
D	Coeficiente de difusão do movimento Browniano
D_p	Diâmetro da partícula
d	Diâmetro esférico equivalente
E	Distância de detecção da luz espalhada
e_0	Espessura necessária da camada de macromoléculas adsorvidas
F	Força
F_l	Fluxo de luz incidente por unidade de área
$f(D_p)$	Distribuição normalizada de tamanhos de partícula
G	Função de frequência de colisão por sedimentação
$G(\tau)$	Função de autocorrelação
G^d	Energia livre de Gibbs
g	Aceleração da gravidade
H	Menor distância entre duas partículas
H_0	Distância crítica de separação
I	Intensidade de luz incidente
I_u	Intensidade de luz espalhada
$I_u(t)$	Intensidade de luz no instante t
I_0	Intensidade de luz transmitida

$J1$	Função de Bessel de primeira ordem
K	Coeficiente de espalhamento de luz
K_0	Componente do coeficiente K independente do tamanho de gota
k	Constante de Boltzmann
L	Espessura da camada de macromoléculas adsorvidas
l	Caminho óptico
m	Massa
N	Concentração de partículas
n	Razão entre índices de refração
n_m	Índice de refração do meio contínuo
n_p	Índice de refração da partícula
P	Pressão
p_i	Pressão interna da gota
p_0	Pressão no meio contínuo
Q	Calor
R_{ij}	Razão entre raios de partículas
r	Raio da partícula
r_{anel}	Raio do anel de Du Noüy
r_c	Raio crítico
SI	Índice de estabilidade da emulsão
T	Temperatura
t	Tempo
U	Coeficiente global de troca térmica
V	Velocidade de *creaming*

v	Vetor espalhamento
W	Fator de estabilidade eletrostática
X	Sinal correspondente a transmitância ou retroespalhamento de luz
y	Distância na direção da gravidade
z	*Wavelength exponent*
α	Parâmetro indicativo do regime de espalhamento de luz
Γ	Constante de decaimento
γ	Tensão superficial
$\Delta\rho$	Diferença de densidade entre fase dispersa e fase contínua
θ	Ângulo de detecção da luz espalhada
λ	Comprimento de onda
μ	Viscosidade do meio contínuo
$\rho_{i/j}$	Densidade relativa
τ	Turbidez

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO 26

2. OBJETIVOS 28

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 29

3.1. Fluidos de corte.....29

3.2. Emulsões e processos de estabilização de sistemas coloidais 31

3.3. Desestabilização e quebra de emulsões.....37

3.4. Monitoramento do processo de desestabilização de emulsões de fluidos de corte 46

3.4.1. Determinação da estabilidade de emulsões na indústria de usinagem 46

3.4.2. Espalhamento de luz e modelos ópticos.....47

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....60

4.1. Aferição da temperatura de operação da chapa de aquecimento.....67

4.2. Obtenção das curvas de aquecimento e resfriamento de uma emulsão de fluido de corte 68

4.3. Obtenção da curva de aquecimento da água do reservatório de resfriamento 68

4.4. Caracterização dos materiais utilizados no estudo 69

4.4.1. Medições de tensão superficial com tensiômetro de anel de Du Noüy.....70

4.4.2. Refratometria com refratômetro de Abbe.....70

4.4.3. Picnometria.....71

4.4.4. Medições de pH e condutividade 72

4.4.5. Viscosimetria com viscosímetro vibracional.....72

4.4.6. Medições de distribuições de tamanhos e tamanhos médios de gota por espectroscopia por correlação de fótons e avaliação da reprodutibilidade do preparo de emulsões 73

4.5. Verificação da influência da diluição das amostras no tamanho médio de gota 74

4.6. Monitoramento da desestabilização de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento em sistema aberto 75

4.7. Avaliação da influência da reposição de água a emulsões submetidas a perdas controladas de massa por evaporação 77

4.8. Monitoramento da desestabilização de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento em sistema com condensador 79

4.9. Evolução de distribuições de tamanhos de gota para emulsões submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento com diferentes durações 81

4.10. Análise do efeito das condições de preparo de emulsões sobre o tamanho médio de gota inicial 82

4.11. Aferição de tamanhos médios de gota e espectros de extinção de luz ao longo da altura de um sistema composto por fluido de corte em repouso sobre a superfície da água 83

5. RESULTADOS 85

5.1. Propriedades dos materiais utilizados 85

5.2. Estimativa da temperatura de operação da chapa de aquecimento 90

5.3. Curvas de aquecimento e resfriamento das amostras 90

5.4. Curva de aquecimento da água do reservatório de resfriamento 92

5.5. Influência da diluição no tamanho médio de gota de uma emulsão 94

5.6. Reprodutibilidade das emulsões preparadas por meio de agitação manual ... 95

5.7. Estimativa dos índices de refração dos meios dispersante e disperso e sua dependência com relação à concentração mássica de fluido de corte 96

5.8. Variação do wavelength exponent para uma emulsão submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento em sistema aberto 98

5.9. Influência da perda e reposição de fase contínua na estabilidade de uma emulsão de fluido de corte 104

5.10. Variação do wavelength exponent para uma emulsão submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento em sistema com condensador acoplado.....106

5.11. Evolução da distribuição de tamanhos de gota de uma emulsão submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento.....110

5.12. Influência de fatores do processo de emulsificação nas características de emulsões do fluido de corte em estudo.....121

6. CONCLUSÕES 138

7. REFERÊNCIAS.....141

APÊNDICE A - Produção Científica 150

APÊNDICE B - Estimativa do calor específico e do coeficiente global de troca térmica do sistema experimental elaborado.....151

1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

Em muitos cenários, a desestabilização e quebra de emulsões caracterizam um fenômeno indesejável do ponto de vista da qualidade de sistemas desta natureza, acarretando prejuízos para processos nos quais um líquido deve ser disperso em outro imiscível, constituindo-se uma dispersão coloidal estável. Dentre as aplicações nas quais emulsões adquirem fundamental importância, destacam-se a indústria farmacêutica, de cosméticos, petrolífera, de produtos agrícolas (CHAPPAT, 1994), entre outras, ressaltando-se a estabilidade das mesmas como característica indispensável para o bom rendimento do processo e para a qualidade do produto final. Focando-se na indústria de usinagem, por exemplo, emulsões de fluidos de corte estáveis são indispensáveis para a correta lubrificação e resfriamento da região de contato entre a ferramenta e a peça trabalhada.

Fluido de corte, o qual pode ser definido como sendo líquidos ou gases aplicados na ferramenta e no material que está sendo usinado a fim de facilitar a operação de corte (BAUMEISTER; AVALLONE; BAUMEISTER III, 1978), é um dos materiais de maior importância nos processos de usinagem. Neste contexto, o emprego do fluido aumenta a vida de operação da ferramenta, minimiza a geração de calor durante o processo, auxilia na remoção dos cavacos e geralmente melhora a eficiência do sistema produtivo (OLIVEIRA; ALVES, 2007). Estima-se que cerca de 2 bilhões de galões de fluidos de corte foram consumidos na América do Norte no ano 2000 (ILMA, 2000 apud SKERLOS; ZHAO, 2003), sendo, do ponto de vista econômico e ambiental, de grande importância o conhecimento do ciclo de vida desse tipo de material, visando-se sua disposição final no momento e no local corretos e minimizando seu descarte.

Oliveira e Alves (2007) afirmam que 33 t/ano de fluidos de corte são utilizados em uma típica instalação industrial de usinagem, o que corresponde, segundo Klocke e Eisenblätter (1997), de 7 a 17% do custo total relativo aos processos, enquanto que apenas 2 a 4% são devidos às ferramentas em si, destacando-se a importância do correto acompanhamento da qualidade destes fluidos ao longo do uso para se identificar o momento correto de seu descarte, uma vez que a disposição prematura

gera grande impacto econômico e ambiental e seu adiamento pode comprometer o processo de fabricação e prejudicar a qualidade do produto final.

Na indústria metalmecânica, emulsões de fluidos de corte estão sujeitas a ciclos de aquecimento e resfriamento, podendo atingir elevadas temperaturas e, assim, favorecer a formação de ácidos orgânicos e compostos aromáticos polinucleares potencialmente carcinogênicos. Além disso, a elevação da temperatura acelera a desestabilização destes sistemas por meio da diminuição da viscosidade, causando uma intensificação do movimento Browniano e aumento da taxa de coalescência de gotas (GLASSE et al., 2013), o que pode resultar no envelhecimento e quebra da emulsão, impactando negativamente em sua performance e na qualidade das peças metálicas usinadas. Ríos, Pazos e Coca (1998), por sua vez, afirmam que os resíduos gerados pela disposição destes fluidos podem conter de 100 a 30000 ppm de óleo emulsionado e quantidades variáveis de metais pesados, justificando a grande preocupação com a monitoração das propriedades de fluidos lubrificantes e óleos de corte no setor metalmecânico.

Este estudo está inserido no projeto entitulado "*Emulsion Process Monitor*", o qual se situa no contexto do programa BRAGECRIM – "*Brazilian German Collaborative Research Initiative in Manufacturing*", coordenado pelos professores Roberto Guardani (Universidade de São Paulo) e Udo Fritsching (Universidade de Bremen) e fomentado pela CAPES, FINEP e CNPq (Brasil), e DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (Alemanha). O objetivo central deste projeto é o desenvolvimento de um sensor espectroscópico para o monitoramento em linha de processo de emulsões de fluidos de corte utilizados na indústria de usinagem, com o intuito de acompanhamento de sua qualidade ao longo de seu ciclo de vida.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é avaliar a estabilidade de emulsões de um fluido de corte comercial e seu processo de deterioração quando submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando-se espectroscopia UV-Vis para a monitoração de sua qualidade ao longo do tempo.

Os objetivos específicos são:

- Identificar fatores do processo de preparo de emulsões que influenciem seu tamanho médio de gota inicial e, consequentemente, suas características finais.
- Avaliar o processo de desestabilização de emulsões de um fluido de corte comercial quando submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento programados.
- Ajustar um modelo que relacione espectros de extinção de luz com tamanhos médios de gota das emulsões analisadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fluidos de corte

Fluidos de corte são materiais de engenharia que auxiliam o processo de usinagem através da formação de uma camada lubrificante entre a peça metálica e a ferramenta de corte. Dessa forma, reduzem o calor produzido durante o processo, eliminam fragmentos metálicos da área de corte, mitigam o desgaste de maquinário, reduzem a demanda energética e aumentam a produtividade do sistema (BYERS, 2006). Na Figura 1 tem-se um esquema com as principais funções dos fluidos de corte na indústria de usinagem.

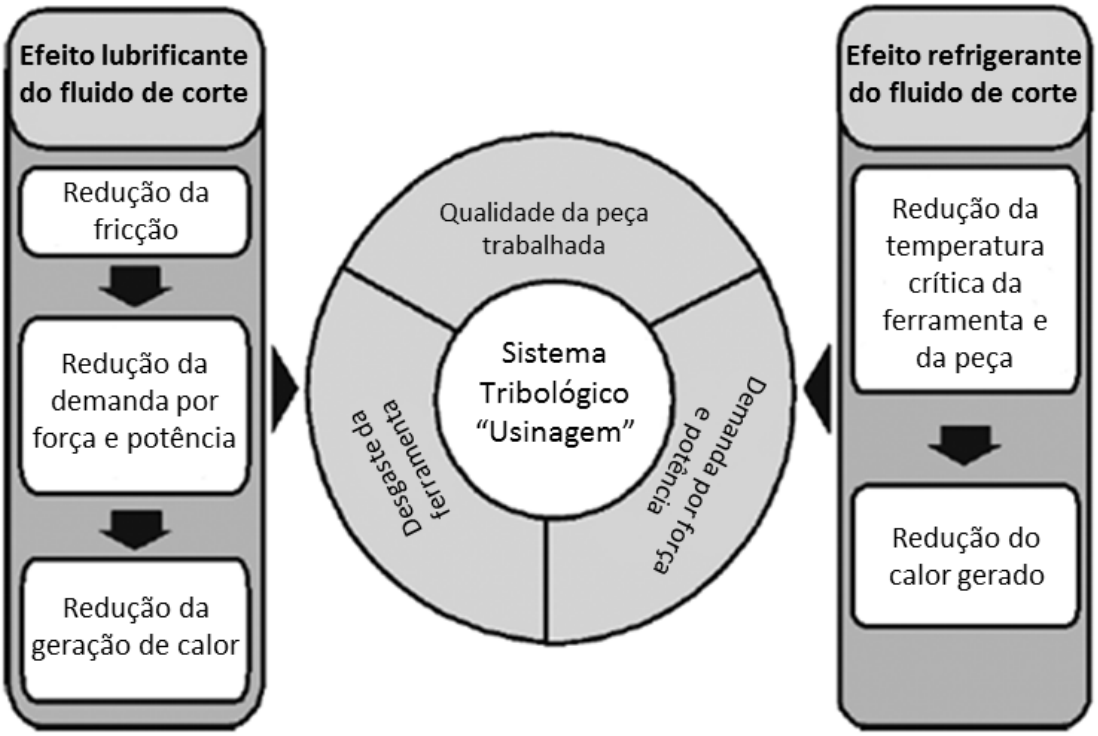


Figura 1 - Principais funções dos fluidos de corte e como estes impactam no sistema tribológico "usinagem" (Adaptado de Brinksmeier et al. (2009)).

De acordo com sua composição, os fluidos de corte podem ser classificados em óleos integrais, óleos sintéticos ou semissintéticos e óleos solúveis, sendo estes últimos os mais utilizados em processos de usinagem. Sua formulação é otimizada baseando-se nas características do sistema em que será aplicado. Combinando-se uma parcela de óleo (geralmente naftênico ou parafínico) com aditivos destinados a

melhorar determinadas propriedades, como facilidade de emulsificação, inibição de corrosão, lubrificação, controle microbiológico, entre outras, obtém-se formulações de elevada complexidade e geralmente não conhecidas pelo consumidor final, o que torna esses sistemas de difícil estudo (OKAZAWA; BRON, 1979).

Os óleos solúveis, cuja comercialização é largamente realizada na forma de concentrados de óleo, emulsificantes e aditivos, permitem que o usuário realize sua diluição diretamente no local de utilização, preparando-se emulsões do tipo óleo em água com concentrações variadas e específicas para cada aplicação. Uma típica diluição para utilização geral em usinagem é de 1 a 20% em água, sendo 5% o valor mais empregado (BYERS, 2006).

Dentre os aditivos comumente encontrados em formulações de óleos solúveis, tem-se os emulsificantes, os quais constituem uma das classes de maior importância para o desempenho do fluido, uma vez que são responsáveis por estabilizar a fase dispersa na fase contínua, produzindo emulsões cujos aspectos são dependentes das dimensões das gotas presentes no meio. Por exemplo, emulsões de aparência leitosa apresentam tamanhos de gota entre 2,0 e 50 μm, enquanto que aquelas de característica perolada possuem gotas com tamanhos entre 0,1 e 2,0 μm (SILLIMAN, 1992). É possível ainda encontrar emulsões de fluidos de corte com tamanhos inferiores a 0,1 μm (KUMAR; DANIEL; BISWAS, 2010; CHANG et al., 2012), cuja metaestabilidade dentro de determinados intervalos de concentração permite um longo tempo de serviço e propriedades lubrificantes superiores, além de apresentarem aspecto transparente (MASON et al., 2006).

Propriedades de emulsões, como reologia, estabilidade e aparência, são fortemente influenciadas por sua distribuição de tamanhos de gota (HADNADEV et al., 2013). Dessa forma, mudanças nas dimensões das gotas de emulsões de fluidos de corte podem diminuir sua performance ao comprometer características importantes, como propriedades térmicas, antiespumantes e anticorrosivas, promovendo uma redução da vida útil da ferramenta de corte e ocasionando problemas severos para o processo como um todo (ASSENHAIMER, 2015). Consequentemente, emulsões envelhecidas devem ser descartadas e substituídas, o

que exige uma destinação adequada que cumpra as leis de controle de poluição locais (EL BARADIE, 1996).

Quando descartados incorretamente, fluidos de corte podem ser danosos ao ambiente devido ao seu elevado conteúdo de óleo, surfactantes e demanda bioquímica por oxigênio, além de atuarem como carreadores de metais e compostos químicos tóxicos (SKERLOS; ZHAO, 2003). Além disso, muitas regulamentações limitam o descarte diário de óleo em valores muito reduzidos, o que exige consideráveis investimentos em tecnologias de pré-tratamento destes efluentes (CHERYAN; RAJAGOPALAN, 1998). Dessa forma, sistemas que empregam fluidos de corte constituem promissores temas para pesquisas relacionadas à sustentabilidade, uma vez que melhorias econômicas, ambientais e de saúde são criticamente necessárias nesta área (SKERLOS et al., 2007).

3.2. Emulsões e processos de estabilização de sistemas coloidais

Emulsões são dispersões coloidais nas quais um líquido é disperso no formato de gotículas em uma fase líquida contínua de composição química diferente. Classificando-as segundo sua morfologia, os tipos mais comuns denominam-se emulsões “óleo em água (O/A)” e “água em óleo (A/O)”, com o termo “óleo” utilizado para denotar um fluido insolúvel em água (ADAMSON; GAST, 1997). Podem ainda ser classificadas baseando-se em sua estrutura, intervalos de tamanhos de gota e estabilidade, como resumido na Tabela 1 (TADROS, 2013).

Tabela 1 - Classificação das emulsões com base no intervalo de tamanhos de gota da fase dispersa.

Classe	Características
Macroemulsões A/O e O/A	Apresentam usualmente um intervalo de tamanho de gotas de 0,1 a 5 µm com um tamanho médio de 1 a 2 µm
Nanoemulsões	Apresentam usualmente um intervalo de tamanho de gotas de 20 a 100 nm; como as macroemulsões, são apenas cineticamente estáveis
Emulsões micelares ou microemulsões	Apresentam usualmente um intervalo de tamanho de gotas de 5 a 50 nm; são termodinamicamente estáveis
Emulsões duplas ou múltiplas	Constituem sistemas A/O/A e O/A/O
Emulsões mistas	Formadas por duas fases dispersas diferentes

A estabilidade contra a aglomeração das gotículas de uma emulsão e sua consequente coalescência é provida pela presença de um terceiro componente, denominado emulsificante (SALAGER, 1996), podendo até mesmo ser utilizado um conjunto destes compostos, os quais são geralmente solúveis na fase contínua e consideravelmente insolúveis na fase dispersa, sendo classificados como aniônicos, catiônicos e não iônicos (MORRISON; ROSS, 2002).

Em muitos casos, visando-se facilitar o processo de emulsificação e obter sistemas estáveis, misturas de surfactantes poliméricos e não iônicos podem ser utilizadas, como geralmente empregadas para emulsões micelares ou microemulsões, tornando-se dispensável a aplicação de elevadas energias para a obtenção das mesmas (TADROS, 2013). No caso de fluidos de corte solúveis, por exemplo, é comum se utilizar sulfonato de sódio como um emulsificante aniônico, enquanto que, para se formar microemulsões destes fluidos, é mais frequente o emprego de emulsificantes não iônicos em sua formulação, como álcoois, etoxilatos de nonilfenol, ésteres, entre outros (BYERS, 2006).

No caso da estabilização eletrostática de emulsões, o fenômeno é governado pelo balanço das forças de atração e repulsão que operam entre as espécies coloidais.

Simplificadamente, espécies dispersas (no formato de gotas, por exemplo), são estabilizadas por forças repulsivas criadas quando duas superfícies carregadas se aproximam, sendo isto consequência da interação entre suas duplas camadas elétricas. Em oposição, existem forças que favorecem a aproximação das partículas, como aquelas cuja natureza atrativa é resultante da indução e orientação de dipolos. Baseando-se na existência desses dois tipos de forças, Derjagin e Landau e Verwey e Overbeek desenvolveram, independentemente, a teoria DLVO, através da qual se pode fazer o balanço de forças resultantes da aproximação de duas partículas, estimando-se as energias potenciais de atração e repulsão em função da distância interpartícula (SCHRAMM, 2005), como se pode observar na Figura 2.

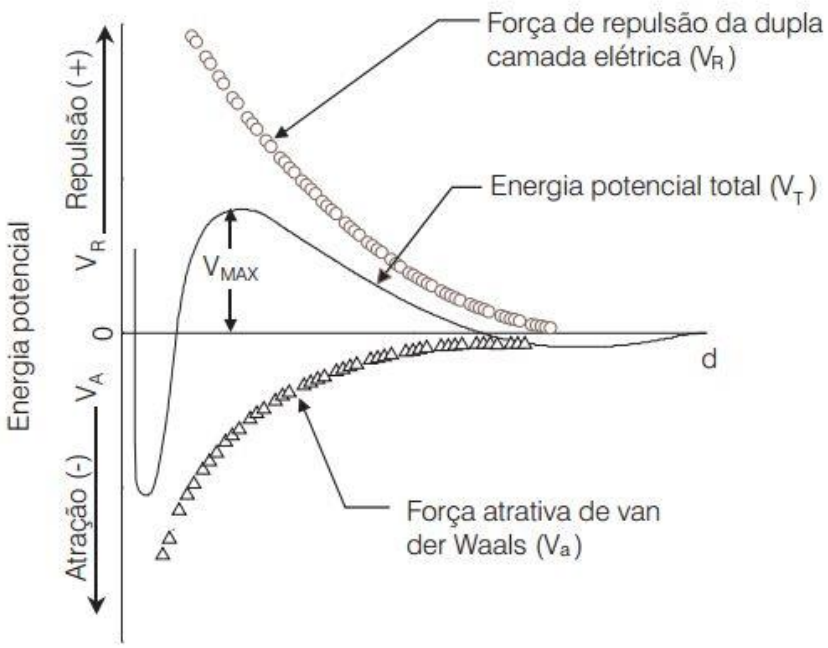


Figura 2 - Energia potencial da interação partícula-partícula em função da distância de separação entre duas partículas coloidais (JAFELICCI; VARANDA, 1999).

As forças de repulsão ocorrem devido à formação de cargas elétricas na superfície das partículas, cuja origem pode ser a dissociação de grupos ionizáveis, adsorção diferencial de íons da solução ou de surfactantes (SCHRAMM, 2005). Uma vez a partícula tendo sua superfície carregada, íons de carga oposta são atraídos para sua proximidade, formando uma camada rígida adjacente à partícula denominada camada de Stern. A carga líquida na superfície da partícula, por sua vez, afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, criando-se uma camada difusa de contra-íons,

a qual, em conjunto com a camada de Stern, constitui a dupla camada elétrica. Um esquema que ilustra essa estrutura é apresentado na Figura 3.

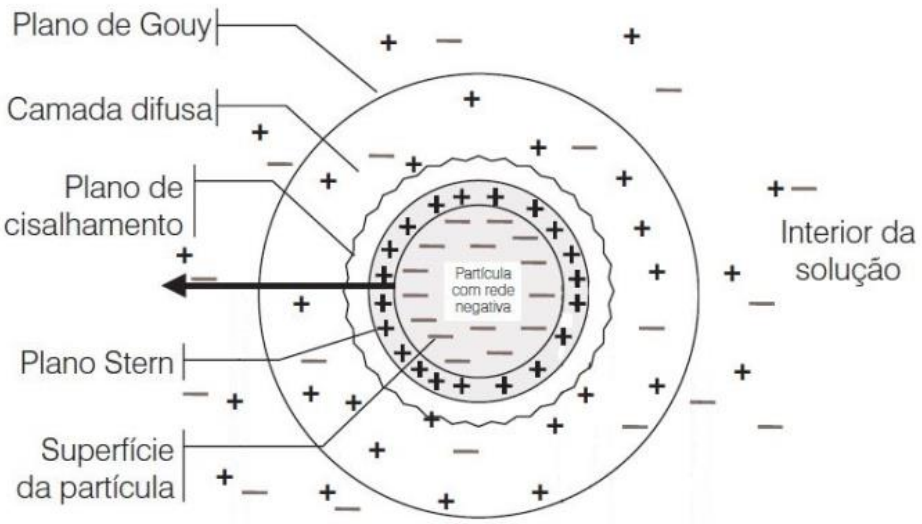


Figura 3 - Esquema da distribuição de cargas em torno da superfície carregada de uma partícula (JAFELICCI; VARANDA, 1999).

Como pode ser visto na Figura 2, a estabilidade de uma emulsão, segundo a teoria DLVO, é o resultado do balanço entre forças repulsivas e atrativas entre as moléculas constituintes das partículas (ATKINS; PAULA, 2006). Com essa abordagem, é possível calcular a energia total de interação e a barreira de energia à coalescência, sendo a magnitude desta barreira um bom indicativo da estabilidade de emulsões.

Alternativamente, é possível avaliar a estabilidade de sistemas coloidais contendo partículas carregadas através do conhecimento do potencial elétrico do plano de cisalhamento, também conhecido como potencial Zeta. Dispersões coloidais que apresentam potenciais Zeta acima de 40 mV em módulo podem ser classificadas como estáveis (YU; XIE; CHEN, 2012).

Outra classe de emulsificantes utilizados para produzir emulsões A/O ou O/A são os não iônicos (TADROS, 2013), os quais, sendo livres de carga, não proporcionam a estabilização eletrostática destes sistemas e sua atuação, portanto, não pode ser explicada pela teoria DLVO (VILASAU et al., 2011). Nestes casos, a estabilidade é atingida pelo impedimento espacial ocasionado por macromoléculas

adsorvidas na superfície das partículas, sendo este processo normalmente denominado estabilização hidroestérica (SHI, 2002), a qual, por não ser afetada por elevadas concentrações de sais, torna-se importante em muitas aplicações (FRITZ et al., 2002).

No caso das denominadas microemulsões, cujas gotas possuem tamanhos muito reduzidos para que sua estabilidade seja assegurada por repulsão eletrostática, a estabilidade é de natureza estérica, uma vez que ocorre a formação de uma camada de 2 a 3 nm de espessura na superfície das partículas através da adsorção de emulsificantes, impedindo sua aproximação (MORRISON; ROSS, 2002). Na Figura 4 é possível observar como a espessura da camada adsorvida varia com relação ao raio da partícula para diferentes sistemas dispersos.

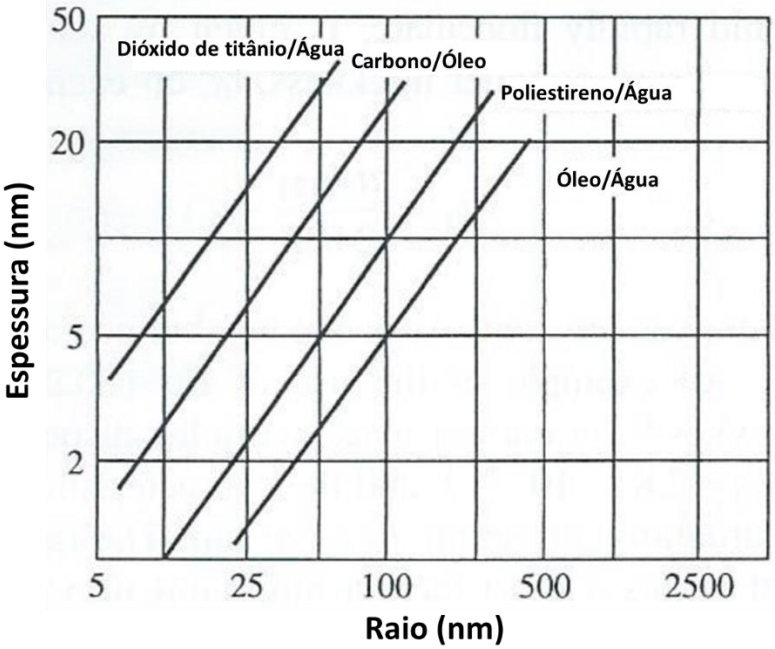


Figura 4 – Espessura da camada adsorvida em função do raio da partícula para sistemas dispersos diversos (Adaptado de Morrison e Ross (2002)).

Um esquema de partículas estabilizadas estericamente pode ser observado na Figura 5.

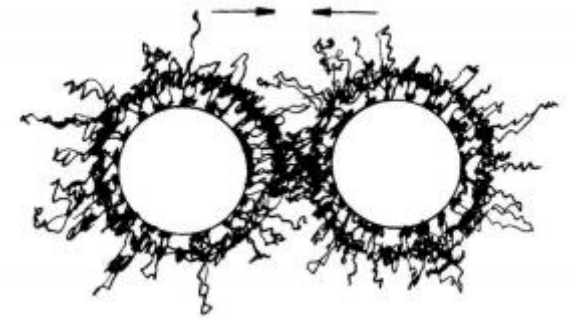


Figura 5 – Esquema representativo do processo de estabilização estérica de duas partículas apresentando macromoléculas adsorvidas em suas superfícies (SHI, 2002).

Para se estabilizar um sistema disperso, a espessura efetiva da camada de macromoléculas adsorvidas (E) deve assumir um valor tal que o total de energia livre de atração no ponto de maior aproximação ($H = 2E$) é menor que kT, que corresponde à energia cinética média por partícula. Para duas partículas esféricas de mesmo tamanho a uma curta distância de separação, a mudança de energia livre de Gibbs ΔG_{121}^{d} se dá segundo a Equação 1 (MORRISON; ROSS, 2002):

$$\Delta G_{121}^{d} = -\frac{A_{H_{121}} r}{12H} \tag{1}$$

Onde r é o raio da partícula, H é a menor distância entre as duas partículas e $A_{H_{121}}$ é a constante de Hamaker para partículas de um material 1 imersas em um meio de material 2. Pode-se, portanto, estimar a espessura necessária da camada de macromoléculas adsorvidas através da distância crítica de separação (H_0) abaixo da qual a dispersão irá rapidamente flocular. Para tanto, considera-se $\Delta G_{121}^{d} = -kT$ e $H_0/2$, obtendo-se a Equação 2:

$$e_0 = \frac{A_{H_{121}} r}{24kT} \tag{2}$$

3.3. Desestabilização e quebra de emulsões

Existem dois mecanismos primários que levam a desestabilização de uma emulsão através de mudanças na distribuição dos tamanhos de suas gotas (EGGER; MCGRATH, 2006). O primeiro é a coalescência consequente da fusão de gotas menores em gotas maiores. O segundo é a difusão de moléculas da fase dispersa através da fase contínua, ocorrendo a migração destas a partir de gotas de tamanhos menores, as quais apresentam maiores pressões internas, em sentido às gotas de tamanhos maiores, caracterizando o fenômeno denominado envelhecimento de Ostwald (DALTIN, 2011). A relação entre a pressão interna p_i de uma gota e a pressão do meio que a circunda p_o pode ser calculada aplicando-se a equação de Laplace, como visto na Equação 3 (ATKINS; PAULA, 2006).

$$p_i = p_o + \frac{2\gamma}{r} \tag{3}$$

Onde γ é a tensão superficial da gota.

Para sistemas em que a fase dispersa apresenta baixíssima solubilidade na fase contínua, como no caso de emulsões de fluidos de corte, este mecanismo pode ser desconsiderado (MASON et al., 2006), concentrando-se no processo de coalescência de gotas.

Segundo Morrison e Ross (2002), a desemulsificação de uma emulsão, a qual pode conduzir a sua quebra por meio da separação de suas fases oleosa e aquosa, pode ser iniciada termicamente, aquecendo-se a emulsão a elevadas temperaturas; mecanicamente, por meio da aplicação de cisalhamento através de agitação ou centrifugação, e quimicamente, alterando-se o balanço de forças atrativas e repulsivas, sendo estas últimas promovidas pela interação de duplas camadas elétricas. No caso de emulsões de fluidos de corte, cita-se ainda o fato que estas podem desenvolver certas taxas de crescimento biológico, uma vez que muitas não se encontram em ambientes estéreis (BYERS, 2006), causando sua deterioração e quebra (SKERLOS et al., 2007; EL BARADIE, 1996) e expondo trabalhadores a potenciais riscos de saúde e ambientais (SKERLOS; ZHAO, 2003),

Segundo Reddy e Fogler (1981b), a cinética do processo de quebra de emulsões, considerando-se como causa principal o fenômeno de coalescência, é governada por três mecanismos diferentes: floculação Browniana, floculação por sedimentação e *creaming*. Devido ao movimento Browniano, gotas colidem e coalescem, formando assim gotas maiores, enquanto que, paralelamente, as mesmas estão sujeitas ao fenômeno de *creaming* devido à diferença de densidade entre a fase dispersa e a fase contínua, observando-se a migração de gotas para regiões superiores do volume da emulsão. Qualitativamente, a floculação Browniana será mais significativa para partículas com tamanhos reduzidos, enquanto que o *creaming* predominará para partículas maiores. A floculação por sedimentação, por sua vez, é consequente da diferença entre taxas de *creaming* de gotas com tamanhos distintos; quanto maior for a gota, maior será a taxa de *creaming* em comparação com aquelas para gotas menores, o que proporciona a colisão entre partículas e sua consequente coalescência.

Para uma dada emulsão, as funções de frequência de colisão por movimento Browniano (B_{ij}) e por sedimentação (G_{ij}) entre partículas de raio r_i e r_j são expressas pela Equação 4 e Equação 5 a seguir (REDDY; FOGLER, 1981b):

$$B_{ij} = \frac{2kT}{3\mu W_{ij}}\left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j}\right)\left(r_i + r_j\right) \tag{4}$$

$$G_{ij} = \frac{8\pi\Delta\rho g}{9\mu W_{ij}}\left(r_i^2 - r_j^2\right)\left(r_i + r_j\right)^2 \tag{5}$$

Onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura, μ a viscosidade do meio contínuo, W_{ij} o fator de estabilidade eletrostática, $\Delta\rho$ a diferença de densidade entre a fase dispersa e a fase contínua e g é a aceleração da gravidade. Assim, considerando-se que a taxa de colisões entre partículas de classes de tamanhos diferentes é proporcional às frequências de colisões por movimento Browniano e por sedimentação, a razão entre estes dois fenômenos é descrita pela Equação 6:

$$\frac{G_{ij}}{B_{ij}} = \frac{4\pi\Delta\rho g}{3kT} r_i r_j (r_i^2 - r_j^2) \tag{6}$$

Considerando-se $r_i/r_j = R_{ij}$ e substituindo-se na Equação 6, obtém-se a Equação 7, a qual gera as curvas observadas na Figura 6:

$$\frac{G_{ij}}{B_{ij}} = \frac{4\pi\Delta\rho g}{3kT} r_i^4 R_{ij}(1 - R_{ij}^2) \tag{7}$$

Representando a Equação 7 em função da razão entre os diâmetros das gotas (D_j/D_i), obtém-se curvas como as indicadas na Figura 6.

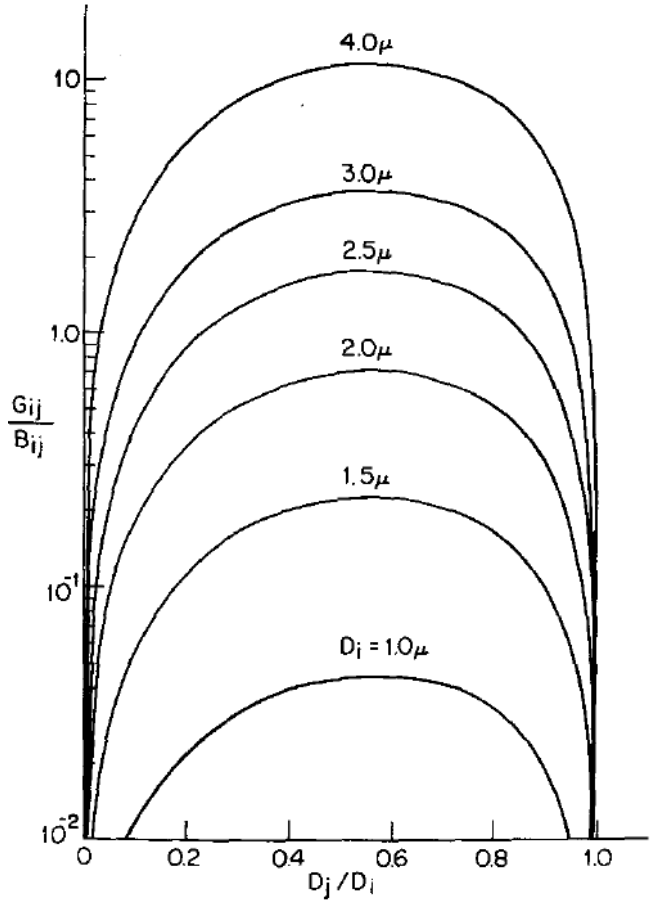


Figura 6 - Importância da floculação por sedimentação e por movimento Browniano em um determinado sistema particulado em função da razão dos diâmetros de duas partículas (REDDY; FOGLER, 1981b).

Para os sistemas compostos por partículas com tamanhos muito reduzidos ou com densidades dos meios disperso e contínuo muito próximas, as forças gravitacionais responsáveis pelo processo de *creaming* são desprezíveis, já que o tamanho de gota é um parâmetro chave para a estabilidade de uma emulsão segundo a lei de Stokes (MEYBODI; MOHAMMADIFAR; NASERI, 2014), sendo a floculação

por movimento Browniano responsável por praticamente a totalidade dos choques entre as gotas neste caso. Já para sistemas com partículas maiores, forças térmicas podem se tornar negligenciáveis, tornando-se colisões induzidas pelo movimento Browniano minoritárias frente ao *creaming*. Baseando-se nisto, diferentes regimes podem ser delineados quantitativamente pela manipulação de equações de velocidade de *creaming* e de frequência de colisões gravitacionais e induzidas por movimento Browniano. A velocidade de *creaming* V_i de uma partícula de raio r_i é dada pela Equação 8 (REDDY; FOGLER, 1981b):

$$V_i = \frac{2r_i^2|\Delta\rho|g}{9\mu} \tag{8}$$

Uma regra geralmente aceita (DRUYT, 1952 apud REDDY; FOGLER, 1981b) afirma que forças gravitacionais podem ser desconsideradas para velocidades de *creaming* iguais ou menores que 1 mm/dia, como indicado na Equação 9.

$$V_i = \frac{2r_i^2|\Delta\rho|g}{9\mu} < 1\ mm/dia \tag{9}$$

Isolando-se o raio da partícula na Equação 9 obtém-se a Equação 10:

$$r_c < \left(\frac{9\mu \times 1{,}16 \times 10^{-6}}{2|\Delta\rho|g}\right)^{0{,}5} \tag{10}$$

Para partículas com raios inferiores a r_c, pode-se considerar que apenas a floculação por movimento Browniano está ocorrendo, enquanto que partículas com raios maiores que r_c estão sujeitas também aos processos de *creaming* e floculação por sedimentação. Na Figura 7 podem-se observar curvas que delimitam regiões correspondentes a cada um dos regimes mencionados anteriormente considerando-se como parâmetros o raio da partícula r e a relação $g\Delta\rho$, os quais relacionam-se por meio da Equação 10.

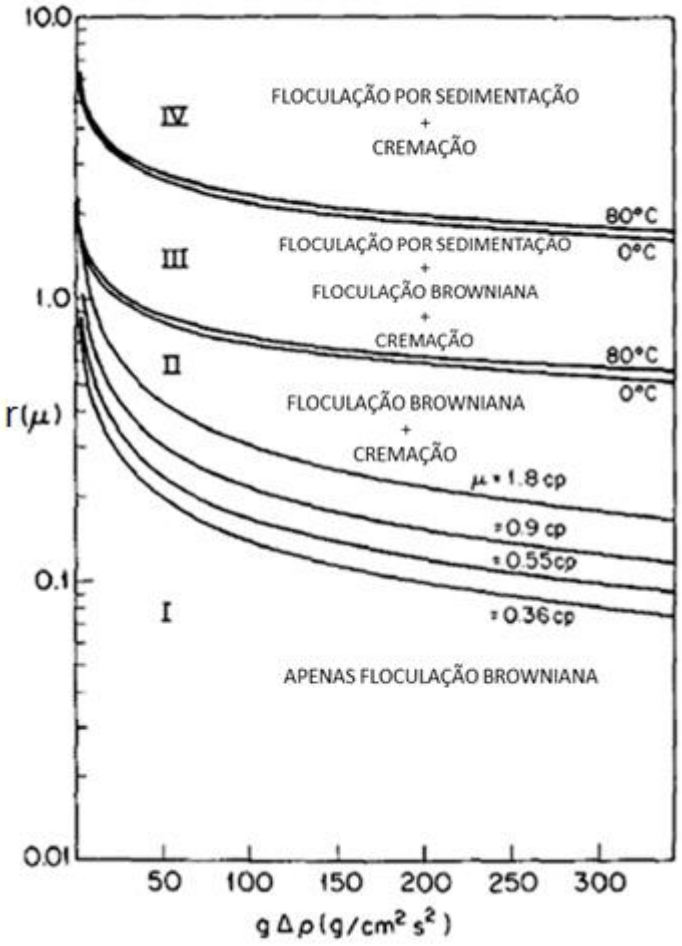


Figura 7 - Regimes de mecanismos de perdas de partículas (raio da partícula $\boldsymbol{a}$ em função da relação $\boldsymbol{g\Delta\rho}$) (Adaptado de Reddy e Fogler (1981b)).

Para um sistema monodisperso ou muito próximo desta condição, o equacionamento dos processos de floculação e *creaming*, assumindo-se que o fenômeno de sedimentação é muito lento (SCHRAMM, 2005), se dá pela Equação 11 (REDDY; FOGLER, 1981b).

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -V\frac{\partial N}{\partial y} - BN^2 \tag{11}$$

Sendo N a concentração de partículas, V a velocidade de *creaming*, B a função de frequência de colisão por movimento Browniano, y a distância na direção da gravidade e t o tempo. Expressões para V e B são fornecidas por Reddy e Fogler (1981b), conforme Equações 8 e 12 a seguir.

$$B = \frac{4}{3}\frac{kT}{\mu W} \tag{12}$$

Sendo k a constante de Boltzmann (1,38 x 10^{-16} erg/K), T a temperatura e W um fator de estabilidade, o qual depende da natureza e intensidade da interação entre as partículas da fase dispersa.

Para partículas pequenas, de forma a se considerar que o processo de agregação se dá, predominantemente, em consequência do movimento Browniano, e para sistemas em que a diferença de densidade entre as fases é desprezível, (ou seja, o valor de V é muito próximo de zero), a Equação 11 se reduz para a Equação 13.

$$\frac{dN}{dt} = -BN^2 \tag{13}$$

Partindo-se da Equação 12, Smoluchowski desenvolveu a Equação 13 para descrever o processo de coagulação por movimento Browniano (SMOLUCHOWSKI, 1917; SCHRAMM, 2005) conforme a Equação 14.

$$N = \frac{N_0}{1 + 8\pi D a N_0 t} \tag{14}$$

Sendo D o coeficiente de difusão, o qual pode ser obtido pela equação de Stokes-Einstein (Equação 15), na qual d é o diâmetro esférico equivalente.

$$D = \frac{kT}{3\pi\mu d} \tag{15}$$

Aplicando-se aos fluidos de corte alguns dos conceitos de desemulsificação anteriores, alguns autores estudaram como os processos de desestabilização e quebra ocorrem em emulsões desses fluidos. Glasse et al. (2013) utilizaram $CaCl_2$ em uma concentração de 0,3% como eletrólito para desestabilizar um fluido de corte diluído a 5% em volume na temperatura ambiente, o que induziu rapidamente a separação de fases da emulsão, enquanto que Ríos, Pazos e Coca (1998) utilizaram

várias concentrações de $CaCl_2$ e $AlCl_3$ em diferentes temperaturas, também atingindo separações significativas em pequenos intervalos de tempo.

Para o caso específico de processos de usinagem, nos quais cerca de 80% da potência de corte contribui para o aquecimento do fluido refrigerante (BYERS, 2006), Glasse et al. (2013) afirmam que a submissão de emulsões de fluidos de corte a elevadas temperaturas induz a aceleração de muitas reações químicas (como a hidrólise de emulsificantes), a redução da viscosidade, o aumento do movimento Browniano e a consequente elevação da taxa de coalescência de gotas. Na Figura 8 é possível observar que a temperatura pode atingir até 700 °C na região de contato entre a ferramenta de corte e o cavaco.

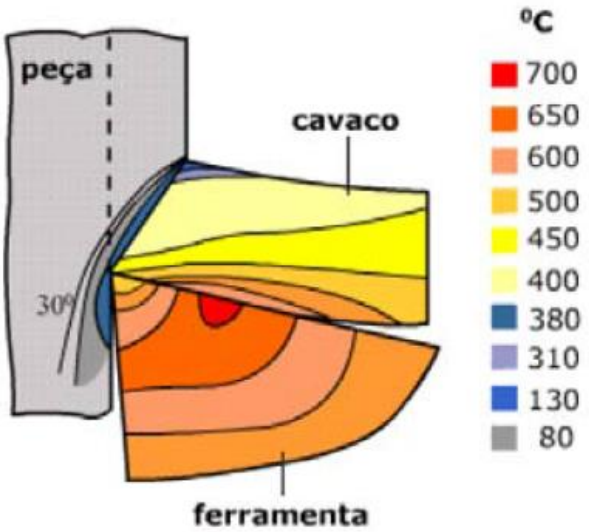


Figura 8 - Distribuição de temperaturas durante um processo de usinagem de aço (SOUZA, 2011).

Ao longo de sua vida útil, emulsões de fluidos de corte são submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento conforme são injetadas na área de corte e recirculadas no sistema, o que promove um gradual aquecimento do fluido com o decorrer do tempo. Um esquema do sistema de circulação de fluido de corte em um processo de usinagem genérico está ilustrado na Figura 9. Em determinados momentos, sistemas de refrigeração deverão ser utilizados de forma a reduzir a temperatura do fluido, como ilustrado na Figura 10, retornando-o a valores aceitáveis.

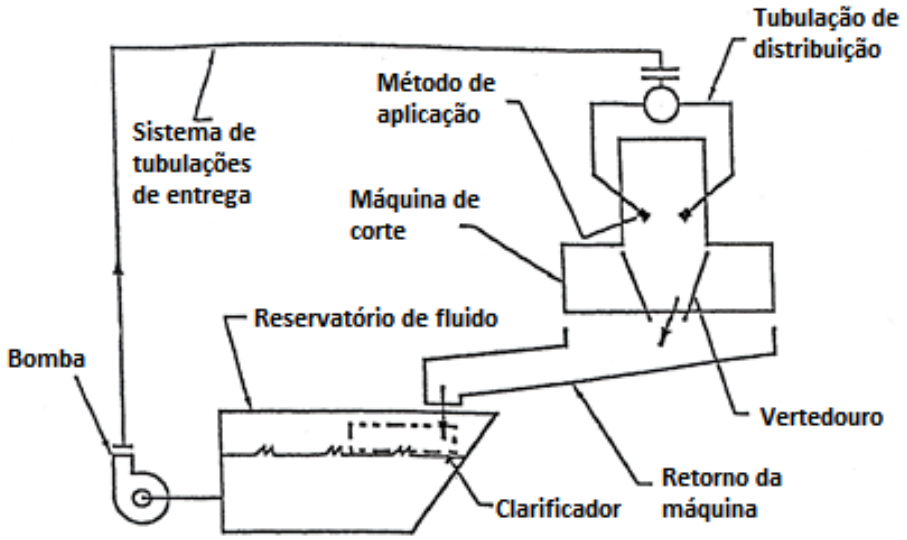


Figura 9 - Sistema de circulação de fluido de corte em um processo de usinagem (Adaptado de Estados Unidos (2000)).

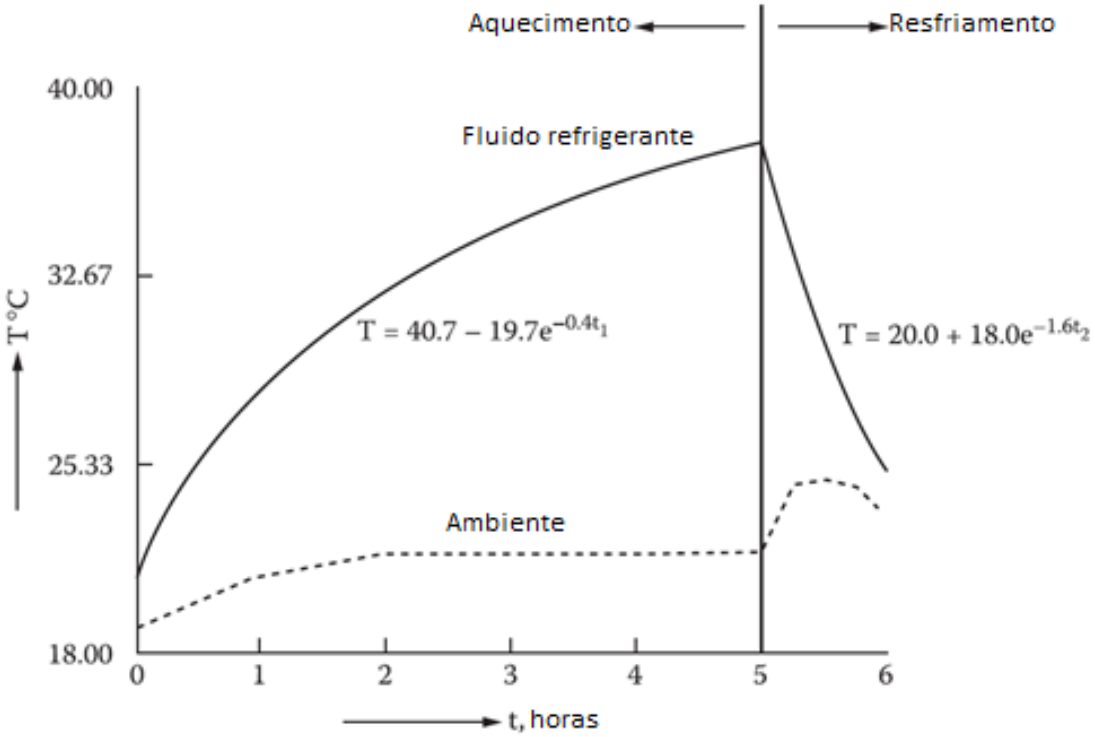


Figura 10 - Exemplo de curvas de aquecimento e resfriamento de um fluido de corte utilizado em um processo de usinagem (Adaptado de Byers (2006)).

Como mencionado anteriormente, a desestabilização de emulsões provoca o crescimento das partículas do meio disperso devido ao fenômeno de coalescência de gotas. Portanto, um resultado imediato desse processo é o deslocamento da

distribuição de tamanhos de gota no sentido de tamanhos maiores, ou seja, há um aumento do tamanho médio de gota da emulsão durante sua desestabilização, como pode ser observado na Figura 12. Um exemplo de como distribuições de tamanho de gota modificam-se no decorrer do tempo é ilustrado na Figura 11, na qual se esquematiza a desestabilização de uma emulsão de um fluido de corte.

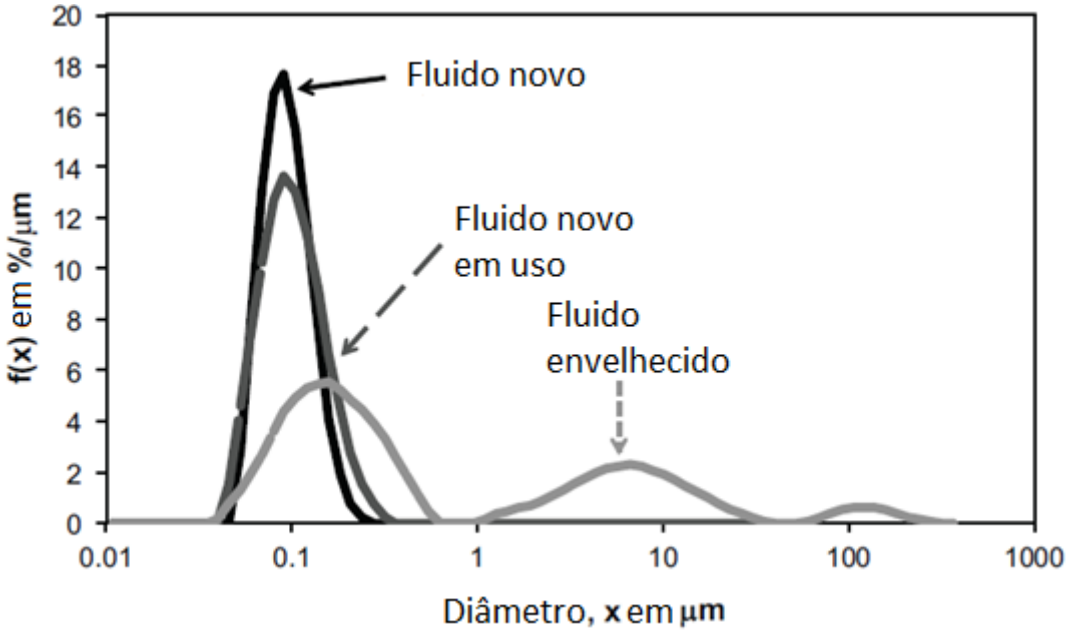


Figura 11 - Esquema das distribuições de tamanhos de gota para emulsões de um fluido de corte em diferentes momentos (Adaptado de Assenhaimer et al. (2013)).

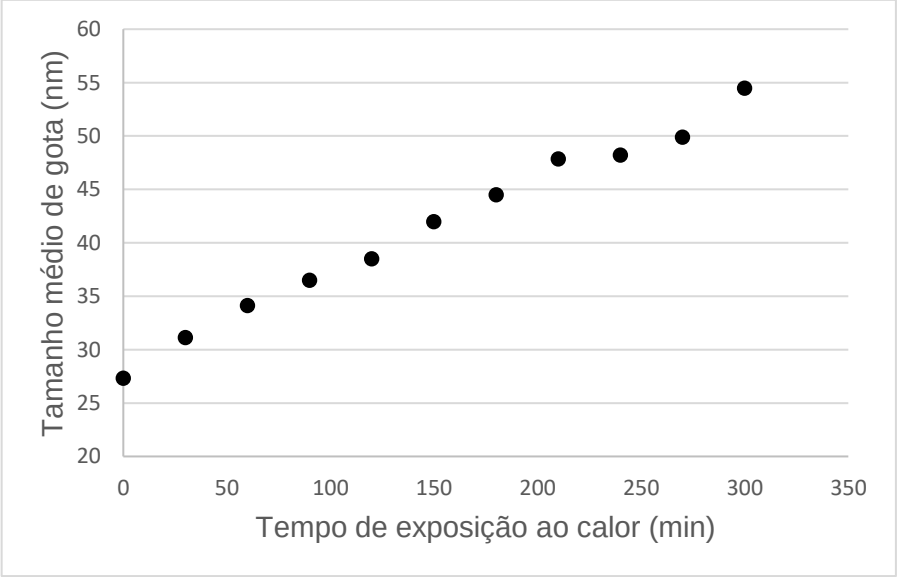


Figura 12 – Exemplo da evolução ao longo do tempo do tamanho médio de gota de emulsões do fluido de corte comercial utilizado neste estudo submetidas a aquecimento.

3.4. Monitoramento do processo de desestabilização de emulsões de fluidos de corte

3.4.1. Determinação da estabilidade de emulsões na indústria de usinagem

O modo mais fundamental de se expressar a estabilidade de uma emulsão é através da variação da área superficial das gotas da fase dispersa, o que pode ser feito por meio de estimativas de distribuições de tamanhos de gota (MORRISON; ROSS, 2002). Tais distribuições, por sua vez, podem ser obtidas por meio de técnicas variadas, as quais devem ser adequadas para cada sistema em análise.

Um meio direto e de baixo custo de obter-se distribuições de tamanhos é a microscopia, sendo preferível em detrimento de qualquer outro método quando possível de ser aplicada. No entanto, para emulsões com gotas de dimensões muito reduzidas, a obtenção de uma distribuição de tamanhos torna-se possível apenas com técnicas baseadas em espalhamento de luz, como difração de laser e espectroscopia por correlação de fótons.

Quando se deseja obter informações sobre estabilidade, mas não se faz necessária a aferição de distribuições de tamanhos de gota, pode-se utilizar técnicas baseadas na condutividade elétrica de uma emulsão e na velocidade do som neste meio. A primeira explora o fato de que a condutividade elétrica é dependente da concentração da fase dispersa, permitindo-se realizar, com o decorrer do tempo, análises de como a mesma está distribuída ao longo da altura de um recipiente que contenha uma emulsão em estudo, obtendo-se, assim, informações sobre o seu processo de desestabilização. Similarmente, pode-se transmitir curtos pulsos de som através da extensão de uma emulsão, cujo tempo para atingir um detector também se faz dependente da concentração da fase dispersa no meio (MORRISON; ROSS, 2002).

Na indústria metalmecânica, os testes realizados com as emulsões de fluidos de corte são destinados a avaliar a estabilidade destas quando submetidas a determinadas temperaturas ou quando preparadas utilizando-se águas com diferentes graus de dureza. A norma ASTM D3707, por exemplo, recomenda que uma amostra de 100 mL de emulsão seja submetida a 85 °C por um período de 48 a 96 h. O método

CNOMO 655202, por sua vez, descreve um procedimento para determinação da facilidade com que um concentrado de fluido de corte pode ser disperso em água com dureza especificada, assim como verifica a estabilidade da emulsão formada com sua diluição. Já o método DIN 51367 é empregado para se determinar a estabilidade de uma emulsão através da medição da mudança relativa no conteúdo de óleo na porção inferior de um recipiente antes e depois de um período de 24 horas (BYERS, 2006). No entanto, uma característica comum destes métodos é que todos são aplicados para amostras novas de fluido, não avaliando a estabilidade de emulsões durante sua utilização em processos de usinagem.

Uma vez que os métodos apresentados não permitem a verificação em tempo real da estabilidade de uma emulsão, a estimativa de sua qualidade está sujeita a medidas periódicas de alguns parâmetros selecionados, como concentração de óleo, pH, viscosidade e contaminações (ASSENHAIMER, 2015). Portanto, a partir desta constatação e com o intuito de se acelerar e automatizar a aquisição de informações sobre a estabilidade, algumas alternativas vêm sendo exploradas, como a utilização de técnicas de espalhamento de luz e a obtenção de distribuições de tamanhos de gota de emulsões submetidas a determinadas condições de processo.

3.4.2. Espalhamento de luz e modelos ópticos

Em oposição a métodos baseados em observações realizadas durante longos intervalos de tempo, sendo necessários até mesmo dias para a aquisição de informações sobre a estabilidade, técnicas fundamentadas em espalhamento de luz permitem a obtenção de resultados em tempos muito menores. Deluhery e Rajagopalan (2005) avaliaram a estabilidade de emulsões de fluidos de corte submetidas a determinadas condições obtendo-se medidas de turbidez durante um período de 10 minutos, enquanto que Glasse et al. (2014) conduziram avaliações semelhantes ao longo de aproximadamente 2 horas, corroborando o fato de que tais técnicas permitem uma obtenção de dados em pequenos intervalos de tempo.

Várias outras publicações demonstram a aplicação das técnicas mencionadas com tratamento de dados por modelos ópticos para a obtenção de distribuições de tamanhos de gotas, podendo estes ser baseados em propriedades ópticas e

algoritmos de inversão, como feito por Eliçabe e Garcia-Rubio (1990), ou em redes neurais artificiais, como feito por Assenhaimer et al. (2013), os quais constituem exemplos de alternativas para o tratamento de dados obtidos por técnicas baseadas em medidas de absorbância em função do comprimento de onda por espectroscopia UV-Vis.

Da interação da luz com o meio surge o fenômeno de espalhamento de luz, o qual se relaciona com a presença de heterogeneidades no sistema em estudo. No caso de emulsões de fluidos de corte, tais heterogeneidades nada mais são do que as gotas da fase oleosa dispersas no meio contínuo, as quais atuam como obstáculos ao espalharem as ondas eletromagnéticas incidentes devido a oscilações de suas nuvens eletrônicas em resposta ao campo elétrico da luz (BOHREN; HUFFMAN, 1983), como esquematizado na Figura 13.

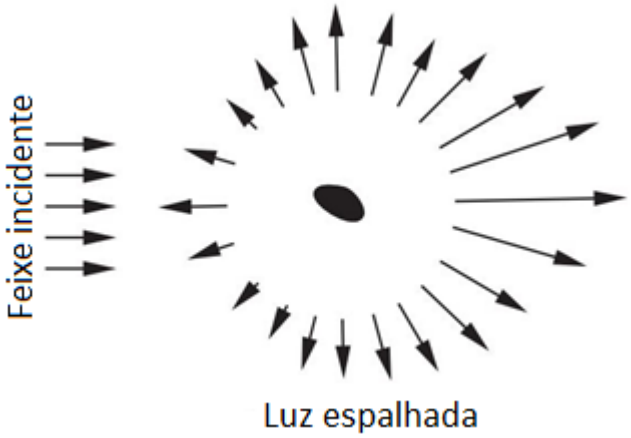


Figura 13 - Espalhamento de um feixe de luz causado por uma partícula (Adaptado de Mishchenko; Travis e Lacis (2004)).

Como parte da radiação incidente pode ser transformada em energia térmica, ou seja, pode ser absorvida pelas partículas, deve-se levar em consideração esta parcela no balanço de energia. Dessa forma, o efeito combinado de espalhamento e absorção de luz denomina-se extinção (SEINFELD; PANDIS, 2006).

O espalhamento de luz por partículas e gotas é dependente do tamanho e forma destas, assim como da diferença entre as propriedades dielétricas das fases envolvidas, estas últimas relacionadas a seus respectivos índices de refração (MORRISON; ROSS, 2002). Para um espalhamento de luz causado apenas por

partículas esféricas, o equacionamento deste fenômeno pode ser realizado considerando-se três intervalos de tamanhos, os quais estão relacionados com a razão entre o diâmetro da partícula e o comprimento de onda da luz incidente. Esta razão é expressa na forma do parâmetro α, conforme a Equação 16 (SEINFELD; PANDIS, 2006).

$$\alpha = \frac{\pi D_p}{\lambda} \tag{16}$$

Sendo D_p o diâmetro da partícula e λ o comprimento de onda da radiação incidente.

Partículas com tamanhos reduzidos quando comparados ao comprimento de onda da luz são tratadas pela teoria de Rayleigh, enquanto que partículas com tamanhos aproximados são tratadas pela teoria de Mie. Já partículas com tamanhos superiores ao comprimento de onda da luz são consideradas na teoria de Fraunhofer, também conhecida como teoria do espalhamento geométrico. Valores do parâmetro α relativos a cada uma destas teorias estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Divisão dos domínios de espalhamento de luz baseada no valor do parâmetro α (SEINFELD; PANDIS, 2006).

α	Teoria
« 1	Rayleigh
≈ 1	Mie
» 1	Fraunhofer

Por razão dos tamanhos das gotas obtidos nas emulsões consideradas neste estudo, apenas as duas primeiras teorias serão abordadas em maior detalhe.

Na teoria de Rayleigh, pelo fato do tamanho da partícula ser reduzido, o campo elétrico da luz que a atravessa é admitido como sendo uniforme ao longo de sua extensão (MORRISON; ROSS, 2002); considera-se que partículas com tamanhos inferiores a 100 nm podem ser tratadas por esta teoria (SEINFELD; PANDIS, 2006) quando se está considerando comprimentos de onda da ordem de três vezes o seu diâmetro. Dessa forma, a Equação 17 expressa a intensidade de luz espalhada I_u por

uma partícula esférica a uma distância L, por esferorradiano, na direção θ (MORRISON; ROSS, 2002):

$$I_u = \frac{8\pi^4 L^6}{r^2 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \tag{17}$$

Onde n é a razão entre o índice de refração da partícula e do meio.

A turbidez de uma emulsão é a medida da atenuação de um feixe de luz atravessando uma suspensão de gotas e é definida segundo a Equação 18 (DELUHERY; RAJAGOPALAN, 2005).

$$\tau = \left(\frac{1}{l}\right)\left(\ln \frac{I_0}{I}\right) = N \int_0^\infty \frac{\pi D_p^2}{4} K \left(\frac{D_p}{\lambda_m}, \frac{n_p}{n_m}\right) f(D) dD \tag{18}$$

Sendo I_0 e I as intensidades de luz incidente e transmitida, respectivamente, l o caminho óptico, D_p o diâmetro de partícula, K o coeficiente de espalhamento e $f(D_p)$ a distribuição normalizada de tamanhos de partícula. Observa-se que o coeficiente K é função de dois parâmetros dependentes do índice de refração da partícula (n_p), do índice de refração do meio contínuo (n_m) e do comprimento de onda da luz no meio contínuo (λ_m). Neste caso, λ_m pode ser calculado a partir do comprimento de onda da luz no vácuo (λ_0) pela Equação 19 (DELUHERY; RAJAGOPALAN, 2005):

$$\lambda_m = \frac{\lambda_0}{n_m} \tag{19}$$

Por meio da teoria de Mie, a qual considera partículas com tamanhos de 100 nm até alguns micrômetros (MORRISON; ROSS, 2002), pode-se estimar valores para o coeficiente de espalhamento K e, consequentemente, obter distribuições de tamanhos de partículas $f(D)$ através de espectros de turbidez (τ) aplicando-se a Equação 18. Na Figura 14 pode-se observar um exemplo de espectro de extinção de luz, o qual descreve como valores de turbidez variam em função do comprimento de onda da luz incidente.

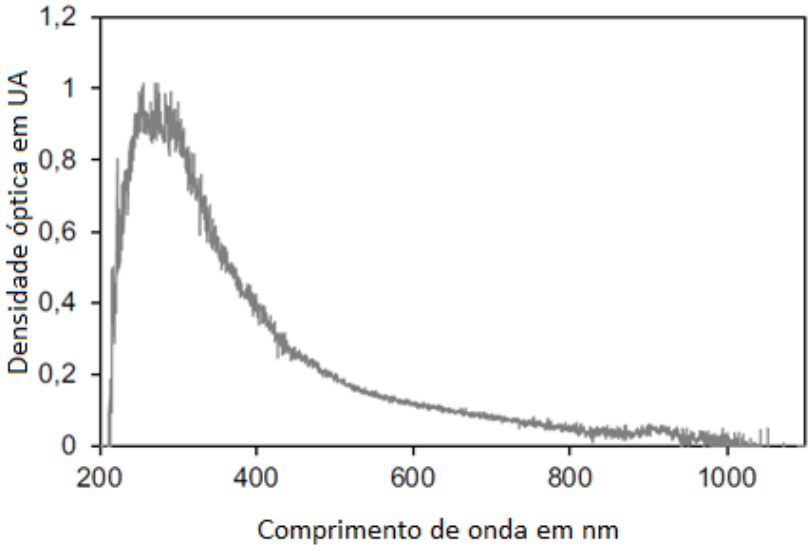


Figura 14 - Exemplo de um espectro de absorção e espalhamento de luz (ASSENHAIMER et al., 2013).

A teoria de Mie é uma solução analítica completa das equações de Maxwell para a dispersão de radiação eletromagnética por partículas esféricas. Ela exige o conhecimento de propriedades ópticas (índice de refração com componentes real e imaginário) do fluido em estudo e do meio emulsificante e mensura o tamanho de gota a partir de uma aproximação feita baseando-se no espalhamento de luz supondo-se uma partícula esférica equivalente. Uma série de trabalhos relacionados à caracterização e monitoramento de emulsões e dispersões utilizam a teoria de Mie em conjunto com algoritmos de inversão para se obter informações sobre distribuições de tamanhos de partículas (ELIÇABE; GARCÍA-RUBIO, 1989; ELIÇABE; FRONTINI, 1996; CELIS; GARCÍA-RUBIO, 2004; CELIS; GARCÍA-RUBIO, 2008).

No entanto, devido a efeitos de múltiplo espalhamento de luz, muitos modelos não são aplicáveis a sistemas concentrados, favorecendo a utilização de redes neurais artificiais para associar o padrão de turbidez com a distribuição de tamanhos de partícula, como realizado por Assenhaimer et al. (2013). Alternativamente, encontram-se trabalhos em que se aplicam métodos de busca direta para a determinação de parâmetros de uma distribuição log-normal por meio do método de mínimos quadrados, comparando-se espectros de turbidez experimentais e teóricos (GUSCHIN et al., 2012).

Dados de turbidez também podem ser utilizados para se estimar a estabilidade de emulsões baseando-se no cálculo de um coeficiente denominado *wavelength exponent* (z), como feito por Deluhery e Rajagopalan (2005). Segundo os autores, para partículas com tamanhos compatíveis com a teoria de Rayleigh, o coeficiente z assume o valor 4 e sua diminuição ao longo do tempo pode ser interpretada como um indício da desestabilização de emulsões consequente do processo de coalescência, uma vez que o aumento do tamanho médio de gota ocasiona o distanciamento das condições admitidas ao calcular-se tal coeficiente. Considerando-se uma emulsão com gotas monodispersas de raio r, a Equação 18 pode ser aproximada para Equação 20 (REDDY; FOGLER, 1981a):

$$\tau = \left(\frac{1}{l}\right)\left(\ln\frac{I_0}{I}\right) = K\pi a^2 N \tag{20}$$

O coeficiente K, por sua vez, pode ser calculado pela Equação 21 (REDDY; FOGLER, 1981a):

$$K = K_0\left(\frac{r}{\lambda_0}\right)^z \tag{21}$$

Onde K_0 é o componente do coeficiente de espalhamento independente do tamanho de gota e z o *wavelength exponent* ou expoente do comprimento de onda. Substituindo-se a Equação 21 na Equação 20, obtém-se a Equação 22 a seguir:

$$\tau = constante\left(\frac{1}{\lambda_0}\right)^z \tag{22}$$

Assim, partindo-se de valores de turbidez, pode-se estimar o *wavelength exponent* através da inclinação da curva log-log de τ vs $1/\lambda_0$ conforme Equação 23.

$$z = \frac{d\ln(\tau)}{d\ln(1/\lambda_0)} \tag{23}$$

Mais recentemente, esta técnica tem sido empregada em outros trabalhos envolvendo a análise da estabilidade de emulsões de fluidos de corte, como os realizados por Glasse et al. (2013) e Glasse et al. (2014), comprovando-se que o *wavelength exponent* pode ser utilizado como um critério quantitativo no monitoramento da desestabilização de emulsões (GLASSE et al., 2013). Na Figura 15, pode-se observar que a redução do valor do *wavelength exponent* é consequência do aumento do tamanho médio de gota de uma emulsão, o qual, por sua vez, evidencia um processo de desestabilização.

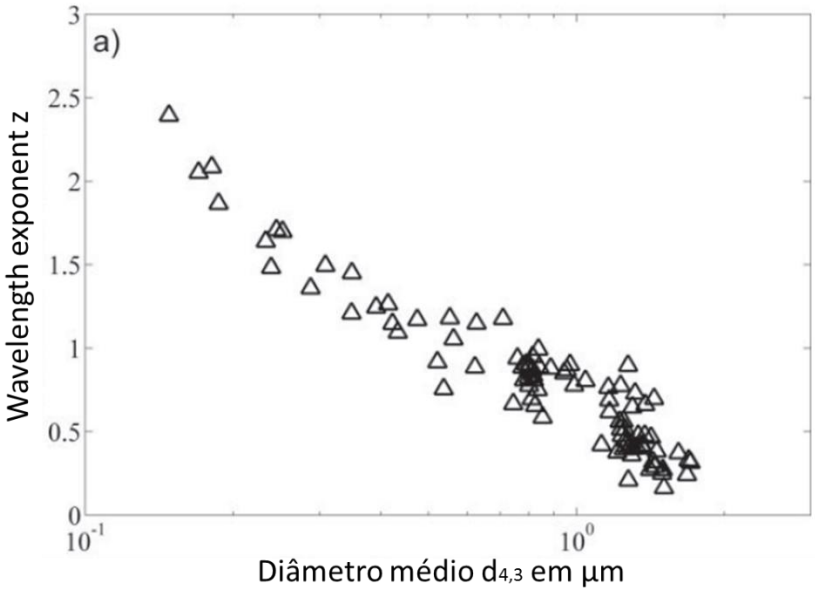


Figura 15 - Redução do *wavelength exponent* em função do aumento do tamanho médio de gota volumétrico de uma emulsão (Adaptado de Glasse et al. (2013)).

Dentre outras técnicas baseadas em espalhamento de luz que são comumente utilizadas para se estimar distribuições de tamanhos de partícula ou a estabilidade de emulsões destacam-se a espectroscopia por correlação de fótons (PCS), a difração de laser e o retroespalhamento e transmitância de luz.

3.4.2.1. Espectroscopia por correlação de fótons

A espectroscopia por correlação de fótons, também conhecida como espalhamento de luz dinâmico, baseia-se na intensidade da difusão de partículas consequente da colisão randômica das mesmas ao longo do fluido causada pela

agitação térmica, o que é possível de se relacionar com tamanhos de partícula (MALVERN, 2013).

A relação entre o tamanho de uma partícula e a velocidade de seu movimento randômico é descrita pela teoria do movimento Browniano, cuja estimativa de seu coeficiente de difusão pode ser obtida pela Equação 15. Cada partícula em movimento espalha luz em uma frequência particular e dependente de sua velocidade com relação ao feixe de luz incidente (MORRISON; ROSS, 2002), tendo-se que partículas menores se movem mais rapidamente quando comparadas a partículas maiores (MALVERN, 2013).

Ao se incidir um feixe de luz em um conjunto de partículas, há a formação de padrões de espalhamento. Em alguns pontos, as fases da luz espalhada por partículas individuais são tais que interferências construtivas são observadas, detectando-se uma elevação da intensidade. Analogamente, há o surgimento de regiões com baixa intensidade, nas quais interferências destrutivas são formadas (ARZENSEK, 2010). Um esquema do espalhamento de um feixe de luz por um conjunto de partículas está representado na Figura 16.

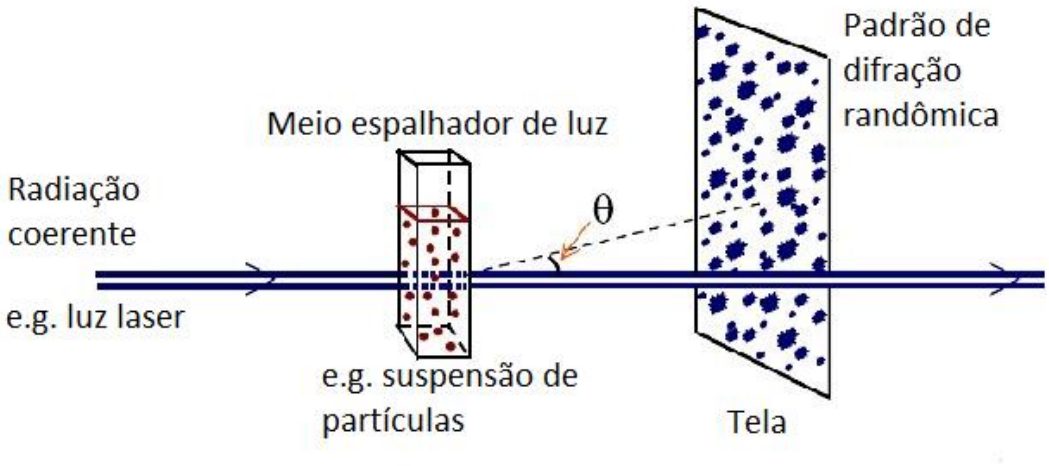


Figura 16 - Padrão de espalhamento de luz criado sobre uma tela. Conforme as partículas movem-se por movimento Browniano, suas posições são alteradas, o que causa flutuações randômicas do padrão de luz espalhada (Adaptado de Arzensek (2010)).

Visando-se estimar o diâmetro esférico equivalente das gotas de uma emulsão, pode-se obter o coeficiente de difusão D a partir de uma transformação matemática

da variação do sinal de luz detectado em um determinado ângulo através de uma função de autocorrelação (JAEGER et al.,1991), como na Equação 24.

$$G(\tau) = \langle I_u(t)\ x\ I_u(t+T)\rangle \tag{24}$$

Sendo $G(\tau)$ a função de autocorrelação, $I_u(t)$ a intensidade detectada no instante t, $I_u(t+T)$ a intensidade detectada no instante $t+T$, T o tempo de atraso e $\langle\ \rangle$ a média temporal de $I_u(t)\ x\ I_u(t+\tau)$.

Se as gotas de uma emulsão puderem ser consideradas do mesmo tamanho e formato (monodispersas), a função de autocorrelação torna-se um decaimento exponencial, como na Equação 25. Amostras polidispersas, por sua vez, terão uma função de autocorrelação que será a soma das exponenciais para cada um dos tamanhos de gota existentes.

$$G(\tau) \propto exp^{-2\Gamma\tau} \tag{25}$$

A constante de decaimento Γ, por sua vez, será igual a Dv^2, onde D é o coeficiente de difusão e v tem a formulação expressa na Equação 26:

$$v = \frac{4\pi n_m}{\lambda_0}\operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{26}$$

Onde λ_0 é o comprimento de onda do laser no vácuo. Dessa forma, torna-se possível estimar o coeficiente de difusão D e, consequentemente, o tamanho médio das gotas de uma emulsão.

As principais vantagens da utilização da técnica de espectroscopia por correlação de fótons são a rapidez dos ensaios, a necessidade de quantidades pequenas de amostra e a possibilidade de se detectar partículas com dimensões muito reduzidas, podendo estas atingir tamanhos de até 1 nm (TSCHARNUTER, 2000). Na Figura 17 encontra-se um esquema do funcionamento de um sistema típico que emprega esta técnica.

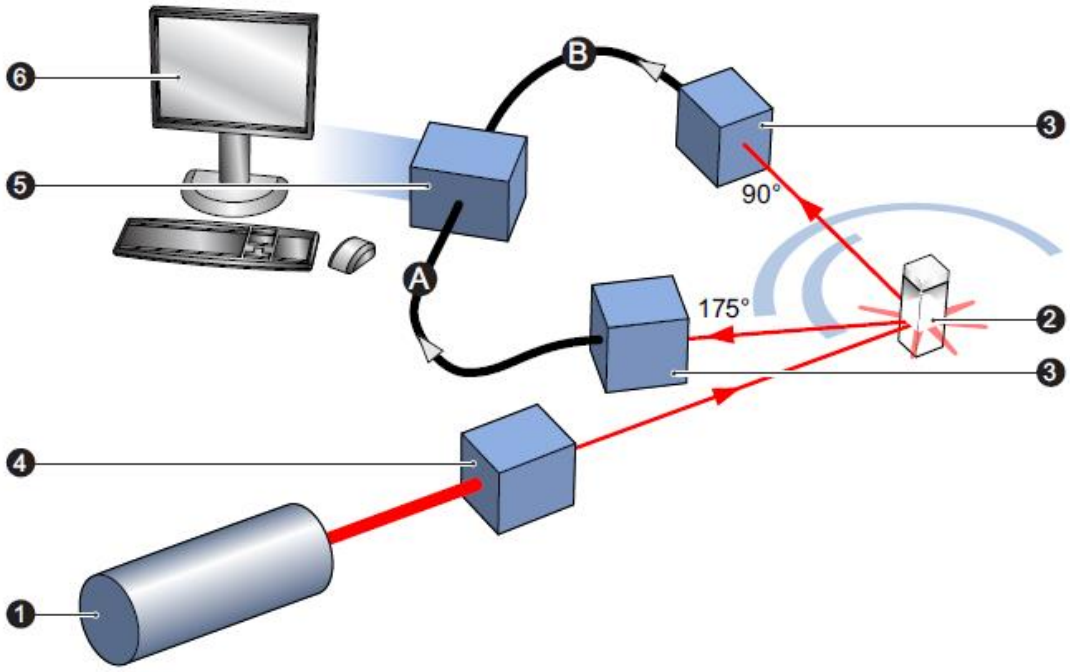


Figura 17 - Esquema de um sistema que emprega a técnica de espectroscopia por correlação de fótons. (1) Fonte de laser; (2) Porta-amostra; (3) Detector; (4) Atenuador; (5) Correlator; (6) Computador; (A) Detector a 175°; (B) Detector a 90° (MALVERN, 2013).

3.4.2.2. Difração de laser

Difração de laser é atualmente a técnica mais utilizada para análises de distribuições de tamanhos em sistemas dispersos que apresentam partículas com dimensões da ordem do comprimento de onda da luz incidente (STOJANOVIC; MARKOVIC, 2012). Este método baseia-se na passagem da amostra em estudo através de um feixe de laser, o qual é espalhado devido à presença de partículas de tamanhos diversos; partículas grandes espalham a luz em pequenos ângulos enquanto partículas pequenas espalham em ângulos maiores.

Através de sensores apropriados, as informações de espalhamento angular são coletadas e analisadas, estimando-se assim os tamanhos de partícula responsáveis por tais padrões através da teoria de Mie, a qual se baseia no conhecimento de três parâmetros: diâmetro de partícula, ângulo de espalhamento e índice de refração com componentes real e imaginário. Em sua forma simplificada, apresentada na Equação 27, tem-se que F_l é o fluxo da luz incidente por unidade de área, c e C_i são constantes e $J1$ é a função de Bessel de primeira ordem (STOJANOVIC; MARKOVIC, 2012).

$$I_u(\theta) = F_l\{c^2 D_p^4 [J1]^2 \theta^1 + [C_1\theta]^1 + [C_2\theta]^3 + [C_3\theta]^5 + c^4 D^6 (n-1)^2 \theta^6 / 8\pi\} \quad (27)$$

O primeiro termo da equação à direita da igualdade refere-se ao fenômeno de espalhamento de Fraunhofer, enquanto que o último descreve o espalhamento de Rayleigh. Para partículas de tamanhos elevados em comparação ao comprimento de onda da luz incidente, se faz possível negligenciar o último termo, não sendo necessário o conhecimento dos parâmetros ópticos do sistema representados pelo índice de refração relativo (n), procedimento este denominado aproximação ou análise de Fraunhofer. Para partículas menores, por sua vez, é necessário o emprego da equação completa e o conhecimento dos parâmetros ópticos das fases envolvidas.

Um esquema do funcionamento de um equipamento de difração de laser pode ser visualizado na Figura 18.

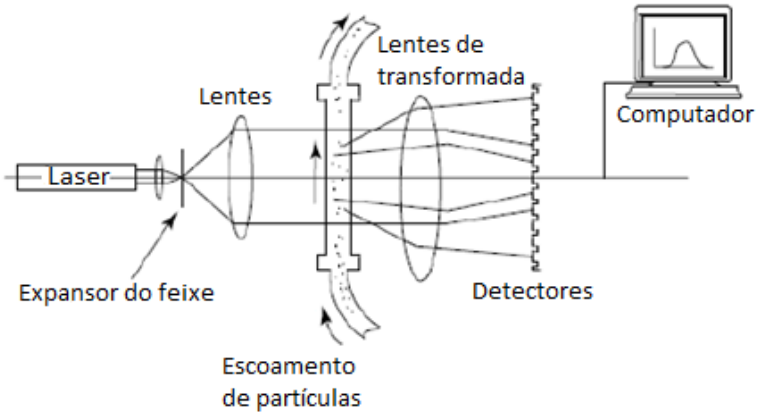


Figura 18 - Exemplo de um sistema óptico e de detecção de espalhamento de luz por uma dispersão de partículas (Adaptado de Abrahão (2013)).

3.4.2.3. Retroespalhamento e transmitância de luz

Outra ferramenta para o estudo de sistemas particulados considera o retroespalhamento e transmitância de luz, princípios nos quais se baseiam a operação de muitos turbidímetros comerciais, os quais fornecem informações relevantes sobre a estabilidade global de emulsões (ROLAND et a., 2003). Sistemas multifásicos, como as emulsões, causam espalhamento de luz devido a existência de partículas que interagem com o feixe incidente. Devido a ocorrência de colisões, partículas se agregam ou coalescem ao longo do tempo, fazendo com que a intensidade de

espalhamento de luz se altere, sendo esta ferramenta, portanto, útil para o estudo de taxas de floculação e precipitação em sistemas particulados.

No caso de alguns turbidímetros, como o Turbiscan (Formulaction), as medições são realizadas através da emissão de luz na região do infravermelho que varre um porta-amostra ao longo de sua altura. Por meio de detectores, a transmissão e o retroespalhamento da luz são quantificados, sendo de responsabilidade de um software a interpretação dos dados, podendo-se, a partir destes, estimar a variação de tamanhos médios de gota e cinéticas de desestabilização de uma emulsão, por exemplo. Pode-se observar o esquema de um turbidímetro e seus principais componentes na Figura 19.

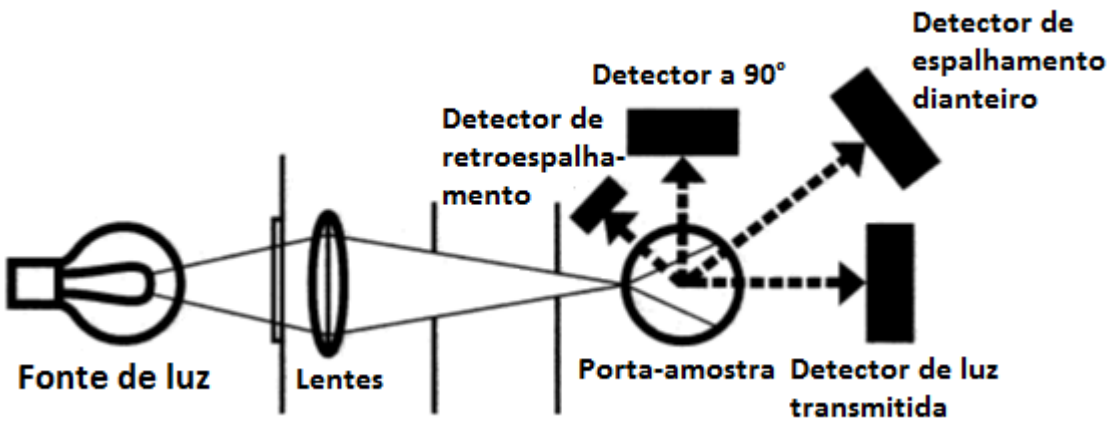


Figura 19 - Esquema de um turbidímetro (Adaptado de Sadar (1996)).

Como pode ser visto na Figura 20, a qual esquematiza gráficos de intensidade de luz retroespalhada em função da altura de uma cubeta contendo amostra, diferentes fenômenos de desestabilização de sistemas coloidais podem ser identificados através do estudo da turbidez ao longo do tempo, sendo viável detectar variações nas propriedades de emulsões muito antes de serem percebidas visualmente ou analisadas por técnicas convencionais.

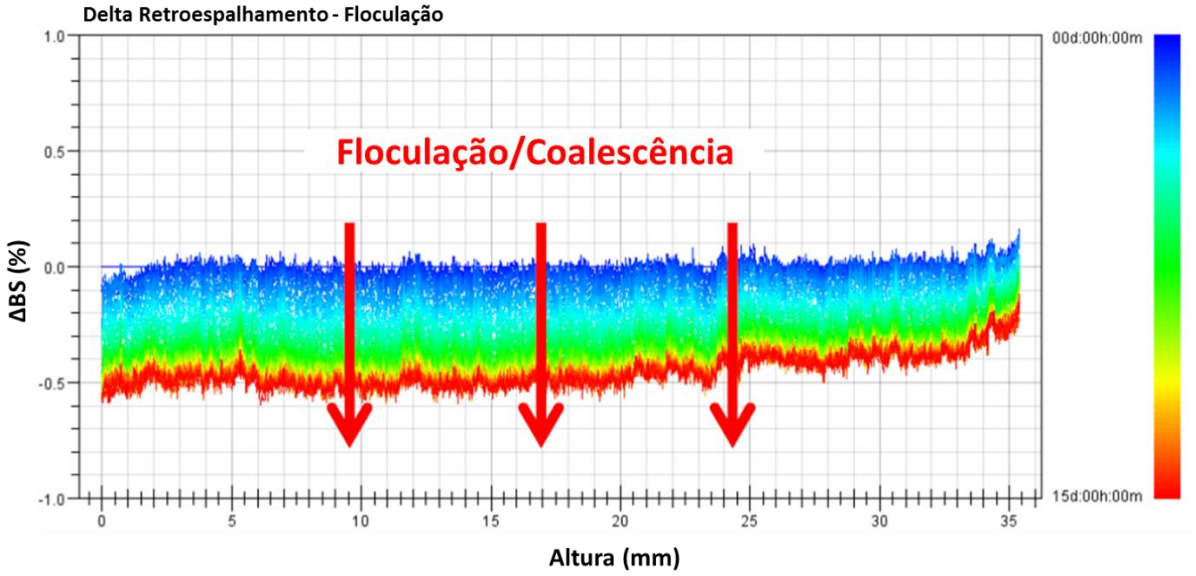


Figura 20 - Exemplos de curvas típicas de retroespalhamento em função da altura de uma cubeta com amostra em instantes de tempo diferentes (identificados por curvas com cores distintas) para os fenômenos de floculação e coalescência (Adaptado de Formulaction (2013)).

As informações geradas pelo turbidímetro podem ainda ser utilizadas para a estimativa do índice de estabilidade da emulsão (SI) em cada instante de tempo, como definido na Equação 28 (FORMULACTION, 2013).

$$SI = \frac{\sum_{i=1}^{m}\left(X_i - \overline{X}\right)^2}{m-1} \tag{28}$$

Onde X_i é um sinal gerado pelo equipamento correspondente a transmitância ou intensidade de retroespalhamento medidos ao longo da altura da cubeta em m pontos. Dessa forma, quanto maior for a variância do sinal ao longo da altura, menos homogênea será a emulsão.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

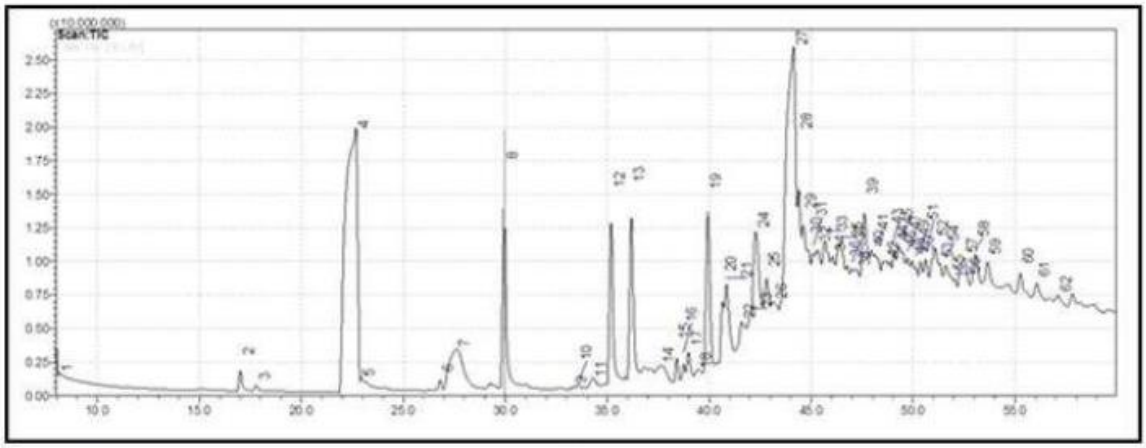
Amostras de um fluido de corte comercial, Kompakt YV Neu, fornecidas pela empresa Jokisch GmbH, foram utilizadas no preparo de emulsões com concentração mássica de 5% de fase dispersa. Segundo El Baradie (1996), a utilização de água tratada fornecida pela rede de abastecimento das cidades é geralmente adequada para o preparo de emulsões de fluidos de corte. Utilizou-se, no entanto, água destilada como meio dispersante das emulsões analisadas, de forma a garantir valores aceitáveis de concentrações de sais e pH. As principais características do fluido de corte utilizado, segundo seu fornecedor, estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades do fluido de corte utilizado no estudo (JOKISCH, 2015).

Propriedade	**Valor**
Viscosidade cinemática a 20 °C (mm²/s)	70
Densidade a 20 °C (kg/m³)	960
pH	8,3 - 9,4
Cor	Marrom
Conteúdo de óleo (%)	40
Índice de refração	1,42

Pelo fato de não ser possível ter acesso à formulação exata do fluido de corte em estudo, realizou-se uma análise de cromatografia gasosa em um GCMS-QP2010 (Shimadzu) com o intuito de caracterizá-lo. Observa-se que mais de 60 componentes foram detectados e identificados, cujos picos podem ser verificados no cromatograma da Figura 21. Apesar de cada fluido ser formulado de forma a atender determinadas exigências de performance, a amostra em questão apresenta aditivos comumente encontrados em formulações em geral, como surfactantes, biocidas e emulsificantes (ASSENHAIMER, 2015). Analisando os picos mais relevantes do cromatograma, identifica-se alguns componentes e suas respectivas funções: 2-fenóxietanol (biocida); 3-octadecilox-1-propanol e cis-9-tetradeceno-1-ol (emulsificantes); 1-dodecanol e 2-dodecilox-etanol (surfactantes); E-9-eicoseno (lubrificante);

1-octadeceno (dispersante). Dentre estes, destacam-se os álcoois de cadeia longa, os quais são utilizados como cosurfactantes em formulações de fluidos que produzem microemulsões, podendo estabilizar gotas de óleo com tamanhos entre 10 e 50 nm (ADAMSON; GAST, 1997).



Peak	Retention Time	Identification	Peak	Retention Time	Identification
1	8.1	3-Hexanol	32	45.7	Tetracosane
2	17.0	Acetophenone	33	46.0	Tetratetracontane
3	17.8	Benzenemethanol, .alpha.,.alpha.-dimethyl-	34	46.4	Ethanol, 2-(octadecyloxy)-
			35	46.8	Benzene, (2,3-dimethyldecyl)-
4	22.7	Ethanol, 2-phenoxy-	36	47.0	Triacontane
5	26.8	Silane, trimethyl(2-phenoxyethoxy)-	37	47.2	Undecane, 2-cyclohexyl-
6	27.6	Triethanolamine	38	47.6	Octacosane
7	29.9	1-Dodecanol	39	47.9	Cyclooctacosane
8	33.3	9-Eicosene, (E)-	40	48.1	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
9	33.6	Pentadecane	41	48.6	Octanamide, N-(2-hydroxyethyl)-
10	34.3	2,8,9-Trioxa-5-aza-1-borabicyclo[3.3.3]undecane	42	48.9	Heneicosane
			43	49.1	Pentatriacontane
11	35.2	1-Tridecanol	44	49.3	Eicosane
12	36.2	Ethanol, 2-(dodecyloxy)-	45	49.5	Heptadecane, 3-methyl-
13	37.6	3.alpha.-(Trimethylsiloxy)cholest-5-ene	46	49.7	1-Eicosanol
14	38.4	Nonadecane	47	49.9	Tetratetracontane
15	38.7	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	48	50.1	1-Eicosanol
16	39.0	2H-1,4-Benzothiazine, 3,4-dihydro-	49	50.4	Cyclohexane, eicosyl-
17	39.4	Hexadecane, 7-methyl-	50	50.6	Heneicosane
18	39.9	1-Heptadecene	51	51.1	Tetracosane
19	40.7	Heneicosane	52	51.3	Tetratriacontane
20	40.8	Ethanol, 2-(hexadecyloxy)-	53	51.6	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-
21	41.6	Hentriacontane	54	51.8	1-Tricosene
22	42.0	Silane, (hexadecyloxy)trimethyl-	55	52.0	1-Eicosanol
23	42.3	1-Propanol, 3-(octadecyloxy)-	56	52.5	Tetracosane
24	42.8	Heneicosane	57	53.1	Tetracontane
25	43.1	13-Tertadecen-1-ol acetate	58	53.7	Pentatriacontane
26	44.1	cis-9-Tetradecen-1-ol	59	55.3	Hexatriacontane
27	44.4	1-Octadecene	60	56.1	Squalane
28	44.6	1,E-11,Z-13-Hexadecatriene			
29	44.9	Eicosane	61	57.1	2,6-Nonadienoic acid, 7-ethyl-9-(3-ethyl-3-methyloxiranyl)-3-methyl-, methyl ester, [2R-
30	45.1	trans-2-Undecen-1-ol			
31	45.3	1,E-11,Z-13-Heptadecatriene	62	57.8	Heneicosane

Figura 21 - Cromatograma do fluido de corte Kompakt YV Neu obtido por análise de cromatografia gasosa com espectroscopia de massa em um cromatógrafo GCMS-QP2010.

As emulsões foram preparadas em erlenmeyers de vidro borossilicato e respeitou-se uma rotina selecionada de modo a tornar os ensaios reprodutíveis, a qual era composta pelas seguintes etapas:

1. Pesagem de água destilada em uma balança analítica modelo Adventurer (Ohaus);
2. Estabilização térmica da água destilada em um banho termostático em temperatura pré-selecionada, quando necessário.
3. Tara da balança e adição do fluido de corte sobre a superfície da água até se completar a massa total de emulsão;
4. Agitação manual constante ao longo da adição do fluido de corte. No caso dos ensaios relativos ao estudo do processo de emulsificação, a agitação se dava após intervalos de tempo definidos, como mencionado mais adiante.

Os passos descritos anteriormente mostraram-se de grande importância para a produção de emulsões estáveis (EL BARADIE, 1996) e com tamanhos médios de gota semelhantes, uma vez que alguns parâmetros característicos do processo de emulsificação, como o intervalo de tempo entre a adição do fluido de corte e a agitação, desempenharam um papel relevante na fase de preparo das amostras.

Para os ensaios nos quais foram realizados ciclos de aquecimento e resfriamento, a massa das emulsões era monitorada em uma balança analítica modelo AS 2000C (Marte) e a aquisição de dados relacionados à temperatura se dava por meio de um termopar TH-096 (Instrutherm). A amostra submetida aos ciclos era aquecida em uma chapa aquecedora modelo 752A (Fisatom) a, aproximadamente, 300 °C e resfriada em um reservatório contendo água em equilíbrio térmico com um banho termostático NT 281 (Novatecnica) à 7 °C, como pode ser visto na Figura 22. A temperatura selecionada para o aquecedor se deu baseando-se na metodologia empregada por Sales; Diniz e Machado (2001), e a temperatura do banho termostático com base em testes experimentais, de forma a se obter tempos de resfriamento viáveis para a realização dos ensaios.

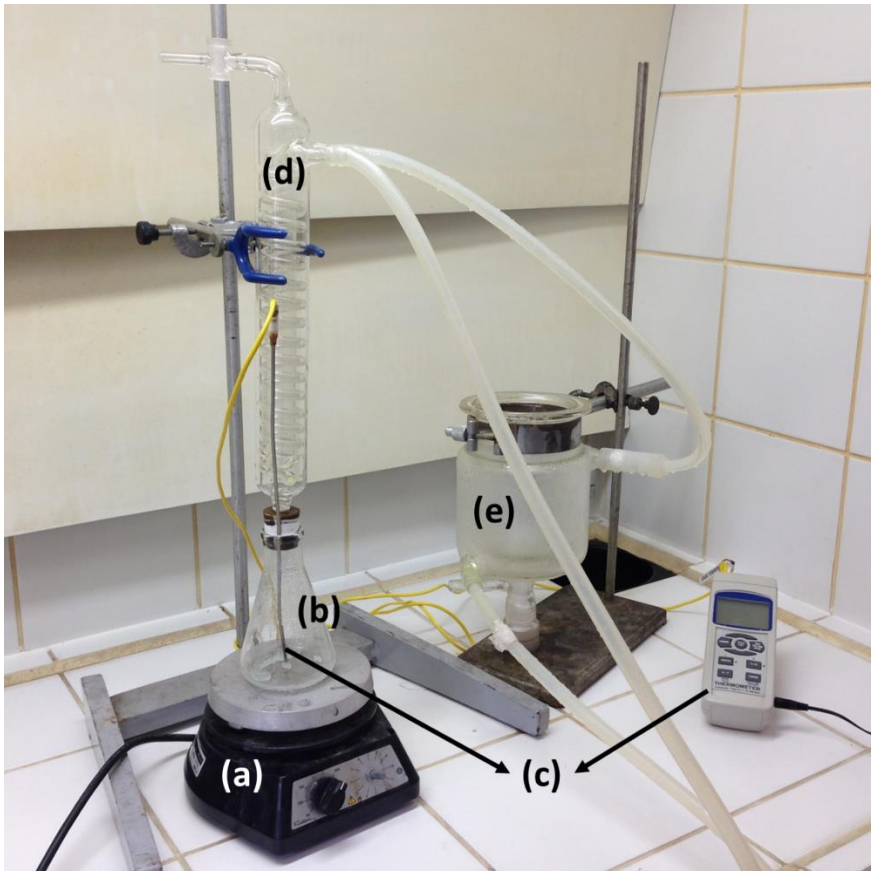


Figura 22 - Aparato experimental utilizado nos ensaios: (a) chapa aquecedora; (b) erlenmeyer para aquecimento da emulsão; (c) termopar; (d) condensador de serpentina; (e) reservatório de água fria em equilíbrio térmico com um banho termostático.

O monitoramento das emulsões analisadas era realizado aferindo-se seus tamanhos médios de gota em triplicata por meio da técnica de espectroscopia por correlação de fótons em um N4 Plus Submicron Particle Analyzer (Beckman-Coulter) e em um Zetasizer Nano ZS90 (Malvern), cujas principais características estão resumidas nas tabelas a seguir.

Tabela 4 - Principais características do equipamento N4 Plus Submicron Particle Analyzer (COULTER CORPORATION, 1995).

N4 Plus Submicron Particle Analyzer	
Intervalo de detecção de partículas	3 nm - 3,0 µm
Técnica utilizada	Espalhamento dinâmico de luz
Fonte de luz	Laser de He-Ne, 632,8 nm, máx. 10 mW
Ângulo de detecção	90°
Meio diluente	Água destilada

Tabela 5 - Principais características do equipamento Zetasizer Nano ZS90 (MALVERN, 2016).

Zetasizer Nano ZS90	
Intervalo de detecção de partículas	0,3 nm - 5,0 µm
Técnica utilizada	Espalhamento dinâmico de luz
Fonte de luz	Laser de He-Ne, 633 nm, máx. 4 mW
Ângulo de detecção	90°
Meio diluente	Água destilada

Os espectros de extinção de luz, por sua vez, eram obtidos através de um espectrômetro HR 2000+ES (Ocean Optics) com uma fonte de luz DH 2000-BAL (200-1100 nm), possuindo uma ponteira com diâmetro de 6,35 mm, comprimento de 127 mm e caminho óptico de 2 mm. O sinal de ruído era armazenado ao início dos procedimentos não se permitindo a passagem de luz pela fibra óptica até os detectores. Em seguida, ao início de cada medição, realizava-se a aquisição do espectro referente ao *background*, ou seja, correspondente ao meio contínuo, o qual era subtraído dos espectros das amostras analisadas. Esta etapa era de grande importância para a precisão da técnica, uma vez que o espectro de extinção do meio contínuo (água destilada) poderia influenciar decisivamente nos demais espectros a serem aferidos, mesmo na ausência de impurezas (ULANOWSKI et al., 2002). Para cada um dos espectros medidos, utilizou-se um tempo de integração de 10 ms e uma média de 10 medições, como feito por Glasse et al. (2013).

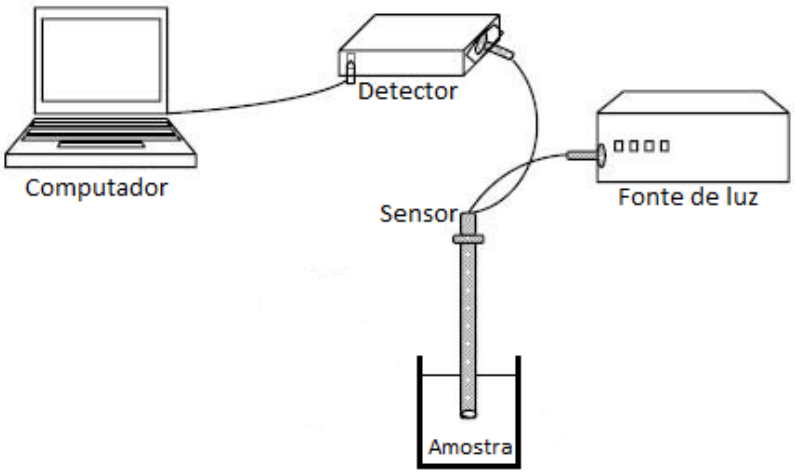


Figura 23 - Esquema de um espectrômetro provido com sensor utilizado na aquisição de espectros de extinção de luz (Adaptado de Zonios e Dimou (2006))

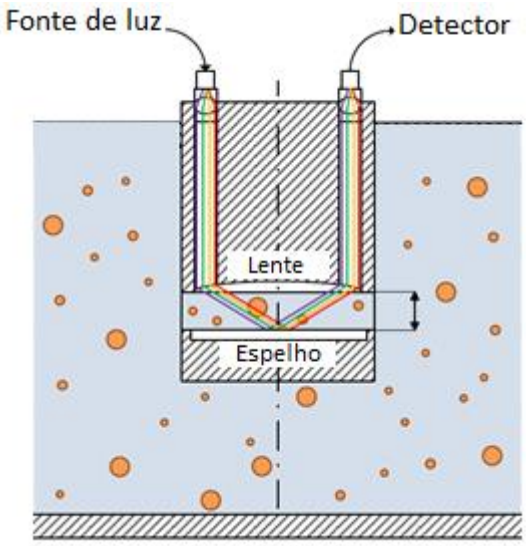


Figura 24 - Detalhe da ponta do sensor utilizado para obtenção de espectros de extinção de luz (GLASSE, 2015).

Com relação ao monitoramento da desestabilização das emulsões, Glasse et al. (2013), verificando que os constituintes do fluido de corte em questão não absorvem luz com comprimentos de onda entre 400 e 900 nm, utilizaram o intervalo de 500 a 605 nm para o cálculo do *wavelength exponent* de forma a evitar qualquer tipo de interferência relacionada a efeitos de absorção de luz. Os espectros de extinção de luz de cada um dos principais constituintes do fluido de corte utilizado e a ausência do fenômeno de absorção de luz no intervalo de comprimento de onda mencionado podem ser visualizados nas Figuras 25 e 26.

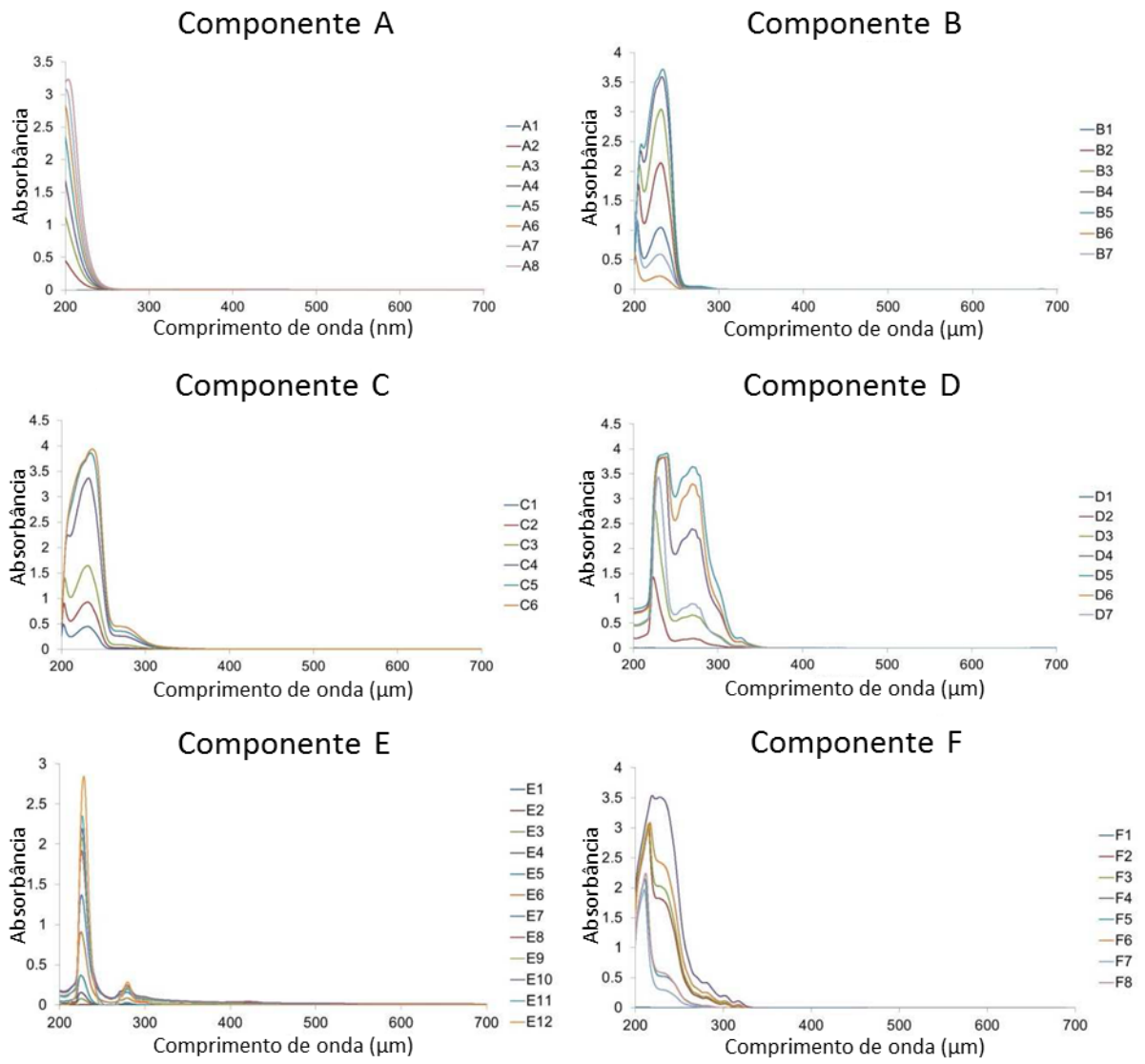


Figura 25 - Espectros de absorbância dos principais componentes (A a F) do fluido de corte Kompakt YV Neu em concentrações diversas (Adaptado de Assenhaimer (2015)).

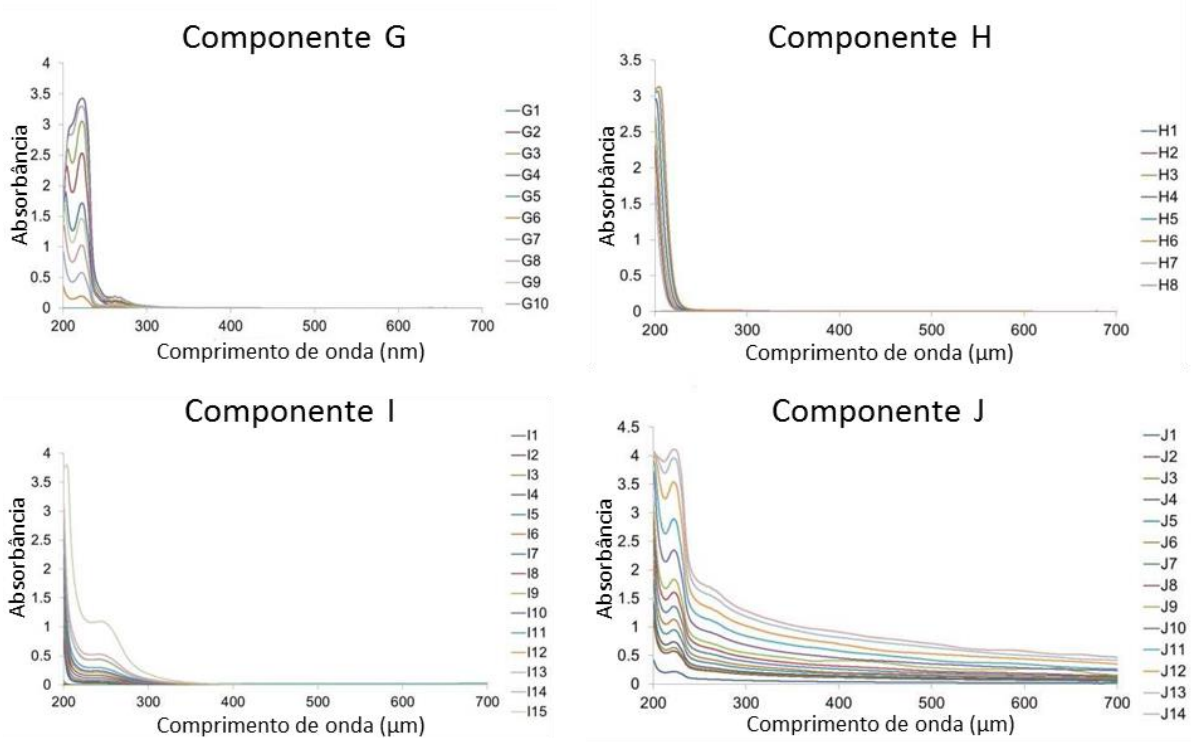


Figura 26 - Espectros de absorbância dos principais componentes (G a J) do fluido de corte Kompakt YV Neu em concentrações diversas (Adaptado de Assenhaimer (2015)).

Dessa forma, os valores de *z* analisados neste estudo são provenientes da aplicação da Equação 23 no intervalo de comprimentos de onda de 500 a 605 nm, cujos resultados mostraram-se em concordância com conclusões apresentadas por outros autores (DELUHERY; RAJAGOPALAN, 2005; GLASSE et al., 2013).

4.1. Aferição da temperatura de operação da chapa de aquecimento

Uma série de medições foi realizada visando-se identificar o intervalo de temperatura que a chapa de aquecimento utilizada nos ensaios proporciona ao longo de sua operação para uma determinada temperatura nominal selecionada. Tal procedimento foi de fundamental importância para se identificar a temperatura média a qual as amostras de emulsão estariam sujeitas durante os ciclos de aquecimento e resfriamento.

Dessa forma, posicionando-se a chave seletora na posição designada para 300 °C e aguardando-se 5 minutos para o completo aquecimento de toda a superfície metálica da chapa, mediram-se, com o auxílio de um termopar, as temperaturas

máxima e mínima atingidas no centro da placa em três ciclos de acionamento e desligamento do termostato presente em seu sistema. Os ciclos eram possíveis de serem identificados através do ruído gerado pelo termostato ao acionar a passagem de corrente e pela queda de temperatura observada após seu desligamento.

4.2. Obtenção das curvas de aquecimento e resfriamento de uma emulsão de fluido de corte

Em um erlenmeyer, aqueceu-se uma amostra de 50 g de uma emulsão contendo 5% em massa do fluido de corte em estudo em uma chapa metálica aquecida a, aproximadamente, 300 °C. Com o auxílio de um termopar, aferiu-se a temperatura da emulsão a cada 15 s até esta atingir sua temperatura de ebulição. Em seguida, a mesma foi transferida para um reservatório contendo 400 g de água resfriada por um banho termostático à 7 °C, medindo-se sua temperatura a cada 15 s até o sistema atingir a temperatura ambiente (admitida como sendo em torno de 25 °C); tal metodologia foi realizada em duplicata.

A partir das curvas obtidas, podem-se estimar os tempos necessários para se atingir a temperatura de ebulição e a temperatura ambiente da amostra durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, assim como avaliar parâmetros térmicos do sistema, como o coeficiente global de troca térmica em função da área de troca e o calor específico da emulsão em estudo. Para tanto, estimou-se, em duplicata, a taxa de transferência de calor proporcionada pela chapa metálica a, aproximadamente, 300 °C utilizando-se água destilada como fluido de referência, uma vez que as propriedades desta, como calor específico e ponto de ebulição, são bem conhecidas. Os resultados e conclusões relativos aos parâmetros térmicos do sistema podem ser conferidos no Apêndice B.

4.3. Obtenção da curva de aquecimento da água do reservatório de resfriamento

Durante o resfriamento das amostras de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento, nota-se a consequente elevação da temperatura da água contida no reservatório utilizado nesta etapa. Visando-se verificar esse fato, adicionou-se 400 g de água destilada a um recipiente de vidro borossilicato encamisado, o qual

pode ser visualizado na Figura 22, sendo este refrigerado pela passagem de água destilada a 7 °C proveniente de um banho termostático, cuja vazão era mantida constante. Previamente aos ensaios, os quais foram realizados em triplicata, aguardava-se que a temperatura da água do reservatório atingisse um valor de equilíbrio em torno de 10,5 °C.

Em um erlenmeyer e utilizando-se a chapa aquecedora, elevou-se a temperatura até o ponto de ebulição de uma amostra contendo 50 g de emulsão contendo 5% em massa do fluido de corte em estudo, resfriando o sistema em seguida através de sua transferência imediata para o reservatório de resfriamento. De forma a manter aproximadamente constante a área de troca térmica, certificou-se que a profundidade de imersão do erlenmeyer era mantida constante ao longo dos ensaios. Com o auxílio de um termopar, aferiu-se a temperatura da água contida neste a cada 15 s até totalizar-se o tempo necessário para que a amostra atingisse a temperatura ambiente, previamente estimado em 300 s.

4.4. Caracterização dos materiais utilizados no estudo

Com o intuito de se conhecer as propriedades básicas do sistema estudado, optou-se por aferir algumas de suas características principais, uma vez que existe uma relação de causa e efeito entre estas e a estabilidade de uma emulsão (DALTIN, 2011).

Dentre as variáveis relacionadas a emulsão, selecionou-se: densidade, pH, viscosidade, índice de refração, tensão superficial, distribuição de tamanhos de gota e tamanho médio de gota iniciais. Também se aferiu propriedades da água destilada e do fluido de corte utilizados como meio dispersante e meio disperso, respectivamente, como densidade, pH, tensão superficial, viscosidade e índice de refração. Ainda para a água destilada, realizou-se medidas de condutividade visando-se avaliar sua dureza, fator este de fundamental importância para a estabilidade de emulsões.

4.4.1. Medições de tensão superficial com tensiômetro de anel de Du Noüy

Os ensaios de tensão superficial foram feitos em um tensiômetro de anel modelo TD1 (Lauda) que se baseia no método do anel de Du Noüy. Foram medidas, em triplicata, as tensões superficiais da água destilada utilizada como fase dispersante, do fluido de corte empregado como fase dispersa e de uma emulsão contendo 5% em massa deste fluido. Aplicando-se a Equação 29, o valor da tensão superficial γ pode ser obtido através da força F aplicada em um anel de platina ao levantá-lo através do líquido analisado até o seu desprendimento da superfície, sendo r_{anel} o raio do anel. Previamente aos ensaios, o equipamento era calibrado utilizando-se uma massa padrão de 500 mg.

$$\gamma = \frac{F}{4\pi r_{anel}} \tag{29}$$

As medidas eram realizadas mergulhando-se o anel na amostra contida em um recipiente de vidro; a profundidade na qual este era submergido era regulada de forma a zerar o valor de tensão superficial, ou seja, distante o suficiente da interface líquido-ar. Baseando-se no fato do líquido ensaiado aderir-se ao anel (DU NOÜY, 1919), o mesmo era erguido gradualmente até registrar-se no visor do equipamento o valor máximo de tensão obtido, o qual era correspondente a tensão superficial da amostra analisada.

4.4.2. Refratometria com refratômetro de Abbe

No refratômetro de Abbe, o índice de refração é determinado utilizando-se o fenômeno de reflexão total, no qual se mede o ângulo limite por meio da incidência de luz em um sistema contendo um prisma de medição, sobre o qual se espalha a amostra, uma lente objetiva de focalização e uma escala graduada na qual se lê o valor do índice de refração (RHEIMS; KÖSER; WRIEDT, 1997).

Nos ensaios, realizados em triplicata e em temperatura ambiente, utilizou-se um refratômetro modelo RL3 (PZO Warszawa) para se estimar, através da incidência de luz branca proveniente de uma lâmpada fluorescente, os índices de refração da

água destilada, do fluido de corte em estudo e de emulsões contendo 5%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% em massa deste fluido, visando-se assim compreender a dependência do índice de refração com relação à fração de fase dispersa presente, a qual, por sua vez, pode ser relacionada com mudanças de densidade e composição química da amostra (IOWA WASTE REDUCTION CENTER, 1996).

4.4.3. Picnometria

Para se estimar a densidade dos materiais utilizados, empregou-se a técnica de picnometria, a qual consistia em preencher uma vidraria, com geometria própria (picnômetro) e com massa e volume muito bem conhecidos, com o líquido em estudo, empregando-se como líquido de referência água destilada. Dessa forma, avaliou-se, na temperatura de 25 °C, a densidade do fluido de corte em estudo e de uma emulsão contendo 5% em massa do mesmo. Para tanto, seguiu-se as etapas abaixo:

1) Medição da massa do picnômetro vazio;
2) Preenchimento de todo o volume do picnômetro com o líquido ensaiado;
3) Ajuste da temperatura do líquido para o valor desejado (25 °C) utilizando-se um banho termostático;
4) Adição da amostra de forma a completar o volume do picnômetro e medição da massa total do sistema.

Os ensaios foram realizados em triplicata para cada um dos materiais tomando-se o devido cuidado de manter todo o volume do picnômetro preenchido ao longo do processo. Conhecendo-se os valores das massas do picnômetro vazio e do picnômetro preenchido com o líquido em estudo, calcula-se a densidade relativa do mesmo através da Equação 30.

$$\rho_{amostra/água} = \frac{m_{amostra}}{m_{água}} \tag{30}$$

Considerando-se que a densidade da água a 25 ºC é, aproximadamente, 0,997 g/cm³ (WAGNER; PRUSS, 2002), torna-se possível obter a densidade dos líquidos estudados através das densidades relativas calculadas pela Equação 30.

4.4.4. Medições de pH e condutividade

Para a estimativa dos valores de pH, utilizou-se um pHmetro modelo 827 pH lab (Metrohm), o qual consistia de um eletrodo, um medidor de temperatura e uma unidade de aquisição de dados. Previamente aos ensaios, o equipamento foi calibrado utilizando-se duas soluções de referência (*buffers*), as quais apresentavam pH nos valores de 4 e 7.

O pH das amostras foi medido submergindo o eletrodo em um béquer contendo quantidade suficiente dos líquidos analisados, aguardando-se o equilíbrio térmico do sistema em torno de 25 °C. Nestas condições, efetuou-se, em triplicata, medições para a água destilada utilizada nos experimentos e para uma emulsão contendo 5% em massa do fluido de corte em estudo.

Visando-se obter informações relacionadas a dureza da água empregada, realizou-se ensaios de condutividade em um condutivímetro modelo 856 Conductivity Module (Metrohm), o qual consistia de um sensor a ser submergido na amostra contida em um béquer. As medidas de condutividade foram obtidas em temperatura ambiente e em triplicata para a água utilizada no preparo das emulsões analisadas.

4.4.5. Viscosimetria com viscosímetro vibracional

Análises de viscosidade para a água destilada, o fluido de corte em estudo e uma emulsão com 5% em massa do mesmo foram conduzidas em um viscosímetro vibracional SV-10 (A&D) na temperatura de 25 °C e em triplicatas. Para a estimativa das viscosidades da água destilada e da emulsão, utilizou-se como fluido de calibração a própria água destilada, para a qual o equipamento possui um sistema de correção automática do valor de viscosidade em função da temperatura (A&D, 2008). Para o fluido de corte, devido a sua viscosidade mais elevada, calibrou-se o sistema utilizando óleo de canola, cuja viscosidade na temperatura de trabalho assemelha-se com a do fluido em estudo, sendo aproximadamente 56,11 mPa.s, baseando-se nos valores de viscosidade cinemática e densidade fornecidos por Esteban et al. (2012).

Os ensaios consistiam em preencher um porta-amostra de policarbonato com aproximadamente 40 mL do líquido analisado, no qual eram submergidos dois osciladores em formato de placa e um sensor de temperatura. O funcionamento do viscosímetro vibracional baseia-se na aplicação de uma vibração constante em um oscilador imerso na amostra; ao detectar a potência necessária para a vibração, o comportamento viscoso da amostra é medido, sendo o parâmetro físico estimado o produto da viscosidade pela densidade (IZUMO, 2006).

Para se aferir a viscosidade na temperatura desejada, utilizou-se um banho termostático para realizar o ajuste de seu valor previamente aos ensaios, refrigerando a amostra a uma temperatura levemente inferior a 25 °C e aguardando a estabilização térmica do sistema como um todo após a imersão dos sensores.

4.4.6. Medições de distribuições de tamanhos e tamanhos médios de gota por espectroscopia por correlação de fótons e avaliação da reprodutibilidade do preparo de emulsões

Como mencionado, estimativas de tamanhos de gota foram obtidas utilizando-se equipamentos cujas operações baseavam-se na técnica de espectroscopia por correlação de fótons. Para obter-se a distribuição de tamanhos e o tamanho médio de gota dos sistemas em questão, preparou-se, em temperatura ambiente, 10 amostras de emulsões contendo 5% em massa do fluido de corte utilizado, analisando, em triplicatas, os parâmetros em questão.

Notou-se ainda que o fluido de corte em estudo dispersava-se em água destilada sem a necessidade de se utilizar nenhum método de agitação mecânica além da agitação manual. Esta característica é encontrada em fluidos capazes de formar microemulsões espontaneamente (LÓPEZ-MONTILLA et al., 2002), como é o caso do Kompakt YV Neu. A partir da análise dos dados obtidos de distribuições de tamanhos e tamanhos médios de gota iniciais, verificou-se também se a agitação manual era capaz de produzir emulsões com características semelhantes no que diz respeito às dimensões das gotas de suas fases dispersas.

De forma a padronizar o preparo das emulsões analisadas, a agitação manual do sistema seguiu uma rotina predefinida. O método consistia em adicionar sobre a superfície da água (previamente pesada), com o auxílio de uma pipeta, quantidades em torno de 0,50 a 0,75 g de fluido de corte e agitar o erlenmeyer com movimentos circulares por aproximadamente 10 s até a completa dispersão do fluido. Tais ações eram repetidas até se completar a massa total de fluido de corte utilizada.

4.5. Verificação da influência da diluição das amostras no tamanho médio de gota

Segundo Morrison e Ross (2002), a diluição de um sistema particulado pode interferir no equilíbrio dinâmico entre as moléculas de emulsificantes adsorvidas na superfície das partículas e livres na fase contínua, o que pode comprometer a estabilidade de uma emulsão (ASSENHAIMER, 2015). Dessa forma, ensaios que envolvem a adição eventual de meio contínuo ou aqueles que demandam o ajuste da concentração de fase dispersa para se obter intensidades de luz espalhada adequadas em uma determinada técnica de medição, podem estar sujeitos a um processo de desestabilização indesejado.

Visando-se verificar se a diluição em água destilada de uma emulsão com concentração mássica de 5% do fluido de corte em estudo está sujeita ao fenômeno mencionado, diluiu-se uma alíquota da mesma visando-se ajustar sua concentração às exigências de intensidade de luz espalhada de um N4 Plus Submicron Particle Analyzer. A diluição foi realizada em uma cubeta de vidro de forma a atingir uma taxa de contagem de 5.10^5 fótons/s. O ajuste correto da diluição para se obter sempre uma taxa de contagem constante viria a se mostrar de fundamental importância para a reprodutibilidade das medições, já que diferentes diluições e, consequentemente, diferentes taxas de contagem podem gerar tamanhos médios distintos e dependentes da concentração de fase dispersa presente na amostra (MALVERN, 2013).

Uma vez realizada a diluição, baseou-se no trabalho de Assenhaimer (2015) e aferiu-se, em triplicata, o tamanho médio das gotas da amostra ao longo de 30 corridas, o que corresponde a medidas realizadas a cada 2 min em um intervalo de tempo total de 60 min, tornando-se possível analisar o efeito da diluição após um

período de tempo muito superior àquele necessário para se realizar uma medida no equipamento utilizado.

4.6. Monitoramento da desestabilização de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento em sistema aberto

A presença de água em emulsões de fluidos de corte solúveis torna-os mais suscetíveis a uma série de desvantagens. Dentre estas, destacam-se as perdas de massa por evaporação ao longo de sua utilização, a qual pode chegar a 10% por dia (IOWA WASTE REDUCTION CENTER, 1996). Visando-se avaliar como se dá o impacto deste fenômeno na estabilidade dos sistemas em estudo, preparou-se, à temperatura ambiente, 50 g de uma emulsão contendo 5% em massa do fluido de corte descrito anteriormente respeitando-se a rotina de preparo mencionada.

O aquecimento se deu elevando-se a temperatura da emulsão até seu ponto de ebulição (aproximadamente 97 °C), mantendo-a nesta condição por determinados intervalos de tempo de forma a permitir uma perda de massa por evaporação de aproximadamente 10% a cada ciclo de aquecimento e resfriamento, visando-se simular um efeito acelerado deste processo sobre o tamanho médio de gota. A massa da emulsão era monitorada ao longo dos ensaios em intervalos de tempo pré-estabelecidos e equivalentes às perdas estipuladas, tendo sido estes estimados em ensaios prévios. Dessa forma, utilizou-se uma balança analítica localizada ao lado do sistema de aquecimento para realizar medições rápidas da massa do sistema nos instantes adequados, verificando-se assim a quantidade de massa perdida a cada ciclo de aquecimento e resfriamento. O ensaio e a metodologia descrita foram realizados em duplicata e um esquema ilustrativo da rotina de ciclos executada pode ser visualizado na Figura 27.

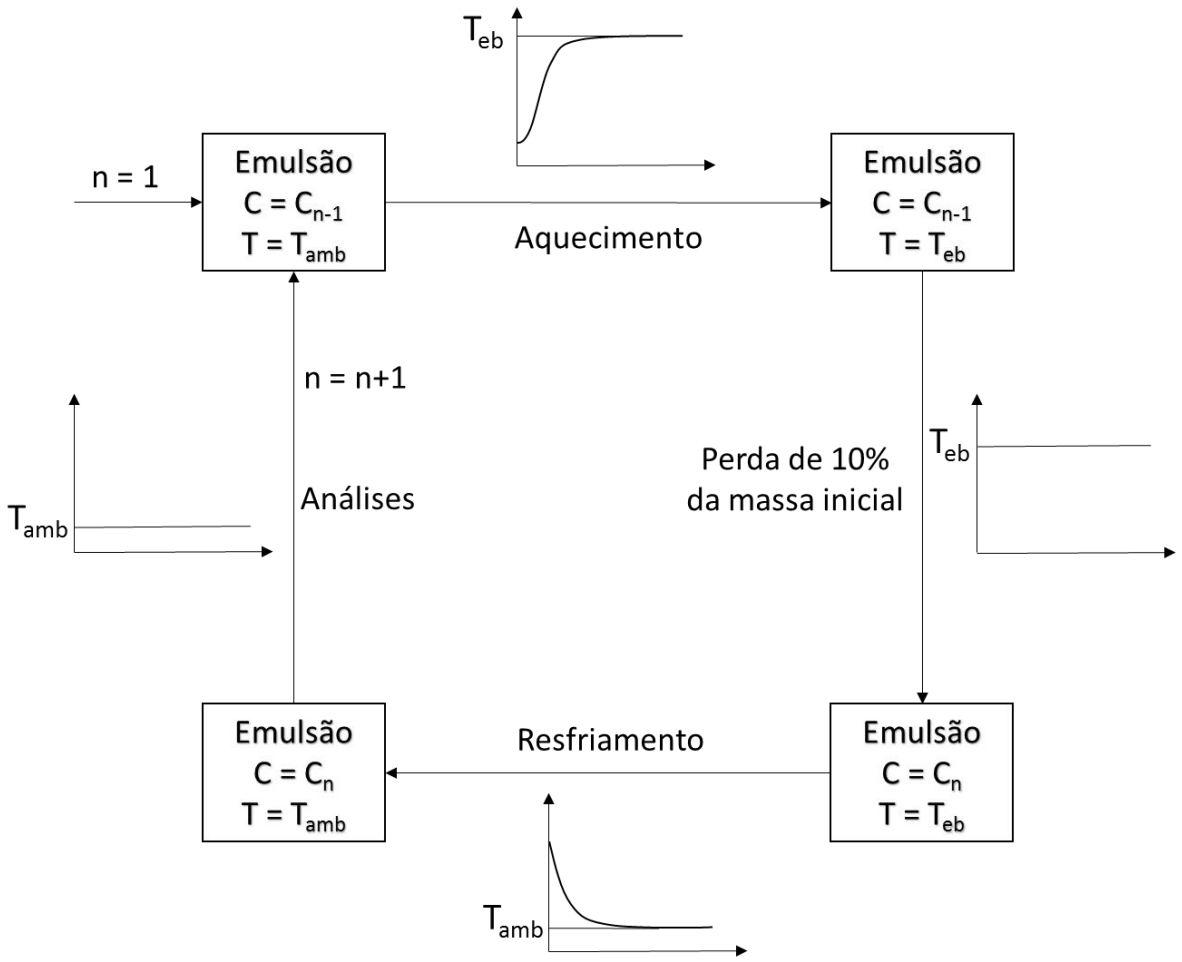


Figura 27 - Esquema da metodologia de ciclos de aquecimento e resfriamento aplicada nos ensaios com perdas progressivas de massa por evaporação, onde $\boldsymbol{n}$ indica o número do ciclo, variando de 1 a 9, $\boldsymbol{C_{n-1}}$ é a concentração de fase dispersa no início do ciclo e $\boldsymbol{C_n}$ é a concentração de fase disperso no final do ciclo.

Cada ciclo era finalizado resfriando-se a emulsão até a temperatura ambiente e obtendo-se, em seguida, seu espectro de extinção e seu tamanho médio de gota. Iniciava-se, então, o próximo ciclo de aquecimento e resfriamento, completando-se o ensaio quando uma perda acumulada de 90% da massa da emulsão fosse atingida. Definindo-se as perdas de massa acumuladas (em relação à massa inicial) e as concentrações mássicas correspondentes ao final de cada ciclo de aquecimento e resfriamento, obteve-se a Tabela 6.

Tabela 6 – Planejamento das perdas de massa e as respectivas concentrações de uma amostra submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento em sistema aberto.

		Perda de massa acumulada (%)	**Concentração da amostra (%)**
	Início	0	5,0
	1	10	5,6
	2	20	6,3
	3	30	7,1
	4	40	8,3
Ciclo	5	50	10,0
	6	60	12,5
	7	70	16,7
	8	80	25,0
	9	90	50,0

Em consequência da transferência de massa do óleo constituinte da fase dispersa da emulsão ocorrer via dissolução e difusão através do filme de fase aquosa e não através da penetração de gotas na interface com o ar, a taxa de evaporação da fase dispersa é retardada em relação àquela do óleo quando puro, sendo ainda mais lenta para fluidos com baixa solubilidade em água (ARANBERRI et al., 2004). Dessa forma, para fins comparativos, estimaram-se os tamanhos médios de gota e os espectros de emulsões com concentrações equivalentes àquelas obtidas ao longo da evaporação da amostra mencionada (como indicadas na terceira coluna da Tabela 6), supondo-se que apenas o meio contínuo (água) fosse perdido durante os ensaios.

4.7. Avaliação da influência da reposição de água a emulsões submetidas a perdas controladas de massa por evaporação

Como comentado, a água constituinte da fase contínua de emulsões utilizadas em processos da indústria metalmecânica evapora-se com o decorrer do tempo em consequência das elevadas temperaturas que tais fluidos estão sujeitos. Estima-se que cerca de 14 milhões de galões de água por ano são utilizados para repor o volume perdido por evaporação durante processos de usinagem em geral, o que representa, aproximadamente, um uso diário de 4,07 galões por maquinário (DAHMUS; GUTOWSKI, 2004). A reposição incorreta da massa evaporada na forma de meio contínuo, isto é, adicionando-se água sem as concentrações de componentes adequadas à estabilidade, pode induzir à instabilidade do sistema, conduzindo-o a

fenômenos como *creaming* e coalescência de gotas (FAIRHURST; DUKHIN; KLEIN, 2013).

Visando avaliar o impacto da perda e reposição de água evaporada em três níveis de intensidade, preparou-se, à temperatura ambiente, emulsões contendo 5% em massa do fluido de corte em estudo, totalizando 50 g cada uma. Em duplicata, um total de 10 ciclos de aquecimento e resfriamento foi realizado, nos quais se elevava a temperatura da amostra até seu ponto de ebulição e se iniciava o processo de resfriamento logo que 5%, 20% ou 50% de sua massa inicial havia sido perdida, retornando-se ao final à temperatura ambiente. O método de monitoramento da massa perdida foi o mesmo descrito na seção 4.6.

Uma vez finalizado o ciclo, completava-se as massas perdidas adicionando-se água destilada, supondo-se que toda a perda fosse proveniente apenas da evaporação da fase contínua. Finalmente, media-se o tamanho médio de gota e o espectro de extinção, iniciando-se, em seguida, o próximo ciclo de aquecimento e resfriamento. Um esquema ilustrativo da rotina de ciclos executada pode ser visualizado na Figura 28.

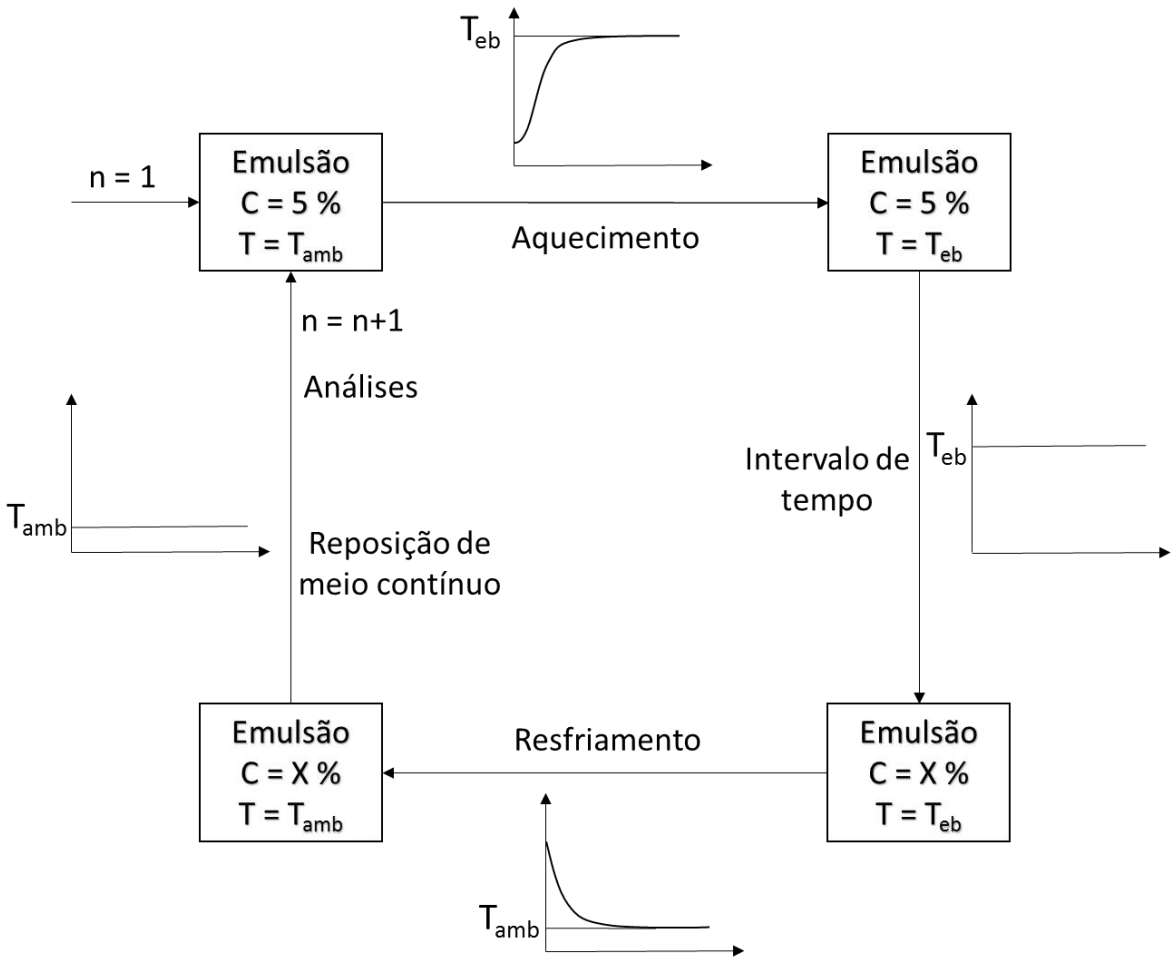


Figura 28 - Esquema da metodologia de ciclos de aquecimento e resfriamento aplicada nos ensaios com perdas e reposições de massa por evaporação, onde $\boldsymbol{n}$ indica o número do ciclo, variando de 1 a 10 e $\boldsymbol{X}$ é a concentração de fase dispersa após perda de massa por evaporação.

4.8. Monitoramento da desestabilização de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento em sistema com condensador

Visando-se eliminar a influência da perda de massa por evaporação, acoplou-se um condensador ao erlenmeyer utilizado de forma a minimizar a perda de volume de uma amostra de concentração mássica de 5% de fluido de corte, com uma massa inicial de 50 g. As emulsões foram preparadas na temperatura ambiente e os ensaios realizados em duplicata.

Um total de 10 ciclos foi realizado, aquecendo-se a amostra até seu ponto de ebulição e mantendo-a nesta temperatura por intervalos de tempo equivalentes às perdas de massa de 5%, 20% e 50%, como pode ser visto na Tabela 7. Em seguida, resfriava-se a emulsão até à temperatura ambiente e obtinha-se seu tamanho médio

de gota e seu espectro de extinção. Um esquema ilustrativo da rotina de ciclos executada pode ser visualizado na Figura 29.

Tabela 7 - Tempos de aquecimento equivalentes às perdas de massa estipuladas na seção 4.7.

Perda de massa por ciclo	Tempo de aquecimento equivalente (min)
5%	6,0
20%	11,5
50%	22,0

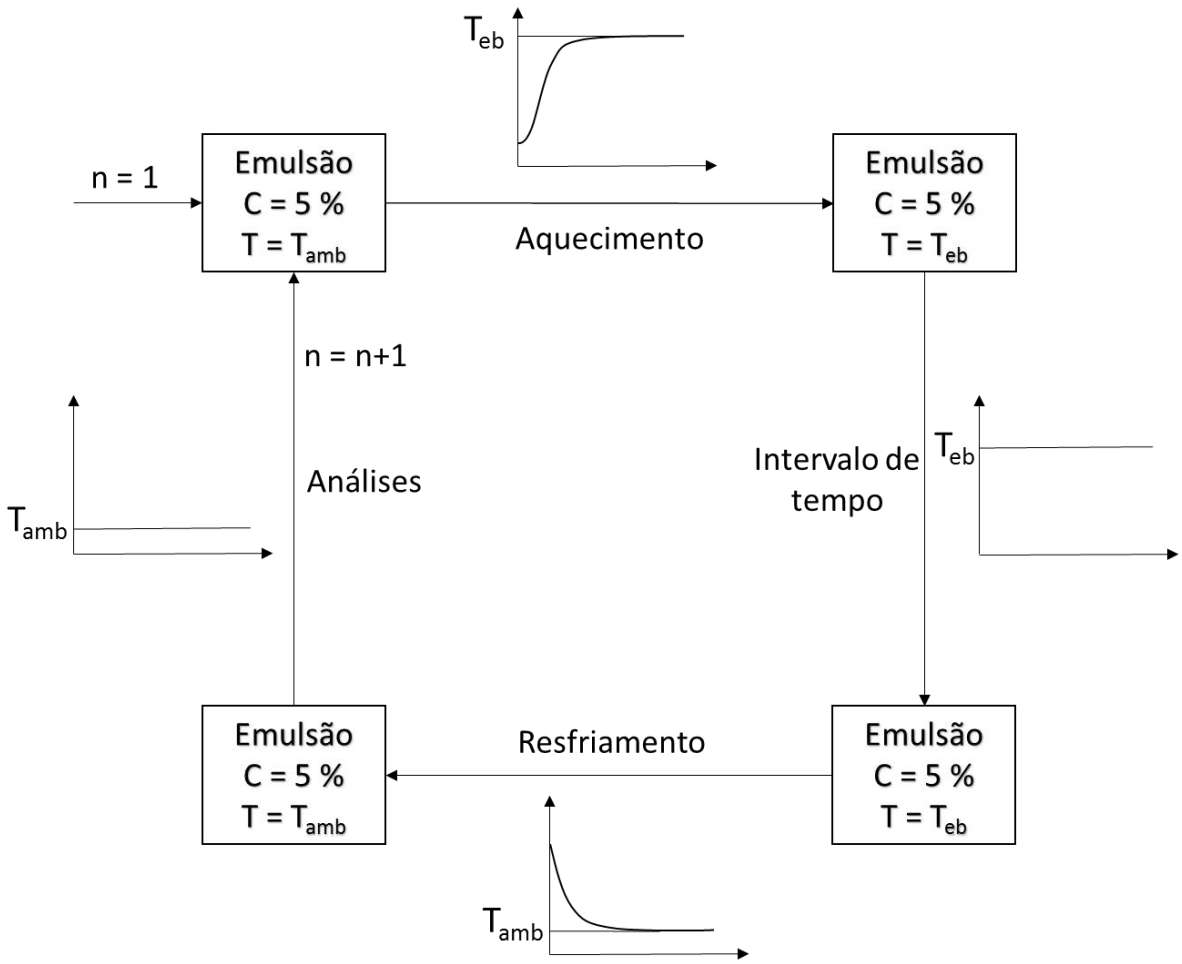


Figura 29 - Esquema da metodologia de ciclos de aquecimento e resfriamento aplicada nos ensaios com a utilização de um condensador acoplado ao sistema, onde $\boldsymbol{n}$ indica o número do ciclo, variando de 1 a 10.

4.9. Evolução de distribuições de tamanhos de gota para emulsões submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento com diferentes durações

Uma vez estudada a influência da perda e reposição de meio contínuo durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, analisou-se como distribuições de tamanhos de gota evoluem conforme uma amostra é submetida a ciclos com diferentes tempos de aquecimento. Sabe-se que tais distribuições fornecem informações relevantes sobre a estabilidade de sistemas do tipo óleo em água (IYER et al., 2015), podendo ser utilizadas para o monitoramento de fenômenos de desestabilização ocorrentes.

Visando-se acompanhar a desestabilização térmica das emulsões estudadas, preparou-se, à temperatura ambiente, amostras de 50 g apresentando uma concentração mássica de 5% do fluido de corte em análise, seguindo-se a mesma rotina de preparo empregada nos ensaios anteriores. Sabendo-se que a perda de massa por evaporação não resulta em impactos consideráveis, realizou-se, em duplicata, ciclos de aquecimento e resfriamento acoplando-se um condensador de forma a explorar apenas o efeito do tempo de exposição a elevadas temperaturas.

Os intervalos de tempo de aquecimento selecionados foram de aproximadamente 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min, resfriando-se a amostra ao final dos ciclos até a temperatura ambiente. Decidiu-se iniciar os ensaios com ciclos de apenas 5 min para se avaliar o impacto da temperatura antes desta atingir o ponto de ebulição do sistema estudado (como será verificado na seção 5.3), aumentando-se continuamente o tempo de exposição ao calor. Dessa forma, visa-se avaliar alterações progressivas nas distribuições de tamanho de gota obtidas por espectroscopia por correlação de fótons, como formação de picos secundários e deslocamento das distribuições no sentido de tamanhos de gota superiores. Em paralelo, também se obteve espectros de extinção de luz a fim de se avaliar a amostra ensaiada através do *wavelength exponent*. A Figura 29 mostrada anteriormente também ilustra a metodologia conduzida na realização dos ciclos dos ensaios em questão

4.10. Análise do efeito das condições de preparo de emulsões sobre o tamanho médio de gota inicial

Notou-se que dois parâmetros característicos da etapa de preparo das emulsões desempenhavam papéis de grande importância para a obtenção de diferentes tamanhos médios de gota: a temperatura do meio contínuo (no caso, água destilada) e o intervalo de tempo decorrido entre a adição do fluido de corte sobre a superfície da água e a agitação. Com o intuito de se verificar a importância desses parâmetros para a obtenção de tamanhos de gota específicos e como a reprodutibilidade dos ensaios é afetada durante a rotina de preparo das emulsões, planejaram-se experimentos, em triplicata, variando-se ambos os parâmetros e medindo-se o tamanho médio de gota por espectroscopia por correlação de fótons e o espectro de extinção por espectroscopia UV-Vis. A rotina de preparo das amostras, contendo 5% em massa do fluido de corte mencionado, se deu seguindo-se os passos abaixo:

1. Pesagem de 7,6 g de água destilada em um frasco de vidro;
2. Estabilização térmica da massa de água utilizando-se um banho termostático em uma temperatura selecionada;
3. Adição de 0,4 g do fluido de corte em estudo por meio de gotejamento sobre a superfície da água, permanecendo o sistema em repouso por intervalos de tempo programados.

As temperaturas selecionadas para os ensaios foram 10 °C, 15 °C, 20 °C e 25 °C. Os intervalos de tempo, por sua vez, variaram entre 0 (agitação imediata) e 60 minutos cronometrados a partir do final da adição de fluido sobre a fase aquosa. Um esquema do sistema em questão pode ser visualizado na Figura 30 a seguir.

Figura 30 - Esquema da camada de fluido de corte em repouso sobre a superfície da água destilada, permanecendo nesta configuração por intervalos de tempo determinados antes da agitação do sistema.

4.11. Aferição de tamanhos médios de gota e espectros de extinção de luz ao longo da altura de um sistema composto por fluido de corte em repouso sobre a superfície da água

Alterações nos tamanhos médios de gota iniciais de emulsões serviram como ponto de partida para uma investigação mais detalhada do fenômeno. A priori, tem-se um sistema no qual o fluido de corte utilizado repousa sobre a superfície da água destilada utilizada como meio contínuo, como esquematizado na Figura 30 anteriormente. Devido à complexidade do sistema, uma análise rigorosa ao longo da extensão da amostra torna-se necessária para compreender a dinâmica dos processos ocorrentes em nível microscópico, assim como visualizar as diversas camadas com características distintas existentes ao longo de seu eixo vertical.

Tendo-se como objetivo fazer uma análise do ponto de vista espectroscópico e baseando-se em tamanhos médios de gota, preparou-se, à temperatura ambiente, uma amostra contendo 5% em massa do fluido de corte empregado, totalizando um volume de aproximadamente 100 mL. Todo o preparo da amostra se deu diretamente em um funil de decantação montado sobre um suporte metálico de bancada, mantendo o sistema em repouso absoluto por um intervalo de 80 minutos. Uma vez decorrido este tempo, iniciou-se a coleta de alíquotas de aproximadamente 3 mL utilizando-se tubos de Eppendorf e controlando-se a vazão de saída de forma a se

obter volumes discretizados ao longo da altura da amostra. Após terem sido coletadas 32 alíquotas, analisou-se cada uma aferindo-se o tamanho médio das gotas presentes e seu correspondente espectro de extinção de luz.

5. RESULTADOS

5.1. Propriedades dos materiais utilizados

Compilando-se os valores medidos das principais propriedades dos materiais utilizados, obtêm-se as Tabelas 8, 9 e 10 a seguir.

Tabela 8 - Valores das principais propriedades da água destilada utilizada no preparo das emulsões na temperatura ambiente.

Água destilada	
Propriedade	Valor
Densidade (g/cm³)	0,997
Viscosidade (mPa.s)	0,89
pH	7,1
Tensão superficial (mN/m)	73,6
Índice de refração	1,333

Tabela 9 - Valores das principais propriedades do fluido de corte empregado no preparo das emulsões estudadas na temperatura ambiente.

Kompakt YV Neu	
Propriedade	Valor
Densidade (g/cm³)	0,957
Viscosidade (mPa.s)	62,14
Tensão superficial (mN/m)	33,1
Índice de refração	1,432
Aparência	Marrom translúcido

Tabela 10 - Valores das principais propriedades de uma emulsão preparada com 5% em massa do fluido de corte em estudo na temperatura ambiente.

Emulsão 5%	
Propriedade	Valor
Densidade (g/cm³)	0,995
Viscosidade (mPa.s)	1,08
pH	8,4
Tensão superficial (mN/m)	37,4
Índice de refração	1,338
Tamanho médio de gota (nm)	27,6
Aparência	Azul translúcido

Baseando-se nos valores das propriedades aferidas da água destilada, observou-se que esta atendia as exigências necessárias recomendadas pelo fabricante do fluido de corte e pela literatura especializada na área, uma vez que a qualidade da mesma quando utilizada como meio dispersante é um fator determinante para a estabilidade de emulsões, podendo influenciar negativamente as propriedades físico-químicas de surfactantes presentes no sistema (CHI-CHU; TAI-LIN, 1989).

A dureza da água, a qual pode ser correlacionada com a sua respectiva condutividade (HESTON, 2015), mostra-se como um fator que contribui para o aumento da instabilidade de emulsões, entre elas aquelas preparadas utilizando-se fluidos de corte (PAUL et al., 2015). Experimentalmente, obteve-se um valor médio de condutividade da água utilizada de aproximadamente 10,4 µS/cm, o que é relativamente próximo ao valor típico encontrado na literatura para a água destilada (BATISTA; FILIPE, 2007), apresentando, assim, valores muito baixos de grau de dureza.

Observando-se as principais características de uma emulsão preparada utilizando-se o fluido de corte em estudo, destaca-se seu reduzido tamanho médio de gota, o que a faz adquirir uma aparência transparente e azulada (tal transparência, muitas vezes, é tida como uma qualidade vantajosa e diferencial segundo os fabricantes, uma vez que se torna possível enxergar a região de corte com mais facilidade). Esta característica se deve ao maior espalhamento da luz com comprimentos de onda menores (na faixa do azul), uma vez que, neste intervalo de tamanhos de gota, predomina-se o fenômeno de espalhamento de Rayleigh (SAKURADA; NAKAMURA, 2002), o qual é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda da radiação incidente, como descrito pela Equação 17.

Figura 31 – Amostra de emulsão contendo 5% do fluido de corte em estudo. Destaca-se sua transparência e coloração azulada, típica de sistemas com gotas nanométricas.

Como será comentado mais adiante, as emulsões analisadas apresentam considerável estabilidade, o que é consequência da formulação do fluido de corte ter sido desenvolvida com o objetivo de atingir características específicas de performance (YUE et al., 1999), como longos intervalos de tempo de utilização sob condições adversas. Portanto, visando-se detectar pequenas alterações nas dimensões das gotas, decidiu-se utilizar distribuições de tamanhos baseando-se em intensidades de luz espalhada, uma vez que estas dão maior importância a tamanhos de gota maiores quando comparadas a distribuições de tamanhos baseadas no número de partículas ou em seus respectivos volumes (MERKUS, 2009). Tal constatação pode ser feita observando-se que a área projetada de uma gota (esfera), cuja influência é decisiva na intensidade de luz espalhada, é proporcional ao quadrado do raio da mesma, tornando, assim, partículas de tamanhos maiores mais valorizadas.

Dessa forma, constatou-se que uma emulsão nova do fluido de corte em estudo possui gotas com uma distribuição de tamanhos monomodal, apresentando um tamanho médio de gota em torno de 27,6 nm, como pode ser visto na Figura 32.

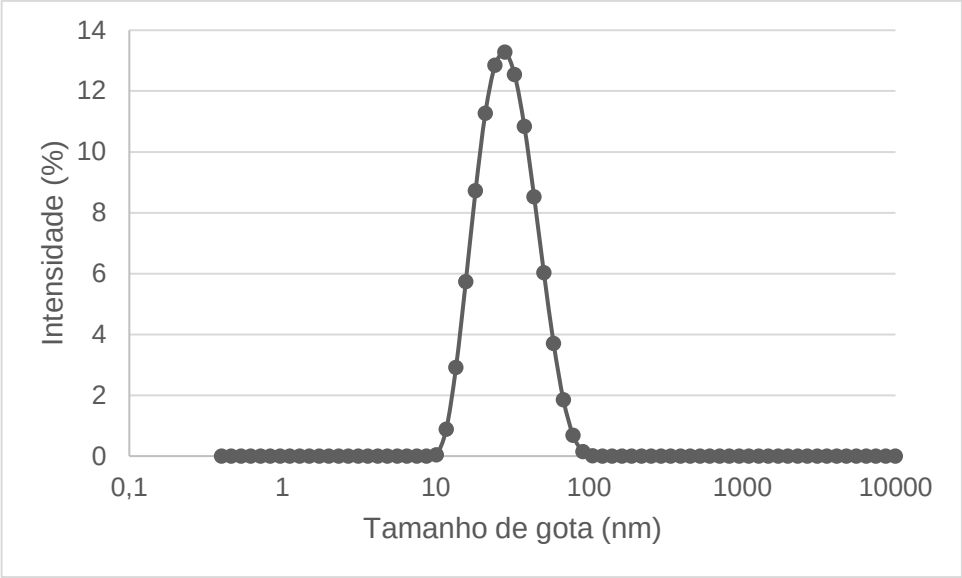


Figura 32 - Distribuição de tamanhos de gota baseada na intensidade de luz espalhada para uma emulsão nova do fluido de corte em estudo.

Ressalta-se que o tamanho médio de gota indicado anteriormente e os utilizados nos demais estudos correspondem àqueles obtidos pela equação de Stokes-Einstein (Equação 15) a partir da estimativa do coeficiente de difusão das partículas sujeitas ao movimento Browniano, sendo este o parâmetro recomendado quando se deseja realizar análises de controle de qualidade por meio da técnica de espectroscopia por correlação de fótons (MALVERN, 2013).

Com relação à tensão superficial da emulsão ensaiada, nota-se um valor consideravelmente reduzido, que se distancia consideravelmente daquele referente a água destilada, caracterizando a presença de espécies tensoativas em sua formulação, como surfactantes e emulsificantes. Esta redução é vantajosa para o processo de usinagem em si, já que emulsões com baixas tensões superficiais apresentam maiores capacidades de molhabilidade, espalhando-se melhor sobre a peça trabalhada e a ferramenta empregada (MASTER CHEMICAL CORPORATION, 2006), diminuindo a temperatura na região de corte quando comparada às emulsões com tensões mais elevadas. O aumento da viscosidade ao dispersar-se o fluido, por sua vez, também favorece a diminuição desta temperatura e de forças envolvidas no processo de corte (BITTORF; KAPOOR; DEVOR, 2011).

Destaca-se também o pH resultante da dispersão do fluido de corte, sendo este levemente básico, o que pode ser considerado como indicativo de ausência de atividade microbiana no mesmo. Observando-se a Tabela 3, percebe-se que o pH previsto, segundo o fornecedor, para uma emulsão preparada com o fluido em questão está entre 8,3 e 9,4, estando contido neste intervalo o pH medido experimentalmente, o que corresponde aproximadamente àquele esperado de emulsões de fluido de corte em geral (STATOIL, 2015).

Finalmente, os valores das propriedades analisadas do fluido de corte puro mostraram-se próximos àqueles informados na Tabela 3, apresentando um pequeno desvio em consequência da temperatura de aferição utilizada pelo fornecedor (20 °C), como se pode perceber com os valores do índice de refração e densidade. A viscosidade dinâmica medida, por sua vez, foi de aproximadamente 62,1 mm²/s, sendo que a apresentada na Tabela 3 foi de 70 mm²/s. Tal diferença mais significativa é consequência da considerável dependência da viscosidade com relação à temperatura, podendo-se haver variações de até -10%/°C (A&D, 2008). Referindo-se ao valor de tensão superficial obtido, observa-se que este se encontra no intervalo típico de valores constatados para óleos solúveis, entre 30 e 40 mN/m (MASTER CHEMICAL CORPORATION, 2006).

Figura 33 - Amostra do fluido de corte Kompakt YV Neu utilizado no estudo, o qual apresenta aspecto transparente e coloração tendendo ao marrom.

5.2. Estimativa da temperatura de operação da chapa de aquecimento

A temperatura da chapa utilizada para a realização de ciclos de aquecimento e resfriamento mostrou-se oscilante em um determinado intervalo de valores, o qual situava-se abaixo da temperatura nominal definida pela chave seletora do equipamento.

Sabe-se que o sistema de controle de temperatura da chapa emprega um termostato capilar (FISATOM, 2009), o que sugere que a oscilação observada é consequência natural da passagem ou não de corrente elétrica pela resistência do equipamento, uma vez que este se vale do efeito Joule para sua operação. Na Tabela 11 estão resumidos os valores de temperatura mínima e máxima obtidos em cada ensaio realizado, assim como a temperatura média do intervalo registrado.

Tabela 11 - Temperaturas máxima, mínima e média da chapa de aquecimento.

Ensaio	$T_{mín}$**(° C)**	$T_{máx}$ **(°C)**	$T_{média}$ **(°C)**
1	269,8	275,8	272,8
2	264,8	276,2	270,5
3	260,1	279,4	269,8

Dos dados coletados, nota-se que a chapa aquecedora pode oscilar até 20 °C entre valores mínimos e máximos, apresentando, no entanto, temperaturas médias nestes intervalos muito próximas, em torno de 271 °C. Ressalta-se ainda que tal valor é praticamente 30 °C inferior àquele indicado na chave seletora, justificando a importância de se avaliar a temperatura real de operação a ser utilizada em futuros balanços energéticos.

5.3. Curvas de aquecimento e resfriamento das amostras

Para todos os ensaios realizados, considerou-se que as curvas de aquecimento e resfriamento das emulsões eram aproximadamente as fornecidas nas Figuras 34 e 35, obtidas experimentalmente.

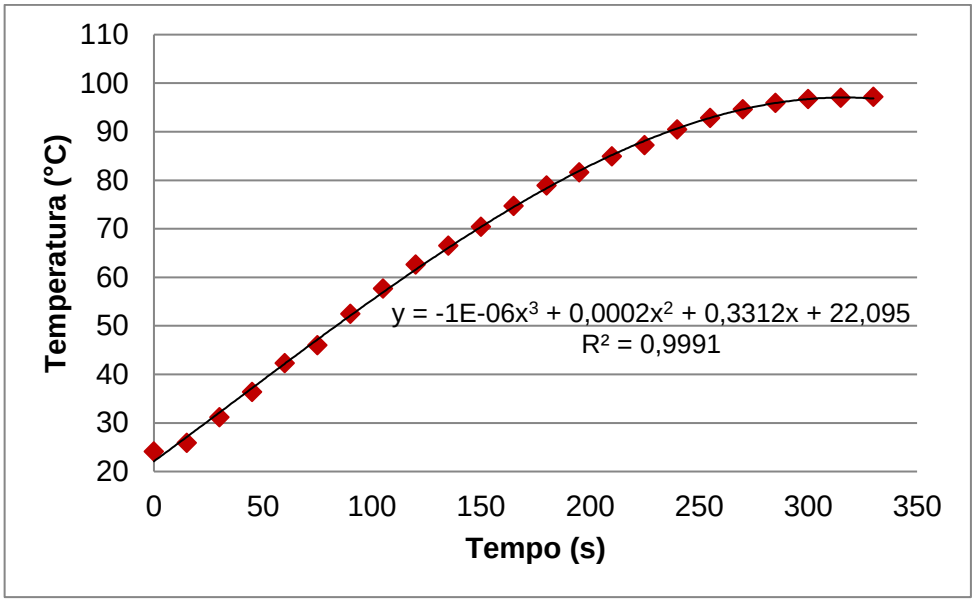


Figura 34 - Curva de aquecimento descritiva dos ciclos realizados com emulsões do fluido de corte em estudo.

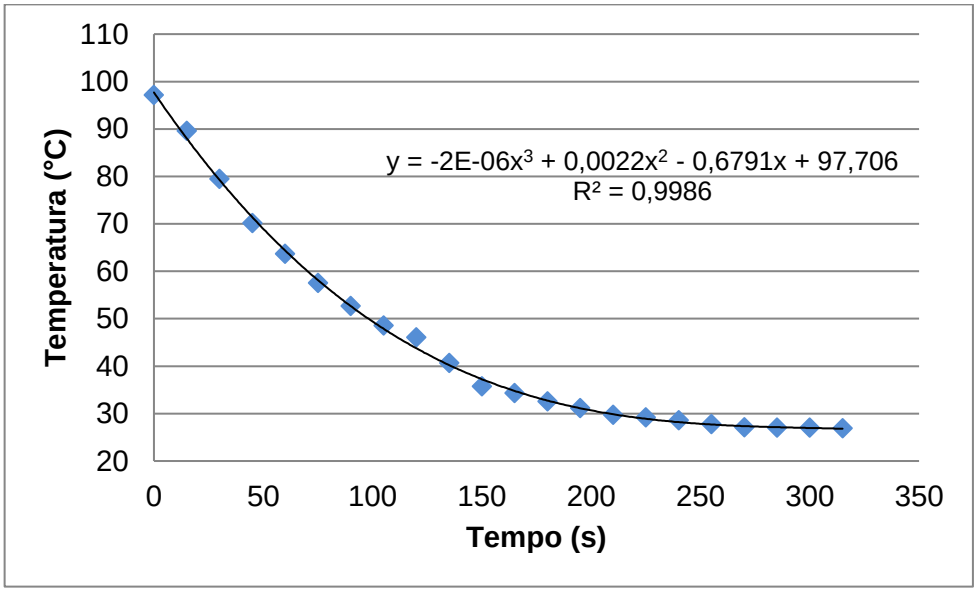


Figura 35 - Curva de resfriamento descritiva dos ciclos realizados com emulsões do fluido de corte em estudo.

De forma a assegurar que todo o volume de amostra se encontrava na mesma temperatura no decorrer dos ensaios, selecionou-se um erlenmeyer cujo volume proporcionasse um nível de líquido reduzido, garantindo-se a eficiência no transporte de calor e a homogeneidade de temperatura, desconsiderando-se, assim, a utilização de qualquer tipo de agitador mecânico, uma vez que este se tornaria uma variável de impacto adicional no processo de coalescência e desestabilização das emulsões devido à aplicação constante de cisalhamento.

Das figuras anteriores, verifica-se que, para 50 g de emulsão, o tempo necessário para se atingir a temperatura máxima, isto é, a temperatura de ebulição do sistema, é, em média, 300 s. Com relação ao processo de resfriamento, observa-se que também são necessários, aproximadamente, 300 s para que uma emulsão retorne à temperatura ambiente (em torno de 25 °C).

Para ambas as curvas, ajustaram-se polinômios de terceiro grau, os quais apresentaram coeficientes de determinação muito próximos da unidade. Nota-se que a taxa de elevação ou redução da temperatura do sistema diminui progressivamente no decorrer do tempo, a qual é uma consequência natural da diminuição, em módulo, da diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura da fonte ou sumidouro de calor. Observa-se ainda que nos 15 s iniciais da etapa de aquecimento, há uma pequena resistência à elevação da temperatura, o que pode ser justificada pelo fato do erlenmeyer utilizado no ensaio ainda estar em uma temperatura baixa, dificultando a transferência de calor à amostra.

5.4. Curva de aquecimento da água do reservatório de resfriamento

O resfriamento de uma amostra de fluido de corte de sua temperatura de ebulição até a temperatura ambiente ocasionou uma elevação gradual da temperatura da água contida no reservatório de resfriamento. A curva de aquecimento obtida pode ser visualizada na Figura 36 a seguir.

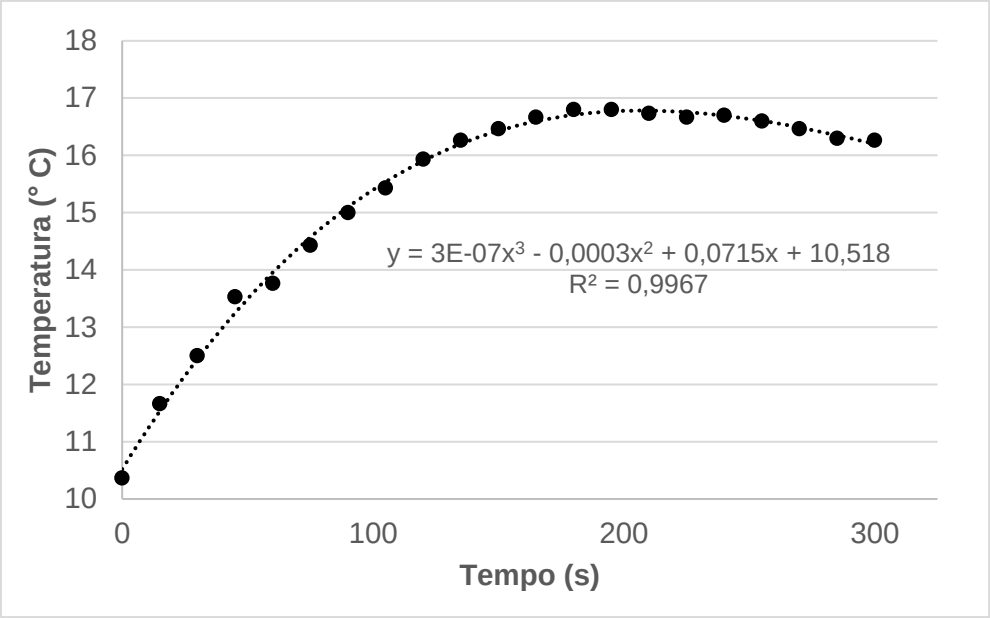


Figura 36 - Curva de aquecimento da água utilizada para o resfriamento das amostras de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento.

Nota-se, pela curva anterior, que a temperatura inicial da água em cada etapa de resfriamento é em torno de 10,4 °C, a qual se eleva gradualmente em consequência da imersão do erlenmeyer contendo a amostra aquecida, atingindo um valor máximo de, aproximadamente, 16,8 °C. Observa-se, ainda, que nos instantes finais do processo a temperatura começa a ser reduzida novamente conforme a retirada de calor pela água proveniente do banho termostático torna-se superior ao calor fornecido pela amostra refrigerada.

Ajustando-se um polinômio do terceiro grau para os dados obtidos, obtém-se um coeficiente de determinação muito próximo da unidade e permite cálculos de balanço de energia mais precisos, como será abordado mais adiante. Observa-se também que o tempo necessário para que a temperatura da água do reservatório retorne à temperatura inicial, ou seja, aproximadamente 10,4 °C, é consideravelmente reduzido, não ocasionando prejuízos para as etapas de resfriamento de ciclos de aquecimento e resfriamento realizados em sequência

5.5. Influência da diluição no tamanho médio de gota de uma emulsão

Os tamanhos médios de gota obtidos com a diluição da emulsão analisada em função do tempo estão indicados na Figura 37. O ensaio foi realizado tomando-se como referência a intensidade da luz espalhada pela emulsão após ser diluída, adicionando-se água destilada ao sistema até obter-se um valor de aproximadamente $5x10^5$ contagens/s em um sensor localizado a 90° do feixe de luz incidente.

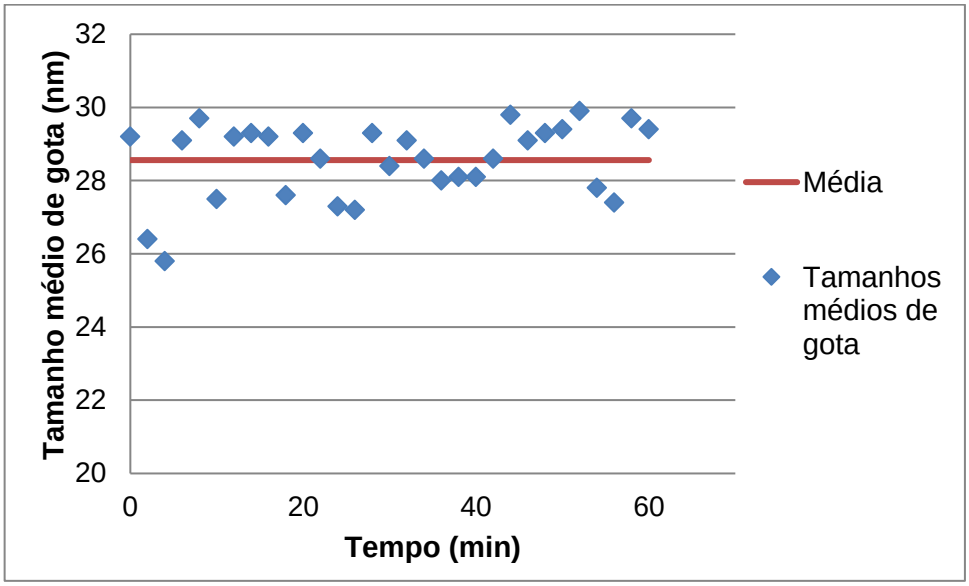


Figura 37 - Tamanhos médios de gota de uma amostra de emulsão diluída em função do tempo.

Pelos dados obtidos, nota-se que o valor do tamanho médio de gota de uma emulsão após esta ser diluída está sujeito a flutuações inerentes do método de medição utilizado, não se observando nenhuma tendência que possa ser relacionada ao fato da amostra ter sido diluída. Afirma-se ainda que o tamanho médio de gota da amostra em questão, calculado através da média dos tamanhos médios, foi de, aproximadamente, 29 nm, apresentando um desvio padrão de 1 nm.

Das observações realizadas, afirma-se ser segura a diluição das amostras para a medição de tamanhos médios de gota em equipamentos cuja intensidade de luz espalhada deve ser ajustada para valores ideais, a fim de se evitar interferências como baixa relação sinal/ruído, múltiplo espalhamento de luz e interações partícula-partícula que comprometam a livre difusão das mesmas ao longo do volume da amostra (MALVERN, 2013). Estes resultados, dessa forma, estão de acordo com aqueles

apresentados por Assenhaimer (2015) para uma emulsão do mesmo fluido de corte empregado neste estudo.

5.6. Reprodutibilidade das emulsões preparadas por meio de agitação manual

A agitação manual durante o preparo das emulsões analisadas mostrou-se muito eficiente para a dispersão do fluido de corte utilizado, comprovando ser necessária apenas uma pequena quantidade de energia para a completa homogeneização de sistemas que empregam fluidos capazes de se emulsionar espontaneamente (ADAMSON; GAST, 1997). Dessa forma, o preparo das emulsões seguindo-se a rotina estabelecida produziu amostras com tamanhos médios e distribuições de tamanhos de gota muito semelhantes.

Na Tabela 12 estão compilados os diâmetros médios obtidos para as 10 amostras analisadas. Destaca-se a proximidade de seus valores, cujo desvio padrão é de aproximadamente 0,42 nm.

Tabela 12 - Tamanhos médios de gota para amostras de emulsões preparadas por agitação manual.

Amostra	**Tamanho médio (nm)**
1	27,49
2	27,60
3	27,56
4	28,34
5	27,33
6	27,93
7	27,16
8	27,91
9	26,94
10	27,95
Média	27,62

Verificando-se as distribuições de tamanhos de gota, a fim de se detectar alterações no comportamento monomodal destas em função da agitação manual, não se constatou oscilações consideráveis, como se pode observar na Figura 38.

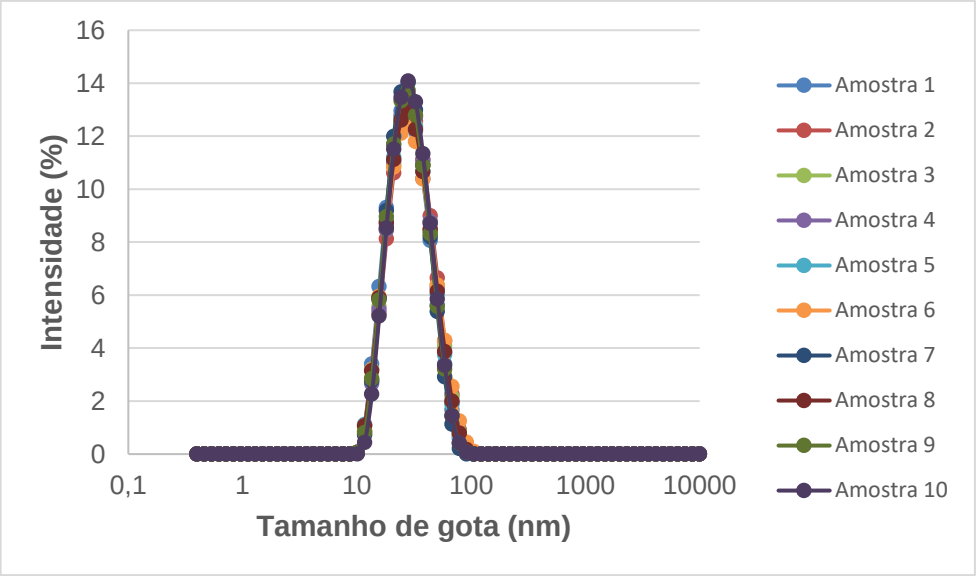


Figura 38 - Distribuições de tamanhos de gota com relação à intensidade de luz espalhada para amostras preparadas por agitação manual.

Nota-se que todas as distribuições de tamanhos obtidas coincidem em torno de uma distribuição média, apresentando-se um desvio padrão médio de apenas 0,091% para a intensidade de luz espalhada por cada classe de tamanho de gota. Assim, uma considerável reprodutibilidade das características das emulsões, quanto ao tamanho médio de gota, pode ser obtida mesmo quando as amostras são preparadas utilizando-se agitação manual.

5.7. Estimativa dos índices de refração dos meios dispersante e disperso e sua dependência com relação à concentração mássica de fluido de corte

Os índices de refração da água destilada (meio dispersante) e do fluido de corte Kompakt YV Neu (meio disperso), obtidos experimentalmente à temperatura ambiente, encontram-se indicados na Tabela 13, sendo apresentados valores médios obtidos para a luz visível (comprimentos de onda entre 400 e 700 nm).

Tabela 13 - Índices de refração medidos experimentalmente para a água destilada, para o fluido de corte e para uma emulsão deste.

	Índice de refração
Água destilada	1,333
Emulsão 5%	1,338
Kompakt YV Neu	1,432

A técnica de medição mostrou-se muito eficiente e precisa, apresentando reprodutibilidade e resultados muito próximos àqueles encontrados na literatura, como observado com relação à água destilada (POLING et al., 2008). Para o fluido de corte, o valor obtido foi levemente superior ao apresentado na Tabela 3 e fornecido pelo fabricante, o qual pode ter sido aferido em uma temperatura e comprimento de onda diferentes daqueles utilizados neste estudo, já que o índice de refração se mostra dependente de mudanças em tais parâmetros (CHANTRAPORNCHAI; CLYDESDALE; MCCLEMENTS, 2001). Uma emulsão com concentração mássica de 5%, por sua vez, apresentou um valor de índice de refração médio muito próximo ao da fase dispersante.

Quando se plotam os índices de refração de emulsões com concentrações progressivamente crescentes de fase dispersa, obtém-se a Figura 39 a seguir.

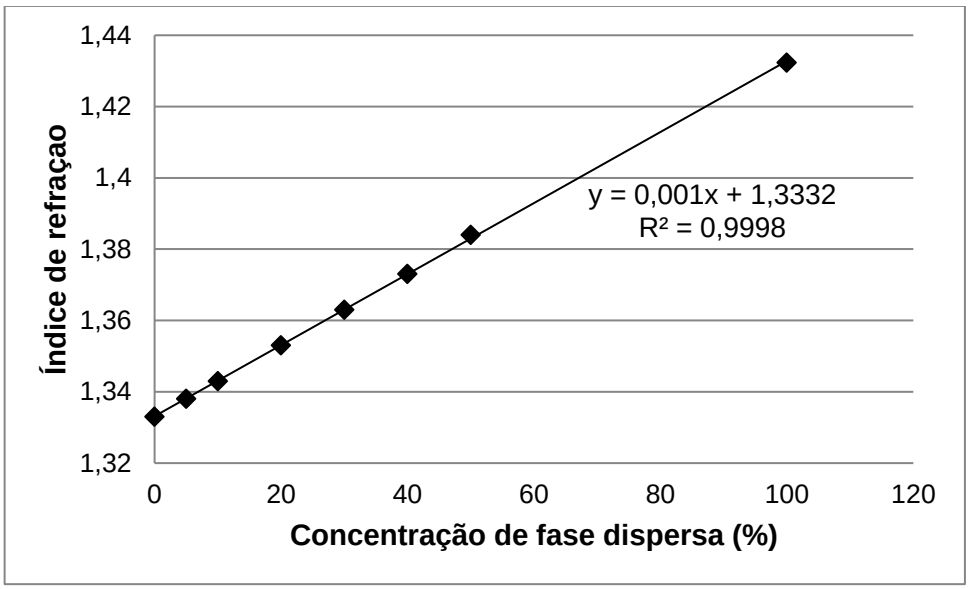


Figura 39 - Dependência do índice de refração com relação à concentração mássica de fase dispersa.

Nota-se que há uma forte dependência linear entre o índice de refração e a concentração de fase dispersa, o que viabiliza a sua utilização para a verificação de alterações ocorrentes durante processos de usinagem, como perdas de massa por evaporação de meio contínuo (IOWA WASTE REDUCTION CENTER, 1996). A validação dos dados acima pode ser realizada ponderando-se os índices de refração da fase dispersa e da fase contínua com base em suas concentrações mássicas

(SUN; ERICKSON; PARR, 2005), o que mostra que os dados obtidos experimentalmente condizem com aqueles calculados a partir deste raciocínio.

Tabela 14 - Índices de refração experimentais e calculados através da ponderação com base nas concentrações mássicas das fases.

Concentração mássica (%)	n_{exp}	n_{calc}
0	1,333	1,333
5	1,338	1,338
10	1,343	1,343
20	1,353	1,353
30	1,363	1,363
40	1,373	1,373
50	1,384	1,383
100	1,432	1,432

Além disso, alterações significativas no índice de refração constituem um forte indicativo de que a composição química do sistema se modificou, podendo ser assim utilizado como uma ferramenta alternativa para o acompanhamento da qualidade de emulsões.

5.8. Variação do *wavelength exponent* para uma emulsão submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento em sistema aberto

As concentrações médias obtidas ao longo dos ciclos de aquecimento e resfriamento em sistema aberto estão resumidas na Tabela 15, cujos valores foram estimados supondo-se que toda a perda de massa fosse consequente da evaporação da fase contínua. Nota-se que o último ciclo de aquecimento e resfriamento não conseguiu atingir a concentração previamente definida (50%), consequência da já elevada concentração de fase dispersa da amostra, a qual dificulta a evaporação da fase contínua devido às fortes interações coloidais existentes em sistemas com alta fração volumétrica de gotas de óleo. Para os casos de emulsões diluídas, a taxa de evaporação da fase aquosa é praticamente igual àquela observada para a água pura (ARANBERRI et al., 2004).

Tabela 15 - Concentração média da amostra submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento nos quais se permitiam perdas de massa por evaporação.

		Concentração da amostra (%)
	Início	5,0
	1	5,6
	2	6,3
	3	7,2
	4	8,3
Ciclo	5	10,0
	6	12,4
	7	16,7
	8	25,0
	9	43,9

Valores obtidos para o tamanho médio de gota e para o *wavelength exponent* (calculado no intervalo de comprimento de onda de 500 a 605 nm) ao final de cada ciclo de aquecimento e resfriamento podem ser conferidos na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores de tamanhos médios de gota e *wavelength exponents* para uma amostra submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento com perda de massa por evaporação.

		Tamanho médio de gota (nm)	***Wavelength exponent***
	Início	26,0	4,0
	1	28,5	4,0
	2	30,3	3,4
	3	31,1	3,5
	4	32,6	3,1
Ciclo	5	35,0	2,7
	6	37,2	2,4
	7	41,8	2,1
	8	49,4	1,9
	9	80,9	1,5

Baseando-se nos valores dos parâmetros mostrados na Tabela 16, nota-se a dependência destes com relação ao número de ciclos de aquecimento e resfriamento realizados. Conforme se dá o aquecimento e, consequentemente, a perda de massa por evaporação a cada ciclo, verifica-se um aumento progressivo no tamanho médio das gotas presentes na fase dispersa da amostra, o que é acompanhado pela redução

dos valores do *wavelength exponent*, o qual se reduz a um valor final correspondente a, aproximadamente, 30% de seu valor inicial. A modificação progressiva deste parâmetro é consequente das alterações que os espectros de extinção de luz sofrem conforme as gotas crescem. Na Figura 40 pode-se observar que tamanhos médios maiores correspondem a níveis de intensidade de luz espalhada mais elevados, indicando assim que há um deslocamento gradual dos espectros no sentido positivo do eixo vertical.

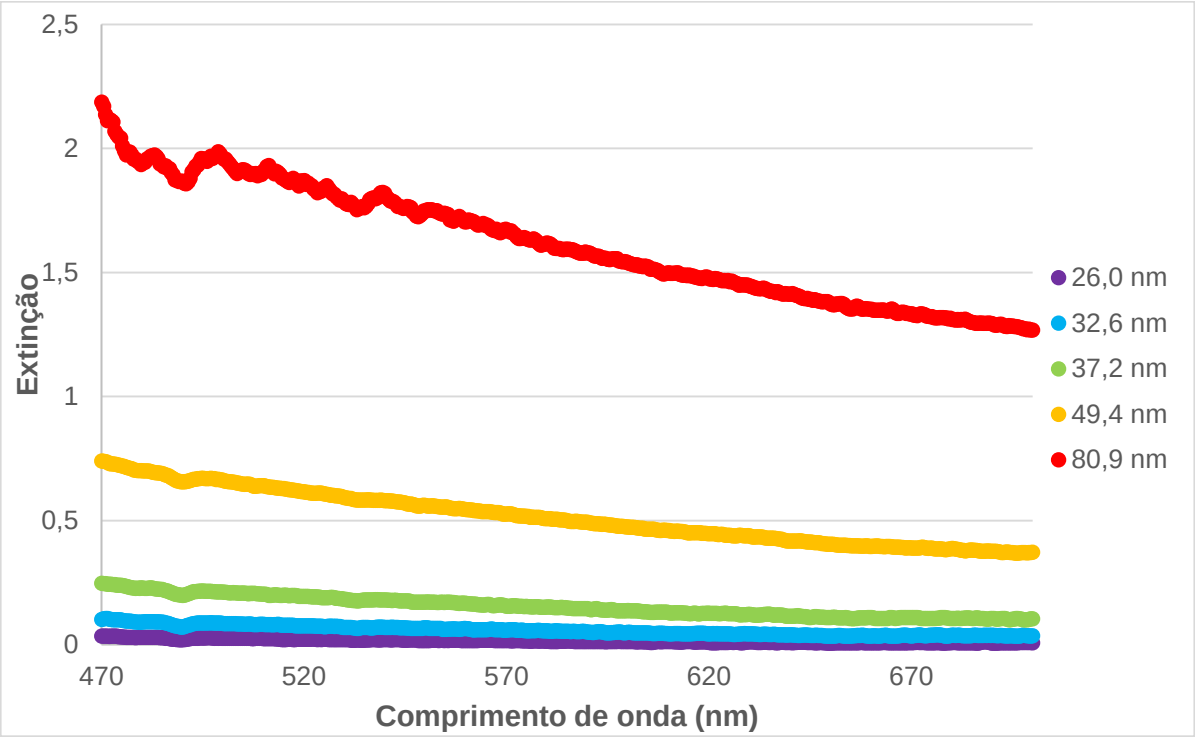


Figura 40 - Espectros de extinção de luz correspondentes a diferentes tamanhos médios de gota.

Observa-se também que o tamanho médio de gota se eleva linearmente até o sexto ciclo, ocorrendo um aumento em sua taxa de crescimento a partir de então, como já observado por Postal et al. (2015). Os valores da Tabela 16 estão dispostos na Figura 41 para melhor visualização.

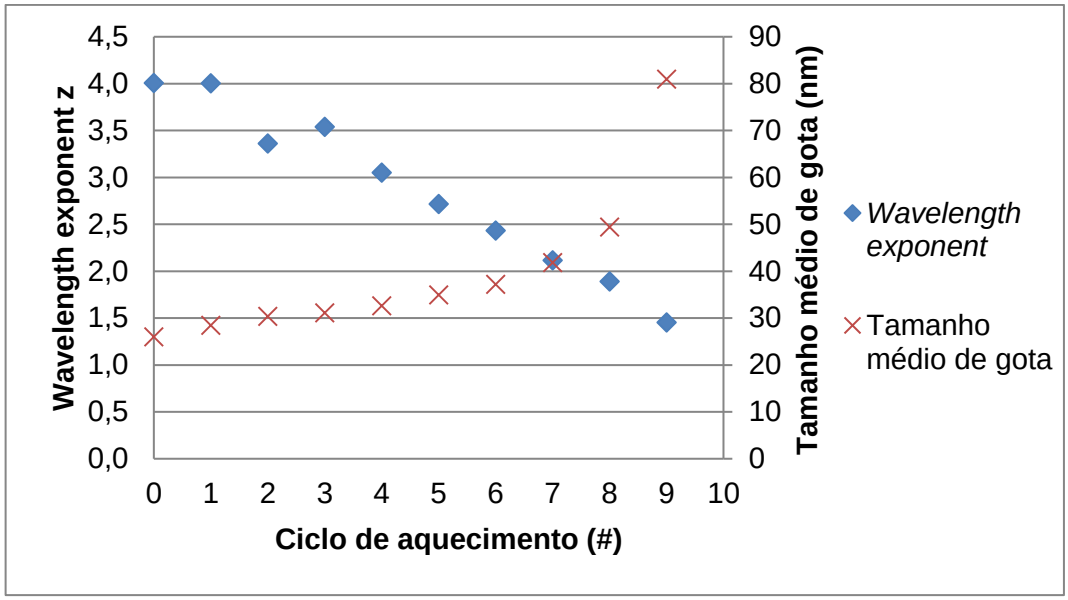


Figura 41 - *Wavelength exponents* e respectivos tamanhos médios de gota para uma emulsão submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento em sistema aberto.

O aumento da concentração de uma emulsão em consequência de um processo evaporativo pode levar à compressão e perda de espessura dos filmes nanométricos de fase contínua que separam as gotas constituintes da fase dispersa (ARANBERRI et al., 2004), predominando, neste caso, a ruptura destes filmes como causa dominante da coalescência das gotas (VAN AKEN; ZOET, 2000). Adicionalmente, o aumento da fração volumétrica de fase dispersa poderia tornar inadequada a quantidade disponível de emulsificantes na fase dispersante (HADNADEV et al., 2013) e o espaçamento entre as gotas se reduziria, aumentando a frequência de colisão entre estas (LIAO; LUCAS, 2010).

Porém, para emulsões novas preparadas em concentrações equivalentes àquelas obtidas ao longo dos ciclos (Tabela 15), nota-se que o aumento da fração de fase dispersa não influencia isoladamente o *wavelength exponent* na faixa de concentrações estudada, como observado na Figura 42.

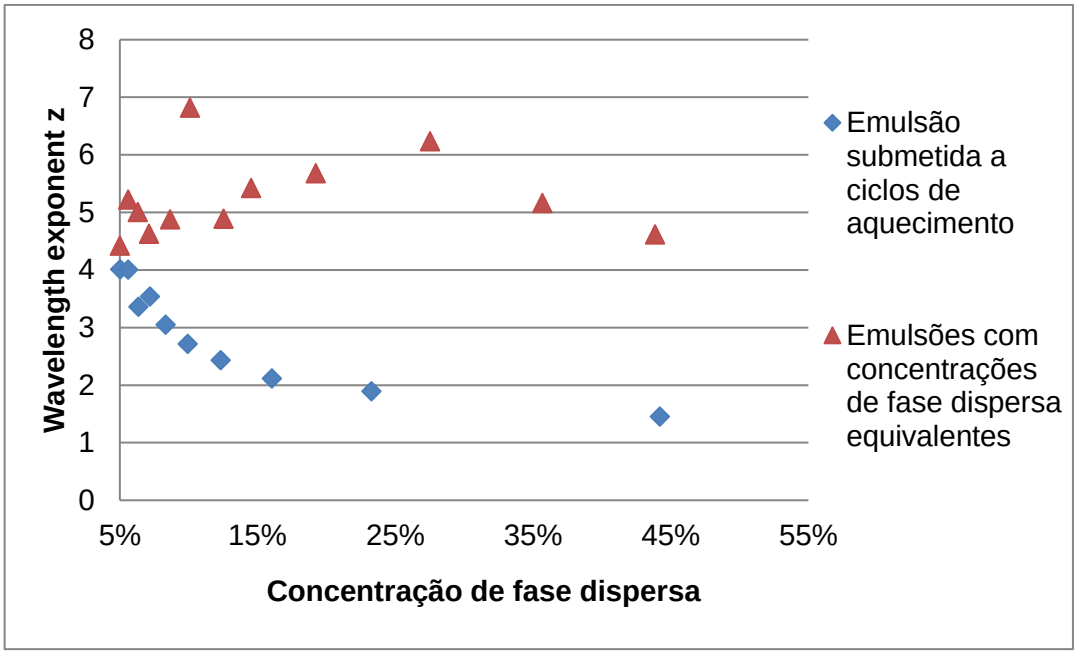


Figura 42 - Comportamento do *wavelength exponent* em função da concentração da fase dispersa.

Analogamente, analisando o tamanho médio de gota em função da concentração de fase dispersa, não se observaram alterações significativas neste parâmetro para valores de concentração de até 40%, como visto na Figura 43:

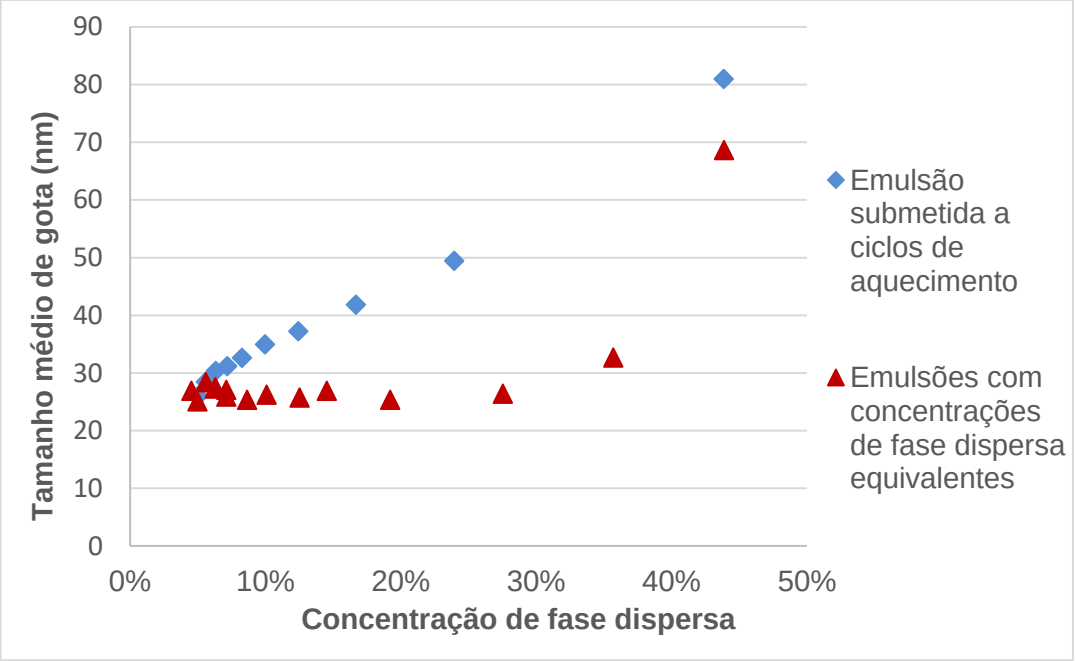


Figura 43 - Tamanhos médios de gota para emulsões em diferentes concentrações.

Pode-se então afirmar que o aumento da concentração de óleo nas emulsões analisadas, por si só, não influenciou significativamente o processo de coalescência

das gotas da fase dispersa, existindo outro processo como fator de desestabilização das emulsões. Conclui-se também que a concentração se torna impactante quando possui valores muito superiores àqueles comumente utilizados na indústria de usinagem e recomendados por fabricantes de fluidos de corte e pela literatura especializada, como as indicadas por Byers (2006), de 1 a 20%, e pelo Iowa Waste Reduction Center (1996), de 3 a 5%. No caso do fluido utilizado nos ensaios, o fornecedor recomenda concentrações de até 10% (JOKISCH, 2015).

Apesar de não se ter observado efeitos provocados pela concentração isoladamente, não se pode afirmar que esta, em combinação com outros fatores, não tenha papel algum no processo de desestabilização dos sistemas estudados. Dessa forma, dentre os fenômenos relatados na literatura que também podem contribuir negativamente para a qualidade de uma emulsão, destacam-se a intensificação da hidrólise de emulsificantes e do movimento Browniano, os quais induzem o aumento da taxa de coalescência de gotas (GLASSE et al., 2014). A degradação de emulsificantes, por exemplo, alteraria a razão emulsificantes/óleo, o que determina o nível de cobertura das gotas de óleo pelas moléculas de emulsificantes e influencia diretamente na estabilidade da emulsão (JACOME-GUTH; ASERIN; GARTI, 1991 apud DLUZEWSKA; STOBIECKA; MASZEWSKA, 2006), o que naturalmente ocasiona o crescimento dos tamanhos das gotas (ROLAND et al., 2003).

Da Figura 42 observa-se também que o *wavelength exponent* apresenta valores iniciais em torno de 4, o que está de acordo com o previsto pelo modelo de Rayleigh (SANO; NAKAGAKI, 1983), uma vez que neste caso as gotas da fase dispersa ainda se encontram com tamanho reduzido. Da redução do valor deste expoente ao longo dos ciclos, pode-se dizer que o mesmo é viável de ser utilizado como indicador da estabilidade de emulsões com gotas possuindo dimensões compatíveis com o regime de espalhamento de luz mencionado (DELUHERY; RAJAGOPALAN, 2005). Nota-se ainda que o expoente em questão apresentou comportamento oscilante em torno de um valor médio levemente superior ao previsto para as emulsões novas, ou seja, não submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento e, portanto, consideradas estáveis. Dessa forma, estimativas experimentais para o *wavelength exponent* podem oscilar nas proximidades do valor esperado, sendo extremamente sensíveis a pequenas variações numéricas. Além

disso, menciona-se o fato de que partículas de tamanhos reduzidos espalham menos luz quando comparadas a partículas maiores, fazendo com que a relação sinal/ruído da medição fique reduzida e provoque maiores oscilações nos dados.

5.9. Influência da perda e reposição de fase contínua na estabilidade de uma emulsão de fluido de corte

Ao longo das etapas de evaporação e reposição da fase contínua, observou-se uma redução gradual do *wavelength exponent*, como observado na Figura 44.

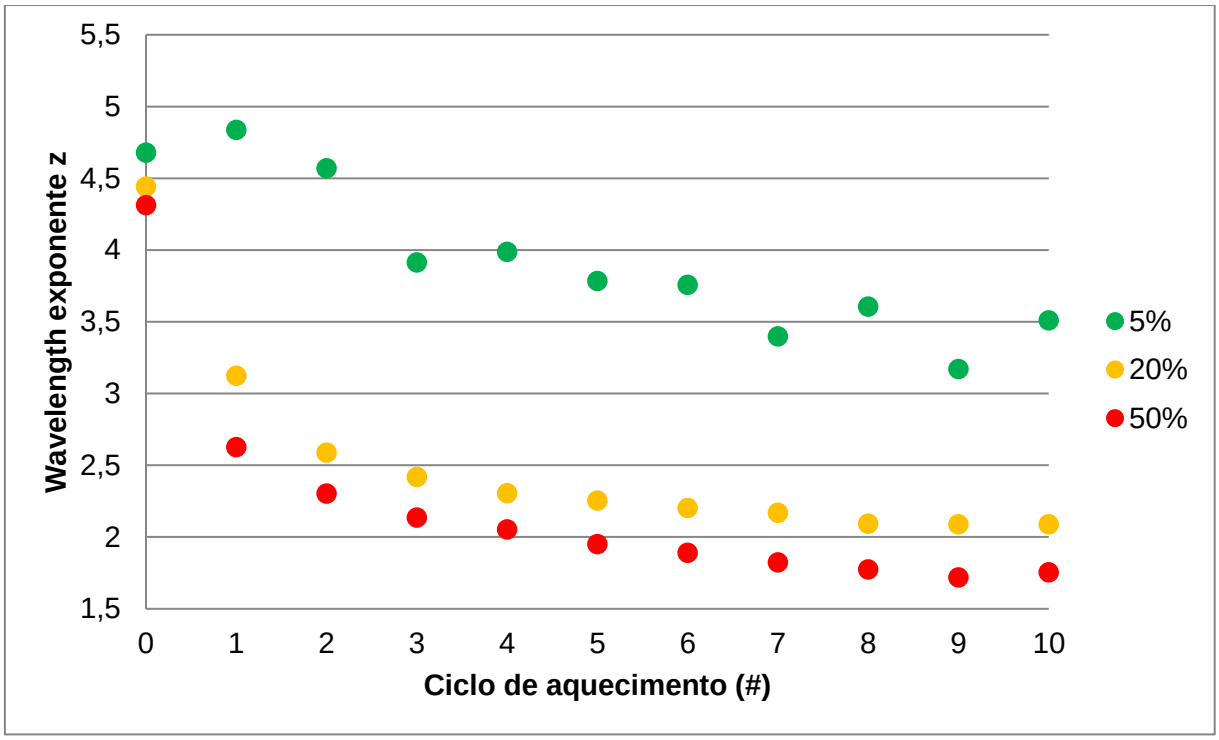


Figura 44 - *Wavelength exponent* para emulsões submetidas a perdas de massa especificadas a cada ciclo.

Para os casos em que as emulsões ensaiadas perdiam uma pequena quantidade de massa a cada ciclo, os valores do *wavelength exponent* apresentaram-se decrescentes e oscilantes quando próximos de 4. Este fato está de acordo com o mencionado anteriormente, sendo consequência de variações numéricas inerentes ao cálculo desse expoente e um indicativo de que as emulsões se encontram em uma situação de proximidade à estabilidade quando comparadas às emulsões sujeitas a perdas de massa consideráveis.

Para perdas maiores, verificou-se quedas acentuadas de *z* logo nos primeiros ciclos, com uma posterior redução suave e monotônica até a conclusão dos experimentos. Ao final, o menor coeficiente *z* foi aquele obtido para uma emulsão na qual se perdia e se repunha 50% de sua massa inicial a cada ciclo, como pode ser observado na Figura 44.

Em concordância com o que se observou com relação aos valores de *wavelength exponent*, verificou-se um crescimento gradual dos tamanhos das gotas proporcional às perdas de massa por evaporação, como pode ser visto na Figura 45. Visando-se permitir uma comparação com relação ao estado inicial das amostras, normalizou-se os tamanhos de gota obtidos a cada ciclo dividindo-os pelo tamanho inicial, cujo valor médio foi de, aproximadamente, 29 nm.

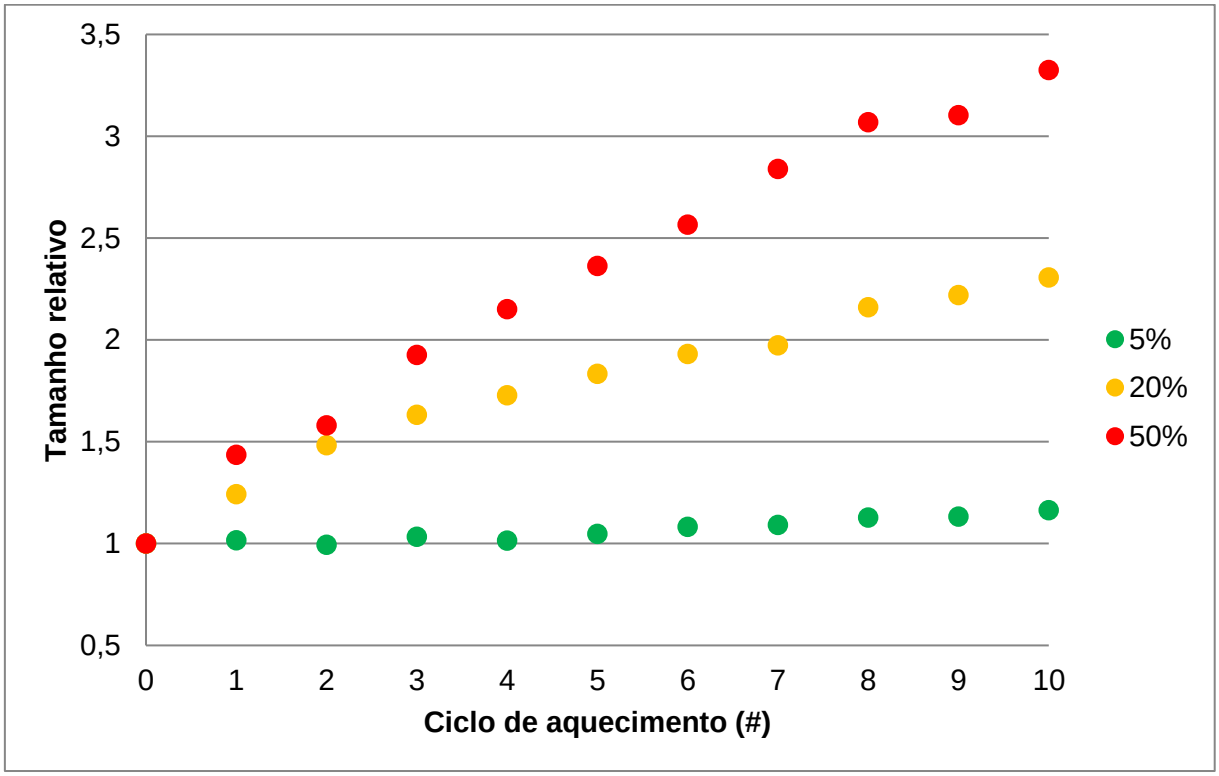


Figura 45 - Tamanhos médios de gota normalizados para emulsões submetidas a perdas de massa especificadas a cada ciclo.

Novamente, constatou-se que grandes perdas de massa a cada ciclo, com sua posterior reposição, provocaram um crescimento mais rápido das gotas quando comparadas a perdas de massa menores. Conclui-se, portanto, que a perda e reposição de fase contínua poderiam estar atuando como fatores de aceleração da

desestabilização das emulsões analisadas. Como comentado, a diluição de um sistema contendo partículas em dispersão pode alterar o equilíbrio dinâmico entre as moléculas de emulsificantes presentes na superfície das partículas e na fase contínua, sendo possível de ser interpretada como mais um fator impactante para a estabilidade de uma emulsão. Uma vez que a reposição da fase contínua se dava pela adição de água destilada, ou seja, livre de qualquer tipo de emulsificante, não se pode desconsiderar esta hipótese ao longo da interpretação dos valores de *z* obtidos.

Os valores finais de *wavelength exponent* e do tamanho médio de gota da amostra ensaiada encontram-se na Tabela 17, cujos valores estão de acordo com as conclusões mencionadas anteriormente.

Tabela 17 - Valores finais do *wavelength exponent* e tamanho médio de gota para uma amostra de fluido de corte submetida a 10 ciclos de aquecimento e resfriamento.

Perda de massa	***Wavelength exponent* final**	**Tamanho médio de gota final (nm)**
5%	3,5	35,8
20%	2,7	55,6
50%	1,8	108,4

5.10. Variação do *wavelength exponent* para uma emulsão submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento em sistema com condensador acoplado

O acoplamento de um condensador ao erlenmeyer utilizado para aquecer as emulsões possibilitou a minimização da perda de massa por evaporação ao final dos 10 ciclos de aquecimento e resfriamento. Dessa forma, eliminou-se os processos de concentração e diluição como fatores que poderiam contribuir para a desestabilização das emulsões, estando estas sujeitas apenas à ação do aquecimento e resfriamento ao longo dos ciclos. Na Figura 46 podem-se observar os valores do *wavelength exponent* obtidos para ciclos com tempos de aquecimento equivalentes às perdas de massa por evaporação indicadas anteriormente.

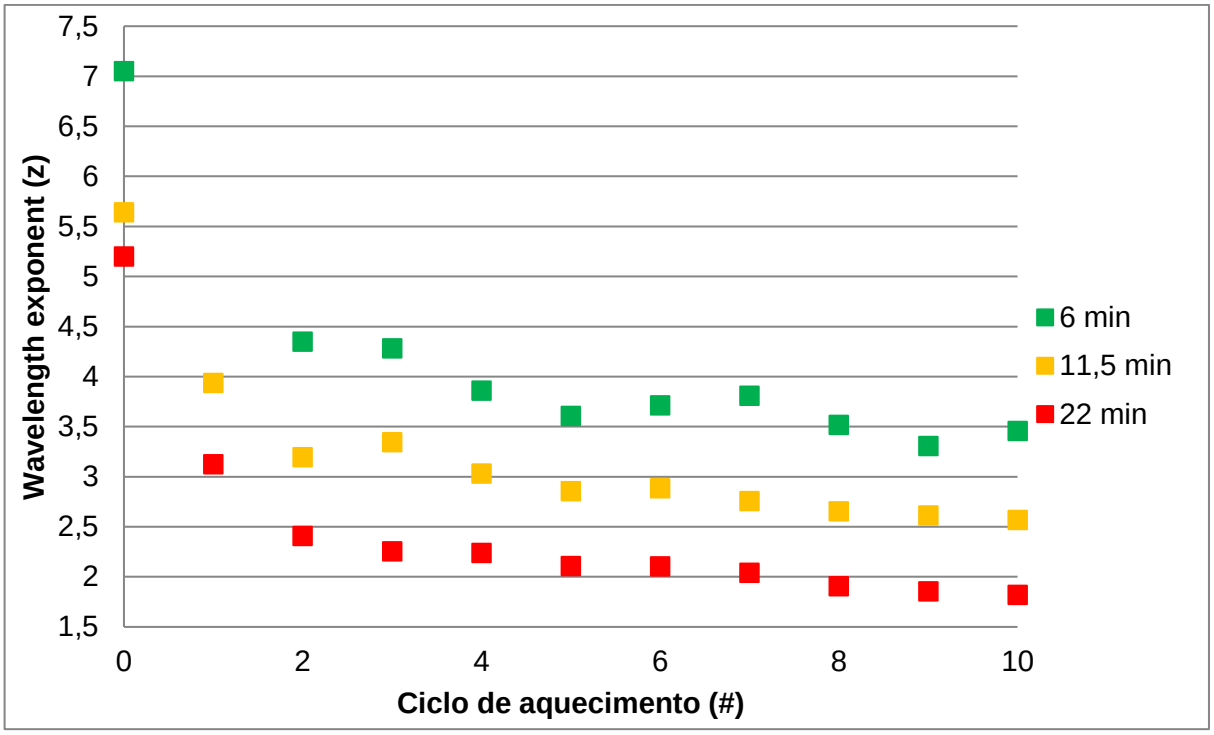


Figura 46 - *Wavelength exponent* para emulsões submetidas a tempos de aquecimento equivalentes às perdas de massa indicadas na Figura 44.

Nota-se novamente que o valor do *wavelength exponent* se reduz ao longo dos ciclos, apresentando certa oscilação quando próximo do valor 4, como observado para um tempo de aquecimento de 6 min, opondo-se à característica monotônica observada para tempos mais longos. As demais se comportaram como o esperado, apresentando reduções nos valores do *wavelength exponent* proporcionais aos intervalos de aquecimento.

Na Figura 47, na qual encontram-se os valores de tamanhos médios de gota obtidos para a amostra ao longo dos ciclos, observam-se tendências muito semelhantes àquelas observadas na seção 5.9, notando-se, novamente, taxas de crescimento maiores para exposições ao aquecimento mais longas.

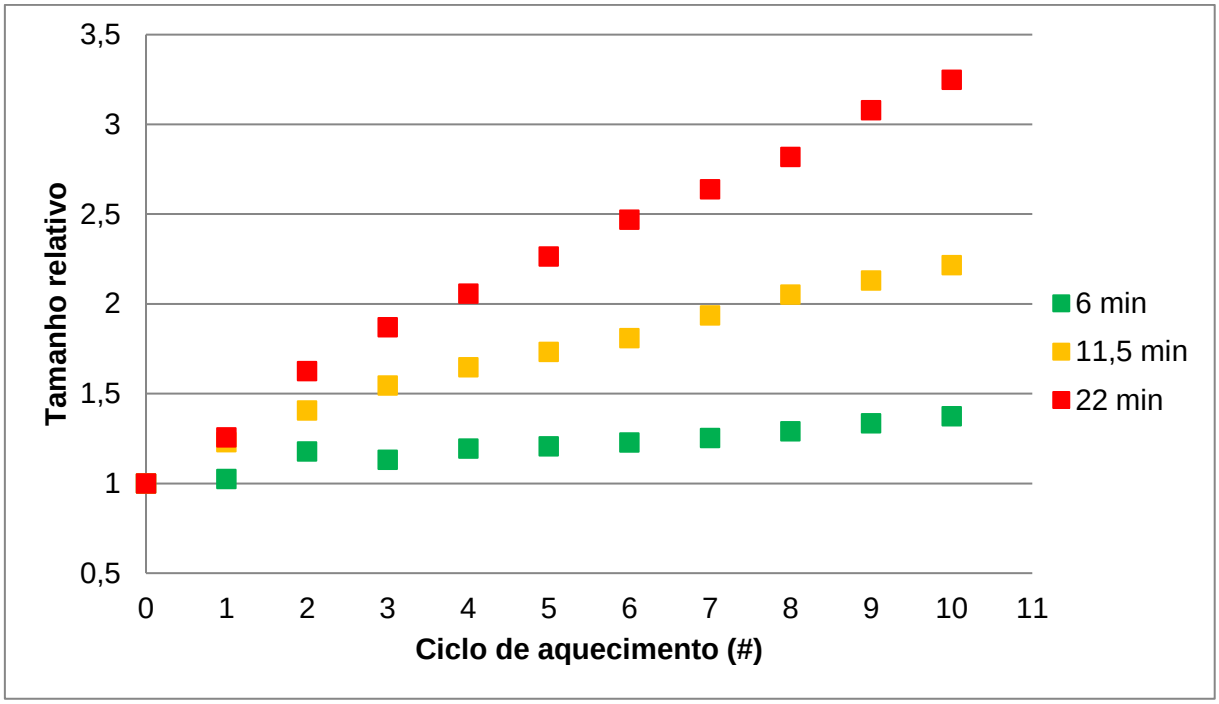


Figura 47 – Tamanhos médios de gota normalizados para emulsões submetidas a tempos de aquecimento equivalentes às perdas de massa indicadas na Figura 44.

Os valores finais do *wavelength exponent* e dos tamanhos médios de gota estão resumidos na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores finais do *wavelength exponent* e tamanho médio de gota para uma amostra de fluido de corte submetida a 10 ciclos de aquecimento e resfriamento.

Tempo de aquecimento (min)	***Wavelength exponent* final**	**Tamanho médio de gota final (nm)**
6	3,5	35,0
11,5	2,6	54,6
22	1,8	88,1

Analisando-se os dados da Tabela 17 e da Tabela 18, verifica-se uma considerável semelhança de valores, principalmente os obtidos para o *wavelength exponent*, o que indica que medições espectroscópicas oferecem ótima reprodutibilidade de resultados, uma vez que não necessitam de procedimentos de preparo da amostra a ser analisada, eliminando erros de diluição e representatividade das alíquotas selecionadas para amostragem. Dessa forma, para medidas de turbidez, uma simples sonda espectroscópica é um meio conveniente de medir a

magnitude dos efeitos de crescimento de gotas em um sistema coloidal como o presente (FLETCHER; MORRIS, 1995).

Comparando-se os casos equivalentes (tempos de aquecimento ou perdas de massa por ciclo equivalentes), observa-se uma considerável proximidade entre os valores de *wavelength exponent* obtidos, como indicado nas Figuras 48-50.

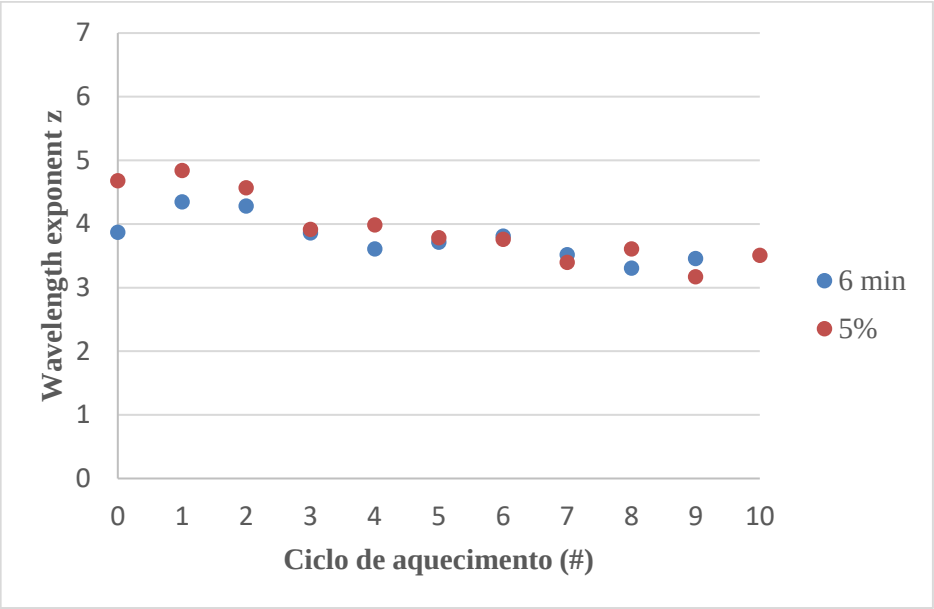


Figura 48 - Comparação entre sistemas equivalentes: tempo de aquecimento de 6 min e perda de massa por ciclo de 5%.

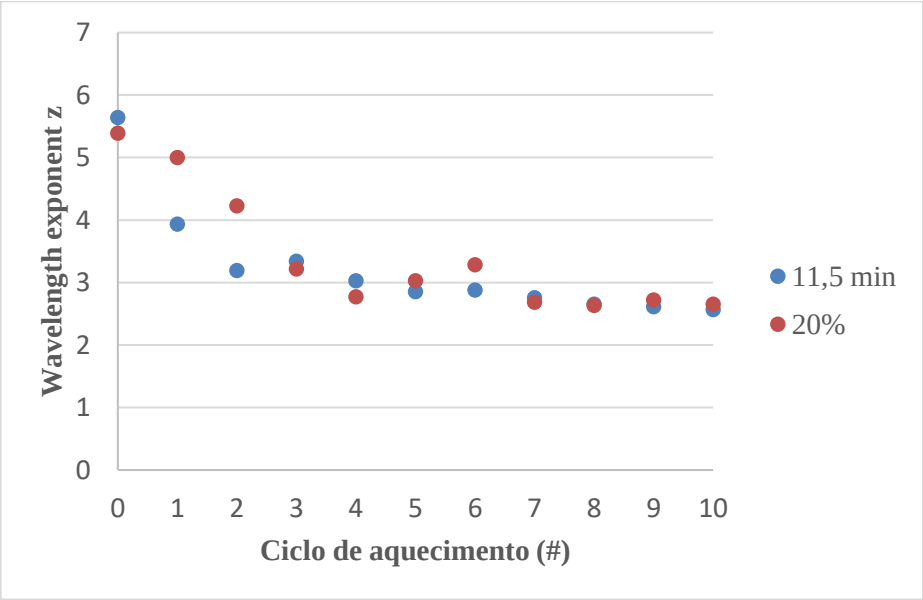


Figura 49 - Comparação entre sistemas equivalentes: tempo de aquecimento de 11,5 min e perda de massa por ciclo de 20%.

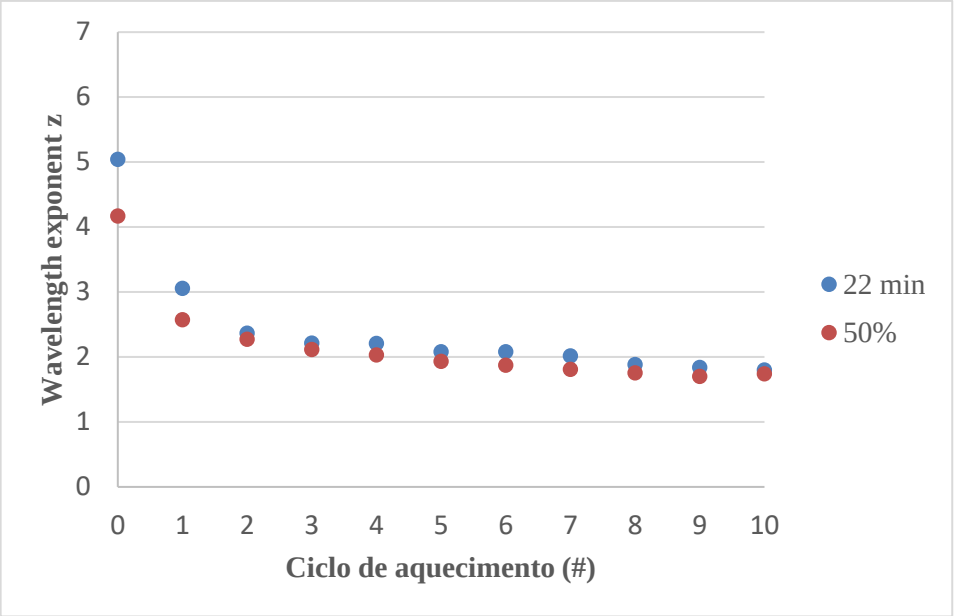


Figura 50 - Comparação entre sistemas equivalentes: tempo de aquecimento de 22 min e perda de massa por ciclo de 50%.

Nota-se que há uma concordância entre os valores obtidos para sistemas nos quais os tempos de aquecimento eram semelhantes, principalmente para os ciclos de aquecimento e resfriamento mais posteriores. Inicialmente, nota-se uma maior oscilação dos valores de *z*, cuja explicação se deve ao fato de ainda serem observadas gotículas de tamanho muito reduzido, o que diminui a razão sinal/ruído na aquisição dos espectros de turbidez, como já explicado.

A semelhança entre os valores do *wavelength exponent* minimiza a possibilidade de que perdas de massa por evaporação e reposição de fase contínua (concentração e diluição do sistema a cada ciclo) sejam fatores de impacto relevante na estabilidade das mesmas. Portanto, pode-se afirmar que, de todos os fatores mencionados, o tempo de exposição da emulsão a elevadas temperaturas é o mais relevante para a desestabilização das emulsões estudadas.

5.11. Evolução da distribuição de tamanhos de gota de uma emulsão submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento

Como visto na seção 5.1, uma emulsão nova do fluido de corte empregado apresenta uma distribuição de tamanhos de gota monomodal em torno de um tamanho médio de 27,6 nm. Porém, conforme o sistema é exposto a elevadas

temperaturas, observam-se modificações progressivas no parâmetro em questão, as quais mostram-se ser proporcionais ao tempo de exposição ao calor. Destas alterações, pode-se descartar os fenômenos de floculação por sedimentação e *creaming*, uma vez que, nestes casos, a distribuição de tamanhos de gotas não se modifica (EGGER; MCGRATH, 2006). Consequentemente, pode-se afirmar que diferenças de densidade entre a fase dispersa e a fase contínua não desempenham papéis de importância no processo de desestabilização em ação.

Na Figura 51, podem-se observar distribuições de tamanho de gota baseadas na intensidade de luz espalhada para uma amostra de emulsão submetida a 10 ciclos de aquecimento e resfriamento com duração de 5 minutos cada. Neste caso, a amostra é aquecida a temperaturas inferiores ao seu ponto de ebulição na maior parte do tempo, como se constata através da curva de aquecimento indicada na Figura 34.

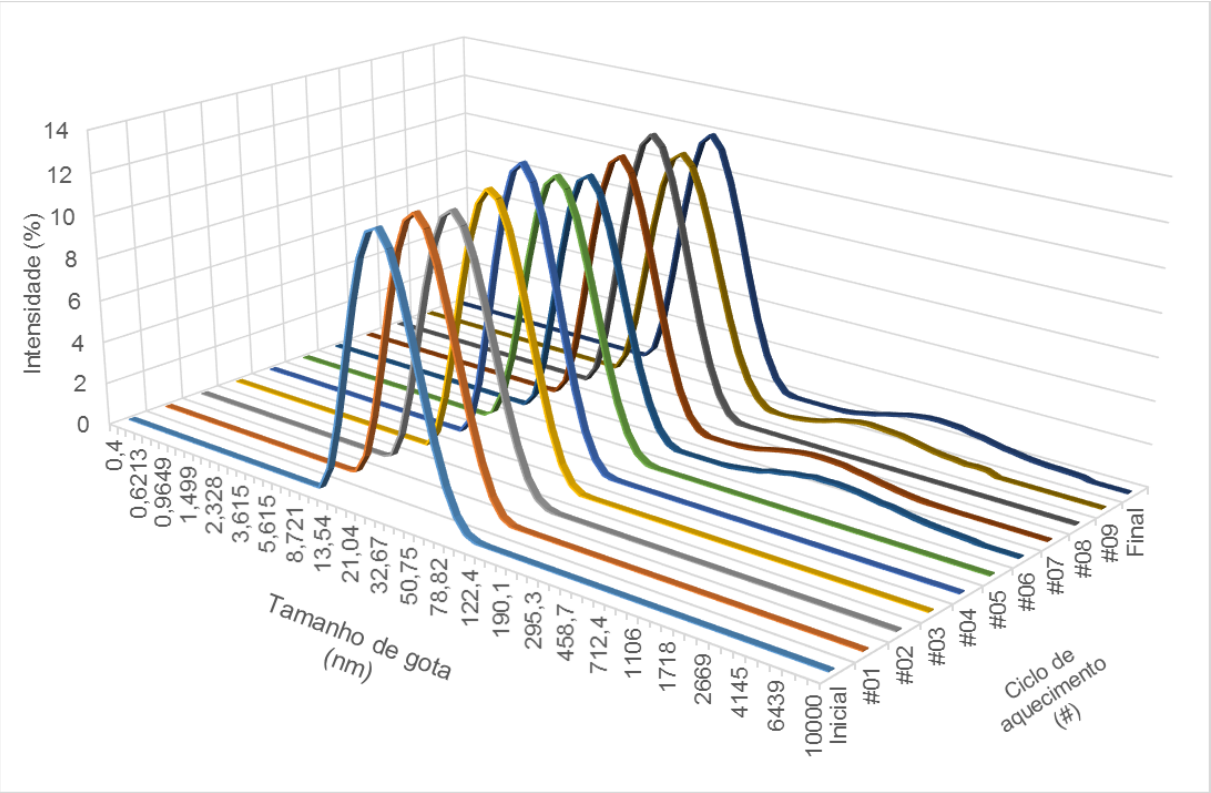


Figura 51 - Distribuições de tamanhos de gota de uma amostra submetida a 10 ciclos com tempo de aquecimento de 5 min cada.

Nota-se que as distribuições obtidas são predominantemente monomodais, mantendo-se um pico intenso em torno do tamanho médio de gota inicial em todos os

ciclos realizados. Apenas a partir do sexto ciclo inicia-se a formação de um pico secundário com partículas de tamanhos maiores, não apresentando, porém, representatividade frente ao pico principal.

Dobrando-se o tempo de exposição ao calor, ou seja, realizando-se ciclos com intervalos de tempo de aquecimento de 10 minutos, já se podem observar alterações mais significativas no perfil de tamanhos das gotas presentes no meio. Nota-se, por exemplo, que a altura do pico principal se reduz ao longo dos ciclos em detrimento da formação de um novo pico localizado em tamanhos de gota maiores, o qual já pode ser notado no segundo ciclo. Tal pico secundário, por sua vez, eleva sua altura progressivamente até o final do ensaio, como pode ser visto na Figura 52.

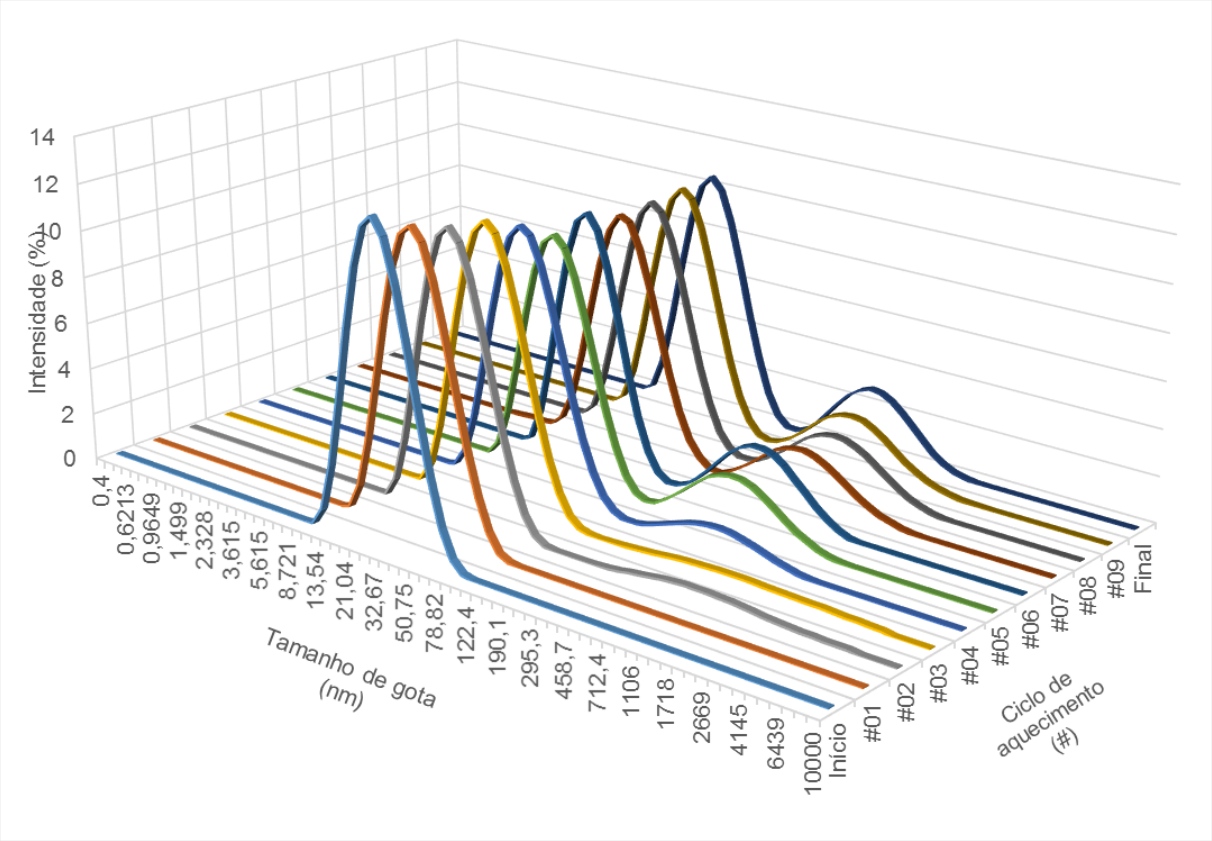


Figura 52 - Distribuições de tamanhos de gota de uma amostra submetida a 10 ciclos com tempo de aquecimento de 10 min cada.

Considerando-se um caso ainda mais extremo de exposição ao calor, no qual cada ciclo era composto por um período de aquecimento de 30 minutos, nota-se mais claramente o que se foi comentado anteriormente, obtendo-se ao final uma

distribuição de tamanhos de gota bimodal, cujos picos apresentam altura relativa muito pequena, como constatado pela Figura 53.

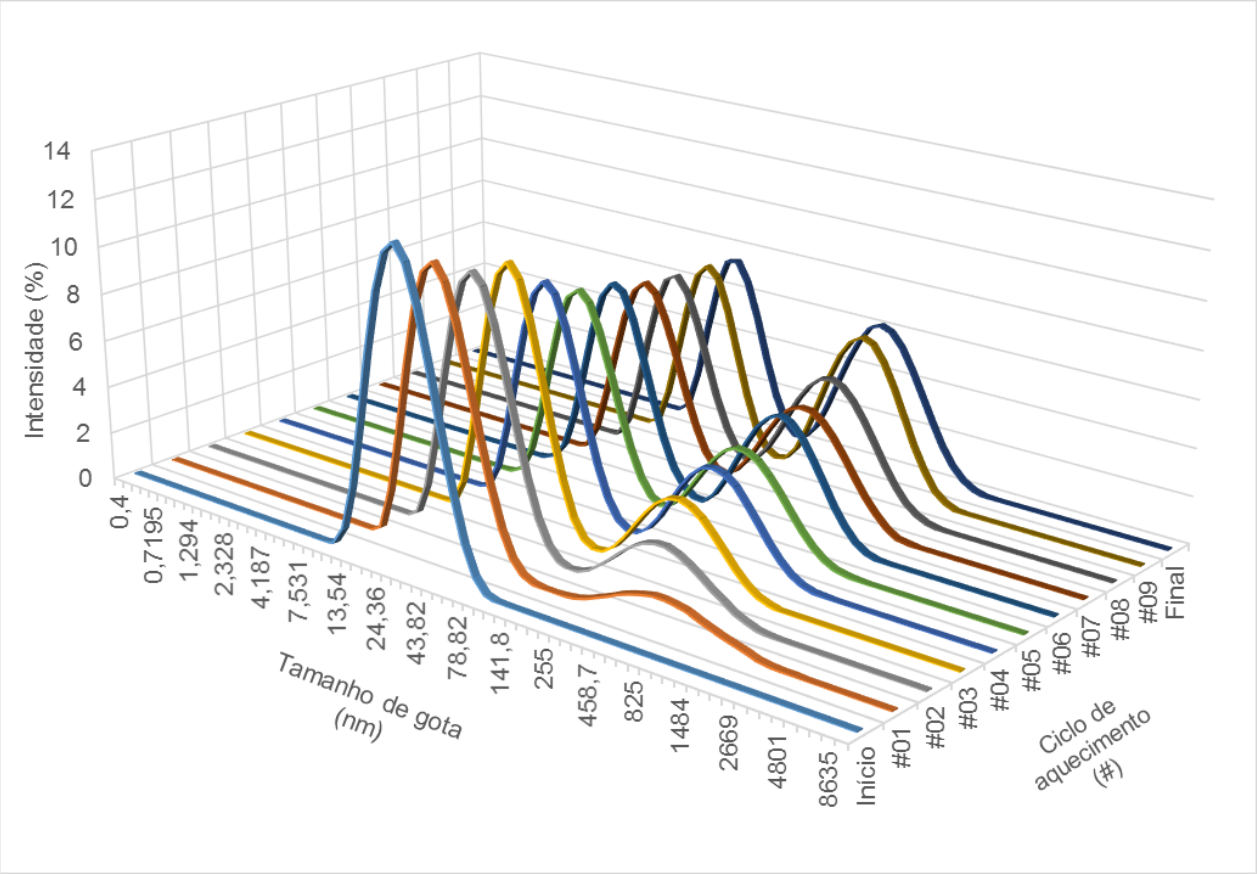


Figura 53 - Distribuições de tamanhos de gota de uma amostra submetida a 10 ciclos com tempo de aquecimento de 30 min cada.

Segundo Reddy e Foggler (1981b), um terceiro mecanismo estaria atuando para aumentar o tamanho das gotas de fase dispersa, sendo este a floculação Browniana, a qual é característica de sistemas compostos por partículas de dimensões reduzidas e com densidades relativas entre as fases próximas da unidade. Aplicando-se a Equação 10, verifica-se que o diâmetro de corte r_c, abaixo do qual a coalescência de gotas em consequência de choques provenientes do movimento Browniano pode ser considerada como principal fenômeno de desestabilização de um sistema particulado, assume um valor de 2,9 µm, o qual é muito superior aos tamanhos das gotas encontradas nas emulsões analisadas.

Considerando-se, ainda, o tamanho médio de gota das emulsões preparadas e o produto da gravidade pela diferença de densidade das fases $g\Delta\rho$, observa-se, na

Figura 7, que tal sistema encontra-se na região em que atua exclusivamente a coagulação Browniana. Portanto, afirmar-se que as gotas que compõem a fase dispersa das amostras estão livres da ação da floculação por sedimentação e *creaming*, podendo-se analisá-las às vistas do processo de coagulação Browniana por si só. Além do fato já comentado, também se verificou que as modificações progressivas da distribuição de tamanhos inicial em sentido a uma distribuição bimodal estão em concordância com o previsto por Wang e Davis (1993) para a resolução de balanços populacionais considerando-se colisões de partículas induzidas por movimento Browniano.

Para os ensaios que originaram as três figuras anteriores, compilaram-se os valores do *wavelength exponent* obtidos ao longo dos ciclos, os quais estão em concordância com a evolução das distribuições de tamanhos observadas, como pode ser verificado na Figura 54. Valores menores de tal expoente foram obtidos para os ensaios com maior tempo de aquecimento, sendo esta redução proporcional ao tamanho médio de gota obtido ao longo dos ciclos, como mostra a Figura 55.

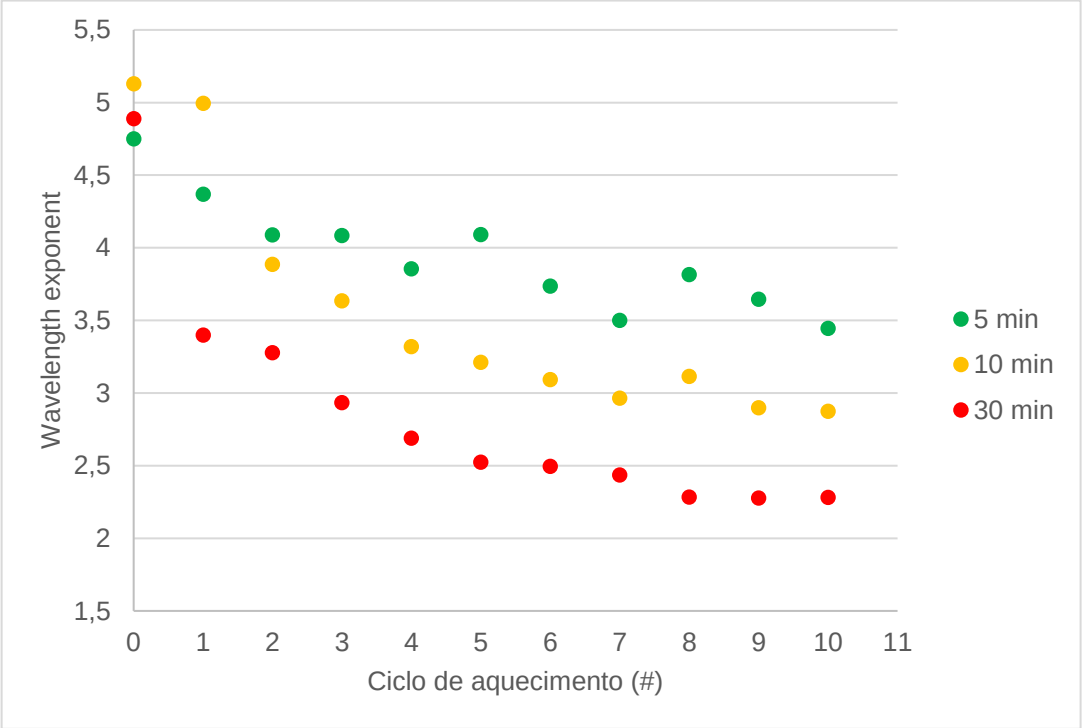


Figura 54 - *Wavelength exponent* em função do número de ciclos realizados para tempos de aquecimento de 5, 10 e 30 min.

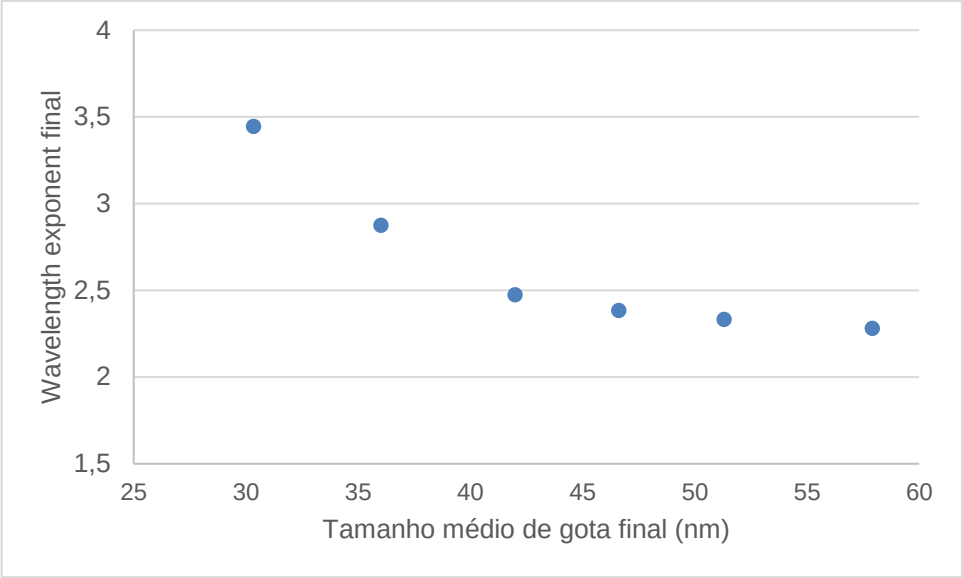


Figura 55 - Valores de *wavelength exponent* finais em função de tamanhos médios de gota finais para os ensaios realizados com diferentes tempos de aquecimento.

Da figura anterior, confirma-se o fato de que o *wavelength exponent* decresce com o aumento do tamanho médio de gota, sendo o decréscimo mais acentuado para tamanhos de gota menores, suavizando-se a queda com o aumento do tamanho médio. Esta observação pode ser melhor verificada na Figura 56, na qual encontram-se todos os valores do *wavelength exponent* calculados para cada um dos ciclos realizados, em função de seus correspondentes tamanhos médios de gota.

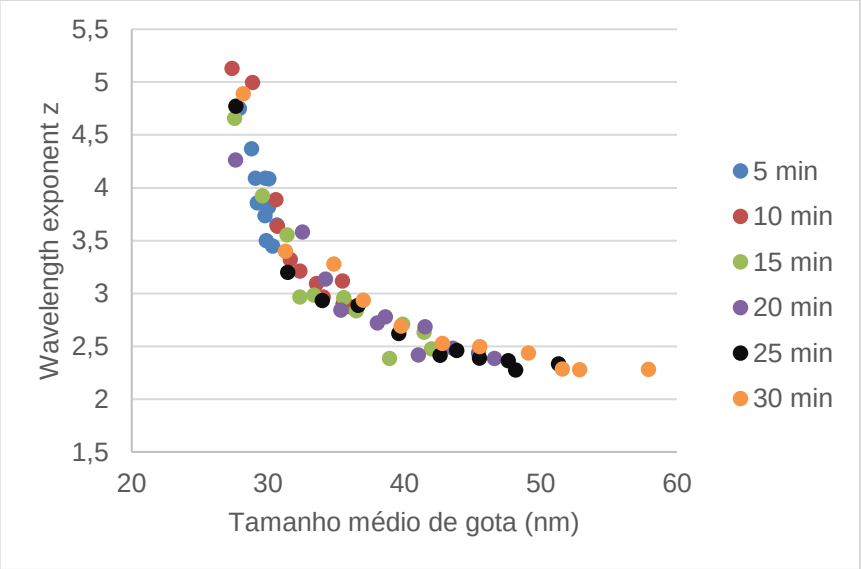


Figura 56 - *Wavelength exponent* em função do tamanho médio de gota para diferentes tempos de aquecimento.

Percebe-se, como citado anteriormente, que um pequeno aumento no tamanho médio das gotas menores corresponde a uma redução considerável do *wavelength exponent*. Tal constatação fornece uma indicação da eficiência deste método em detectar pequenas alterações no tamanho médio para sistemas constituídos de gotas de dimensões reduzidas (inferiores a 100 nm), sendo, assim, uma ferramenta com considerável sensibilidade para o monitoramento de microemulsões de fluidos de corte.

Resumindo-se todos os ensaios em um único parâmetro que os represente, no caso o tamanho médio de gota em cada ciclo, foi construída a Figura 57, a qual deixa nítido o efeito do tempo de aquecimento no processo de coalescência ocorrente nas amostras analisadas.

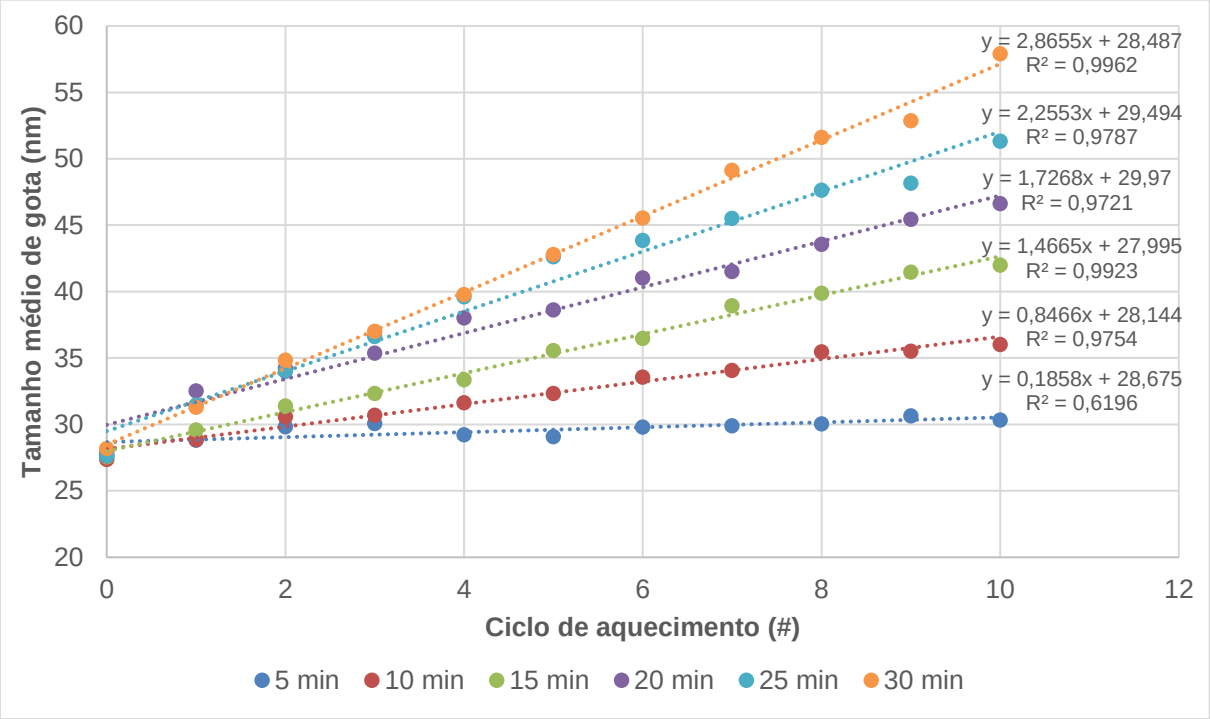


Figura 57 - Tamanho médio de gota em função do número de ciclos para tempos de aquecimento de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min.

Realizando-se os ajustes de retas aos pontos coletados, os quais apresentaram coeficientes de correlação próximos à unidade, permite-se verificar o aumento da taxa de crescimento do tamanho médio por meio dos coeficientes angulares, cujos valores elevam-se conforme o tempo de exposição ao aquecimento torna-se maior.

Interpretando-se os dados com o enfoque da quantidade de calor fornecida ao sistema durante as etapas de aquecimentos dos ciclos, pode-se fazer uma análise da quantidade de energia necessária para elevar o tamanho médio de gota em 1 nm. Utilizando-se a taxa de transferência de calor média estimada no Apêndice B e considerando-se que o processo de resfriamento das amostras até a temperatura ambiente não é impactante para a desestabilização da emulsão, foi construída a Figura 58, na qual está disposta a taxa de crescimento das gotas, em nm/MJ, em função do tempo de aquecimento em cada ciclo.

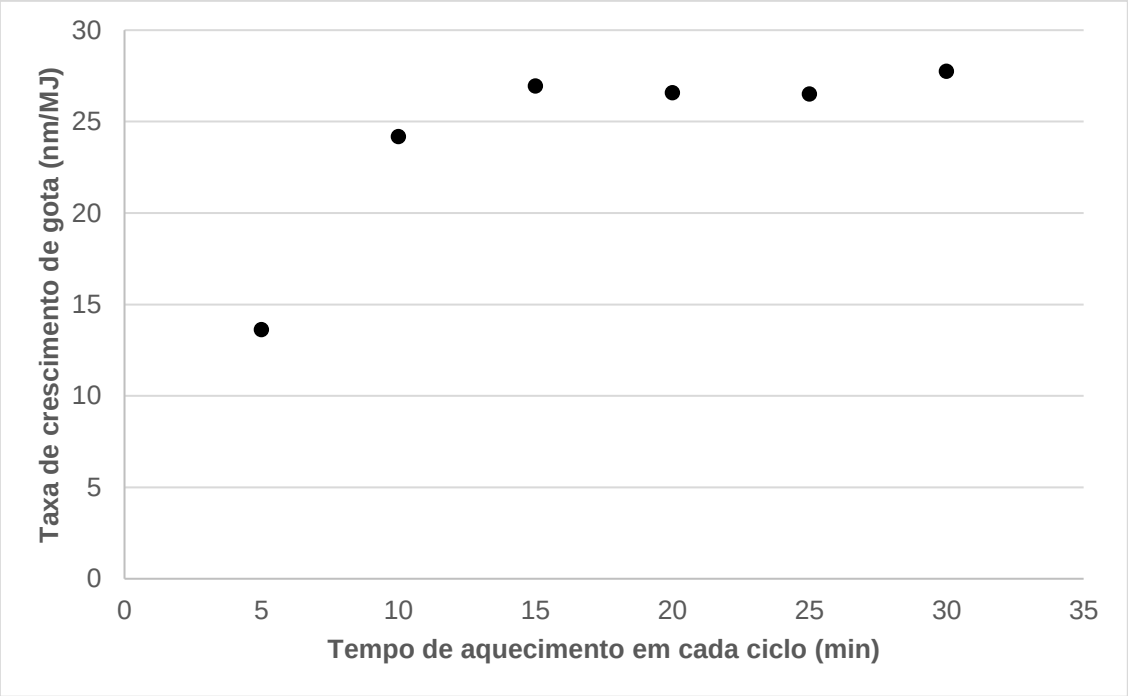


Figura 58 - Taxa de crescimento do tamanho médio de gota por megajoule em função do tempo de aquecimento em cada ciclo.

Nota-se que a taxa de crescimento das gotas aumenta progressivamente em relação ao tempo de aquecimento em cada ciclo, elevando-se lentamente para valores maiores de 15 minutos. Interpretando do ponto de vista de temperaturas médias no tempo, um intervalo de 5 min, no qual a temperatura média da amostra foi de 84,5 °C, apresenta uma taxa de crescimento por megajoule de aquecimento muito inferior àquelas obtidas para situações em que a temperatura média da emulsão era superior a 93,8 °C, equivalentes a tempos superiores a 15 min. Plotando-se os resultados com relação a temperatura média da amostra em cada etapa de aquecimento, obtém-se a Figura 59 a seguir.

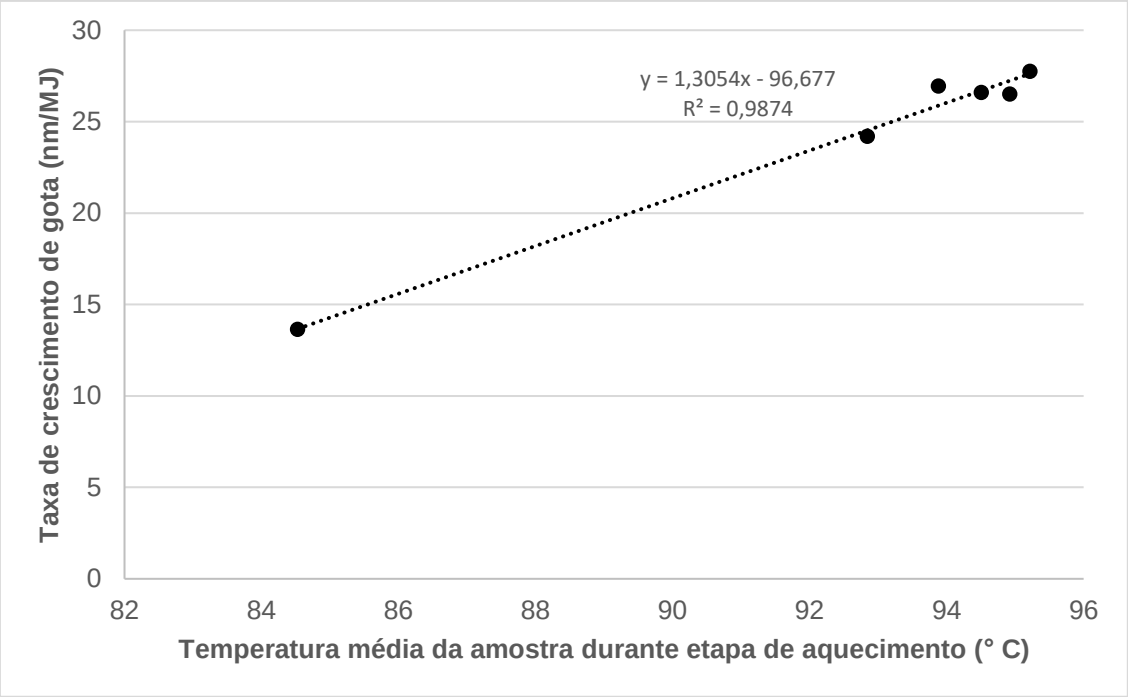


Figura 59 - Taxa de crescimento de gota em função da temperatura média no tempo de amostras submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento.

Neste caso, percebe-se que a taxa de crescimento depende linearmente da temperatura média da amostra durante a etapa de aquecimento em cada ciclo, observando-se taxas maiores quanto mais próximo à temperatura de ebulição do sistema. Isto é justificado pelo fato do mecanismo de coalescência em ação ser dependente da taxa de colisões das gotas, a qual pode ser determinada pelo movimento Browniano e pela interação existente entre as partículas (KLINK; PHILLIPS; DUNGAN, 2011).

Ressalta-se que a potência de aquecimento foi a mesma para todas as emulsões ensaiadas, considerando-se que todas estavam sujeitas às mesmas condições experimentais. Dessa forma, a taxa de aquecimento (°C/s) das amostras seguiu a curva de aquecimento obtida, com tempo médio necessário para atingir o ponto de ebulição de 300 s (5 min), conforme seção 5.3. Assim, as emulsões que foram submetidas a períodos de aquecimento de 5 min receberam a quantidade de energia necessária para, partindo-se da temperatura ambiente, atingir seu ponto de ebulição. Já amostras submetidas a 10 min de aquecimento, por exemplo, receberam a energia necessária para atingir seu ponto de ebulição e um tempo adicional de 5

min de energia utilizada exclusivamente no processo de ebulição, mantendo-se a temperatura máxima do sistema.

A Figura 58 mostra que o tempo em que as amostras estão sujeitas à temperatura máxima possível (temperatura de ebulição) é de extrema importância para o crescimento de suas gotas. Assim, emulsões submetidas a um tempo total de aquecimento de 30 min tiveram uma taxa de crescimento (nm/MJ) superior àquelas submetidas a 5 min apenas, já que no primeiro caso a amostra esteve na temperatura máxima do sistema durante 25 min enquanto na segunda por apenas alguns instantes.

O movimento Browniano, representado por seu coeficiente de difusão D, como visto na Equação 15, é dependente da temperatura na qual o sistema se encontra, sendo diretamente proporcional a esta e inversamente à viscosidade do meio contínuo e ao diâmetro de gota. Com a elevação da temperatura média da amostra e consequentemente com a redução da viscosidade do meio, o grau de agitação das partículas intensifica-se, possibilitando choques mais energéticos, nos quais a velocidade de aproximação das gotas em rota de colisão excede um determinado valor crítico, ocasionando coalescência imediata das mesmas (LIAO; LUCAS, 2010; HOWARTH, 1964). Em outras palavras, tem-se um sistema no qual a frequência de colisões e a eficiência de coalescência são elevadas. Na Figura 60, observa-se como há uma redução considerável da viscosidade da água (meio contínuo) conforme a temperatura do sistema aproxima-se da temperatura de ebulição, favorecendo a aproximação e colisão de gotas.

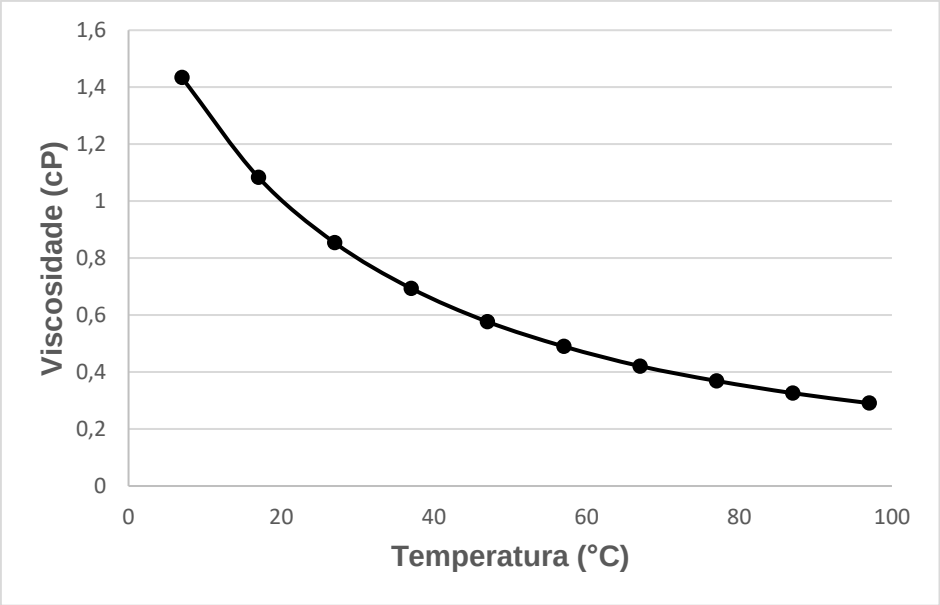


Figura 60 - Viscosidade da água em função da temperatura (POLING et al., 2008).

Destaca-se, conjuntamente, que temperaturas superiores aceleram reações químicas de decomposição de moléculas de surfactantes (GLASSE et al., 2013), diminuindo sua concentração no meio contínuo e promovendo a dessorção destas espécies da superfície das partículas (PÉREZ-DIESTE et al., 2003). Com baixas concentrações dos surfactantes empregados e elevadas áreas interfaciais consequentes das gotas de tamanho muito reduzido, um considerável número destas não terá moléculas de surfactantes suficientes para prevenir o fenômeno de coalescência (URBINA-VILLALBA; GARCÍA-SUCRE, 2001).

No caso de colisões menos energéticas, como aquelas ocorrentes em temperaturas menores nas quais o movimento Browniano torna-se menos intenso, os choques entre as partículas serão menos frequentes, diminuindo a frequência de colisões do sistema. Além disso, os impactos serão menos energéticos, não garantindo que duas gotas se fundam instantaneamente, reduzindo a eficiência de coalescência do processo.

Ressalta-se ainda que não se observaram mudanças significativas no índice de refração das emulsões ao início e fim dos ciclos, ou seja, a submissão das amostras ao aquecimento e resfriamento não promoveu alteração notável deste parâmetro. Dessa forma, torna-se possível afirmar, primeiramente, que o sistema

experimental elaborado foi eficaz ao manter a concentração da amostra durante todo o ensaio, uma vez que o índice de refração médio de uma emulsão é dependente da concentração de sua fase dispersa, como observado na Figura 39. Do fato mencionado, pode-se concluir ainda que não houve modificação no índice de refração das gotas da fase dispersa, o que resultaria em um valor diferente do índice de refração médio mencionado ao final dos ensaios, já que o mesmo é resultado da ponderação dos índices de cada fase presente e suas respectivas concentrações (SUN; ERICKSON; PARR, 2005), como confirmado na Tabela 14. Portanto, é possível atribuir diferentes intensidades de espalhamento de luz exclusivamente ao aumento do tamanho das gotas.

Frente aos fatos descritos, conclui-se que a energia fornecida para o sistema, na forma de calor durante o aquecimento, será mais efetiva para a promoção da coalescência das gotas constituintes da fase dispersa quanto maior for a temperatura na qual a amostra se encontra.

5.12. Influência de fatores do processo de emulsificação nas características de emulsões do fluido de corte em estudo

Observou-se que temperaturas mais elevadas do meio contínuo (água destilada) e maiores intervalos de tempo entre a adição do fluido de corte e sua agitação ocasionaram o aumento do tamanho médio de gota das emulsões preparadas, como indicado na Figura 61.

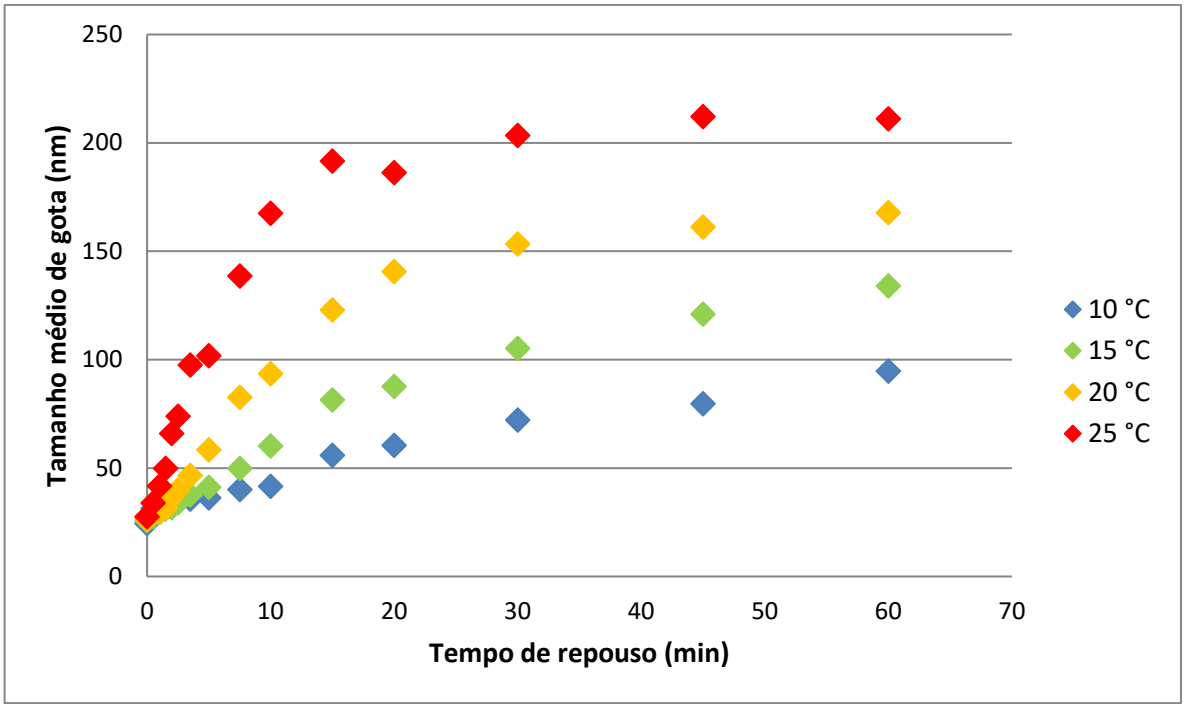


Figura 61 - Tamanho médio de gota em função do tempo entre a adição do óleo e a agitação do sistema para diferentes temperaturas da água.

O aumento do tamanho médio de gota observado pode resultar em emulsões com diferentes aspectos, como observado na Figura 62.

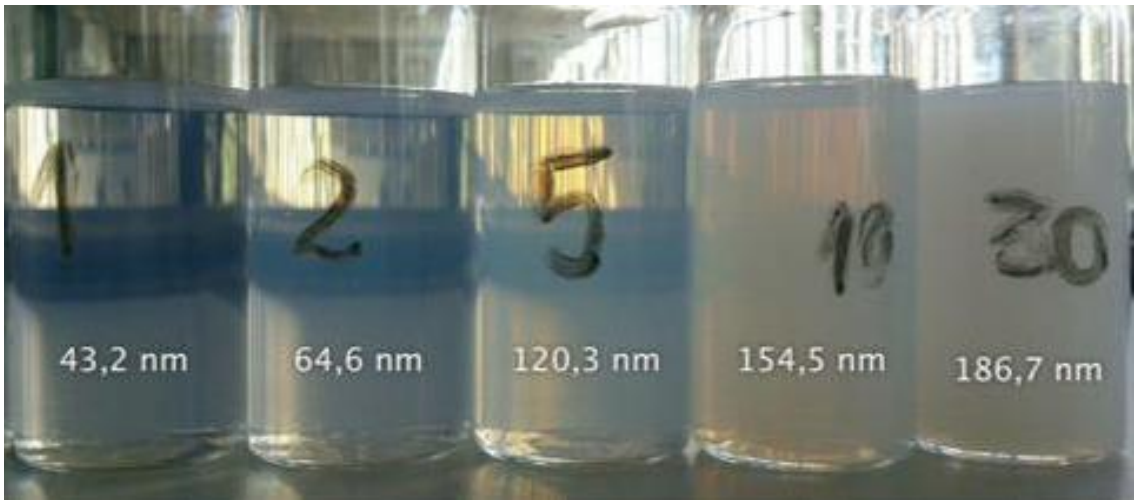


Figura 62 - Aspecto das emulsões preparadas com água à temperatura ambiente. Em preto, o intervalo de tempo em minutos entre a adição do fluido e a agitação e, em branco, o correspondente tamanho médio de gota.

Percebe-se ainda que o aumento do tamanho médio de gota é acompanhado por alterações nos espectros de extinção das emulsões, constatando-se maiores espalhamentos de luz para sistemas com gotas maiores, como exemplificado na Figura 63. Justifica-se, assim, o fato de emulsões com tamanhos médios de gota

superiores apresentarem menores transparências, uma vez que o espalhamento de luz na região do visível (400-700 nm) torna-se mais intenso.

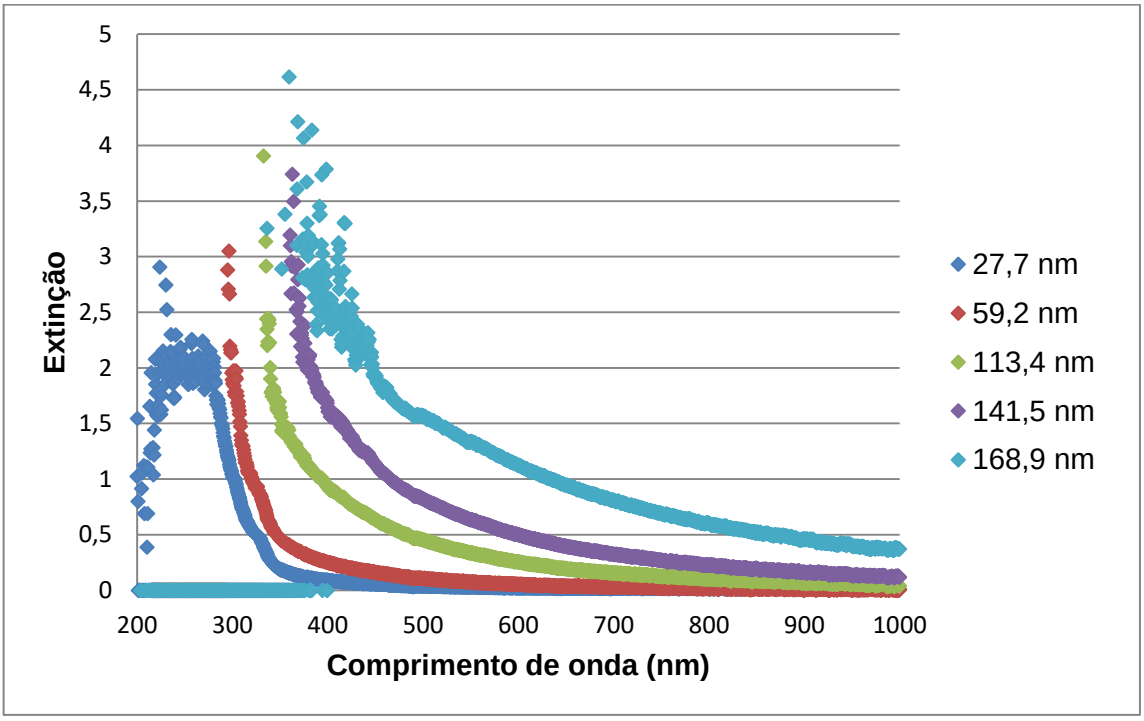


Figura 63 - Espectros de extinção de luz de emulsões com diferentes tamanhos médios de gota.

A explicação para o fenômeno observado não se mostrou de fácil compreensão, não sendo descrita explicitamente na literatura consultada. Um fator de dificuldade foi o fato de ter sido utilizado um fluido de corte comercial, já formulado e pronto para uso, cuja composição exata não está disponível para o consumidor. No entanto, sabe-se pelo cromatograma disposto na Figura 21 e pelas informações disponibilizadas pelo fornecedor, que o fluido de corte em questão é composto de um óleo derivado do petróleo e de natureza parafínica (de 25 a 30%), um biocida (2-fenóxietanol, de 10 a 15%), um conjunto de emulsificantes não iônicos, com destaque para o éter poliglicol de álcool graxo (de 1 a 5%), e outros componentes em quantidades inferiores a 1% (JOKISCH, 2015).

Com o intuito de se construir uma lógica explicativa para o aumento do tamanho médio de gota inicial, considerou-se, de início, o fato de que há um gradiente de concentração dos emulsificantes empregados ao longo do volume das fases envolvidas durante o processo de emulsificação, uma vez que tais componentes se encontram inicialmente apenas na fase oleosa. Dessa forma, algumas regiões do

sistema podem apresentar elevadas concentrações em comparação a outras, o que influenciaria o processo de adsorção das moléculas de emulsificantes e o resultado das colisões entre as partículas produzidas logo após a etapa de emulsificação (URBINA-VILLALBA; GARCÍA-SUCRE, 2001).

Deve-se considerar também a existência de fenômenos de natureza reacional ocorrentes durante o contato água-óleo, como processos oxidativos superficiais, os quais, alterando a estrutura molecular de surfactantes, afetam a estabilização das gotas da fase dispersa, uma vez que a redução na quantidade destes componentes diminui a área superficial recoberta. Esta redução induz a formação de gotas de dimensões maiores, uma vez que aquelas de tamanhos mais reduzidos não conseguem ser estabilizadas devido à falta de espécies adsorvidas em sua superfície. Com a elevação da temperatura, a taxa de oxidação e processos relacionados a transporte de massa são intensificados, gerando gotas de tamanhos maiores com o decorrer do tempo.

Além destes fatores, tem-se ainda a existência de diversas fases possíveis de serem produzidas ao se preparar uma emulsão, as quais podem ser previstas através de diagramas de fases para diferentes frações volumétricas dos componentes do sistema. Estes diagramas fornecem informações tais como a morfologia ou tipo de emulsão obtida para um determinado conjunto de condições (LIM et al., 2005), o que é de grande importância para a formulação eficiente e estudo das diferentes fases possíveis de serem obtidas para diversas combinações dos componentes de um fluido (SKYED; PEH, 2014).

Adiciona-se, por fim, o fenômeno de transporte de massa, caracterizado pela tendência de um componente, em uma mistura, passar de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração, não se limitando a sistemas constituídos de uma única fase. Por exemplo, o transporte de massa pode ocorrer pelo deslocamento de uma substância do interior de uma fase para o limite da mesma e, a seguir, para o interior de uma segunda fase (BENNET; MYERS, 1978). Com relação aos possíveis processos oxidativos mencionados, por exemplo, destaca-se que a habilidade do oxigênio em penetrar a fase oleosa sobrenadante é intensificada com o aumento da temperatura, consequência de fenômenos convectivos provocados

por gradientes térmicos e pelo aumento do coeficiente de difusividade desta espécie no meio em questão.

Analisando-se as alíquotas coletadas de um sistema no qual a fase oleosa (fluido de corte) foi mantida em repouso sobre a superfície da fase aquosa (água destilada) por um intervalo de tempo suficientemente grande, foi possível distinguir regiões com características peculiares em função da altura na qual a alíquota foi coletada.

Na Figura 64 a seguir, numerou-se, esquematicamente, cada um dos pontos nos quais as 32 amostras foram coletadas, assim como as cinco regiões definidas, cujas principais características são:

- Região A: é composta pelas amostras 1 a 24 e detém aparência translúcida idêntica à água destilada. É constituída, visualmente, por grande parte do volume de fase contínua utilizada para o preparo do ensaio. Nas proximidades com a região B, adquire uma coloração azul com considerável transparência.
- Região B: formada pelas amostras 25 a 28, apresenta coloração azul semelhante àquela das emulsões preparadas com o fluido de corte utilizado em condições normais, sendo igualmente translúcida. Próximo à interface com a região C, tal coloração torna-se esbranquiçada e opaca.
- Região C: apresenta coloração branca com elevada opacidade, possuindo aparência viscosa. As amostras 29 a 31 fazem parte desta região, caracterizada como uma transição entre a fase aquosa e a fase oleosa (fluido de corte).
- Região D: representada pela amostra 32, possui as mesmas características que as do fluido de corte empregado, sendo basicamente composta pelo mesmo.
- Região E: sendo o sistema aberto a atmosfera, a última região a compô-lo é o ar em contato com a superfície do fluido de corte sobrenadante.

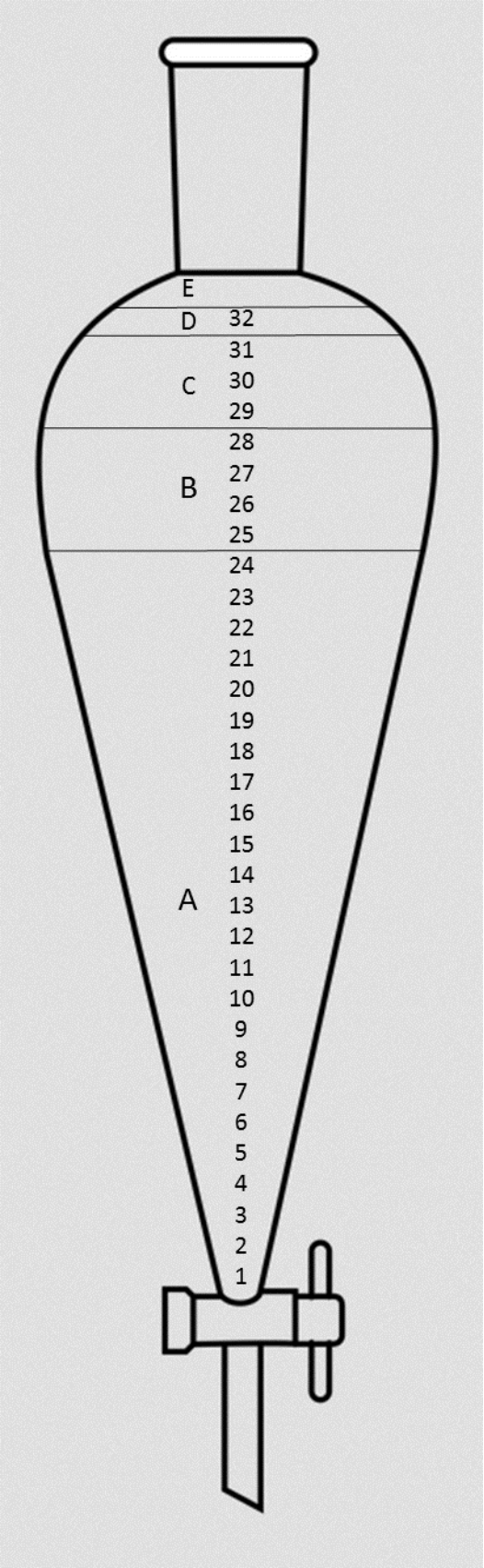


Figura 64 - Representação esquemática (sem escala) do funil de separação utilizado no ensaio. Ao longo da altura da amostra, estão dispostas as alíquotas 1 a 32, assim como as regiões identificadas: A (água destilada), B (emulsão óleo em água), C (região de transição), D (fluido de corte) e E (ar).

Analisando as alíquotas por meio de seus respectivos espectros de extinção de luz (considerando-se também a faixa de luz ultravioleta) e tamanhos médios de partícula, obtém-se informações relevantes sobre a fenômeno que está ocorrendo no sistema em questão, assim como é possível caracterizar cada uma das fases microscopicamente.

As amostras 1 a 24 (região A) não apresentaram intensidade de espalhamento de laser considerável a ponto de se tornar possível a realização de uma medição de tamanho médio de gota, o que permite concluir que caso haja gotas de fase dispersa nestas alíquotas, as mesmas encontram-se em uma concentração irrelevante ou são demasiadamente pequenas. As amostras 25 a 31 (regiões B e C), por sua vez, já apresentaram espalhamento de luz dentro dos limites de detecção, gerando os tamanhos médios de gota dispostos nas Tabelas 19 e 20.

Tabela 19 - Tamanhos médios de gota das amostras constituintes da região B.

Amostra	Tamanho médio de gota (nm)
25	36,3
26	46,0
27	80,4
28	108,8

Tabela 20 - Tamanhos médios de gota das amostras constituintes da região C.

Amostra	Tamanho médio de gota (nm)
29	112,0
30	203,1
31	776,9

Nota-se claramente um aumento considerável do tamanho médio de gota das amostras conforme estas são coletadas em regiões mais próximas àquela na qual se encontra o fluido de corte original (amostra 32). Este fato sugere que sistemas dispersos com características distintas estão sendo formados ao longo da altura, cada um com gotas de dimensões distintas, o que é resultante da distribuição não homogênea dos principais componentes do fluido de corte, principalmente do conjunto

de emulsificantes presentes em sua formulação. Conforme as concentrações de meio contínuo, meio disperso e emulsificantes variam em cada um dos pontos coletados, obtêm-se subsistemas com características particulares.

Mesmo não se conhecendo com exatidão todos os componentes do fluido utilizado e suas respectivas taxas de difusão ao longo das fases envolvidas, foi possível verificar o transporte de massa no volume de meio contínuo disponível. Tal constatação foi possível utilizando-se os espectros de extinção de luz aferidos para cada uma das 32 amostras coletadas. Considerando-se que os ruídos inerentes da técnica e a absorção e espalhamento de luz relativa ao meio contínuo puro (água destilada) foram previamente medidos e subtraídos dos demais espectros coletados, qualquer valor de extinção acima de zero indica a presença de alguma espécie química distinta.

Na Figura 65, nota-se que já na amostra 1 detectaram-se valores consideráveis de extinção de luz na região do ultravioleta, mesmo não ocorrendo mistura por agitação mecânica dos componentes presentes na fase oleosa, evidenciando que uma ou mais substâncias migraram para o seio da fase aquosa em consequência da diferença de potencial químico existente. A partir da amostra 25, por sua vez, observa-se um comportamento semelhante àquele dos espectros de extinção para emulsões do fluido em questão, como visto anteriormente.

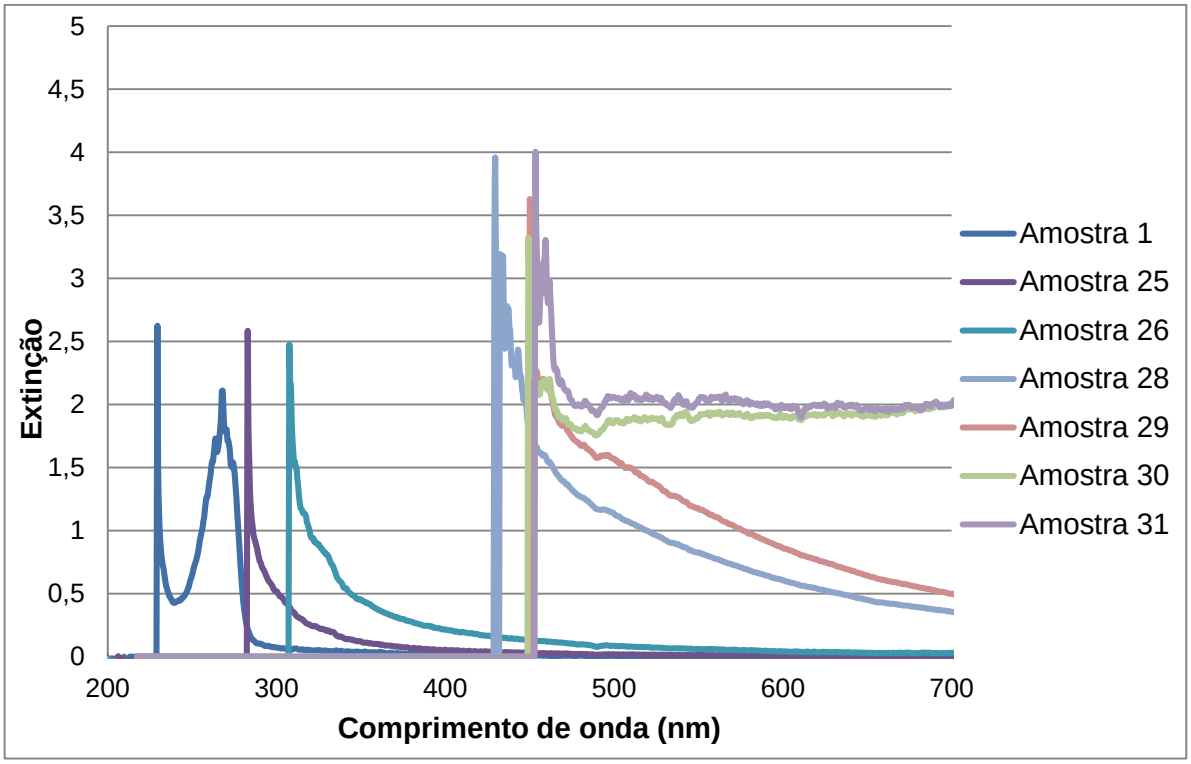


Figura 65 - Espectros de extinção de luz de amostras coletadas em pontos diferentes do funil de separação.

Analisando-se os espectros das cinco amostras mais distantes da interface água-óleo (amostras 1 a 5) nota-se com mais detalhes a absorção de radiação na faixa do ultravioleta por compostos não oriundos da fase contínua, como pode-se notar na Figura 66. Tais espectros assemelham-se àqueles dispostos nas Figuras 25 e 26, nas quais Assenhaimer (2015) analisa a extinção de luz para componentes isolados do mesmo fluido de corte empregado. Dessa forma, conclui-se que há um desbalanceamento dos componentes dosados no fluido de corte com relação ao volume total da amostra, dando origem a gradientes de concentrações ao longo da extensão do meio dispersante.

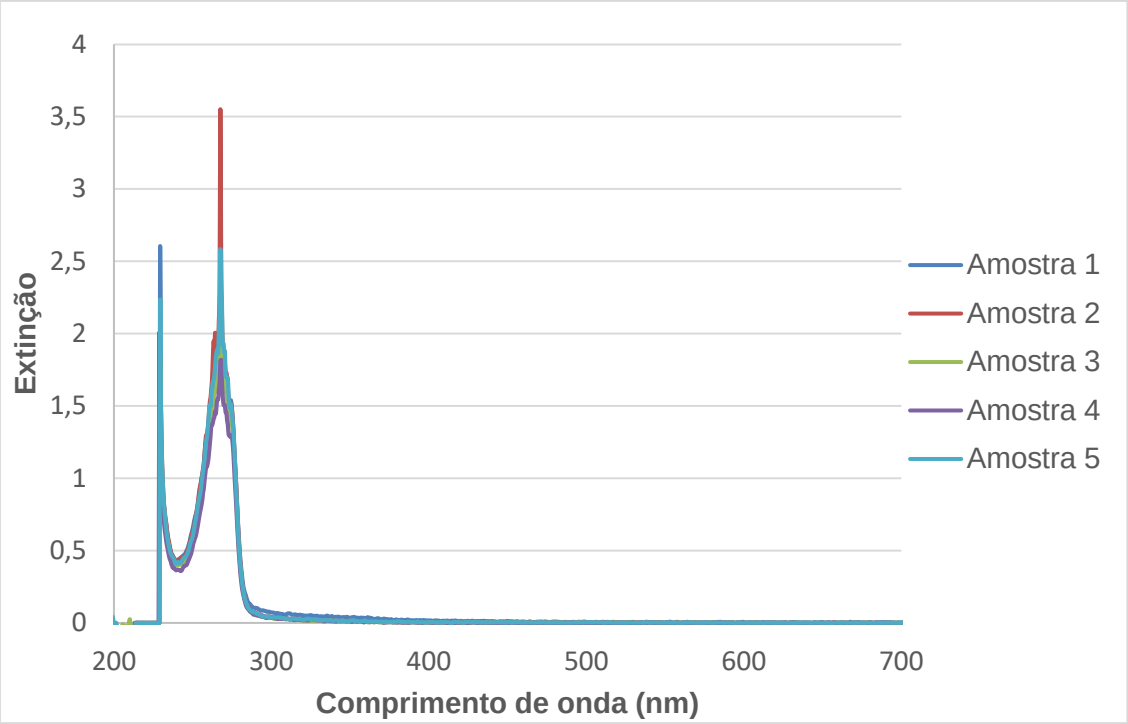


Figura 66 - Espectros de extinção de luz para as amostras mais distantes da interface água-óleo, apresentando similaridade com espectros de componentes analisados por Assenhaimer (2015).

Sabendo-se da não homogeneidade dos componentes do fluido de corte em decorrência da ausência de agitação mecânica, intensificada ao se permitir a difusão de substâncias com maior coeficiente de difusividade, é plausível afirmar que possivelmente houve a formação de subsistemas ao longo do volume de amostra analisada.

Analisando-se a Figura 61, nota-se que para uma temperatura do meio contínuo de 25 °C, o que corresponde à condição do ensaio realizado com o funil de decantação, o tamanho médio de gota atinge um valor constante a partir de um intervalo de tempo de repouso entre 30 e 60 min, o que pode ser considerado como indicativo de que o sistema tende ao equilíbrio. Pode-se utilizar, portanto, como ferramenta de entendimento do fenômeno em estudo, diagramas de fases, uma vez que, no presente caso, o tempo de repouso do fluido de corte sobre a superfície da água foi superior a 60 min. Na Figura 67 a seguir, pode-se observar um diagrama de fases ternário composto por água, óleo e surfactante, no qual notam-se regiões correspondentes a sistemas dispersos com estruturas diferentes.

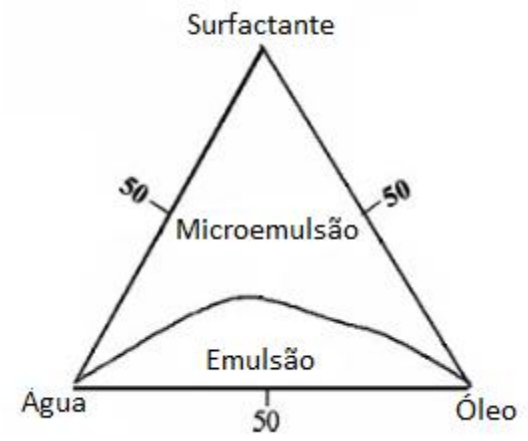


Figura 67 - Diagrama de fase ternário para um sistema composto por água, óleo e surfactante, destacando regiões correspondentes a microemulsões e emulsões (Adaptado de Gupta e Moulik (2008)).

Localizando-se qualitativamente as regiões descritas anteriormente, identificam-se os pontos A, B e C, indicados na Figura 68 a seguir. O ponto A corresponde à região do volume de água destilada na qual detectou-se a presença de substâncias provenientes do fluido de corte, muito provavelmente surfactantes transportados por difusão. Conforme se dá a aproximação da interface água-óleo, partindo-se da amostra 1 até a amostra 24, chega-se ao ponto B, no qual já se encontra uma pequena porção de óleo emulsionado em uma microemulsão. Elevando-se ainda mais a posição no interior da região de transição, atinge-se o ponto C, na qual se encontram porções semelhantes de água e óleo, estando este último emulsionado por intermédio de uma concentração menor de surfactantes.

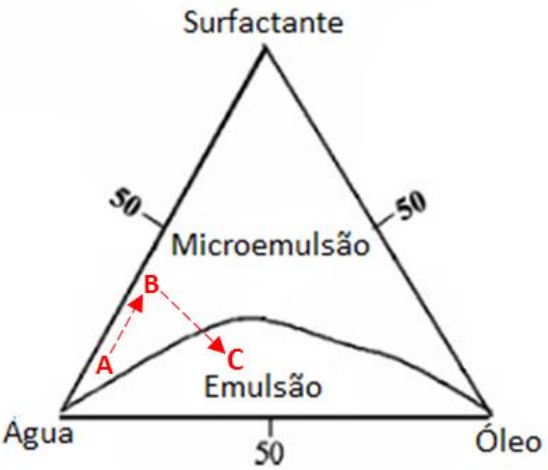


Figura 68 - Localização das regiões A, B e C descritas anteriormente com base nas informações de tamanho médio de gota e extinção de luz coletadas (Adaptado de Gupta e Moulik (2008)).

Ao final dos ensaios, quando se completava o tempo de repouso do óleo sobre a superfície da água e realizava-se a agitação manual do sistema, se dava a homogeneização dos subsistemas formados, distribuindo partículas de tamanhos diversos em todo o volume de amostra. Como as partículas formadas na região C apresentavam-se com dimensões e número maiores, o sistema como um todo adquiria coloração branca devido ao maior espalhamento de luz proporcionado por estas.

O exemplo de diagrama de fase utilizado corresponde a uma determinada temperatura na qual o mesmo foi construído, considerando intervalos de concentrações de água, óleo e surfactante. Sabe-se, no entanto, que para microemulsões nas quais se empregam surfactantes não iônicos, como no caso do fluido de corte estudado, há um forte efeito da temperatura sobre o comportamento das fases do sistema em questão (PAROOR, 2012), uma vez que uma série de fatores, como a solubilidade de surfactantes (COSGROVE, 2010) em cada uma das fases envolvidas e até mesmo o nível de hidratação da porção hidrofílica da molécula (TADROS, 2013), sofrem alterações com o aquecimento do sistema. Por este motivo, destaca-se que o aquecimento de um sistema disperso pode, a partir da denominada temperatura de inversão de fase, induzir à inversão da emulsão.

Com o aumento da temperatura do meio contínuo utilizado, verifica-se, também, a intensificação do desequilíbrio de concentrações dos componentes inicialmente presentes na fase oleosa por meio da difusão destes ao longo da fase aquosa, fenômeno este favorecido pela elevação da temperatura. Justifica-se, assim, o aumento progressivo do tamanho médio de gota do sistema com relação ao tempo de repouso do fluido de corte sobre a água, o que é ainda mais evidenciado quanto maior for a temperatura na qual o meio dispersante se encontra.

5.13. Relação entre tamanhos médios de gota e a área sob espectros de extinção de luz em determinadas faixas de comprimentos de onda

Visando-se correlacionar tamanhos médios de gotas com informações espectroscópicas, analisou-se a relação destes com a área sob os espectros de extinção luz das emulsões estudadas. Organizando-se os dados em três classes de

tamanhos de gota, os quais foram definidos segundo os resultados obtidos, verificou-se uma dependência linear entre o logaritmo da área sob o espectro em um determinado intervalo de comprimentos de onda com o logaritmo do tamanho médio de gota. Para cada classe de tamanhos, buscou-se o intervalo de comprimento de onda cujos logaritmos das áreas proporcionassem o melhor ajuste linear com relação ao logaritmo dos correspondentes tamanhos médios de gota, como indicado nas Figuras 69-71.

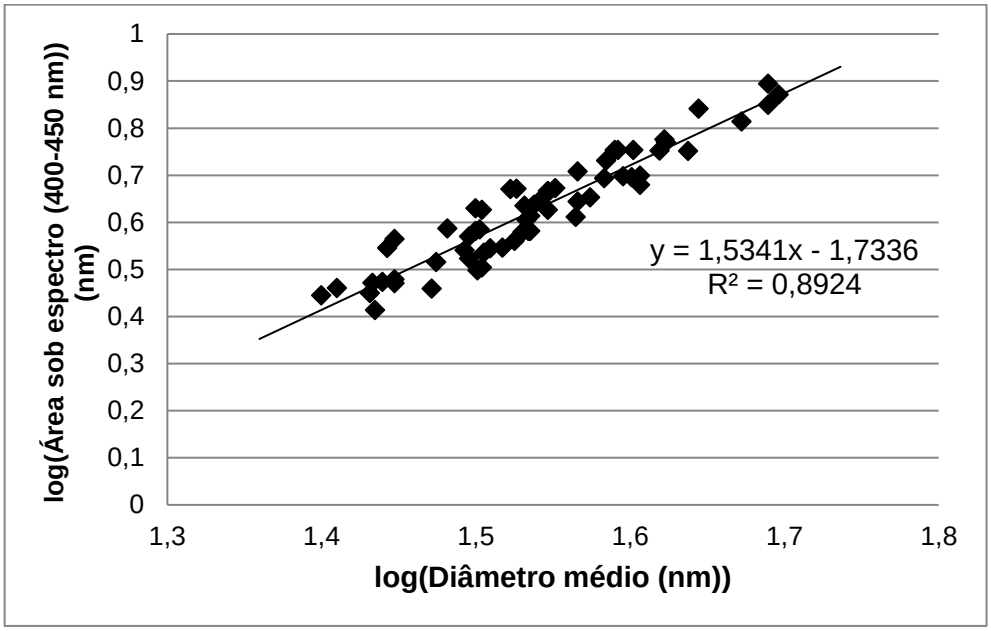


Figura 69 - Ajuste realizado para emulsões com tamanhos médios de gota inferiores a 60 nm.

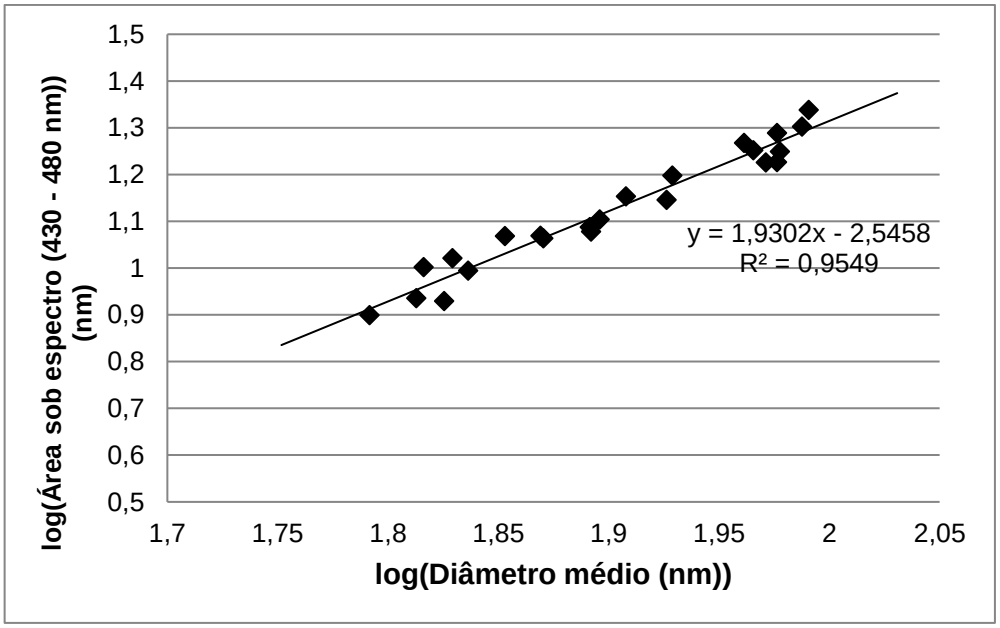


Figura 70 - Ajuste realizado para emulsões com tamanhos médios de gota entre 60 nm e 100 nm.

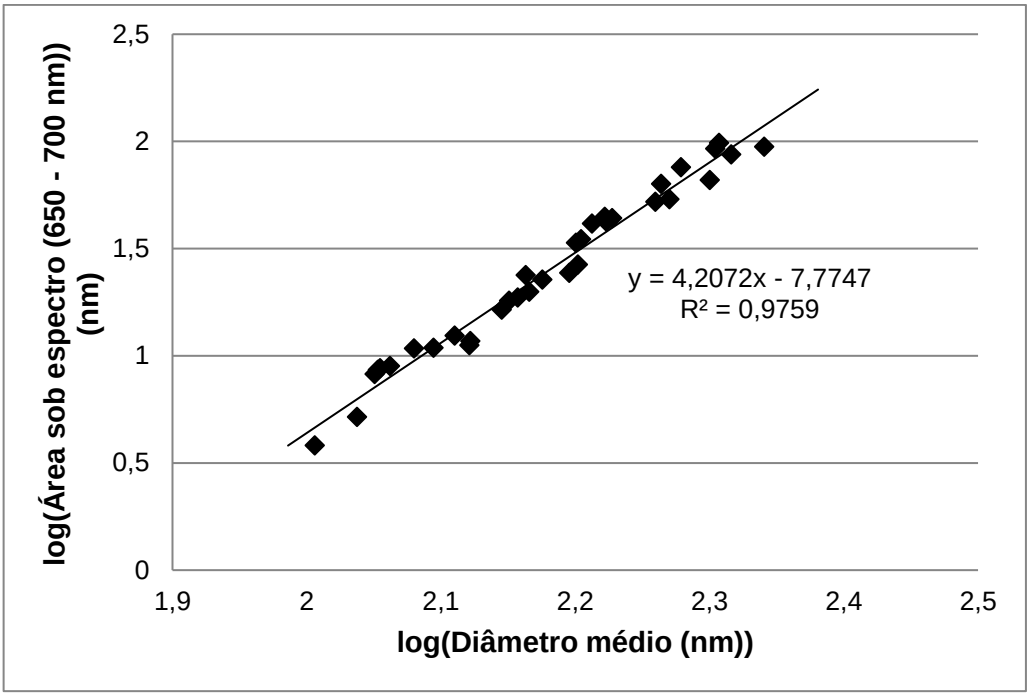


Figura 71 - Ajuste realizado para emulsões com tamanhos médios de gota superiores a 100 nm.

Delimitou-se a busca pelas melhores faixas de espectro dentro da região da luz visível, na qual se assegura a ausência do fenômeno de absorção por parte dos componentes da emulsão, como justificado anteriormente. Dessa forma, a Tabela 21 fornece os valores dos coeficientes dos ajustes obtidos para cada intervalo de tamanhos médios de gota considerado.

Tabela 21 - Coeficientes dos ajustes realizados para cada um dos grupos de partículas analisados

Grupo	Intervalo de tamanhos médios de gota (nm)	Faixa do espectro considerada	Coeficiente Angular	Coeficiente Linear	R^2
1	< 60	400 - 450 nm	1,5341	-1,7336	0,8924
2	60 - 100	430 - 480 nm	1,9302	-2,5458	0,9549
3	> 100	650 - 700 nm	4,2072	-7,7747	0,9759

Procedendo-se com a etapa de validação, obtiveram-se novos valores experimentais para tamanhos médios de gota, os quais foram comparados com os calculados pelos ajustes, como indicado nas Figuras 72-74.

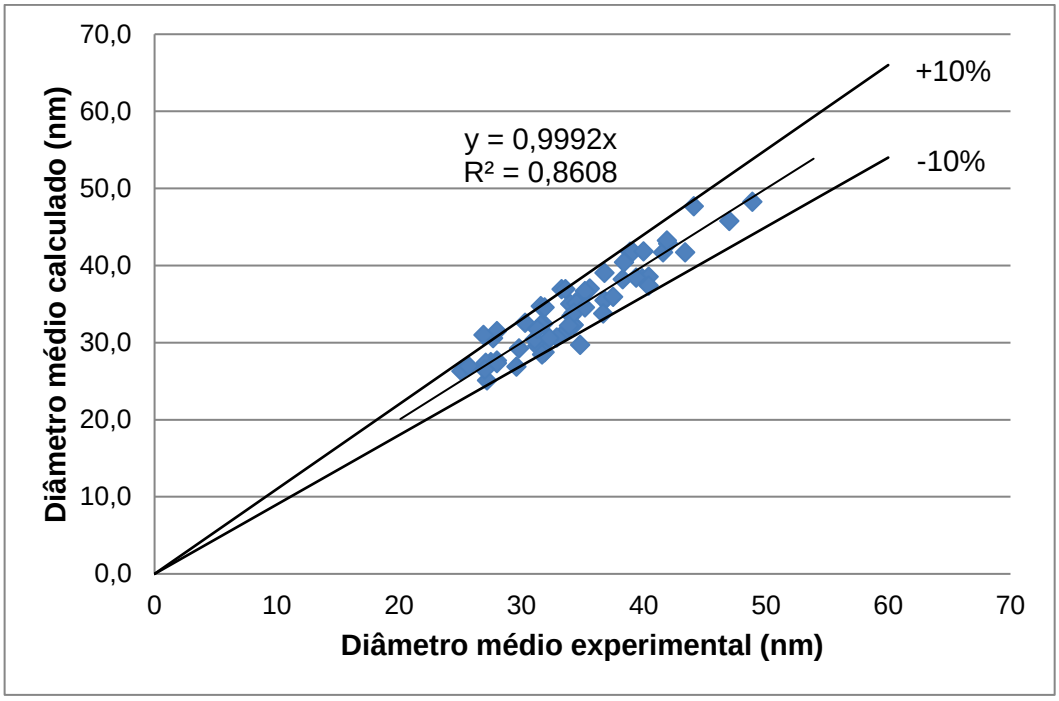


Figura 72- Validação do ajuste realizado para tamanhos médios de gota inferiores a 60 nm.

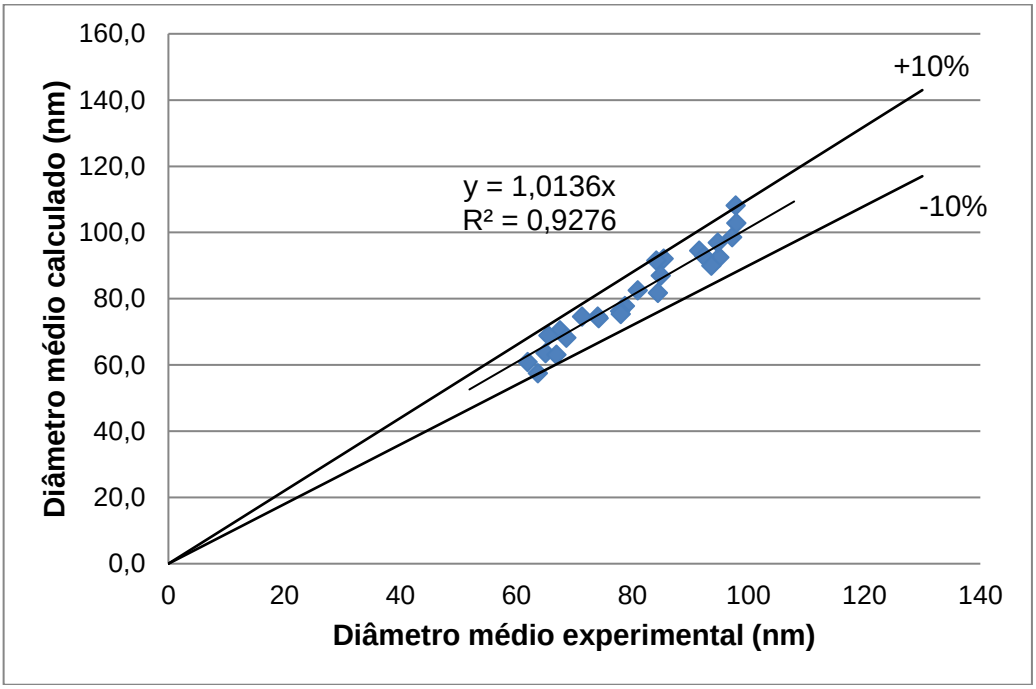


Figura 73 - Validação do ajuste realizado para tamanhos médios de gota entre 60 nm e 100 nm.

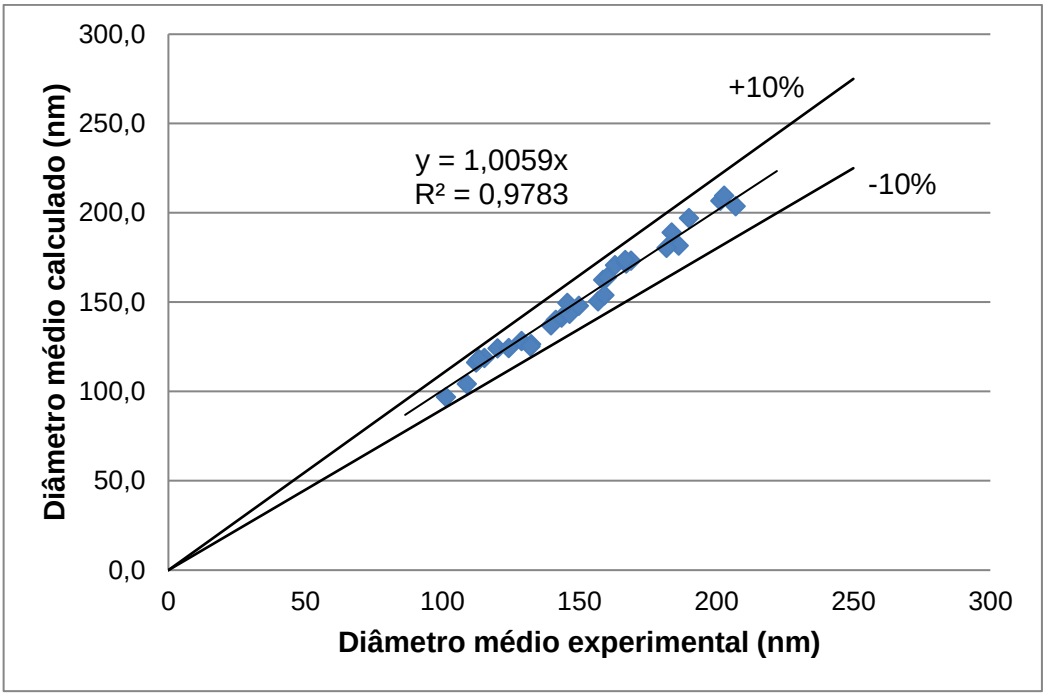


Figura 74 - Validação do ajuste realizado para tamanhos médios de gota superiores a 100 nm.

Pelos ajustes das retas, nota-se que o modelo fornece valores de tamanhos médios de gota muito próximos aos obtidos experimentalmente, viabilizando a utilização da área sob certas regiões dos espectros de extinção para a obtenção de estimativas de tamanho médio de gota. Esta observação possibilita a aplicação da técnica para outros contextos nos quais emulsões de fluidos de corte estejam inseridas, como ao longo de ciclos de aquecimento e resfriamento.

Compilando-se os resultados obtidos dos ensaios com ciclos de aquecimento e resfriamento e aplicando-se o mesmo tratamento de dados descrito anteriormente, obteve-se um ajuste satisfatório relacionando-se o logaritmo da área sob os espectros de extinção na faixa de comprimentos de onda de 400 a 450 nm com o logaritmo do tamanho médio de gota. Nota-se que neste caso o ajuste de apenas uma equação de reta foi o suficiente para se obter um coeficiente de determinação R^2 elevado, uma vez que o intervalo de valores para os tamanhos de gota é consideravelmente menor quando comparado àquele observado para os ensaios descritos na seção 5.12. Os dados utilizados e o ajuste realizado podem ser visualizados na Figura 75.

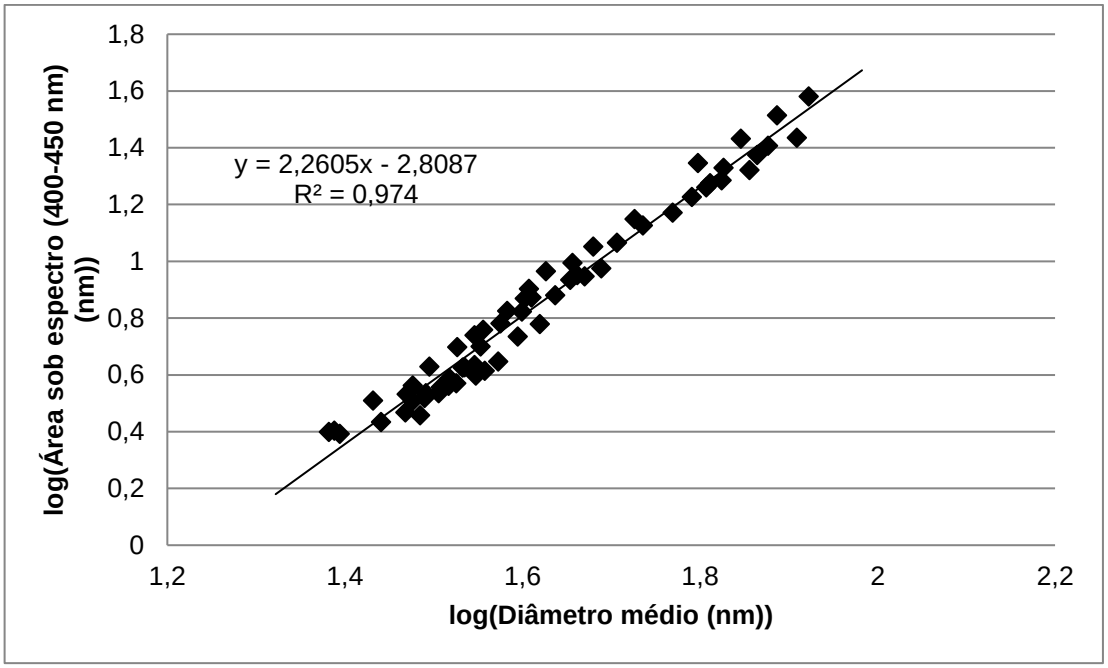


Figura 75 - Ajuste realizado para emulsões submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento.

Por meio da relação anterior, obtém-se um método prático de monitoramento da qualidade de emulsões via espectroscopia UV-Vis em tempo real e em linha de processo. Através de uma simples planilha de cálculo, torna-se possível estimar valores do tamanho médio das gotas de uma emulsão de fluido de corte ao longo de sua utilização, proporcionando um meio alternativo de acompanhamento da qualidade destes materiais e, consequentemente, detectando o momento ideal de seu descarte sem oferecer riscos econômicos e ambientais desnecessários.

6. CONCLUSÕES

Um sistema constituído por uma fase dispersa em um meio contínuo na forma de gotas de dimensões reduzidas tem sua estabilidade definida por uma série de características próprias, as quais podem ser influenciadas por fatores diversos, como a variação de temperatura ao longo de sua vida útil.

A submissão de emulsões de um fluido de corte comercial a ciclos de aquecimento e resfriamento mostrou-se como sendo um fator acelerador da desestabilização desses sistemas, processo esse possível de ser monitorado via espectroscopia UV-Vis pelo cálculo do *wavelength exponent* dos espectros de extinção correspondentes e pela aferição do tamanho médio de gota do sistema ao longo do tempo através de espectroscopia por correlação de fótons.

Para sistemas abertos nos quais a fração de fase dispersa na emulsão era continuamente aumentada devido à perda de fase contínua por evaporação, notou-se a redução do *wavelength exponent* ao longo dos ciclos, o que foi acompanhado pelo aumento do tamanho médio de gota. Verificou-se também que o aumento da fração de fase dispersa não representa um fator de contribuição para o processo de desestabilização desses sistemas na faixa de concentrações analisada (até 40%), podendo este fenômeno ser atribuído a intensificação da hidrólise de emulsificantes e do movimento Browniano, os quais induzem o aumento da taxa de coalescência de gotas.

Perdas de massa controladas de fase contínua e sua reposição ao final de cada ciclo resultaram na redução do *wavelength exponent* de modo gradual, observando-se valores menores deste expoente para as maiores perdas estipuladas. Observou-se também que o *wavelength exponent* apresenta comportamento oscilante em alguns casos, resultante de pequenas variações numéricas inerentes de seu cálculo, o que se observa com mais intensidade nas proximidades do valor 4, o qual é o valor teoricamente esperado para gotas pequenas para as quais o espalhamento de luz pode ser descrito pelo modelo de Rayleigh.

Acoplando-se um condensador ao sistema, foi possível minimizar as perdas de massa por evaporação a cada ciclo, sujeitando as emulsões exclusivamente ao efeito da temperatura. Dessa forma, notou-se a redução gradual do coeficiente *z* proporcionalmente ao tempo de aquecimento das emulsões. Comparando-se com os casos em que se especificaram as perdas de massa, concluiu-se, com base na semelhança dos valores do *wavelength exponent* calculados para ambos os casos, que a diluição das emulsões ao final de cada ciclo não representou um fator impactante para a desestabilização das emulsões, sendo este fenômeno induzido principalmente pelo efeito da exposição a elevadas temperaturas.

Analisando as emulsões com relação às suas distribuições de tamanhos de gota baseadas na intensidade de luz espalhada, observou-se claramente o fenômeno de crescimento das gotas ao longo da submissão das amostras aos ciclos de aquecimento e resfriamento, o que foi acompanhado pela redução dos respectivos valores de *wavelength exponent*. Quanto maior forem a duração da etapa de aquecimento e o número de ciclos realizados, mais evidente se torna o surgimento de um pico secundário situado na região de tamanhos de gotas maiores, com a progressiva redução do pico principal inicial. A partir de dados da literatura, pôde-se ainda afirmar que o processo de crescimento das gotas observado se dava por coagulação Browniana, devido basicamente ao tamanho muito reduzido das gotas e à pequena diferença entre as densidades da fase dispersa e contínua.

Com base nos coeficientes de troca térmica estimados para o sistema experimental elaborado, verificou-se que quanto maior a temperatura média, mais eficiente se torna a utilização da energia térmica fornecida ao sistema para promover a coalescência de gotas. Isto pôde ser justificado levando-se em consideração o fato de que a exposição de uma emulsão a temperaturas superiores por períodos maiores de tempo favorece o aumento da frequência de colisão das gotas da fase dispersa devido a intensificação do movimento Browniano e redução da viscosidade da fase contínua, tornando-se, assim, suas colisões mais energéticas e elevando ao fim a eficiência do processo de coalescência.

Considerando o processo de preparo de emulsões de fluido de corte, observou-se uma dependência do tamanho médio de gota inicial em relação à temperatura da

água utilizada e ao intervalo de tempo decorrido entre a adição do óleo sobre a superfície da água e sua agitação. Tais fatores devem ser observados no processo de preparo de emulsões, pois afetam os tamanhos iniciais das gotas, o que pode comprometer o desempenho do produto em suas aplicações.

Coletando-se amostras ao longo da altura de um sistema constituído pela fase oleosa em repouso sobre a fase aquosa por um intervalo de tempo longo o suficiente para se garantir o equilíbrio, verificou-se a formação de regiões com características peculiares. A região mais distante da interface apresenta aparência idêntica ao meio contínuo utilizado, sendo constatado, via espectroscopia UV-Vis, a presença de compostos que absorviam radiação na região do ultravioleta. Conforme se dá a aproximação com a interface óleo-água, verifica-se o aumento progressivo do espalhamento de luz consequente da presença de gotas de tamanhos diversos, aumentando a opacidade da amostra. Com base nestas constatações, atribuiu-se o fenômeno observado ao transporte de massa dos componentes presentes no fluido, criando subsistemas com concentrações diferentes e estando assim localizados em pontos distintos no diagrama de fase. Como a construção de tais diagramas é influenciada pela temperatura dos componentes utilizados, tem-se também a interferência deste parâmetro na formação dos subsistemas observados, como foi verificado experimentalmente elevando-se a temperatura do meio contínuo.

Visando-se relacionar os espectros de extinção com os tamanhos médios de gotas das emulsões, observou-se uma tendência linear entre o logaritmo da área sob o espectro, em determinados intervalos de comprimentos de onda, com o logaritmo do tamanho médio de gota, o que se mostrou como um instrumento viável para a estimativa deste parâmetro a partir de informações espectroscópicas. Dessa forma, pode-se empregar esta técnica ao se analisar emulsões submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento, proporcionando uma alternativa para o acompanhamento da estabilidade destes sistemas através da utilização de um sensor espectroscópico obtendo informações de espalhamento de luz em tempo real e em linha de processo.

7. REFERÊNCIAS

ABRAHÃO, R. T. **Study on the dispersion of titanium dioxide pigment particles in water**. 2013. 110 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997. 784 p.

A&D. **SV-10 Vibro Viscometer – Instruction Manual**. Oxfordshire: 2008.

ARANBERRI, I.; BINKS, B. P.; CLINT, J. H.; FLETCHER, P. D. I. Evaporation Rates of Water from Concentrated Oil-in-Water Emulsions. **Langmuir**, v. 20, n. 6, p. 2069-2074, 2004.

ARZENSEK, D. **Dynamic light scattering and application to proteins in solutions**. Ljubljana: University of Ljubljana – Faculty of Mathematics and Physics – Department of Physics, 2010. 18 p.

ASSENHAIMER, C. **Evaluation of Emulsion Destabilization by Light Scattering Applied to Metalworking Fluids**. 2015. 130 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

ASSENHAIMER, C.; MACHADO, L. J.; GLASSE, B.; FRITSCHING, U.; GUARDANI, R. Use of a Spectroscopic Sensor to Monitor Droplet Size Distribution in Emulsions Using Neural Networks. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 92, n. 2, p. 318-323, 2013.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. 8. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2006. 1053 p.

BATISTA, E.; FILIPE, E. A influência da variação da condutividade e densidade da água na calibração gravimétrica. In: Metrologia e Inovação – Conferência Nacional, 2, 2007, Funchal. **Anais da 2ª Conferência Nacional – Metrologia e Inovação**. Funchal: SPMet, 2007.

BAUMEISTER, T.; AVALLONE, E. A.; BAUMEISTER III, T. **Marks' Standard Handbook for Mechanical Engineers**. 8. ed. McGraw Hill Book Co, 1978. 1850 p.

BENNETT, C. O.; MYERS, J. E. **Fenômenos de Transporte**: Quantidade de movimento, calor e massa. 1. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1978. 812 p.

BITTORF, P.; KAPOOR, S. G.; DEVOR, R. E. **Transiently Stable Emulsions for Metalworking Fluids**. Urbana-Champaign: Illinois Sustainable Technology Center, 2011. (ISTC Reports, RR-119).

BOHREN, C.F.; HUFFMAN, D. **Absorption and scattering of light by small particles**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1983. 519 p.

BRINKSMEIER, E.; GARBRECHT, M.; KOCH, T.; ECKEBRECHT, J. Current Approaches in Design and Supply of Metalworking Fluids. **Tribology Transactions**, v. 52, n. 5, p. 591-601, 2009.

BYERS, J. P. **Metalworking Fluids**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 450 p.

CELIS, M. T.; GARCIA-RUBIO, L. H. Stability of Emulsions from Multiwavelength Transmission Measurements. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 9, p. 2067-2072, 2004.

CELIS, M. T.; GARCIA-RUBIO, L. H. Characterization of Emulsions: A Systematic Spectroscopy Study. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 29, n. 1, 2008.

CHANG, S. C.; LIN, S. J.; CHEN, T. W.; LIN, Y. T. A biocide-free mineral oil nanoemulsion exhibiting strong bactericidal activity against *Mycobacterium immunogenum* and *Pseudomonas aeruginosa*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 70, p. 66-73, 2012.

CHANTRAPORNCHAI, W.; CLYDESDALE, F. M.; MCCLEMENTS, D. J. Influence of relative refractive index on optical properties of emulsions. **Food Research International**, v. 34, n. 9, p. 827-835, 2001.

CHAPPAT, M. Some applications of emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 91, p. 57-77, 1994.

CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. **Journal of Membrane Science**, v. 151, n. 1, p. 13-28, 1998.

CHI-CHU, L.; TAI-LIN, L. Effects of Surfactants on the Emulsion Stability of Insecticide Parathion Emulsifiable Concentrates in Hard Water. **Journal of the Chinese Agricultural Chemical Sociaty**, v. 27, n. 1, p. 57-63, 1989.

COSGROVE, T. **Colloid Science:** Principles, Methods and Applications. 2. ed. Chichester: Jon Wiley & Sons Ltd., 2010. 394 p.

COULTER CORPORATION. **Coulter® N4 Plus Submicron particle Sizer – Reference Manual**. Miami: Coulter Corporation, 1995.

DAHMUS, J. B.; GUTOWSKI, T. G. An environmental analysis of machining. In: ASME International Mechanical Engineering Congress and RD&D Expo, 2004, Anaheim. **Proceedings of IMECE2004**. Anaheim: ASME, 2004, p. 643-652.

DALTIN, D. **Tensoativos:** química, propriedades e aplicações. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2011. 327 p.

DELUHERY, J.; RAJAGOPALAN, N. A turbidimetric method for the rapid evaluation of MWF emulsion stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 256, n. 2-3, p. 145-149, 2005.

DLUZEWSKA, E.; STOBIECKA, A.; MASZEWSKA, M. Effect of oil phase concentration on rheological properties and stability of beverage emulsions. **Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.**, v. 5, n. 2, p. 147-156, 2006.

DU NOÜY, P. L. A New Apparatus for Measuring Surface Tension. **The Journal of General Physiology**, v. 1, n. 5, p. 521-524, 1919.

EGGER, H.; MCGRATH, K. M. Aging of oil-in-water emulsions: The role of the oil. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, n. 2, p. 890-899, 2006.

EL BARADIE, M. A. Cutting Fluids: Part II. Recycling and Clean Machining. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 56, n. 1-4, p. 798-806, 1996.

ELIÇABE, G.; FRONTINI, G. Determination of the Particle Size Distribution of Latex Using a Combination of Elastic Light Scattering and Turbidimetry: A Simulation Study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 181, n. 427, p. 669-672, 1996.

ELIÇABE, G. E.; GARCIA-RUBIO, L. H. Latex Particle Size Distribution from Turbidimetry Using Inversion Techniques. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 129, n. 1, 1989.

ELIÇABE, G. E.; GARCIA-RUBIO, L. H. Latex particle size distribution from turbidimetry using a combination of regularization techniques and generalized cross validation. **Advances in Chemistry Series**, v. 227, p. 83-104, 1990.

ESTADOS UNIDOS. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). **Metalworking Fluids:** Safety and Health Best Practices Manual. Washington DC: Department of Labor, [ca. 2000]. Disponivel em: <https://www.osha.gov/SLTC/metalworkingfluids/metalworkingfluids_manual.html>. Acesso em: 05 jan. 2016.

ESTEBAN B.; RIBA, J. R.; BAQUERO, G.; RIUS, A.; PUIG, R. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. **Biomass and Energy**, v.42, p. 164-171, 2012.

FISATOM. **Descrição técnica - Agitador Magnético com aquecimento mod. 752A**, 2009. Disponível em: <http://www.fisatom.com.br/agitadores_magneticos.html>. Acesso em: 20 jan. 2016.

FAIRHURST, D.; DUKHIN, A.; KLEIN, K. **A new way to characterize stability and performance of cosmetic emulsions and suspensions.** Mount Kisco: Dispersion Technology, Inc., 2013. (Technical Note)

FLETCHER, P. D. I.; MORRIS, J. S. Turbidity of oil-in-water microemulsion droplets stabilised by nonionic surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 98, n. 1-2, p. 147-154, 1995.

FORMULACTION. **Turbiscan® LAB instrument – Manual**. 1. ed. L'Union: 2013

FRITZ, G. et al. Electrosteric Stabilization of Colloidal Dispersions. **Langmuir**, v. 18, n. 16, p. 6381-6390, 2002.

GLASSE, B. **Monitoring of Metal Working Fluid Emulsion Quality by in-process Light Spectroscopy**. 2015. 136 p. Tese (Doutorado) – Universität Bremen, Bremen, Alemanha, 2015.

GLASSE, B.; ASSENHAIMER, C.; GUARDANI, R.; FRITSCHING, U. Analysis of the Stability of Metal Working Fluid Emulsions by Turbidity Spectra. **Chemical Engineering & Technology** , v. 36, n. 7, p. 1-8, 2013.

GLASSE, B.; ASSENHAIMER, C.; GUARDANI, R.; FRITSCHING, U. Turbidimetry for the Stability Evaluation of Emulsions Used in Machining Industry. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 92, n. 2, p. 324-329, 2014.

GUPTA, S.; MOULIK, S. P. Biocompatible Microemulsion and Their Prospective Uses in Drug Delivery. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 97, n. 1, p. 22-45, 2008.

GUSCHIN, V.; BECKER, W.; EISENREICH, N.; BENDFELD, A. Determination of the Nanoparticle Size Distribution in Media by Turbidimetric Measurements. **Chemical Engineering & Technology**, v. 35, n. 2, p. 317-322, 2012.

HADNADEV, T. D.; DOKIC, P.; KRSTONOSIC, V.; HADNADEV, M. Influence of oil phase concentration on droplet size distribution and stability of oil-in-water emulsions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 3, p. 313-321, 2013.

HESTON, D. **Total Carbonate Hardness in Cumberland Valley Groundwater**. Shippensburg: Universidade de Shippensburg, 2015, 21 p. Exame prático da Universidade de Shippensburg.

HOWARTH, W. J. Coalescence of drops in a turbulent flow field. **Chemical Engineering Science**, v. 19, n. 1, p. 33-38, 1964.

IOWA WASTE REDUCTION CENTER. **Cutting Fluid Management for Small Machining Operations:** A Practical Pollution Prevention Guide. Cedar Falls: University of Northern Iowa, 1996. 50 p.

IYER, V.; CAYATTE, C.; GUZMAN, B.; SCHNEIDER-OHRUM, K.; MATUSZAK, R.; SNELL, A.; RAJANI, G. M.; MCCARTH, M. P.; MURALIDHARA, B. Impact of formulation and particle size on stability and immunogenicity of oil-in-water emulsion adjuvants. **Human Vaccines & Immunotherapeutics**, v. 11, n. 7, p. 1853-1864, 2015.

IZUMO, N. **Physical Quantity Measured by a Vibration Viscometer**: The JCSS Standardization of Viscosity. In: SENSING FORUM, 23., 2006, Tokyo.

JAEGER, N. D.; DEMEYERE, H.; FINSY, R.; SNEYERS, R.; VANDERDEELEN, J.; VAN DER MEEREN, P.; VAN LAETHEM, M. Particle Sizing by Photon Correlation Spectroscopy Part I: Monodisperse Latices: Influence of Scattering Angle and Concentration of Dispersed Material. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 8, n. 1-4, p. 179-186, 1991.

JAFELICCI, M.; VARANDA, L. C. O mundo dos colóides. **QUÍMICA NOVA NA ESCOLA**, n. 9, 1999.

JOKISCH GmbH. **Jokisch Technisches Merkblatt - Jokisch Kompakt YV neu**, 2014. Disponível em: < http://jokisch-fluids.de/uploads/Kompakt_YV_neu_01.pdf >. Acesso em: 5 ago. 2015.

JOKISCH GmbH. **Safety Data Sheet – Jokisch Kompakt YV neu**, 2015. Disponível em: < http://www.jokisch-fluids.com/fileadmin/dateien/produkte/pdf/sicherheitsdatenblatt/Jokisch_Kompakt_YV_neu-247-GB-en.pdf >. Acesso em: 23 abr. 2016.

KLINK, I. M.; PHILLIPS, R. J.; DUNGAN, S. R. Effect of emulsion drop-size distribution upon coalescence in simple shear flow: A population balance study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, n. 2, p. 467-475, 2011.

KLOCKE, F.; EISENBLÄTTER, G. Dry Cutting. **Annals of CIRP**, v. 46, n. 2, p. 519–526, 1997.

KUMAR, D.; DANIEL, J.; BISWAS, S. K. Tribology of steel/steel interaction in oil-in-water emulsion; a rationale for lubricity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 345, n. 2, p. 307-315, 2010.

LIAO, Y.; LUCAS, D. A literature review on mechanisms and models for the coalescence process of fluid particles. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 10, p. 2851-2864, 2010.

LIM, K. H.; ZHANG, W.; SMITH, G. A.; SMITH, D. H. Temperature dependence of emulsion morphologies and the dispersion morphology diagram: Two-phase emulsions of the system $C_6H_{13}(OC_2H_4)_2OH$/*n*-tetradecane/"water". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 264, n.1-3, p. 43-48, 2005.

LÓPEZ-MONTILLA, J. C. HERRERA-MORALES, P. E.; PANDEY, S.; SHAH, D. O. Spontaneous Emulsification: Mechanisms, Physicochemical Aspects, Modeling, and Applications. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 23, n. 1-3, p. 219-268, 2002.

MALVERN. **Zetasizer Nano – User Manual**. Worcestershire: Malvern Instruments Limited, 2013.

MALVERN. **Material relationships – Zetasizer Nano Series**, 2016. Disponível em: < http://www.malvern.com/Assets/MRK1839.pdf >. Acesso em: 27 jan. 2016.

MASON, T. G.; WILKING, J. N.; MELESON, K. CHANG, C. B.; GRAVES, S. M. Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 41, p. R635-R666, 2006.

MASTER CHEMICAL CORPORATION. **Characteristics of Metalworking Fluids – Wetting**. Perrysburg: Master Chemical Corporation, 2006. (TRIM Technical Bulletin).

MERKUS, H. G. **Particle Size Measurement:** Fundamentals, Practice, Quality. 1. ed. Springer, 2009, 534 p.

MEYBODI, N. M.; MOHAMMADIFAR, M. A.; NASERI, A. R. Effective Factor on the Stability of Oil-in-Water Emulsion Based Beverage: A Review. **Journal of Food Quality and Hazard Control**, v. 1, n. 3, p. 67-71, 2014.

MIHIC, S. **CFD Investigation of Metalworking Fluid Flow and Heat Transfer in Grinding**. 2011. 262 p. Tese (Doutorado) – The University of Toledo, Toledo, Estados Unidos, 2011.

MISHCHENKO, M. I.; TRAVIS, L. D.; LACIS, A. A. **Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles**. 1. ed. New York: NASA Goddard Institute for Space Studies, 2004. 110 p.

MORRISON, I. D.; ROSS, S. **Colloidal Dispersions**: Suspensions, Emulsions and Foams. 1. ed. Nova York: John Wiley and Sons, Inc., 2002, 616 p.

OKAZAWA, T.; BRON, J. On Thermodynamically Stable Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 69, n. 1, p. 86-96, 1979.

OLIVEIRA, J. F. DE; ALVES, S. M. Adequação ambiental dos processos de usinagem utilizando Produção mais Limpa como estratégia de gestão ambiental. **Produção**, v. 17, n. 1, p. 129-138, 2007.

PÉREZ-DIESTE, V.; CASTELLINI, O. M.; CRAIN, J. N. ERIKSSON, M. A.; KIRAKOSIAN, A.; LIN, J. L.; MCCHESNEY, J. L.; HIMPSEL, F. J.; BLACK, C. T.; MURRAY, C. B. Thermal decomposition of surfactant coatings on Co and Ni nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 24, p. 5053-5055, 2003.

PAROOR, H. M. **Microemulsion: Prediction of the Phase diagram with a modified Helfrich free energy**. 2012. 109 p. Tese (Doutorado) - Max Planck Institute for Polymer Research/Johannes Gutenberg University, Mainz, 2012.

POLING, B. E.; THOMPSON. D. G.; FRIEND, D. G.; ROWLEY, R. L. Physical and Chemical Data. In: GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. McGraw-Hill Companies, Inc., 2008, p. 2-1 – 2-517.

POSTAL, V.; CORREIA, J. C.; ASSENHEIMER, C.; GUARDANI, R. Estudo da degradação térmica de emulsões de fluidos de corte, p. 11993-12000 . In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]**. São Paulo: Blucher, 2015.

REDDY, S. R.; FOGLER, H. S. Emulsion Stability: Determination from Turbidity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 79, n. 1, p. 101-104, 1981a.

REDDY, S. R.; FOGLER, H. S. Emulsion Stability: Delineation of Different Particle Loss Mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 79, n. 1, p. 105-113, 1981b.

RHEIMS, J.; KÖSER, J.; WRIEDT, T. Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer. **Measurement Science and Technology**, v. 8, p. 601-605, 1997.

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

ROLAND, I.; PIEL, G.; DELATTRE, L.; EVRARD, B. Systematic characterization of oil-in-water emulsions for formulation design. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 263, n. 1-2, p. 85-94, 2003.

SADAR, M. J. Turbidity science. **Hach Company Technical Information Series**, n. 11, 1996.

SAKAMURA, Y.; NAKAMURA, T. Demonstration of the light scattering phenomenon in the atmosphere. In: International Conference on Education and Training in Optics and Photonics, 7, 2001, Singapura. **Proceedings of SPIE**. Singapura: SPIE, 2002. v. 4588, p. 490-498.

SALAGER, J. L. Guidelines for the formulation, composition and stirring to attain desired emulsion properties. In: CHATTOPADHYAY, A. K.; MITTAL, K. L. **Surfactants in Solution** Surfactant Science Series. New York: Marcel Dekker, v. 64, n. 16, p. 261-273, 1996.

SALES, W. F.; DINIZ, A. E.; MACHADO, A. R. Application of Cutting Fluids in Machining Processes. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences**, v. 23, n. 2, p. 227, 2001.

SANO, Y; NAKAGAKI, M. Wavelength Dependence of the Turbidity of Spheroidal Particles Calculated in the Stevenson-Heller Approximation. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 9, p. 1614-1618, 1983.

SATO, T.; RUCH, R. **Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1980, 155 p.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams and Suspensions**: Fundamentals and Applications. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2005, 448 p.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics**: From Air Pollution to Climate Change. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006, 1225 p.

SHI, J. **Steric Stabilization**.Columbus: The Ohio State University – Center for Industrial Sensors and Measurements – Department Materials Science & Engineering – Group Inorganic Materials Science, 2002, 43 p. Literature review.

SILLIMAN, J. D. **Cutting and Grinding Fluids:** Selection and Application. 2. ed. Dearborn: Society of Manufacturing Engineers, 1992.

SKERLOS, S. J.; ZHAO, F. Economic Considerations in the Implementation of Microfiltration for Metalworking Fluid Biological Control. **Journal of Manufacturing Systems**, v. 22, n. 3, p. 202-219, 2003.

SKERLOS, S. J.; HAYES, K. F.; CLARENS, A. F.; ZHAO, F. **Current Advances in Sustainable Metalworking Fluids Research**. University of Virginia, 2007, 28 p.

SKYED, H. K.; PEH, K. K. Identification of phases of various oil, surfactant/co-surfactants and water system by ternary phase diagram. **Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research**, v. 71, n. 2, p. 301-309, 2014.

SMOLUCHOWSKI, M. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. **Zeitschrift fuer physikalische Chemie**, v. 92, p. 129-168, 1917.

SOUZA, A. J. **Processos de Fabricação por Usinagem:** Parte 1. Apostila para a disciplina do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ENG03343 - Processos de Fabricação por Usinagem, 2011. 89 p.

STATOIL. **Cutting Fluids Manual**: Collected Knowledge on Cutting Fluids for Metalworking. Estocolmo: 2015.

STOJANOVIC, Z.; MARKOVIC, S. Determination of Particle Size Distributions by Laser Diffraction. **Technics – New Materials**, v. 67, p 11-20, 2012.

PAUL, S.; DATTA, S.; SIVASURIAN, N.; SAXENA, D.; SAYANNA, E.; SURESH, R. Study of Emulsion Stability of Rolling Oils. In: Annual Meeting & Exhibition, 70, 2015, Dallas. **Proceedings of STLE 70th Annual Meeting & Exhibition**. Dallas: STLE, 2015.

SUN, J. Z.; ERICKSON, M. C. E.; PARR, J. W. Refractive index matching and clear emulsions. **Journal of Cosmetic Science**, v. 56, n. 4, p. 253-265, 2005.

SWIETOSLAWSKI, W.; SMITH, E. R. Water as a reference standard for ebulliometry. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 20, p. 549-553, 1938.

TADROS, T. F. **Emulsion Formation and Stability**. 1. ed. Wiley-VCH, 2013, 272 p.

TSCHARNUTER, W. Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing. In: MEYERS, R. A. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester John Wiley & Sons Ltd., 2000. p. 5469-5485.

ULANOWSKI, Z.; GREENAWAY, R. S.; KAYE, P. H.; LUDLOW, I. K. Laser diffractometer for single-particle scattering measurements. **Measurement Science and Technology**, v. 13, p. 292-296, 2002.

URBINA-VILLALBA, G.; GARCÍA-SUCRE, M. Influence of surfactant distribution on the stability of oil/water emulsions towards flocculation and coalescence. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 190, n. 1-2, p. 111-116, 2001.

VAN AKEN, G. A.; ZOET, F. D. Coalescence in Highly Concentrated Coarse Emulsions. **Langmuir**, v. 16, n. 18, p. 7131-7138, 2000.

VILASAU, J.; SOLANS, C.; GÓMEZ, M. J.; DABRIO, J.; MÚJIKA-GARAI, R.; ESQUENA, J. Stability of oil-in-water paraffin emulsions prepared in a mixed ionic/nonionic surfactant system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 389, n. 1-3, p. 222-229, 2011.

WAGNER, W.; PRUSS, A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 31, n. 2, p. 387-535, 2002.

WANG, H.; DAVIS, R. H. Droplet Growth Due to Brownian, Gravitational, or Thermocapillary Motion and Coalescence in Dilute Dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 159, n. 1, p. 108-118, 1993.

YAWS, C. L. **Chemical properties handbook:** physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 1999, 779 p.

YU, W.; XIE, H.; CHEN, L. Nanofluids. In: HASHIM, A. A. **Smart Nanoparticles Technology**. Rijeka: InTech, 2012. p. 497-518.

YUE, Y.; GUNTER, K. L.; MICHALEK, D. J.; SUTHERLAND, J. W. An examination of cutting fluid mist formation in turning. **Transactions of NAMRI/SME**, v. 27, p. 221-226, 1999.

ZONIOS, G.; DIMOU, A. Modeling diffuse reflectance from semi-infinite turbid media: application to the studi of skin optical properties. **Optics Express**, v. 14, n. 19, p. 8661-8674, 2006.

APÊNDICE A - Produção Científica

- **Trabalhos publicados em anais de eventos**

  - *Estudo da degradação térmica de emulsões de fluidos de corte*. Postal, V., Correia, J., Assenhaimer, C., Guardani, R.. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2014. Florianópolis (SC), Outubro, 2014. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2, p.11993-12000]. São Paulo: Blucher, 2015.

  - *Monitoramento da desestabilização térmica de emulsões de um fluido de corte via espectroscopia UV-Vis*. Postal, V., Rocha, F. A. D., Guardani, R.. XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – ENEMP 2015. São Carlos (SP), Outubro, 2015. In: Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – ENEMP 2015 [=Blucher Engineering Proceedings, v.2, n. 1, p. 7-16]. São Paulo: Blucher, 2015.

- **Apresentações de pôsteres**

  - *Aplicação da espectroscopia UV-Vis no estudo da emulsificação de um fluido de corte em água destilada*. Correia, J. C., Postal, V., Rocha, F. A. D. da, Guardani, R.. 22º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP – SIICUSP 2014. São Paulo (SP), Setembro, 2014.

  - *Estudo da degradação térmica de emulsões de fluidos de corte*. Postal, V., Correia, J., Assenhaimer, C., Guardani, R.. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2014. Florianópolis (SC), Outubro, 2014.

  - *O expoente do comprimento de onda como parâmetro indicativo da desestabilização de emulsões de um fluido de corte submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento*. Rocha, F. A. D., Postal, V., Guardani, R.. 23º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP – SIICUSP 2015. São Paulo (SP), Setembro, 2015.

APÊNDICE B - Estimativa do calor específico e do coeficiente global de troca térmica do sistema experimental elaborado

Sabe-se que o calor Q absorvido por uma massa m_{H_2O} de água no estado líquido em um determinado intervalo de temperatura $T_i < T < T_f$ pode ser calculado pela Equação 31:

$$Q = m_{H_2O} \int_{T_i}^{T_f} c_{p_{H_2O}}(T) dT \tag{31}$$

Sendo $c_{p_{H_2O}}(T)$ o calor específico da água em função da temperatura T. A dependência do calor específico da água em relação à temperatura é representada pela Equação 32:

$$c_{p_{H_2O}}(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 \tag{32}$$

Onde A, B, C e D são parâmetros característicos da água, cujos valores foram obtidos de Yaws (1999) e estão indicados na Tabela 22.

Tabela 22 - Parâmetros para o cálculo do calor específico da água em função da temperatura (YAWS, 1999).

Parâmetro	Valor
A	92,053
B	-4,00E-2
C	-2,11E-4
D	5,35E-7

A temperatura de ebulição T_{eb} da água, por sua vez, pode ser estimada por meio da Equação 33, derivada da equação de Antoine:

$$T_{eb} = \frac{F}{E - logP} - G \tag{33}$$

Os valores dos parâmetros E, F e G, os quais estão indicados na Tabela 23, foram obtidos de Swietoslawski e Smith (1938) e considerou-se uma pressão atmosférica de, aproximadamente, 700 mmHg (pressão atmosférica média da cidade

de São Paulo). Assim, estimou-se uma temperatura de ebulição para água destilada de 97,7 °C.

Tabela 23 - Parâmetros para o cálculo da temperatura de ebulição da água destilada para uma pressão atmosférica de 700 mmHg (SWIETOSLAWSKI; SMITH, 1938).

Parâmetro	Valor
E	5,054
F	1647,6
G	226

Considerando-se o intervalo de temperaturas de 20 a 97,7 °C, notou-se que há pouca alteração do calor específico da água, não ultrapassando uma variação de 0,8% relativa ao valor calculado para a temperatura de 20 °C. Para fins de cálculo, utilizou-se o valor médio de 75,3 J/mol.K para o parâmetro em questão, o que permite a simplificação da Equação 31 para a Equação 34 a seguir.

$$Q \cong m_{H_2O} c_{p_{H_2O}} (T_f - T_i) \tag{34}$$

Visando-se calcular a potência de aquecimento da chapa à, aproximadamente, 300 °C, em W, aqueceu-se duas amostras de água destilada de $T_{i_{aquec}}$ a $T_{f_{aquec}}$ e cronometrou-se o intervalo de tempo Δt_{aquec} necessário para tanto. Analogamente, estimou-se a potência de resfriamento do banho, o qual se encontrava a uma temperatura em torno de 8,5 °C, resfriando-se as amostras mencionadas de $T_{f_{aquec}}$ a $T_{f_{resfr}}$ e cronometrando-se o intervalo de tempo Δt_{resfr} correspondente. As massas das amostras utilizadas, assim como os intervalos de temperatura e tempo respectivos, estão indicadas na Tabela 24.

Tabela 24 - Detalhes dos ensaios realizados para determinação das potências de aquecimento e resfriamento dos sistemas utilizados no estudo.

Ensaio	m_{H_2O}	$T_{i_{aquec}}$	$T_{f_{aquec}}$	$T_{f_{resfr}}$	Δt_{aquec}	Δt_{resfr}
1	49,9757	20,1	70,1	23,9	160	210
2	50,0052	21	71,4	24,3	196	160

A partir dos dados da Tabela 24, torna-se possível estimar as potências de aquecimento e resfriamento médias através da Equação 34 e dos intervalos de tempo cronometrados. Tais estimativas estão resumidas na Tabela 25 a seguir.

Tabela 25 - Estimativas das potências de aquecimento e resfriamento médias.

	Q (J)		$\dot{Q}$ (W)		$\dot{Q}_{médio}$(W)
	Ensaio 1	**Ensaio 2**	**Ensaio 1**	**Ensaio 2**	
Aquecimento	10449,5	10539,3	65,3	53,8	59,5
Resfriamento	-9655,3	-9849,2	-46,0	-61,6	-53,8

Conhecendo-se a quantidade de calor transferida por unidade de tempo durante as etapas de aquecimento e resfriamento, torna-se possível estimar o calor específico médio de uma emulsão de massa $m_{emulsão}$ do fluido de corte em estudo. Manipulando-se a Equação 34, encontra-se a Equação 35 a seguir, por meio da qual é possível calcular o calor específico $c_{p_{emulsão}}$ a partir das potências médias de aquecimento ou resfriamento e do tempo Δt necessário para atingir a temperatura T_f.

$$c_{p_{emulsão}} = \frac{\dot{Q}_{médio}\Delta t}{m_{emulsão}(T_{f_{emulsão}} - T_{i_{emulsão}})} \tag{35}$$

Utilizando-se os dados anteriores, estimou-se um valor de, aproximadamente, 95,7 J/mol.K para o calor específico médio das emulsões analisadas, ou seja, 27% superior ao da água, indicando que a dispersão do fluido de corte em meio aquoso proporcionou uma elevação da capacidade da água em absorver calor. A utilização de fluidos refrigerantes com valores elevados de calor específico, quando comparados àqueles com valores menores, proporcionam uma maior redução da temperatura média da peça usinada e da vazão de fluido necessária para manter o sistema devidamente refrigerado (MIHIC, 2011).

A quantidade total de calor trocado durante o aquecimento ou o resfriamento de uma amostra de emulsão, após um tempo t_f, também pode ser expressa pela Equação 36. Neste caso, supõe-se que perdas para o ambiente podem ser desprezadas em consequência da área de troca reduzida.

$$Q = \int_0^{t_f} \dot{Q}(t)dt \tag{36}$$

A taxa de transferência de calor $\dot{Q}(t)$ durante a etapa de aquecimento, por sua vez, pode ser definida segundo a Equação 37:

$$\dot{Q}(t)_{aquec} = UA(T_{chapa} - T_{emulsão}(t)) \tag{37}$$

Sendo U e A o coeficiente global de troca térmica e a área de troca de calor, ambos admitidos constantes, $T_{emulsão}(t)$ a temperatura da emulsão em função do tempo t e T_{chapa} a temperatura da chapa de aquecimento. Substituindo-se a Equação 37 na Equação 36 chega-se a Equação 38 abaixo.

$$Q_{aquec} = UA \int_0^{t_f} \left(T_{chapa} - T_{emulsão}(t)\right) dt \tag{38}$$

Analogamente, aplica-se o mesmo raciocínio para a etapa de resfriamento, deduzindo-se as Equações 39 e 40, nas quais T_{reserv} é a temperatura da água do reservatório de resfriamento:

$$\dot{Q}(t)_{resfr} = UA(T_{emulsão}(t) - T_{reserv}(t)) \tag{39}$$

$$Q_{resfr} = UA \int_0^{t_f} (T_{emulsão}(t) - T_{reserv}(t))dt \tag{40}$$

Portanto, substituindo-se a Equação 34 nas equações anteriores, chega-se nas expressões por meio das quais torna-se possível estimar o valor de UA, conforme Equações 41 e 42.

$$\frac{UA_{aquec}}{m_{emulsão} c_{p_{emulsão}}} = \frac{T_{f_{emulsão}} - T_{i_{emulsão}}}{\int_0^{t_f} \left(T_{chapa} - T_{emulsão}(t)\right) dt} \tag{41}$$

$$\frac{UA_{resfr}}{m_{emulsão} c_{p_{emulsão}}} = \frac{T_{f_{emulsão}} - T_{i_{emulsão}}}{\int_0^{t_f} (T_{reserv}(t) - T_{emulsão}(t))dt} \tag{42}$$

Neste último caso, ressalta-se que, diferentemente da chapa de aquecimento, cuja temperatura pode ser admitida constante em torno de um valor médio ao longo do ensaio, a temperatura da água do reservatório sofre uma elevação durante o resfriamento da amostra. Para os ensaios descritos nas Figuras 34 e 35, as temperaturas inicial e final da água do reservatório, $T_{i_{reserv}}$ e $T_{f_{reserv}}$, respectivamente, estão indicadas na Tabela 26.

Tabela 26 - Temperaturas inicial, final e média do banho ao longo da etapa de resfriamento das amostras ensaiadas.

Ensaio	$T_{i_{reserv}}$ (°C)	$T_{f_{reserv}}$ (°C)	$T_{\text{média}_{reserv}}$ (°C)
1	10,4	16,2	13,3
2	10,3	16,5	13,4
3	10,4	16,1	13,3

Utilizando-se os dados obtidos na seção 5.3 e aplicando-se as equações anteriores, estimam-se os coeficientes globais de troca térmica em função da área de troca para as etapas de aquecimento e resfriamento das amostras, cujos valores podem ser visualizados na Tabela 27.

Tabela 27 - Valores do coeficiente $\boldsymbol{UA}$ para as etapas de aquecimento e resfriamento das amostras.

	UA (W/K)
Aquecimento	0,292
Resfriamento	11,4

Dos valores tabelados, nota-se que o coeficiente UA admite um valor muito superior para a etapa de resfriamento quando comparado àquele para a etapa de aquecimento. Isto decorre do fato da área de troca térmica obtida durante a imersão do erlenmeyer na água contida no reservatório de resfriamento ser muito superior em relação a área de contato entre o erlenmeyer e a chapa de aquecimento.

Para se verificar a validade da hipótese afirmada, a qual desconsidera perdas de calor para o ambiente, considerou-se um balanço microscópico de energia ao se discretizar a Equação 34, como indicado na Equação 43 a seguir.

$$dQ = m_{emulsão} c_{p_{emulsão}} dT \tag{43}$$

Sabe-se ainda que o calor dQ transferido para a amostra pode ser calculado multiplicando-se a taxa de transferência de calor $\dot{Q}$ por um intervalo de tempo infinitesimal dt. Considerando-se que a taxa de transferência, por sua vez, é expressa segundo a Equação 37, chega-se à Equação 44, na qual T representa a temperatura da emulsão em um determinado instante de tempo t e t_0 o instante inicial utilizado como referência:

$$dQ = UA\left(T_{chapa} - T\right)dt \tag{44}$$

Substituindo-se a Equação 44 na Equação 43 e integrando-se ambos os lados da igualdade, obtém-se a Equação 45.

$$ln\left(\frac{T_{chapa} - T_{i_{emulsão}}}{T_{chapa} - T}\right) = \frac{UA}{m_{emulsão}c_{p_{emulsão}}}(t - t_0) \tag{45}$$

Analogamente, para a etapa de resfriamento, deduz-se a Equação 46.

$$ln\left(\frac{T - T_{média_{reserv}}}{T_{i_{emulsão}} - T_{média_{reserv}}}\right) = \frac{UA}{m_{emulsão}c_{p_{emulsão}}}(t - t_0) \tag{46}$$

Aplicando-se as equações anteriores aos dados experimentais, obtiveram-se coeficientes de correlação não tão elevados, principalmente para a etapa de resfriamento das amostras, notando-se um distanciamento considerável do comportamento linear consequente da aproximação da temperatura da água do reservatório para uma temperatura média obtida a partir dos valores inicial e final aferidos, o que não invalida a hipótese de troca térmica desprezível com o ambiente. Os ajustes realizados podem ser observados na Figura 76 para a etapa de aquecimento e resfriamento da amostra ensaiada.

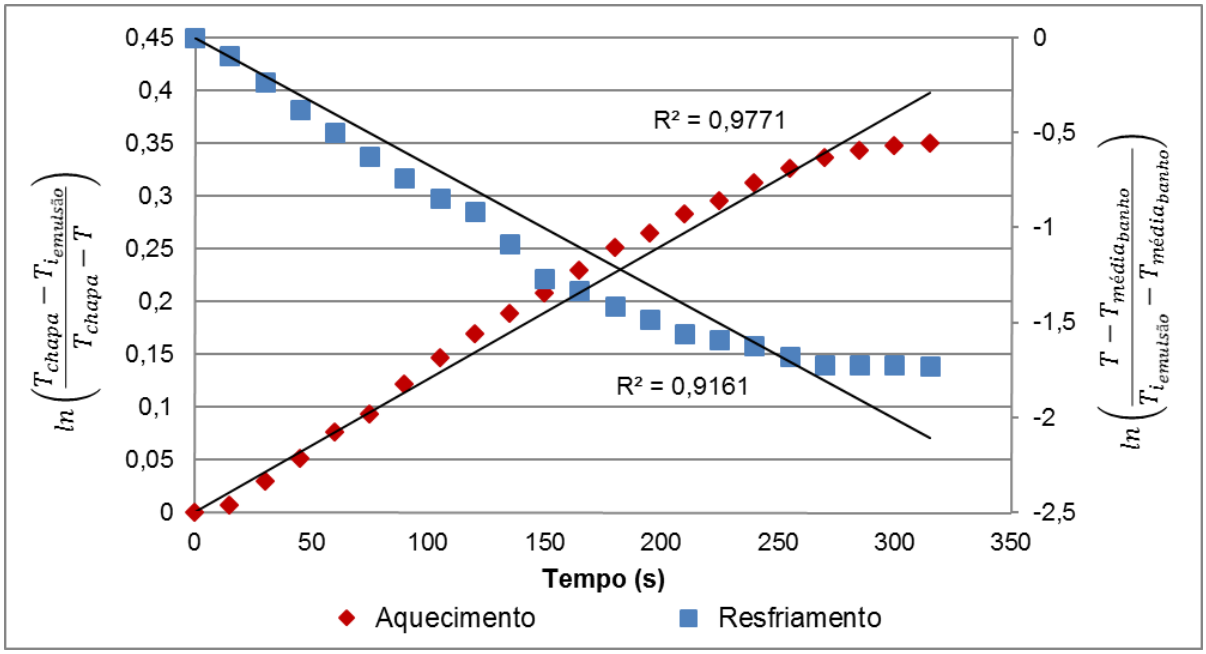


Figura 76 - Aplicação das Equações 45 e 46 para verificação da hipótese de troca de calor desprezível com o ambiente.

Observando-se a figura anterior, constata-se, para a etapa de aquecimento, um distanciamento do comportamento linear dos pontos iniciais e finais da série. Como comentado, a curva de aquecimento obtida indica uma pequena resistência na elevação da temperatura da amostra nos instantes iniciais do ensaio, o que se deve ao fato do erlenmeyer utilizado ainda não estar em equilíbrio térmico com o sistema. Por sua vez, para os pontos finais, afirma-se que com a aproximação da temperatura de ebulição da emulsão, o balanço de energia considerado começa a tornar-se inválido, uma vez que parte do calor fornecido à amostra está sendo utilizado para a sua evaporação.

Desconsiderando-se os pontos próximos da temperatura de ebulição e utilizando-se a curva obtida na seção 5.4 para a temperatura do reservatório de resfriamento ao longo do tempo, obtém-se coeficientes de determinação mais próximos da unidade, tornando-se possível afirmar que a troca térmica com o ambiente é muito pequena quando comparada à fonte e ao sumidouro de calor principais do sistema, como pode ser observado na Figura 77.

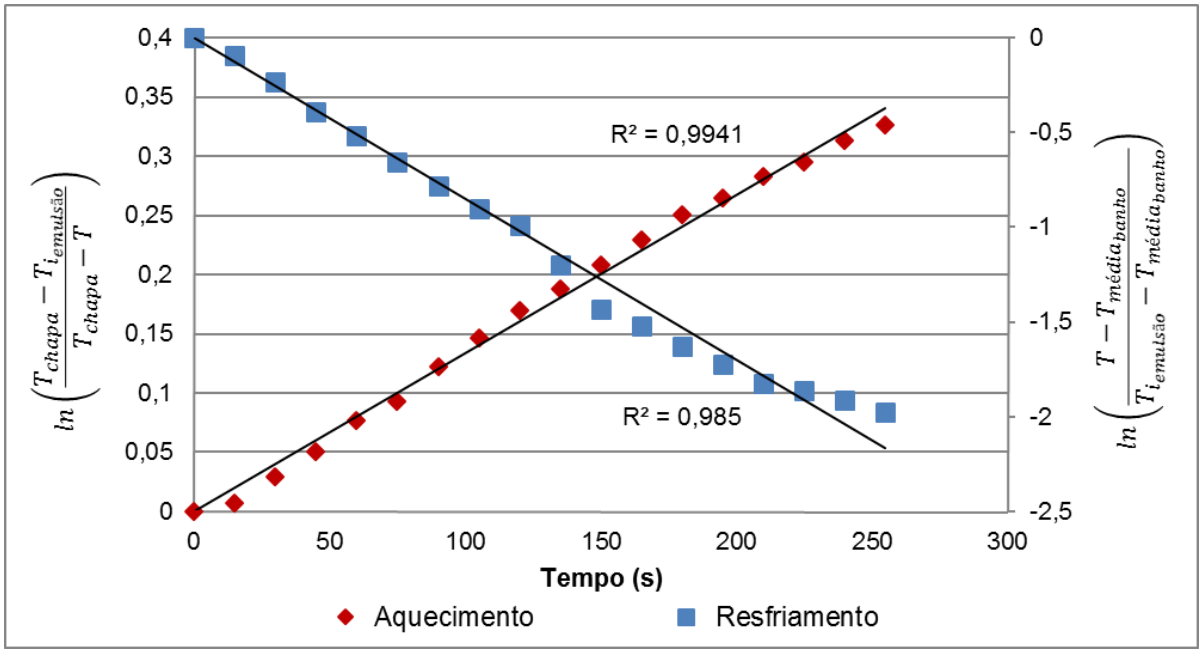


Figura 77 - Aplicação das Equações 45 e 46 para verificação da hipótese de troca de calor desprezível com o ambiente desconsiderando-se pontos próximos à temperatura de ebulição.

Dessa forma, conclui-se ser válido o balanço de energia realizado, o qual considera a hipótese de troca térmica desprezível para o ambiente, existindo apenas um distanciamento deste comportamento nos instantes finais das etapas de aquecimento e resfriamento.