

AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE SUPERFÍCIE PARAFÍNICA A DIFERENTES SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

Lorena Cardoso Batista¹; Edson de Andrade Araújo¹, Luyara de Almeida Cavalcante²; Yanne Katiussy Pereira Gurgel Aum^{2,*}; Tereza Neuma de Castro Dantas³

¹Universidade Federal do Pará

²Universidade Federal do Amazonas

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte

*yanne@ufam.edu.br

Resumo:

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a molhabilidade de uma superfície parafínica por microemulsões. A molhabilidade foi determinada através de medidas de ângulo de contato formado entre a superfície de parafina e o sistema fluido. Os resultados de ângulo de contato gerados foram analisados quanto o seu comportamento com o tempo e como são influenciados pela composição dos sistemas. Portanto, essas análises permitiram identificar os melhores sistemas para estudos de aplicação. Com isso, o presente estudo visou contribuir para uma melhor compreensão da interação entre superfícies parafínicas e sistemas microemulsionados e para o desenvolvimento de sistemas de alto poder de solubilização na aplicação na remoção de depósitos parafínicos em dutos de escoamento de petróleo.

Palavras-chave: microemulsão, solvente, parafina, depósito parafínico, ângulo de contato.

Introdução

Molhabilidade é a capacidade de um líquido se espalhar sobre uma superfície, formando uma camada de líquido (HOLMBERG, 2002). A molhabilidade de uma superfície sólida pode ser determinada através da medida do ângulo de contato θ , formado entre a tangente no ponto de contato na extremidade da superfície de uma gota de líquido e a superfície sólida, que pode ser medido por diversas técnicas, tais como gota sésil, aprisionamento da bolha e placa de Wilhelmy (GOODWIN, 2004).

O entendimento das interações envolvidas entre um líquido e uma superfície sólida, dentre elas a molhabilidade, é importante não somente do ponto de vista científico, mas também de grande valor no desenvolvimento de novos produtos, técnicas e processos. Portanto, a determinação do ângulo de contato apresenta um papel importante nas áreas de farmácia, petróleo, semicondutores, cosméticos, biologia, pintura, impressão, produtos de limpeza, dentre muitas outras aplicações (YANG; LIN, 2003).

A parafina, por apresentar uma superfície altamente hidrofóbica, foi utilizada como substrato em diversos estudos de molhabilidade (RAY; BARTELL, 1953; KAMUSEWITZ et al., 1999; CHIBOWSKI, 2007; NASCIMENTO et al., 2015). Estudos mostraram que a adição de tensoativos

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

às soluções aquosas promovem o aumento da capacidade da solução em molhar a superfície sólida (RADULOVIC et al., 2009; NASCIMENTO et al., 2015).

Dessa maneira, o principal objetivo deste estudo foi determinar a molhabilidade de uma superfície parafínica por sistemas microemulsionados de diferentes composições. A influência da composição dos sistemas microemulsionados foi avaliada e os resultados comparados aos obtidos para a água e para quatro diferentes solventes orgânicos.

Metodologia

Preparação da pastilha de parafina

A preparação das pastilhas de parafina foi realizada aquecendo a parafina sólida até a temperatura de fusão e, em seguida, colocando aproximadamente 0,5 mL em um molde de aço e esperando 30 min para o resfriamento e solidificação da parafina. O molde era constituído de um cilindro de aço inox, e com uma parte interna de seção oca e base de aço polido. Um outro cilindro, com menor diâmetro e comprimento, e com as bases polidas foi usado para preencher a seção interna do cilindro maior de modo a minimizar as imperfeições durante a cristalização da superfície.

Preparação dos sistemas microemulsionados (ME)

Os componentes básicos dos sistemas ME foram escolhidos com base nos trabalhos de Castro Dantas et al. (2010) e Viana et al. (2015), os quais desenvolveram estudos de solubilização de frações pesadas do petróleo, em aplicações diferentes da proposta neste trabalho. Os componentes escolhidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Componentes dos sistemas estudados.

Sistema	Tensoativo (T)	Co-tensoativo (C)	Fase Aquosa (FA)	Fase Óleo (FO)
MEQ	ALK-L90	Butan-1-ol	Água destilada	Querosene

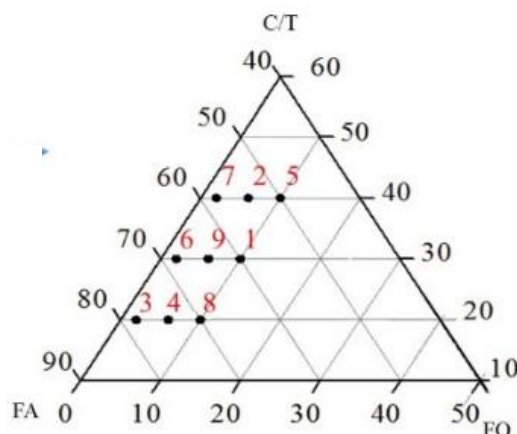
A composição dos pontos experimentais é apresentada na Tabela 2 e mostrada no diagrama da Figura 1. Para a obtenção das microemulsões, foram pesados os aditivos conforme uma base de cálculo escolhida e com composição específica, conforme os pontos 1 a 9, Tabela 2, adicionando-se primeiramente a mistura C/T com uma razão de 0,5 em massa. Em seguida, adicionou-se o componente oleoso e, por fim, o componente aquoso. As pesagens foram realizadas em balança de precisão

analítica ($\pm 10^{-4}$ g). Todos os sistemas foram obtidos a temperatura de 27 ± 1 °C.

Tabela 2 – Composição dos pontos experimentais dos sistemas microemulsionados.

#MEQ	C+T (% m/m)	FO (% m/m)	FA (% m/m)
1	30	10	60
2	40	6	54
3	20	2	78
4	20	6	74
5	40	10	50
6	30	2	68
7	40	2	58
8	20	10	70
9	30	6	64

Figura 1. Diagrama pseudo-ternário com os pontos experimentais dos sistemas microemulsionados



Ensaio de molhabilidade

As leituras de ângulo de contato aparente foram realizadas em um goniômetro (Krüss, modelo DSA100). Uma gota de 5 μ L da amostra foi automaticamente depositada na superfície parafínica utilizando uma microseringa acoplada ao equipamento. As amostras avaliadas foram as nove composições de cada sistema ME o querosene.

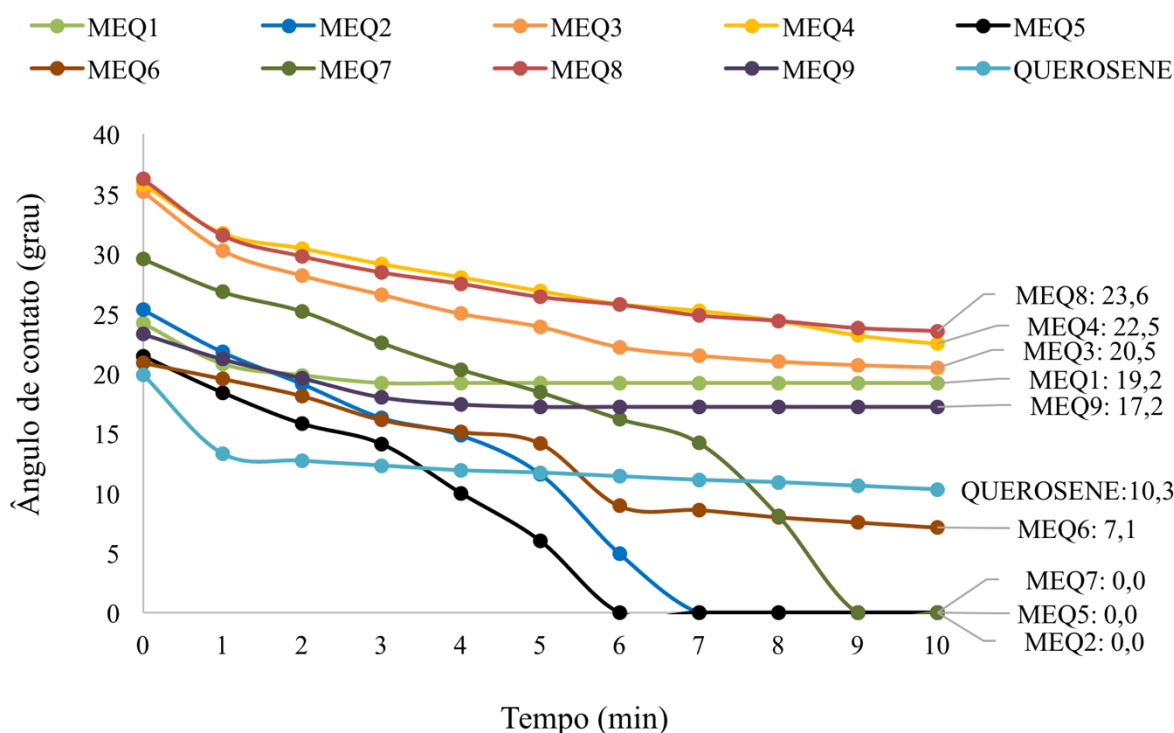
As medidas foram monitoradas por uma câmera de alta resolução instalada no próprio goniômetro. Um difusor LED com um fundo branco foi usado como fonte luminosa. As imagens de cada gota foram monitoradas utilizando o *software* DSA 3.0, fornecido pelo fabricante do equipamento. As leituras do ângulo de contato começaram no momento que a gota foi depositada na superfície do substrato e foram

finalizadas após 10 min do teste, com aquisição do valor do ângulo a cada 1 min. O *software* utilizado calculou o ângulo de contato de forma instantânea e os resultados foram armazenados em uma planilha, sendo o *método do círculo* (*Circle fitting*) o escolhido para esse cálculo.

Resultados e Discussão

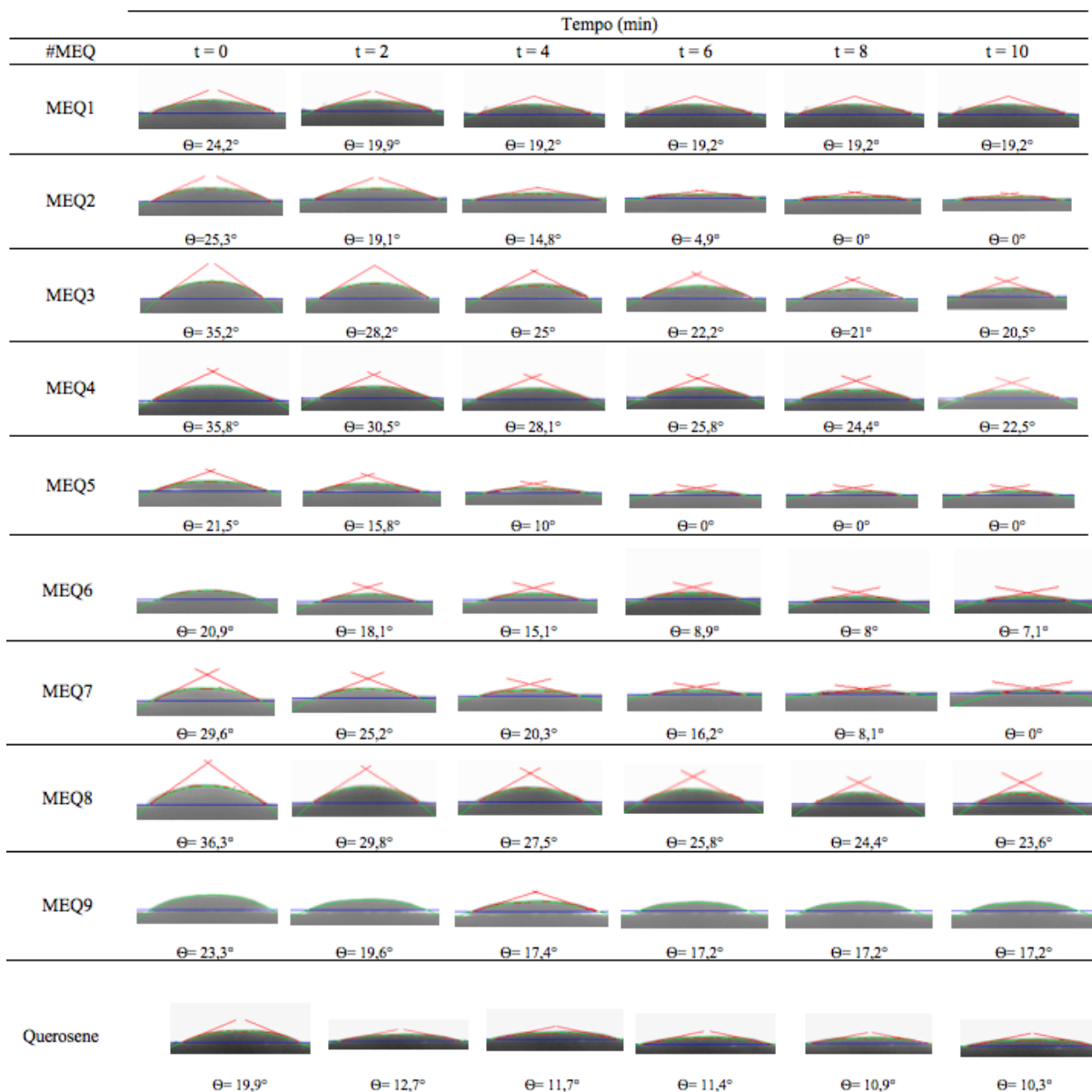
Todos os sistemas MEQ obtidos formaram sistemas monofásicos. A Figura 2 mostra o comportamento do ângulo de contato com o tempo dos pontos experimentais do sistema MEQ e para o querosene. As imagens capturadas das medidas experimentais estão presentes na Figura 3.

Figura 2 – Ângulo de contato *versus* tempo para o sistema MEQ e querosene em pastilha de parafina.



Pode-se observar na Figura 2 que, em $t = 0$ min, todos os pontos de ME do sistema MEQ apresentaram valores de θ superiores ao do querosene puro, o que é explicado pelo alto poder de solubilização da parafina por este solvente, devido à inerente afinidade química entre essas moléculas, e pela quantidade de água presente nas MEs ($\geq 50\%$ m/m). Contudo, a parafina foi molhável por todas as MEs, apresentando valores de ângulo de contato menores que 37° , confirmando a boa capacidade de interação ME-parafina, apesar da elevada concentração de água na ME.

Figura 3 – Imagens capturadas do ângulo de contato em vários tempos para o sistema MEQ e querosene na superfície parafínica.



A curva do θ para o querosene apresentou uma queda considerável somente nos primeiros minutos de contato, com tendência a um valor constante com o decorrer do tempo, indicando a rápida atuação do solvente na redução da tensão interfacial e solubilização da parafina, levando a um rápido alcance do equilíbrio do sistema.

Os perfis das curvas do θ para as MEs apresentaram comportamentos distintos, a depender da composição do sistema. As curvas das MEs com maior [C+T] (MEQ2, 5 e 7) exibiram uma queda mais acentuada do θ ao longo do tempo, inclusive com valores do θ menores que os do querosene após 5 min, para o

MEQ2 e MEQ5, e 7 min para o MEQ7. Portanto, quanto maior a concentração de matéria ativa, maior foi a capacidade “molhante” das MEs, sendo o tempo de contato um fator importante na sua atuação. Isso porque as MEs testadas precisam de um tempo maior que o solvente puro para atuarem na redução das tensões interfaciais, tendo em vista que é a água a fase contínua, e na organização do sistema coloidal no processo de solubilização da parafina.

Os pontos com maior [C+T] e menor [FA] (MEQ2, MEQ5 e MEQ7) foram os que apresentaram os menores valores do θ ao final do tempo de avaliação, molhando completamente ($\theta = 0^\circ$) a superfície parafínica. Como a formação de microemulsões resulta de tensões interfaciais próximas a zero, o melhor desempenho apresentado pelos pontos de maior [C+T] é devido ao fato de sua capacidade de solubilizar compostos orgânicos ainda ser elevada. Nestes pontos, o aumento da [FO] aumentou a molhabilidade, efeito da afinidade querosene-parafina.

As MEs de concentração intermediária de [C+T], 30% m/m (MEQ1, MEQ6 e MEQ9), apresentaram também valores intermediários de ângulo de contato final (θ_{final}). Os pontos com maior [FA] e menor [C+T] (MEQ3, MEQ4 e MEQ8) apresentaram os maiores valores de ângulo de contato inicial ($\theta_{inicial}$) e final (θ_{final}). Nestes pontos de elevada concentração de água (60 – 78% m/m), o aumento da [FO] prejudicou a molhabilidade, indicando que houve a preferência do sistema em estabilizar as gotículas da ME, em detrimento da interação ME-parafina, tendo em vista a boa interação do querosene com a ME.

Esses resultados mostram que a concentração de matéria ativa e de fase aquosa tem grande influência na molhabilidade da parafina pelas MEs, com menor influência da [FO], provavelmente porque baixas concentrações dessa fase foram usadas.

Conclusões

Neste estudo, a molhabilidade de uma superfície parafínica por diferentes sistemas microemulsionados foi investigada. A molhabilidade foi estudada a fim de avaliar o grau de interação físico-química entre as fases líquidas e sólida. Todos os sistemas ME avaliados apresentaram bom desempenho na capacidade de molhar a superfície parafínica. Em geral, apresentaram maior molhabilidade em relação ao seu respectivo solvente puro no final do tempo avaliado.

Algumas composições de ME são capazes de molhar completamente a superfície parafínica, indicando que há grande interação entre os sistemas ME estudados e a parafina. Portanto, esses sistemas têm potencial para serem empregados em operações de remoção de depósitos parafínicos.

Referências

- CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; ROSSI, C. G. F. T.; GOMES, D. A. A.; GURGEL, A. Use of Microemulsion Systems in the Solubilization of Petroleum Heavy Fractions for the Prevention of Oil Sludge Waste Formation, **Energy Fuels**, v. 24, p. 2312-2319, 2010.
- CHIBOWSKI, E. On some relations between advancing, receding and Young's contact angles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 133, p. 51–59, 2007.
- GOODWIN, J. W. **Colloids and interfaces with surfactants and polymers: an introduction**. 2004.
- HOLMBERG, K. et al. **Surfactants and polymers in aqueous solutions**. Göteborg, Sweden: John Wiley & Sons. ed. 2, p. 389-399, 2002.
- KAMUSEWITZ, H.; POSSART, W.; PAUL, D. The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 156, p. 271-279, 1999.
- NASCIMENTO, A. E. G.; BARROS NETO, E. L.; MOURA, M. C. P. A.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A. Wettability of paraffin surfaces by nonionic surfactants: Evaluation of surface roughness and nonylphenol ethoxylation degree. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 480, p. 376-383, 2015.
- VIANA, F. F.; CASTRO DANTAS, T. N.; ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS NETO, A. A.; SILVA, M. S. Aged oil sludge solubilization using new microemulsion systems: design of experiments. **Journal of Molecular Liquids**, v. 210, p. 44-50, 2015.
- RADULOVIC, J.; SEFIANE, K.; SHANAHAN, M. E. R. On the effect of pH on spreading of surfactant solutions on hydrophobic surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, p. 497-504, 2009.
- RAY, B. R.; BARTELL, F. E. Hysteresis of contact angle of water on paraffin. Effect of surface roughness and of purity of paraffin, **Journal of Colloid Science**, v. 8, p. 214–223, 1953.
- YANG, M. W; LIN, S. L. A method for correcting the contact angle from the $\theta/2$ method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, p. 199-210, 2003.