

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AValiação da molhabilidade de soluções de tensoativos não-iônicos em
Aço inoxidável

AUTORES:

Deciane Moura da Silva, Israel Saldanha de Medeiros, André Ezequiel Gomes do Nascimento,
Eduardo Lins de Barros Neto

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE SOLUÇÕES DE TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS EM AÇO INOXIDÁVEL

Abstract

With the increasing industrialization of the planet caused by globalization, it has become increasingly common to search for highly resistant and durable materials for many diverse branches of activities. Thus, production and demand for materials that meet these requirements have constantly increased with time. In view of this, stainless steel is presented as one of the materials which are suitable applications, due to many features that are interesting for several segments of the industry. Concerns of oil companies over heavy oil reservoirs have grown steadily for the last decades. Rheological properties of these oils impair their transport in conventional flow systems. This problem has created the need to develop technologies to improve flow and transport, reducing operation costs so as to enable oil production in the reservoir. Therefore, surfactant-based chemical systems are proposed to optimize transport conditions, effected by reduction of interfacial tensions, thereby enhancing the flow of oil in ducts and reducing load losses by friction. In order to examine such interactions, a study on the wettability of metallic surfaces has been undertaken, represented by measuring of contact angle of surfactant solutions onto flat plates of 304 stainless steel. Aqueous solutions of KCl, surfactants and mixtures of surfactants, with linear and aromatic hydrocarbon chain and ethoxylation degrees ranging between 20 to 100, have been tested. The wettability was assessed by means of a DSA 100 krüss goniometer. The influence of roughness on the wettability was also investigated by machining and polished the stainless steel plates with sandpapers of references ranging between 100 of 1200. The results showed that sanding and polishing plates result in decrease of wettability. As for the solutions, they have provided better wettability of the stainless steel than the KCl solutions tested. It was also been concluded that surfactant mixtures is an option to be considered, since they promote interactions that generate satisfactory contact angles for a good wettability on the stainless steel plate. Another conclusion refers to the influence of the ethoxylation degree of the nonionic surfactant molecules on wettability. It has been observed that contact angles decrease with decreasing ethoxylation degrees. This leads us to conclude that molecules with higher ethoxylation degree, being more hydrophobic, decrease the interaction of water with the ducts, thereby reducing friction and improving the flow.

Introdução

Com o crescente aumento da industrialização provocado pela globalização do planeta tornou-se cada vez mais comum a busca por materiais de alta resistência e durabilidade para os mais diversificados ramos de atividades. Assim, a produção e procura por materiais que atendam estas exigências tornou-se cada vez maior com o passar dos anos. Logo, um dos materiais que vêm preenchendo bem os requisitos necessários para esta aplicação é o aço inoxidável, devido às suas diversas características aplicáveis aos diferentes ramos da indústria.

O interesse das companhias de petróleo por reservas de óleos pesados vem apresentando aumento constante durante as últimas décadas. As propriedades reológicas destes óleos impedem o seu transporte em sistemas convencionais de fluxo. A partir deste problema surge a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que permitam melhorar o escoamento e transporte, reduzindo os custos de operação para assim viabilizar a produção de óleo no reservatório.

Diante disto surge o transporte através de sistemas contendo tensoativos, que reduzem as tensões interfaciais, facilitando o escoamento do óleo através do duto, reduzindo as perdas de carga por atrito.

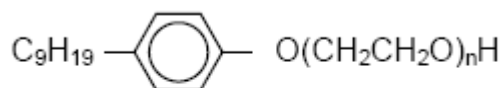
Para verificar estas interações estudou-se a molhabilidade das superfícies, que é representada pela medida do ângulo de contato de soluções de tensoativo com placas planas de aço inox 304.

Metodologia

1. Tensoativos com anel aromático e etoxilados

São tensoativos obtidos através da reação de nonilfenol com óxido de etileno. Em função do número de unidades de óxido de eteno (grau de etoxilação), obtêm-se produtos que exibem diferentes valores de BHL (balanço hidrófilo-lipófilo), permitindo a escolha de um produto para cada aplicação.

Este tensoativo pode ser representada pela seguinte fórmula geral:



onde: n = grau de etoxilação

A Tabela 1 mostra os tensoativos não-iônicos com anel aromático e etoxilados utilizados.

Tabela 1. Especificações dos tensoativos não-iônicos com anel aromático e etoxilados.

<i>Tensoativo</i>	<i>Peso molecular (g/mol)</i>	<i>Balanço hidrofílico/lipofílico</i>	<i>Descrição química</i>
T1	1100	16,4	Nonilfenol 20 óxidos de etileno
T2	1232	17,1	Nonilfenol 23 óxidos de etileno
T3	1540	17,1	Nonilfenol 30 óxidos de etileno
T4	1980	17,8	Nonilfenol 40 óxidos de etileno
T5	4620	19,0	Nonilfenol 100 óxidos de etileno

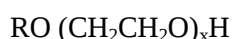
São tensoativos não-iônicos, cuja parte hidrófoba da molécula é proveniente de um fenol e a parte hidrófila é resultante da cadeia de óxido de etileno.

Com o aumento do grau de etoxilação, aumenta-se a hidrofília da molécula (maior BHL), alterando-se sua solubilidade em água, seu poder espumante, sua molhabilidade e detergência, permitindo que tais produtos sejam utilizados como emulsionantes, detergentes, solubilizantes, umectantes e desengraxantes.

2. Tensoativos de cadeia linear e etoxilados

São obtidos pela reação de álcool laurílico de origem natural com óxido de etileno. Em função do grau de etoxilação, obtêm-se produtos que exibem diferentes valores de BHL (balanço hidrófilo-lipófilo) e estado físico, permitindo assim a escolha de um produto para cada aplicação.

Este tensoativo é representada pela seguinte fórmula geral:



Onde:

x = número médio de mols de óxido de etileno (grau de etoxilação)

R = cadeia carbônica do álcool laurílico

Tabela 2. Especificações dos tensoativos não-iônicos com cadeia linear e etoxilados.

<i>Tensoativo</i>	<i>Peso molecular (g/mol)</i>	<i>Balanco hidrofílico/lipofílico</i>	<i>Descrição química</i>
T6	318	8,3	Álcool laurílico 3 óxidos de etileno
T7	450	11,5	Álcool laurílico 6 óxidos de etileno
T8	626	13,9	Álcool laurílico 10 óxidos de etileno
T9	1198	16,9	Álcool laurílico 23 óxidos de etileno

Esses tensoativos apresentam em sua molécula caráter lipofílico, proveniente da cadeia carbônica do álcool de partida, e hidrofílico, resultante da cadeia de óxido de eteno. Com o aumento do grau de etoxilação, aumenta-se a hidrofília da molécula (maior BHL) alterando, como consequência, sua solubilidade em água, seu poder espumante, sua detergência e molhabilidade, permitindo que tais produtos sejam utilizados como emulsionantes, detergentes, solubilizantes, fixadores de essência e intermediários de síntese na obtenção de tensoativos sulfatados. Apresentam excelente poder de redução da tensão superficial, alta detergência e molhabilidade. Não precipitam na presença de íons de dureza de água e são compatíveis com tensoativos aniônicos, catiônicos e não-iônicos.

3. Concentração Micelar Crítica

A concentração micelar crítica (c.m.c.) é a concentração mínima na qual se inicia a formação de micelas nos tensoativos. A Figura 1 mostra um esquema do comportamento do tensoativo na superfície do líquido e no seio da solução, isto em função da tensão superficial.

A adição de tensoativos à água tende a saturar todas as interfaces (situação B e C) de modo que a partir de uma concentração denominada Concentração Micelar Crítica (c.m.c.) tem-se a saturação do meio e a formação de micelas (situação D). A micela é a configuração das moléculas de tensoativo com melhor estabilidade na solução, com as cadeias hidrofóbicas agrupadas e a parte hidrofílica das moléculas voltada para a água.

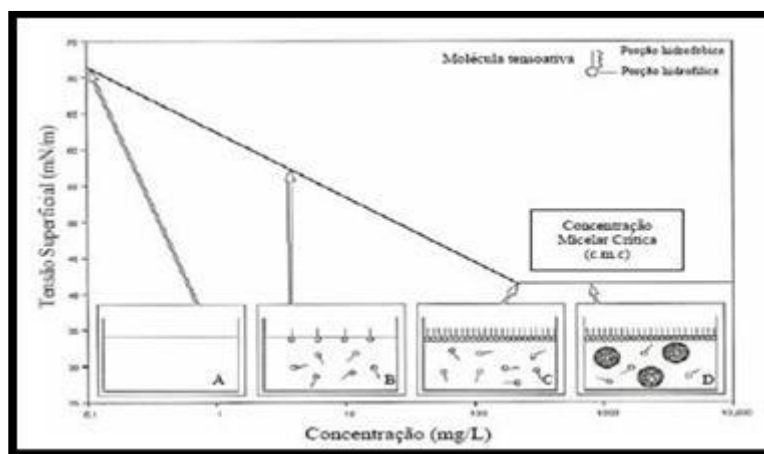


Figura 1. Esquema do comportamento do tensoativo entre a fase fluida e superficial, em função da tensão superficial, indicando a c.m.c.

4. Aço Inoxidável

O aço inoxidável é uma liga de ferro e cromo, podendo conter também níquel, molibdênio e outros elementos, que apresenta propriedades físico-químicas superiores aos aços comuns, sendo a alta resistência à oxidação atmosférica a sua principal característica. As principais famílias de aços inoxidáveis, classificados segundo a sua microestrutura, são: ferríticos, austeníticos, martensíticos,

endurecíveis por precipitação e Duplex. Estes elementos de liga, em particular o cromo, conferem uma excelente resistência à corrosão quando comparados com os aços carbono.

Neste trabalho foi utilizado o aço da série 304 que é um aço austenítico não magnético com pelo menos 18% de Cromo e 8% de Níquel.

Sabendo que alguns fatores como a estrutura química e rugosidade podem modificar os valores de molhabilidade das superfícies. Estudou-se a molhabilidade do aço inoxidável, através de medidas de ângulo de contato, determinando sua hidrofiliicidade e/ou oleofobicidade. Assim, foi confeccionado uma placa plana circular com aproximadamente 10 cm de raio, para realizar os estudos de molhabilidade.

Então, inicialmente a superfície da placa foi usinada e polida com diferentes lixas de referência de 100 até 1200, a fim de obter uma superfície com a menor rugosidade possível. Para esta etapa foram realizados dois processos de usinagem e polimento, sendo um manual e dois em torno de alta rotação. Em cada uma destas etapas foi determinada a molhabilidade do aço inoxidável em resposta aos processos de redução de rugosidade, sendo possível em cada etapa analisar sua hidrofiliicidade ou hidrofobicidade.

5. Ângulo de contato

O ângulo de contato é a medida de interação entre uma superfície e um determinado líquido através do ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado. A figura 2 mostra como é calculado o ângulo de contato entre o líquido e a superfície.

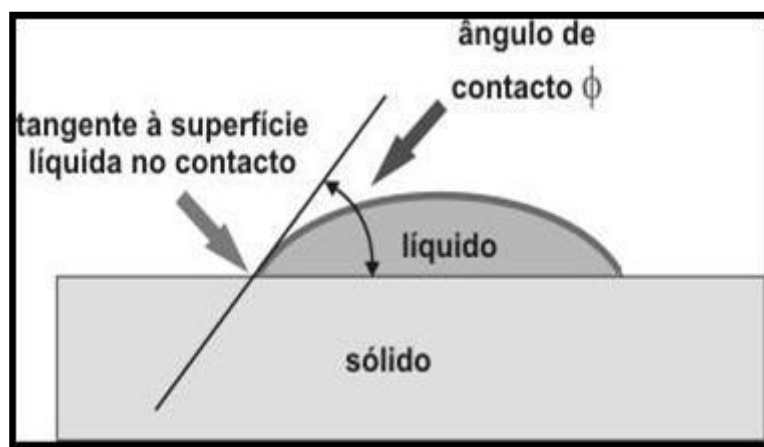


Figura 2. Ângulo de contato entre o líquido e a superfície.

Para avaliar a molhabilidade da placa de aço inoxidável foi utilizado o goniômetro modelo DSA 100, marca Krüss, que calcula o ângulo de contato como sendo o ângulo interno entre uma gota de líquido e a superfície do material onde o mesmo está depositado. Este equipamento possui uma câmera de alta resolução para captação de imagens. Assim, as imagens captadas são transmitidas e ampliadas para um computador que através de software especializado calcular o ângulo de contato do líquido adicionado na superfície, sendo possível analisar a molhabilidade de um determinado líquido sobre uma superfície em estudo.

Neste estudo todos os experimentos foram realizados em duplicata, tendo um melhor aproveitamento da superfície da placa. Então, sequencialmente e individualmente, foram adicionados volumes unitários de gotas de 1µl até o volume final de 30µl de líquido na superfície da placa. Após cada volume adicionado os valores eram coletados, para ao final dos 30µl nos dois pontos obter-se-ia a média final que determinava a molhabilidade daquele líquido analisado.

Assim, neste estudo foi determinada a molhabilidade da placa plana de aço inoxidável em água, solução de KCl e tensoativos não-iônicos, através de medidas de ângulo de contato pela deposição destes líquidos na superfície da placa. A molhabilidade das soluções de KCl e de tensoativos não-iônicos foi determinada apenas para a placa em seu último polimento, com o objetivo de avaliar de melhor avaliar o comportamento do aço inoxidável em processos de escoamento de fluidos. Para melhor verificar o comportamento dos tensoativos utilizados foram feitas varreduras em torno do valor da c.m.c. de cada tensoativo. Logo, para cada tensoativo foram feitas soluções que variavam de 90% abaixo da c.m.c. até 20% acima. Em cada solução foi obtido o ângulo de contato e analisado a caráter hidrofílico e/ou lipofílico.

Resultados e Discussão

1. Avaliação da molhabilidade através de medidas de ângulo de contato para os processos de usinagem

a) Processos de usinagem

A molhabilidade da água destilada foi estudada em função do tipo de processo de usinagem realizado na superfície da placa de aço inoxidável.

A Figura 3 mostra o comportamento do ângulo de contato nos diferentes processos de usinagem ao qual a superfície da placa foi submetida.

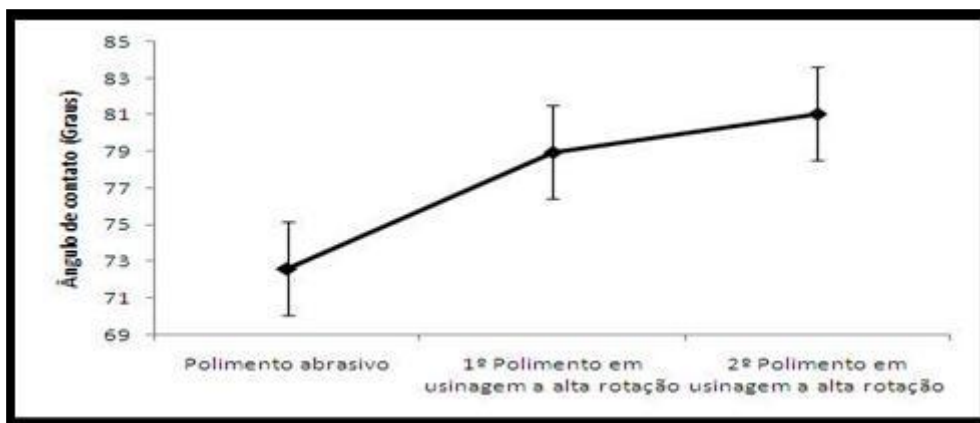


Figura 3. Molhabilidade do aço inoxidável nos processos de usinagem e polimento representado por medidas de ângulo de contato.

Analisando a Figura 3, podemos observar que o ângulo de contato da água destilada varia de 72,6° a 81,1°, de acordo com o melhoramento do polimento da superfície, confirmando assim o fato de que quanto melhor o tratamento superficial maior o ângulo de contato.

Pelo fato do processo de usinagem e polimento manual não poder deixar a superfície completamente livre de imperfeições e rugosidades, a gota de água tende a aderir às ranhuras fazendo com que o líquido seja tracionado pelas forças de adesão provocando a redução do ângulo de contato.

Em relação ao processo em torno mecânico de alta rotação, pode-se concluir que o mesmo promove um melhor acabamento observado pelo aumento do ângulo de contato na Figura 3, pois neste caso as ranhuras devem ser reduzidas dificultando o contato do líquido com a superfície evitando assim que as forças de adesão tracionem o líquido, evitando assim a redução do ângulo de contato do líquido com a superfície.

Mesmo apresentando um aumento no ângulo de contato através dos processos de melhora da superfície da placa, pode-se dizer que o aço inoxidável é molhável pela água, isto é apresenta um caráter hidrofílico, pois seu ângulo de contato a mesma é menor que 90°.

2. Avaliação da molhabilidade através de medidas de Ângulo de contato

a) Medidas de ângulo de contato com solução de KCl

A molhabilidade do KCl no aço inoxidável foi determinada apenas para a terceira etapa de usinagem no torno mecânico de alta rotação, conforme processo citado anteriormente, onde foi variada a concentração em KCl de 2 % até 10%. Santos et. al. (2007), determinou a concentração micelar crítica (c.m.c.) para tensoativos iônicos e não-iônicos em água destilada e solução de KCl nestas mesmas concentrações, pois estes valores correspondem a valores equivalentes de salinidade presentes em águas produzidas com petróleo, e o presente trabalho faz parte do estudo das propriedades molhantes de sistemas contendo tensoativos, salinidade e petróleo.

A Figura 4 mostra os valores dos ângulos de contato obtidos para cada uma das soluções salinas de KCl estudadas.

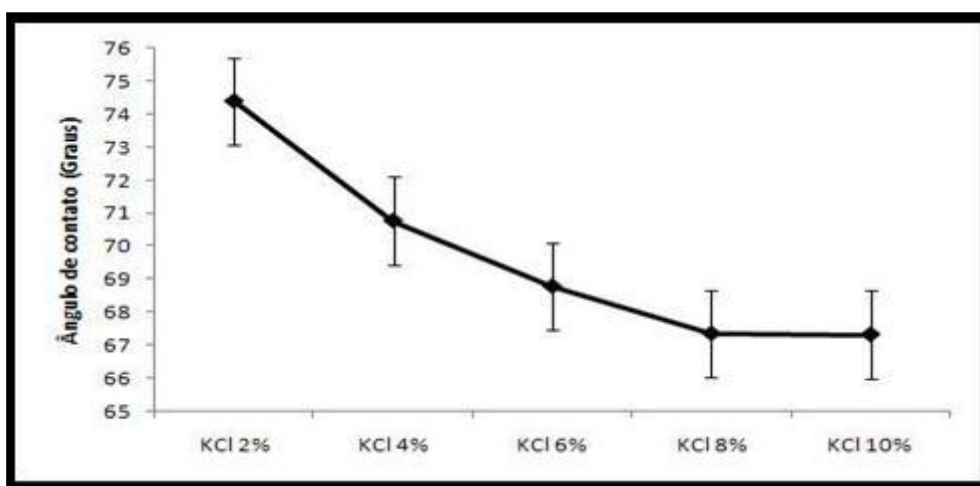


Figura 4. Molhabilidade do aço inoxidável em soluções de KCl representada por medidas de ângulo de contato.

Analizando a Figura 4, observa-se que com o aumento da concentração de KCl, há uma redução no ângulo de contato com a superfície do aço, tendendo a uma estabilização para concentrações maiores de 10%. Isto pode ser explicado pelo fato de que ao se ionizar na água os íons cloreto promovem aumento da condutância da água, a qual ao entrar em contato com o aço induz um movimento elétrico melhorando a interação da água com a superfície do metal, provocando assim a redução do ângulo de contato.

b) Medidas de ângulo de contato com solução de tensoativos não-iônicos (nonilfenol etoxilado)

O estudo do ângulo de contato de soluções de tensoativos não-iônicos sobre o aço inoxidável é importante para entender o comportamento da parte hidrofílica do tensoativo sobre o metal.

A Figura 5 mostra os valores dos ângulos de contato obtidos para os tensoativos não-iônicos com graus de etoxilação diferentes estudados.

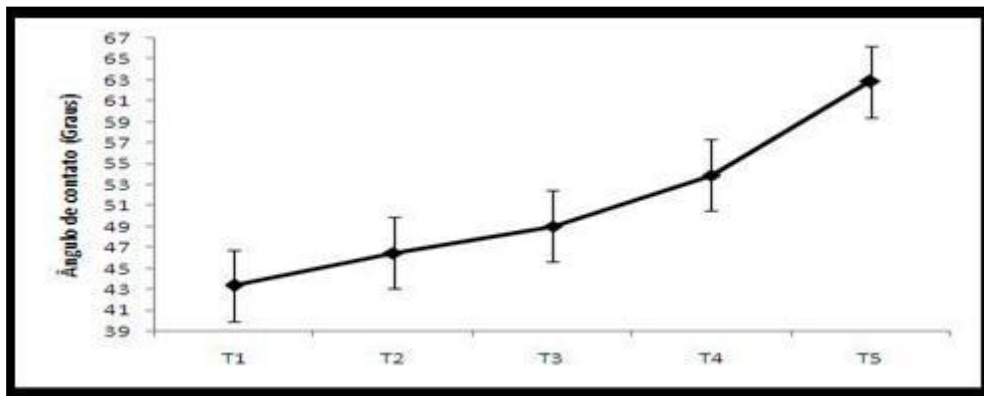


Figura 5. Molhabilidade do aço inoxidável em soluções de tensoativos não-iônicos com cadeia aromática representada por medidas de ângulo de contato.

Assim, pelos resultados observados na Figura 5, podemos concluir que para os tensoativos não-iônicos estudados, o tensoativo T1, que apresenta 20 graus de etoxilação, apresenta a maior molhabilidade e o T5, que apresenta 100 graus de etoxilação, a menor. Ao analisar estes dois tensoativos isoladamente, é possível observar que a diferença no grau de etoxilação entre ambos é grande, aproximadamente 20°, sendo para o tensoativo T1 um ângulo de contato de 43,88° e 62,86° para o tensoativo T5.

Percebe-se que este aumento na etoxilação foi significativo para o aumento no ângulo de contato entre os tensoativos, isto pode ser explicado pelo fato do tensoativo de menor grau de etoxilação apresentar uma melhor deposição na superfície da placa.

Todos os tensoativos estudados apresentam uma hidrofilia elevada, chegando ao ponto da mesma demasiadamente grande provocar um impedimento esférico dificultando a estabilização superficial da parte hidrofílica na superfície do sólido.

Logo, quanto menor a etoxilação do tensoativo não-iônico, melhor será sua molhabilidade em aço inoxidável, isto em solução aquosa. Neste estudo seria importante trabalhar com tensoativo de menor etoxilação para assim verificar se existe algum valor de sinergia do sistema.

c) Medidas de ângulo de contato com soluções de tensoativos não-iônicos de cadeia linear (álcool láurico etoxilado)

Um estudo similar ao realizado com os tensoativos nonilfenol etoxilados foi realizado para ao álcool láurico etoxilado. A Figura 6 mostra a molhabilidade para soluções de tensoativos não-iônicos de cadeia linear e graus de etoxilação diferentes.

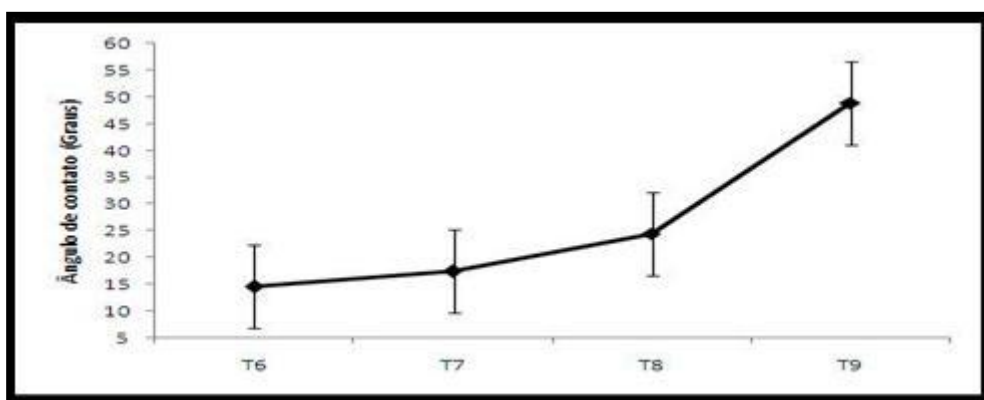


Figura 6. Molhabilidade do aço inoxidável em tensoativos não-iônicos com cadeia linear representada por medidas de ângulo de contato.

Analisando os resultados observados na Figura 6 observa-se que para os tensoativos não-iônicos de cadeia linear estudados, o tensoativo T6, que possui 3 graus de etoxilação, apresenta a maior molhabilidade e o T9, que possui 23 graus de etoxilação, a menor.

Enfatizando o item anterior podemos observar que para os tensoativos não-iônicos de cadeia linear o comportamento do aumento do ângulo de contato a partir do grau de etoxilação obedece ao mesmo princípio, ou seja, quanto menor o grau de etoxilação, maior a molhabilidade em aço inoxidável. Neste item pode-se associar também um melhor comportamento da parte apolar da cadeia do tensoativo não-iônico de cadeia linear com a superfície da placa de aço inoxidável.

Conclusões

Podemos concluir que através dos resultados obtidos que a melhora na superfície do aço inoxidável através do processo de lixação e polimento diminui a molhabilidade. No entanto, segundo os dados da literatura, com ângulos inferiores a 90° diz-se que a superfície é molhável pelo líquido. Sendo assim, mesmo com os processos de lixação e polimento realizados na placa, sua superfície é molhável pela água.

Os resultados obtidos para a solução salina de KCl e tensoativos não-iônicos também nos levam a concluir que ambos os líquidos molham a superfície da placa. Mas, ao comparar os resultados dos ângulos de contato de ambos, nota-se que o tensoativo em geral apresentou melhor molhabilidade no aço inoxidável do que a solução de KCl.

A etoxilação de tensoativo promove uma redução da molhabilidade de suas soluções no aço inoxidável. Assim, pode-se concluir que tensoativos com maior etoxilação diminuem a interação da água com o duto e consequentemente o atrito com o mesmo, melhorando assim o escoamento.

Agradecimentos

Os Autores agradecem ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis - convênio ANP-PRH14 e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Interciência: Petrobras, Rio de Janeiro, 2001.
- SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; DUTRA JR, T. V.; BARROS NETO, E. L. Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D EM PETRÓLEO E GÁS, 4, 2007, Campina/SP. Campina: ABPG, 2007, V.3, T258-1.