



ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE PARTÍCULAS DE PARAFINA PELA TÉCNICA DE CRISTALIZAÇÃO POR EMULSÃO UTILIZANDO FERRAMENTA DE PLANEJAMENTO FATORIAL

J. O. Silva^{1,2*}; K. P. Cardoso²; M. Y. Nagamachi³; R. C. M. S. Contini¹; E. Y. Kawachi²

1- Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos – “Prof. Jessen Vidal”

Avenida Cesare Mansueto Giulio Lattes, 1350 – CEP: 12247-014 – São José dos Campos - SP
– Brasil

*Telephone: (12) 99769-2568 – Email: jessica_megoliveira@hotmail.com

2-Departamento de Química – Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Praça Marechal Eduardo Gomes, 50- Vila das Acácias CEP: 12228-900

São José dos Campos- SP– Brasil

3- Divisão de Química – Instituto de Aeronáutica e Espaço

Praça Mal. Eduardo Gomes, 50 - Vila das Acácias CEP: 12228015

São José dos Campos - SP | – Brasil

RESUMO: parafina tem sido utilizada em múltiplas aplicações devido suas características físico-químicas como o alto calor latente de fusão. Partículas de parafina foram preparadas por cristalização por emulsão, que consiste no resfriamento acelerado das gotas preparadas durante o processo de emulsão. A cristalização por emulsão apresenta vantagens como boa reprodutividade, larga escala e controle de tamanho e morfologia. Contudo, muitos parâmetros envolvidos no processo influenciam na distribuição de tamanhos, incluindo: velocidade de homogeneização, fração volumétrica da fase dispersa, tensoativo, dentre outros. Logo, o objetivo deste trabalho consiste em preparar partículas de parafina com morfologias e tamanhos controlados. Para otimizar o estudo e avaliar a influência de cada parâmetro do processo foi utilizado o planejamento fatorial. O estudo identificou a fração de parafina como o efeito de maior interação quando se pretende obter partículas com distribuição de tamanhos maiores.

PALAVRAS-CHAVE: Emulsão; partículas de parafina; cristalização por emulsão; planejamento fatorial.

ABSTRACT: paraffin has been used in multiple applications for its physical-chemical characteristics as the high latent heat of fusion. Paraffin particles were prepared by crystallization in emulsion that consists in the fast cooling of the drops prepared during the emulsion process. The crystallization in emulsion presents advantages as good reproducibility, large scale and morphology and size control. However, many parameters involved in the process influence in the size distribution, including: homogenization velocity, volume fraction of the disperse phase and surfactant, among others. Therefore, this work objective is to prepare paraffin particles with morphology and sizes controlled. To optimize the study and analyze the influence of each parameter of the process was used the factorial design. The study identified the paraffin fraction as the effect with the larger interaction when it is desired to get particles with larger size distribution.

KEYWORDS: Emulsion; paraffin particles; crystallization in emulsion; factorial design.

1. INTRODUÇÃO

Emulsões são sistemas compostos por duas fases líquidas imiscíveis entre si, uma aquosa e uma orgânica. Nestes sistemas, uma fase se dispersa na outra, sendo que a fase de menor quantidade no sistema é determinante do tipo de emulsão, óleo-em-água ou água-em-óleo [1]. Emulsões são sistemas instáveis e não espontâneos, necessitando de fornecimento de energia para sua formação e de adição de um agente estabilizador para manter o equilíbrio temporário do sistema.

O tensoativo é o agente estabilizador mais utilizado nas emulsões. Ele possui parte da sua estrutura com característica hidrofílica e outra hidrofóbica, responsável por promover orientações, causadas pelas atrações dessas partes com o meio e entre si, resultando em estabilidade cinética do sistema [2].

A estabilidade cinética pode ser afetada pelos parâmetros de produção da emulsão como a velocidade de agitação, temperatura, tipo de tensoativo, composição do sistema, o equipamento utilizado no processo e outros [3].

Uma das metodologias para preparo de materiais particulados é a cristalização por emulsão [4]. Nesta técnica, após a obtenção da emulsão ocorre o resfriamento rápido da mesma para solidificação das gotículas, com a preservação do formato das partículas.

Emulsões de parafina são utilizadas em aplicações hidrorrepelentes, como em impermeabilizantes e desmoldantes [5]. Essas emulsões também podem ser usadas para a obtenção de partículas de parafina para uso em grãos combustíveis de motores-foguete híbridos [6].

O objetivo desse trabalho foi avaliar a influência dos parâmetros de processamento no preparo de partículas de parafina por cristalização por emulsão. Planejamento fatorial foi empregado para estudar a influência da fração volumétrica de parafina (Φ_p), da mistura de tensoativos (TA, promovendo diferentes HLB's) e da

velocidade de agitação (Na) do reator no tamanho e na morfologia das partículas de parafina.

2. Materiais e Métodos

Foi utilizada cera de Parafina 170/190 no formato de microlentilhas (Petrobrás; lote 03144971); tensoativos Ultrol[®] L20 e Ultrol[®] L80 (Oxiten; lote 110915C97011); Tween[®] 80 (Synth; lote 150111M66189) e Span[®] 80 (Sigma Aldrich; lote MKBV4425V) e acetona P.A. (Neon; lote 32572).

O preparo das emulsões deu-se em reator Syris Atlas Potassium acoplado a um banho termostático Julabo Presto Plus LH85, de modo que a emulsão fosse mantida a 80 °C para garantir que a parafina estivesse completamente líquida. Para o estudo da influência dos parâmetros do processo, foram utilizadas duas velocidades de agitação (400 e 800 rpm), duas frações volumétricas de parafina (0,01 e 0,04) e duas misturas de tensoativos: Ultrol[®] L20/Ultrol[®] L80 e Span[®] 80/Tween[®] 80, com HLB de 9,65 e 10,3, respectivamente. Esses valores estão inseridos na faixa de HLB requerido da parafina (9,5-10,3) [8] e foram determinadas aplicando a metodologia descrita por Griffin em 1949 para a determinação do HLB requerido da fase oleosa [9].

As emulsões foram preparadas adicionando 400 mL de água destilada ao reator, a fração de parafina escolhida seguido da aplicação da velocidade de homogeneização. Após a completa fusão da parafina, foi adicionado o par de tensoativos e a mistura foi deixada em agitação no reator por 1 hora. Em seguida, rapidamente foi adicionado um volume de 1200 mL de água fria à emulsão, para solidificar e preservar a morfologia das gotículas de parafina. As emulsões foram preparadas de acordo com a teoria de quebra e coalescência de gotas [7], na qual esses dois fenômenos ocorrem em equilíbrio e o tempo de preparo utilizado garante um diâmetro máximo para as gotas,

dependente do tamanho do turbilhão formado pela transferência de energia da pá para a fase dispersa.

A morfologia e a distribuição de tamanhos de partículas foram determinadas em um microscópio Axio Vision da Zeiss e em um analisador de partículas Mastersizer 2000 da Malvern por meio da técnica de difração a laser.

2.1. Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial é uma ferramenta científica que utiliza de metodologia estatística para análise de influências dos parâmetros em um sistema. Seu funcionamento dá-se pela escolha de dois valores (níveis inferior – e superior +) para cada parâmetro de estudo, seguido da aplicação de cada nível no cálculo e da análise das mudanças obtidas nos resultados [10].

O número mínimo de experimentos necessários para a determinação de influências é definido por 2^n , onde o número dois representa os níveis variados e o n representa os parâmetros.

A Equação 1 mostra o cálculo das interações.

$$\text{Interação} = \bar{y}_- - \bar{y}_+ \quad (1)$$

Onde \bar{y}_- e \bar{y}_+ são as médias dos resultados correspondentes aos níveis inferior e superior para um dado efeito de interação.

Para o estudo em questão, três parâmetros foram avaliados na produção de partículas, sendo o planejamento fatorial resultante de 2^3 , com oito experimentos realizados para a determinação das influências. Foi analisado no planejamento fatorial, o efeito dos parâmetros no diâmetro de partículas d_{09} , correspondente ao diâmetro médio de 90% das partículas presentes na suspensão.

O resultado de um planejamento 2^3 são valores de interação representativos da influência de cada parâmetro individual (1ª ordem), de dois parâmetros em conjunto (2ª ordem) e dos três parâmetros em conjunto (3ª ordem) no sistema avaliado.

A Tabela 1 mostra os parâmetros e conjunto de experimentos realizados.

Tabela 1. Parâmetros e conjunto de experimentos envolvidos no planejamento fatorial para o preparo de partículas de parafina por cristalização por emulsão.

Parâmetros adotados no Planejamento Fatorial	Nível		Conjunto de experimentos			
			Amostra	Φp	Na	TA
	-	+	1	-	-	-
			2	-	+	-
TA (HLB)	Ultrol L20/L80 (10,3)	Span/Tween (9,65)	3	-	-	+
			4	-	+	+
Na (rpm)	400	800	5	+	-	-
			6	+	+	-
Φp (% V)	0,01	0,04	7	+	-	+
			8	+	+	+

3. Resultados e Discussão

Na Figura 1 é possível observar as partículas de parafina obtidas por cristalização por emulsão, preparadas com frações volumétricas de parafina de 0,01 e 0,04,

velocidades de rotação de 400 e 800 rpm e diferentes misturas de tensoativos.

Observa-se que as partículas de parafina produzidas possuem morfologia majoritariamente esférica, para todos os conjuntos de parâmetros estudados.

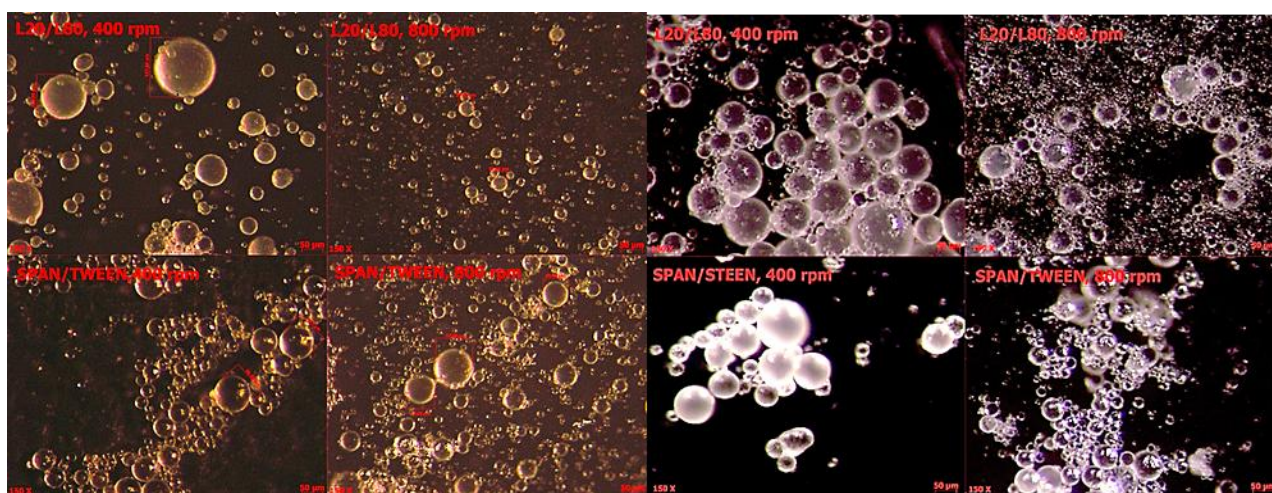


Figura 1. Fotomicrografias das partículas de parafina preparadas por cristalização por emulsão, com frações volumétricas de parafina de 0,01(esquerda) e 0,04 (direita).

A Tabela 2 apresenta os diâmetros médios d_{09} das partículas de parafina para cada experimento.

Tabela 2. Tamanhos das partículas de parafina obtidos por difração a laser.

Amostra	$d_{0,9}$ (μm)
1	77,166
2	90,453
3	73,513
4	83,148
5	142,603
6	92,493
7	214,199
8	127,572

A interpretação do planejamento fatorial para a determinação de influências de cada parâmetro baseia-se nos valores de interação obtidos. Quanto maior o valor absoluto, maior é a influência no resultado estudado.

Bussab e Moretin desenvolveram tabelas estatísticas que avaliam o nível de confiança para distintas condições experimentais dependentes do grau de liberdade com o

objetivo de decidir se os efeitos calculados são significativamente diferentes de zero [11]. Para o caso em estudo, trabalhando com o nível de 95% de confiança e com 8 graus de liberdade, o valor de t é de 2,306. Isso sugere que só consideraremos estatisticamente significativo um efeito cujo valor absoluto exceder 1,61.

Com isso, é possível observar pela Tabela 3, que todos os parâmetros isolados ou em conjunto possuem efeitos significativos no diâmetro d_{09} de partículas.

Tabela 3. Resultados de interação sobre o diâmetro das partículas de parafina.

Ordem	Interação	Efeito
1°	Φp	63,1495
	Na	-28,4512
	TA	23,9317
2°	TA x Na	-10,0445
	TA x Φp	29,4057
	Na x Φp	-39,9172
3°	TA x Φp x Na	-8,2135

Após obtidos os resultados do planejamento fatorial, o parâmetro a ser

modificado depende da característica final desejada e faz-se necessário conhecer a função de cada variável no processo para indicar a melhor alteração.

Quando pretende-se produzir partículas com diâmetros maiores, sugere-se que o parâmetro com maior efeito para este resultado é a fração de parafina; contudo, para obter partículas menores, o parâmetro de maior efeito é a velocidade de agitação.

Dentre as interações de segunda ordem, sugere-se que o efeito dos parâmetros TA x Φ_p tende a gerar partículas com diâmetros maiores, diferentemente do efeito dos parâmetros Φ_p x Na que tende a gerar partículas menores.

Para modificar a estabilidade, o parâmetro ou conjunto de parâmetros a ser modificado deve incluir o tensoativo, devido a sua função estabilizadora.

A Figura 2 mostra as diferenças de interações obtidas com a mudança dos valores dos parâmetros para todas as interações envolvidas.

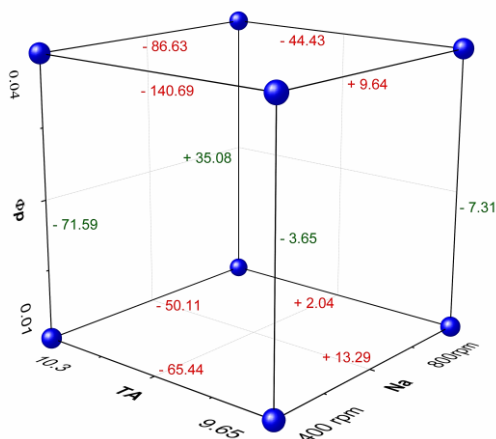


Figura 2- Gráfico das respostas médias em função dos fatores Φ_p , TA e Na.

Percorrendo as arestas do cubo da Figura 2, tem-se o aumento ou diminuição que um determinado parâmetro causa no diâmetro das partículas de parafina. Os cálculos do planejamento fatorial têm variância de 0,49 e incerteza de $\pm 0,70$.

4. CONCLUSÃO

A técnica de cristalização por emulsão mostrou-se eficiente no preparo de partículas de parafina com morfologia e tamanhos controlados. A ferramenta estatística do planejamento de experimentos contribui significativamente para a otimização dos experimentos, diminuindo o tempo de trabalho e mantendo a confiabilidade dos resultados. Com este estudo foi possível identificar o efeito dos parâmetros avaliados no processo e sugerir alterações de acordo com o resultado final desejado para as partículas. Estudos mais aprofundados devem ser realizados para avaliar a estabilidade das emulsões e compreender qual o melhor tipo de tensoativo para a aplicação desejada.

5. REFERÊNCIAS

- [1] ISRAELACHVILI, J. The science and applications of emulsions - an overview. *Colloids and Surfaces: A Physicochem Eng. Asp.* v. 91, p. 1-8, 1994.
- [2] DALVIN, D. *Tensoativos: química, propriedades e aplicação*. São Paulo: Editora Blucher, 2011.
- [3] FRANÇOIS, P.; STÉPHANIE, B.; HATEM, F. *Industrial Technologies and Scale-Up*, in: *Microencapsulation - Methods and Industrial Applications*. Carolina do Norte: Editora Taylor & Francis, 2006.
- [4] COUPLAND, J.N. Crystallization in emulsions. *Current Opinion In Colloid And Interface Science*, v. 7, p. 445- 450, 2002.
- [5] Emulsão de parafina 45%. Em: PRODUTOS BIOFRAGANE. Disponível em: <biofragane.com.br/produtos/81/> Acesso em: 04/09/2016.
- [6] CARDOSO, K. P.; FERRÃO, L. F. A.; KAWACHI, E. Y.; ARAUJO, T. B.;

NUNES, R. F.; NAGAMACHI, M. Y. Preparation of paraffin-based solid combustible for hybrid propulsion rocket motor. *Journal of Propulsion and Power* (no prelo).

[7] PACEK, A.W.; MAN, C. C.; NIENOW, A.W. On the Sauter mean diameter and size distributions in turbulent liquid/liquid dispersions in a stirred vessel. *Chem. Eng. Sci.* v. 53, 2005–2011.

[8] LI, C.; MEI, Z.; LIU, Q.; WANG, J.; XU, J.; SUN, D. Formation and properties of paraffin wax submicron emulsions prepared by the emulsion inversion point method. *Colloids Surfaces: A Physicochem Eng. Asp.* v. 356, p. 71–77, 2010.

[9] GRIFFIN, C. W. Classification of surface-active agents by HLB. *Atlas Powder Company*, Wilmington, Del, 1949.

[10] BARROS, N. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

[11] Distribuição t de student. Em: TABELAEST. Disponível em: <www.est.ufpr/dicas/tabelasEST.pdf> Acesso em: 13/09/2016.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, por disponibilizar a bolsa PIBIC, ao ITA e a Divisão de Química do IAE por disponibilizar a infraestrutura para desenvolvimento das emulsões e caracterizações das mesmas.