

INVESTIGAÇÃO SOBRE A CONDUTIVIDADE E COMPORTAMENTO DE FASES DE HIDROCARBONETO/TENSOATIVO NÃO IÔNICO/ÁGUA SOB A FORMA DE MICELAS INVERSAS

Mylla Monteiro Albuquerque (1); Cintia Mara de Souza (2); Geronillane Valentim (3); Ingridy Cardoso Campelo (4); Geraldine Angélica Silva da Nóbrega (5)

- (1) Universidade Federal Rural do Semi-árido – UFERSA, myllamonteiro@hotmail.com
(2) Universidade Federal Rural do Semi-árido – UFERSA, cintiamaradesouza@hotmail.com
(3) Universidade Federal Rural do Semi-árido – UFERSA, geronillane@hotmail.com
(4) Universidade Federal Rural do Semi-árido – UFERSA, ingridy.cardoso@hotmail.com
(5) Universidade Federal Rural do Semi-árido – UFERSA, geraldinenobrega@ufersa.edu.br

Resumo: A pesquisa na área de microemulsões do tipo água em óleo surge da necessidade de buscar alternativa para a formulação e caracterização desse sistema como líquido dessecante para o processo de desidratação do gás natural, visto que esses sistemas se mostram economicamente viáveis e eficientes em comparação aos líquidos dessecantes já existentes para a remoção da água do gás. Dentro desse contexto, o comportamento de fases para misturas ternárias formadas por hidrocarboneto/tensoativo não iônico/água foi estudado em três diferentes proporções de misturas de hidrocarbonetos (querosene – n-hexano) ao longo de uma linha de diluição de água com uma proporção de 40:60 % tensoativo não iônico/fase oleosa, à temperatura de 25 °C, com base em diagramas de fases construídos. A região de microemulsão foi determinada por titulação de acordo com o limite de solubilidade de cada sistema. Por meio do cálculo integral determinou-se a área da região microemulsionada para os sistemas estudados e foi verificado que o sistema ÁGUA/UNP 60/QUEROSENE–n-HEXANO (1:3) apresentou maior área da região de microemulsão mediante cálculo integral. A fim de caracterizar o comportamento da microemulsão foi investigada a condutividade elétrica. À medida que a fração de volume de água aumenta na mistura um limiar de percolação é observado e isto é determinado quando a condutividade elétrica aumenta.

Palavras-chave: Microemulsão A/O; caracterização; condutividade, tensoativo não iônico.

1. INTRODUÇÃO

Micelas inversas são formadas por um agregado de moléculas anfifílicas em solventes apolares, estando os grupos com características polares concentrados no interior da membrana e as porções apolares das moléculas cercadas pelo solvente apolar em que é formada a micela. As micelas inversas são termodinamicamente estáveis, facilmente reprodutíveis e são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo atinge valores abaixo da CMC [1]. Esses sistemas, também conhecidos como microemulsões água em óleo (A/O), possuem propriedades físico-químicas de grande importância, as quais incluem estabilidade termodinâmica, alto poder de solubilização, baixas tensões interfaciais, transparência e baixa viscosidade [2]. As microemulsões podem ainda permanecer em equilíbrio com uma fase aquosa e/ou oleosa em excesso, formando compostos multifásicos. Desse modo, um método de classificação em que esses sistemas podem ser categorizados em quatro tipos (WI, WII, WIII e WIV), sendo estes baseados no número de

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

fases formadas em virtude da quantidade de óleo e/ou água em excesso, foi proposto por Winsor em 1948. O tipo de sistema WIV é o foco principal durante a preparação de microemulsões, pois corresponde a um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma fase única. Devido as propriedades únicas dessas microemulsões, estas tem sido tema de diversos estudos, dentre eles a utilização de microemulsões A/O como líquido dessecante para a desidratação do gás natural, pois o vapor d'água presente no gás propicia a geração de ambientes corrosivos e a formação de hidratos, no qual causam prejuízos devido ao bloqueio de válvulas e equipamentos. As microemulsões são utilizadas como meio absorvente, e podem prover uma rota útil para aumentar a velocidade de absorção por causa da alta solubilidade que a fase dispersa pode exibir para o soluto [3]. Buscando melhor eficiência de processos e maior economia, é de fundamental importância a remoção da água presente no gás. Logo, se faz necessária a formulação e caracterização dessas microemulsões A/O para a aplicação desses sistemas como alternativa aos procedimentos já existentes para a remoção da água.

A investigação da estrutura e das propriedades dos sistemas microemulsionados pode ser realizada por meio da medição de condutividade, pois essa técnica mostra-se adequada e confiável para a caracterização dos mesmos. Segundo Eicke, Borkovec e Das-Gupta (1989, p. 314-317), a medição da condutividade elétrica é um dos principais métodos para o estudo de microemulsões. Ao explicar a condutividade das micelas inversas quantitativamente, com base no modelo de flutuação de carga, esses autores relataram que a condutividade nesses sistemas é explicada pela migração de gotículas aquosas carregadas no campo elétrico, sendo estas formadas por flutuações numéricas espontâneas dos íons que residem nas mesmas [4].

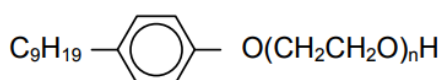
A estrutura das microemulsões assim como o tamanho de suas gotículas, a rigidez da interface água-óleo e sua estabilidade termodinâmica são aspectos fundamentais das microemulsões com tensoativo não iônico, pois as aplicações desses sistemas dependem substancialmente desses fatores [5,6,7].

O presente projeto busca utilizar a técnica de caracterização da microemulsão água em óleo, por meio da investigação da condutividade de micelas inversas diante de diferentes soluções de fase orgânica na presença do tensoativo não-iônico UNP 60, procurando desenvolver um solvente estável que ofereça alta eficiência no que diz respeito a desidratação do gás natural por meio da absorção gasosa.

2. MATERIAS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

O tensoativo UNP60 foi fornecido pela Oxiteno®, sendo este obtido através da reação de nonilfenol com óxido de eteno (Figura 1). Essa flexibilidade no número de óxido de eteno favorece a escolha do tensoativo para cada aplicação, pois exibem diferentes valores de BHL (balanço hidrófilo-lipófilo), sendo o 60 com BHL 10,9. O querosene foi obtido comercialmente, sendo este produzido pela KO Industrial LTDA. O n-hexano P.A. ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, densidade = $0,6689 \text{ g/cm}^3$) foi fornecido pela Neon Comercial LTDA. Para a construção dos diagramas de fase foi utilizada misturas de querosene:n-hexano que variaram nas proporções de 1:3; 1:1 e 3:1. A água utilizada foi destilada.



onde: n = grau de etoxilação

Fig 1. Fórmula geral do nonilfenol poletoxilado. (Fonte: Oxiteno)

2.2. Métodos analíticos

Os métodos e equipamentos utilizados para determinar a região de microemulsão e condutividade são apresentados na tabela 1.

Tab 1. Métodos analíticos e equipamentos utilizados no estudo. (Autoria própria)

Parâmetro	Aparelho	Faixa	Fabricante/modelo
Pesagem	Balança analítica	0,01-220g	Marte/AY220
Agitação	Agitador Vortex	50-60Hz	Fisatom/772
Condutividade	Condutivímetro	0-20.000 $\mu\text{S/cm}$	Quimis®/Q-795A2

2.3. Métodos Experimentais

2.3.1. Diagrama de fases a temperatura constante

O comportamento de fases de um sistema que consiste em água, óleo e tensoativo pode ser descrito através de um triângulo de fases cujos vértices representam os componentes puros. O diagrama triangular é utilizado para representar graficamente os sistemas ternários microemulsionados, cada lado representa uma mistura binária e um ponto no interior do triângulo é formado por uma mistura ternária em proporções específicas de cada um dos componentes [8]. Tal diagrama de fases é geralmente baseado em proporções constantes do tensoativo para a água ou para a fase oleosa. Partindo

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

deste princípio, a construção dos diagramas de fases foi realizada mediante titulações volumétricas com a pesagem analítica das proporções volumétricas de cada mistura tensoativo / água / óleo, afim de se obter as proporções mássicas respectivas [9]. As misturas do binário fase oleosa e tensoativo não iônico foram preparadas em tubos de ensaio em proporções previamente determinadas. Após a preparação, as misturas foram então tituladas com água até atingir o limite de solubilização, sendo a adição de cada gota de água seguida por vigorosa agitação em misturador vortex. As transições de fases das amostras examinadas foram determinadas visualmente pela aparência de um aspecto gelatinoso turvo ou por fases separadamente definidas. A delimitação da região de miscibilidade, região de uma única fase, foi determinada pelas amostras que permaneceram com aspecto transparente e homogêneo após a forte agitação [9].

2.3.2. Cálculo da área da região microemulsionada

Para a determinação da área da região microemulsionada é preciso efetuar o cálculo integral da curva que delimita a região de miscibilidade, visto que a região não possui forma geométrica definida. O primeiro passo é transformar o diagrama ternário em um diagrama retangular. Por meio de regressão linear obtém-se a equação que representa a curva - $f(x)$. Os limites de integração são as concentrações da fase orgânica. A subtração da área do triângulo da área da sob a curva equivale à região microemulsionada (Equação 1).

$$S = S_{\text{triângulo}} - \int_a^b f(x)dx \quad (1)$$

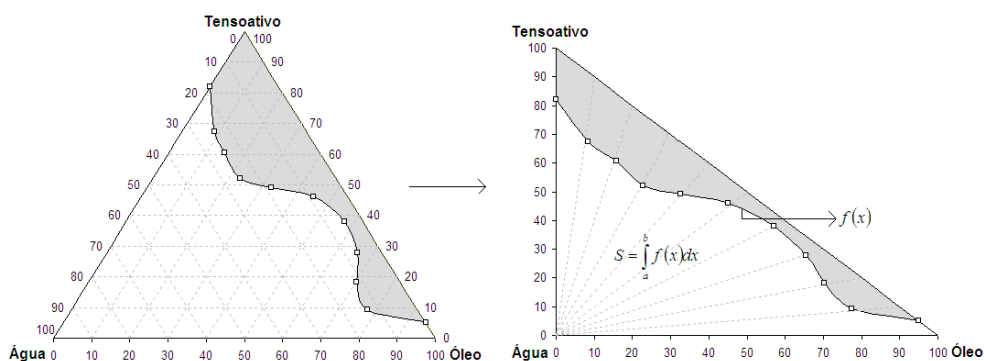


Fig 2. Representação do cálculo integral da área microemulsionada [8].

2.3.3. Medida da condutividade elétrica

As medidas de condutividade foram realizadas a $25 \pm 0,5$ °C em amostras cujas composições se situam ao longo do canal de uma fase, utilizando o medidor de condutividade Quimis®, modelo DDS-307. A constante da célula de

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

condutividade foi calibrada usando solução padrão de KCl 0,01 M. De acordo com a literatura, o melhor ponto para condutividade da microemulsão é o ponto de binário com composição de 60 % óleo e 40 % tensoativo. Logo, todas as medições de condutividade foram realizadas no referido ponto de binário. O eletrodo foi mergulhado na amostra de microemulsão até o equilíbrio ser atingido e a leitura se tornar estável. Foram realizadas medições de condutividade ao longo do binário até o seu limite de máxima solubilização da água.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Diagramas de fases

Afim de estudar o comportamento dos sistemas microemulsionados em função do grau de etoxilação do tensoativo UNP, foram construídos três diagramas (figura 3) para a temperatura de 25 °C. Observou-se regiões de duas fases e regiões de uma única fase (microemulsão). A região bifásica corresponde a um sistema micelar contínuo de água com excesso de óleo enquanto que a região de uma única fase (WIV) corresponde a um excesso de água com óleo contínuo. A região de WIV indica a presença de uma área isotrópica, transparente e de baixa viscosidade, pois esta é uma fase de microemulsão. Os diagramas de fases devem apresentar uma boa região de microemulsões A/O, visto que esta corresponde a região em que pode haver o processo de absorção de água do gás.

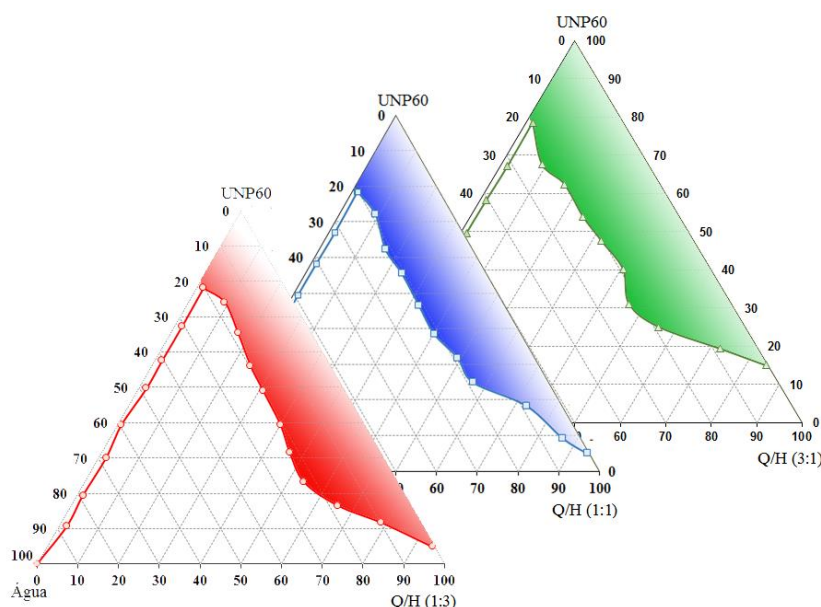


Fig 3. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, UNP 60, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1. (Autoria própria)

3.2. Cálculo da área da região microemulsionada

Visto que o objetivo do presente estudo é obter como líquido dessecante para desidratação do gás natural uma solução de fase oleosa (querosene – n-hexano) com uma baixa concentração de tensoativo, foram realizados cálculos relacionados a área da região microemulsionada de cada sistema ternário. Como pretende-se obter um líquido dessecante que utilize uma baixa quantidade de tensoativo, o cálculo da área foi realizado no intervalo de 60 % a 80 % de fase orgânica. Logo, a fim de se determinar o tamanho da área dessa região microemulsionada, os diagramas ternários foram transformados em diagramas retangulares e determinada por meio de regressão linear as equações que representam as linhas limite que indicam a mudança de fase. A região entre as duas linhas limite corresponde a região microemulsionada (figura 4).

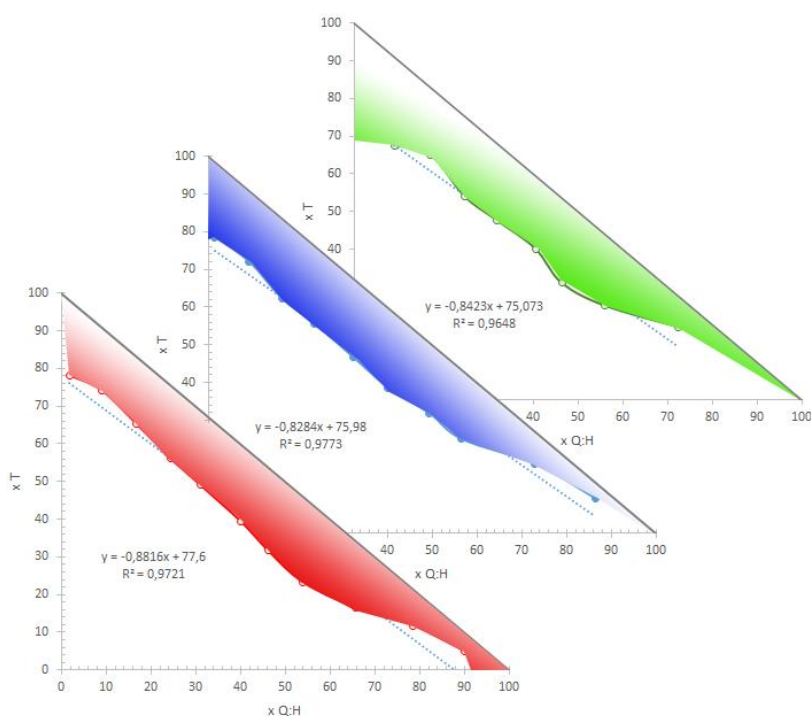


Fig 4. Diagramas retangulares para determinação da área microemulsionada dos sistemas contendo o tensoativo não iônico UNP 60. (Autoria própria)

O estudo das áreas microemulsionadas dos sistemas visa escolher o sistema que apresenta maior região de microemulsão A/O. Na Tabela 2 são apresentados os valores obtidos mediante cálculos integrais das áreas microemulsionadas com as suas respectivas composições de fase orgânica.

Tab 2. Área da região microemulsionada do sistema UNP 60, para 25 °C. (Autoria própria)

Fase Orgânica Q/H	UNP 60
1:3	289,06
1:1	233,00
3:1	214,71

Nota: H – hexano; Q – querosene.

De acordo com a tabela 2, o sistema que apresenta maior região de microemulsão A/O é o sistema contendo UNP 60 com fase orgânica de composição 1:3 (querosene:n-hexano). Com isso, pode-se observar que os cálculos comprovam os resultados esperados para a área microemulsionada dos sistemas.

3.3. Condutividade

A condutividade elétrica foi medida ao longo da linha de diluição D40, mostrada na figura 2. A Figura 5 exibe as mudanças nas inclinações da condutividade que indicam transições microestruturais. A condutividade é inicialmente muito baixo em uma mistura de fase tensoativo-óleo, mas aumenta à medida que a concentração de água é elevada. A primeira transição ao longo da linha de diluição D40 ocorre a cerca de 15 % da massa de água e a segunda transição ocorre em cerca de 17 %.

Sabe-se que em microemulsões não iônicas, com baixo teor de água, são formadas micelas inversas dentro de uma fase oleosa contínua e que estes sistemas tem condutividade elétrica semelhante a da fase oleosa [10]. Por outro lado, sistemas com alto teor de água, formando micelas normais dentro de uma fase aquosa contínua, possuem condutividade semelhante a da água pura. Portanto, a microestrutura ao longo da linha de diluição D40 no sistema formado por água / UNP60 / querosene – n-hexano é gradualmente caracterizada como micelas inversa A/O para região bifásica já que a condutividade diminui em função da presença da fase óleo em excesso. A condutividade das micelas reversas é muito sensível a sua estrutura, esta está intimamente relacionada ao raio da gota, mas outros fatores também podem ter algumas influências nas propriedades condutoras das micelas reversas [9]. A principal influência sobre a condutividade de micelas inversas é a fração de volume de água presente na mistura. A mistura binária de tensoativo e fase oleosa só apresenta condutividade após a primeira adição de água, isso deve-se ao fato de que a água é a responsável pela condução da corrente elétrica. Próximo ao limite de solubilização da água há um decaimento da condutividade devido a mistura se encontrar no fim da região

microemulsionada, bem próxima a região de duas fases. Nesse ponto começa a haver uma diluição das micelas inversas devido ao grande volume de água que a micela não é capaz de suportar. A concentração do tensoativo fica abaixo da CMC e a mistura começa a adquirir um aspecto turvo com consequente decaimento drástico da condutividade. Há, portanto, uma mudança na microestrutura das micelas. Ao comparar o comportamento das três composições de fase oleosa no ponto máximo de condutividade (% massa de água = 15%), pode-se observar que a composição que apresentou maior condutividade foi a de 25 % querosene e 75 % hexano, o que era esperado já que esse sistema apresentou maior área de microemulsão.

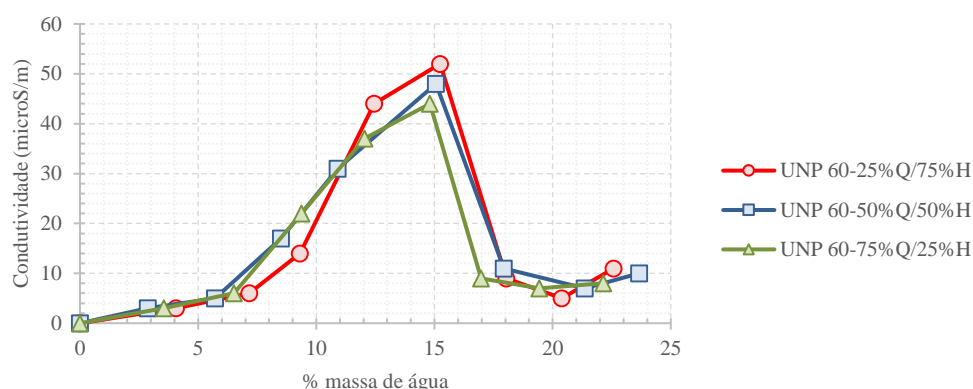


Fig 5. Gráfico da condutividade versus a % massa de água do sistema com UNP 60 e as respectivas fases orgânicas. (Autoria própria)

4. CONCLUSÕES

Os sistemas ternários contendo tensoativo não iônico UNP 60 e fase orgânica querosene – n-hexano tratados nesse estudo mostraram serem capazes de formar microemulsões A/O. Os sistemas em estudo apresentaram boas regiões de microemulsão, sendo possível a utilização destes como líquido dessecante para a desidratação do gás.

A medição da condutividade elétrica para a caracterização desses sistemas foi de fundamental importância. A partir do exposto neste artigo, pode-se definir que a melhor região para a condução elétrica e consequente melhor absorção de água foi no ponto de porcentagem de massa de água igual a 15 % para todas as misturas analisadas. Fazendo ainda uma comparação entre os comportamentos das misturas de hidrocarbonetos frente ao tensoativo em estudo, notou-se que o de melhor eficiência é o composto por água / UNP 60 / querosene – n-hexano (1:3), pois este, entre todos os outros sistemas, apresentou maiores valores de condutividade elétrica e maior área microemulsionada.

O presente estudo mostra-se de grande importância para o processo de absorção da água do gás natural, visto que a formulação de microemulsões

compostas por fase orgânica querosene – n-hexano para atuar como líquidos dessecantes apresentam menor custo e alta eficiência frente aos líquidos dessecantes já existentes utilizados para a desidratação do gás nas unidades de tratamento do gás natural - UTG.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PELIZZETTI, E., PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. *Analytica Chimica Acta*, V. 169, p. 1-29, 1985.
- [2] FANUN, M., A study of the properties of mixed nonionic surfactants microemulsions by NMR, SAXS, viscosity and conductivity. *Journal of Molecular Liquids*, V. 142, p. 103–110, 2008.
- [3] MEHRA, A.; SHARMA, M. M. Absorption with Reaction in Microemulsions: Absorption of Olefins. *Chemical Engineering Science*, V. 41, n. 9, p. 2455-2456, 1986.
- [4] EIKE, H.-F., BORKOVEC, M., DAS-GUPTA, B. Conductivity of Water-In-011 Microemulsions: A Quantitative Charge Fluctuation Model. *J. Phys. Chem.*, V. 93, p. 314-317, 1989.
- [5] X.C. LI, G.H. HE, G.K. XIAO, H.J. LIU, M. WANG, Synthesis and morphology control of ZnO nanostructures in microemulsions, *J. Colloid Interface Science*, V. 333, p. 465-473, 2009.
- [6] T. QU, A. WANG, J. YUAN, Q. GAO, Preparation of an amphiphilic triblock copolymer with pH- and thermo-responsiveness and self-assembled micelles applied to drug release, *J. Colloids Interface Science*, V. 336, p. 865-871, 2009.
- [7] E.S. LEE, K. NA, Y.H. BAE, Super pH-sensitive multifunctional polymeric Micelle, *Nano Lett.*, V. 5, p. 325-329, 2005.
- [8] NÓBREGA, GERALDINE ANGÉLICA SILVA, Estudo de uma coluna de absorção recheada para desidratação do gás natural utilizando microemulsão como absorvente. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Natal, 2007.
- [9] MA, Y., CHEN, X., WANG, F., WANG, N., BAI, T. Phase diagrams for pseudoternary system of {IPM (1) + [CTAB (21) + butan-1-ol (22)] (2) + water (3)} at temperature 303.15 K. *Journal of Molecular Liquids*, V. 209, p. 603-610, 2015.
- [10] EZRAHI, S., WACHTEL, E., ASERIN, A., & GARTI, N. Structural polymorphism in a four-component nonionic microemulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 191, p. 277–290, 1997.