



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO DE ENGENHARIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

MYLLA MONTEIRO ALBUQUERQUE

**DESIDRATAÇÃO DO GÁS NATURAL: FORMULAÇÃO DE LÍQUIDO
DESSECANTE A BASE DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO**

MOSSORÓ
2020

MYLLA MONTEIRO ALBUQUERQUE

**DESIDRATAÇÃO DO GÁS NATURAL: FORMULAÇÃO DE LÍQUIDO
DESSECANTE A BASE DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Geraldine Angélica Silva da Nóbrega

MOSSORÓ

2020

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

A345d ALBUQUERQUE, MYLLA MONTEIRO.
DESIDRATAÇÃO DO GÁS NATURAL: FORMULAÇÃO DE
LÍQUIDO DESSECANTE A BASE DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO
/ MYLLA MONTEIRO ALBUQUERQUE. - 2020.
60 f. : il.

Orientadora: GERALDINE ANGÉLICA SILVA DA NÓBREGA
NÓBREGA.

Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
Química, 2020.

1. gás natural. 2. desidratação. 3. tensoativo.
4. microemulsão. 5. caracterização. I. NÓBREGA,
GERALDINE ANGÉLICA SILVA DA NÓBREGA, orient. II.
Título.

MYLLA MONTEIRO ALBUQUERQUE

**DESIDRATAÇÃO DO GÁS NATURAL: FORMULAÇÃO DE LÍQUIDO
DESSECANTE A BASE DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Defendida em: 10 / 12 / 2020

Aos meus pais, Cleide Albuquerque e Luiz Albuquerque, e a minha tia/madrinha, Adriana Monteiro, pelos ensinamentos pautados em exemplos de determinação, cuidado e amor.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço à Deus, por todo cuidado e proteção. Nos momentos de atribulações, o Senhor sempre será o nosso maior e melhor refúgio. A fé que tenho em Cristo, com toda certeza, foi fundamental para estar alcançado os meus objetivos.

Agradeço à minha família, por ter sonhado os meus sonhos e acreditado que eu seria capaz de alçar voos maiores. A saudade sempre se fez presente durante todos esses anos, mas estivemos cientes de que para tudo há um propósito.

Agradeço a minha orientadora, Prof.^a Dra. Geraldine Angélica Silva da Nóbrega, por todo zelo, atenção e carinho. Com toda certeza, os aprendizados que obtive serão fundamentais para minha vida profissional e pessoal.

Agradeço a todos os colegas que sonharam comigo o quão poderíamos fazer a diferença ao fundarmos a Empresa Jr. do curso de Engenharia Química, Síntesis Jr. – Consultoria e Projetos em Engenharia Química. O orgulho que tenho de ter feito parte da Síntesis é imensurável. Meu muito obrigada por não desistirem nos momentos difíceis e terem me proporcionado viver momentos incríveis nesse projeto.

Por fim, agradeço a todos os meus amigos que, direto ou indiretamente, perto ou longe, se fizeram presentes e torceram junto comigo por toda batalha vencida ou me mostraram que ficaria tudo bem depois de uma derrota. Deus foi muito bondoso ao me permitir ter pessoas tão especiais na minha vida. Desejo o mundo e muito sucesso para cada um.

“Que o medo de falhar nunca supere a vontade de conseguir.”

Autor Desconhecido

RESUMO

O gás natural é um importante combustível por ser uma das fontes de energia mais eficientes dentre os combustíveis fósseis. Sua demanda tem crescido por ser um combustível acessível, disponível, versátil e menos nocivo ao meio ambiente se comparado aos demais combustíveis fósseis. A água presente no gás é considerada um contaminante, tendo em vista os problemas industriais que a mesma pode causar. Diante disso, é de fundamental importância a desidratação do gás natural, visando o objetivo de controlar a corrosão e impedir a formação de hidratos nos dutos de distribuição. Dessa forma, a pesquisa na área de microemulsões do tipo água em óleo surge da necessidade de buscar alternativas para a formulação e caracterização desses sistemas como líquido dessecante para o processo de desidratação do gás, visto que esses sistemas se mostram economicamente viáveis e eficientes em comparação aos líquidos dessecantes já existentes para a remoção da água do gás natural. Dentro desse contexto, o presente estudo tem por objeto a formulação e caracterização de um líquido dessecante, à base de tensoativo não-iônico, capaz de atuar no processo de absorção gasosa. Para isso, foram estudados cinco diferentes tipos de tensoativos não-iônicos (NP 40, NP 60, NP 130, UNTL 100 e RNX 110) para formulação de microemulsões A/O com fase apolar composta por misturas de querosene:n-hexano nas proporções de 1:3, 1:1 e 3:1. Foram avaliados os parâmetros de solubilidade, área de regiões microemulsionadas, a partir de diagramas ternários e retangulares, e condutividade elétrica dos sistemas. Os sistemas compostos pelo tensoativo NP 60 apresentaram melhores resultados, ou seja, melhores áreas microemulsionadas e maiores pontos de condutividade elétrica, sendo o sistema composto pelo tensoativo NP 60 e fase apolar 1:3 querosene:n-hexano mais indicado para investigações futuras do líquido dessecante na coluna de absorção gasosa.

Palavras-chave: gás natural, desidratação, tensoativo, microemulsão, caracterização.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração de reservatório de gás natural associado e não-associado (Fonte: NÓBREGA, 2003).	18
Figura 2. Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes apolar (grupo hidrofóbico) e polar (grupo hidrofílico) (Fonte: OLIVEIRA, 2015).	21
Figura 3. Classificação dos tensoativos de acordo com a estrutura química (Fonte: NÓBREGA, 2003).	22
Figura 4. Modelo esquemático de tensoativos não-iônicos em solução aquosa (a) a baixas concentrações e (b) a concentrações acima da CMC (Fonte: HUNTER, 1986).	24
Figura 5. Estrutura micelar direta e inversa (Fonte: NÓBREGA, 2007).	25
Figura 6. Representação esquemática dos tipos de microemulsões: microemulsão O/A, estrutura bicontínua e microemulsão A/O (Fonte: LAWRENCE; REES, 2012).	27
Figura 7. Estrutura de microemulsão direta (O/A) e inversa (A/O) (Fonte: NÓBREGA, 2007).	28
Figura 8. Representação de um diagrama ternário (Fonte: SOARES, 2019).	29
Figura 9. Representação de diagrama tetraédrico e pseudoternário respectivamente (Fonte: SOARES, 2019; PEGADO, 2008).	29
Figura 10. Representação dos sistemas Winsor (Fonte: FELICIANO, 2019; FELICIANO, 2015).	30
Figura 11. Fórmula estrutural do nonifenol polietoxilado (Fonte: Oxiteno).	33
Figura 12. (a) Representação gráfica da distribuição de pontos na construção de diagrama pseudoternários, (b) diagrama de fase genérico com as regiões de Winsor (Fonte: NÓBREGA, 2007).	35
Figura 13. Representação do cálculo integral da área microemulsionada (Fonte: NÓBREGA, 2003).	36

Figura 14. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, NP 40, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).....	40
Figura 15. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, NP 40, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).	40
Figura 16. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, NP 60, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).....	41
Figura 17. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, NP 60, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).	41
Figura 18. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, NP 130, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).	43
Figura 19. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, NP 130, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).	43
Figura 20. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, UNTL 100, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).	44
Figura 21. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, UNTL 100, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).....	44
Figura 22. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, RNX 110, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).	46
Figura 23. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, RNX 110, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).	46

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Gráfico da condutividade versus a massa de água adicionada no sistema composto por NP 60 e as respectivas fases orgânicas (Autoria própria).	49
Gráfico 2. Gráfico da condutividade versus a massa de água adicionada no sistema composto por NP 130 e as respectivas fases orgânicas (Autoria própria).	50
Gráfico 3. Gráfico da condutividade versus a massa de água adicionada no sistema composto por UNTL 100 e as respectivas fases orgânicas (Autoria própria).....	51
Gráfico 4. Gráfico da condutividade versus a massa de água adicionada no sistema composto por RNX 110 e as respectivas fases orgânicas (Autoria própria).....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedade dos tensoativos.	33
Tabela 2. Métodos analíticos e equipamentos utilizados no estudo.	34
Tabela 3. Área da região microemulsionada dos sistemas, para 25 °C, com limite de integração de 60 % a 80 % em fase oleosa.	47

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1. Aspectos teóricos sobre a desidratação do gás natural	17
2.1.1. Gás natural.....	17
2.1.2. Desidratação do gás natural	18
2.1.2.1. Desidratação por absorção com líquidos dessecantes	19
2.1.2.2. Desidratação por adsorção com sólidos dessecantes	20
2.1.2.3. Desidratação com membranas	20
2.2. Aspectos teóricos sobre sistema microemulsionados	21
2.2.1. Tensoativos.....	21
2.2.1.1. Tensoativo não-iônico	22
2.2.1.2. Tensoativo iônico	22
2.2.1.2.1. Tensoativo catiônico	22
2.2.1.2.2. Tensoativo aniônico	23
2.2.1.3. Tensoativos anfóteros	23
2.2.2. Micelas	24
2.2.3. Microemulsões	25
2.2.3.1. Formação das microemulsões.....	27
2.2.3.2. Estrutura das microemulsões	27
2.2.3.3. Diagrama de fases.....	28
2.2.3.3.1. Sistemas ternários	28
2.2.3.3.2. Sistemas pseudoternários	29
2.2.3.4. Sistemas de Winsor	30
2.2.3.5. Parâmetros que influenciam as microemulsões.....	31
2.2.3.5.1. Influência do tensoativo	31
2.2.3.5.2. Influência da temperatura.....	31
2.2.3.5.3. Natureza do composto apolar.....	32
2.2.3.5.4. Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL)	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1. Reagentes.....	33
3.2. Métodos analíticos.....	34

3.3. Métodos experimentais.....	34
3.3.1. Formulação do solvente.....	34
3.3.2. Diagrama de fases a temperatura constante.....	35
3.3.3. Cálculo da área da região microemulsionada	36
3.3.4. Medida da condutividade elétrica.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. Seleção dos constituintes do sistema microemulsionado	38
4.2. Diagramas de fases	38
4.2.1. Sistemas microemulsionados com NP 40.....	39
4.2.2. Sistemas microemulsionados com NP 60.....	40
4.2.3. Sistemas microemulsionados com NP 130.....	42
4.2.4. Sistemas microemulsionados com UNTL 100	43
4.2.5. Sistemas microemulsionados com RNX 110	45
4.3. Área microemulsionada dos sistemas.....	47
4.4. Condutividade dos sistemas	48
4.4.1. NP 40.....	48
4.4.2. NP 60	48
4.4.3. NP 130	50
4.4.4. UNTL 100	51
4.4.5. RNX 110.....	51
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	53

1. INTRODUÇÃO

Dentre os combustíveis fósseis, o gás natural é a fonte energética mais eficiente, pois é capaz de realizar certos trabalhos utilizando menores quantidades de energia. Embora o seu uso seja normalmente empregado como combustível, ele também é utilizado como matéria-prima na indústria petroquímica e é a principal fonte de enxofre elementar, um importante produto químico industrial (SEVERIANO, 2018). Sua demanda tem crescido por ser um combustível acessível, disponível, versátil e menos nocivo ao meio ambiente se comparado a outros combustíveis fósseis (AISSAOUIA *et al.*, 2016).

Tendo em vista a importância da produção do gás natural, é necessário que ele passe por procedimentos que o tornem comerciáveis, pois em sua forma bruta, ele não está dentro das especificações determinadas pelo mercado, dentre elas está a fração de água, que quando apresentada em forma de vapor se torna o principal contaminante presente no gás produzido, sendo associado ou não. Sua presença, quando em teor elevados, contribuem para a formação de hidratos e corrosão (AMBRÓSIO, 2014).

O processo de remoção da água do gás natural é uma das técnicas mais utilizadas para evitar problemas industriais como a corrosão e a formação de hidratos. Projetos e operação das unidades de desidratação requerem o conhecimento de duas propriedades chaves, para determinada composição do gás a ser tratado: a quantidade de água no gás tratado e as condições de temperatura e pressão, nas quais esta quantidade de água formará hidratos (COELHO, 2007).

Um método utilizado para a desidratação do gás natural é a absorção. Ela é aplicada utilizando um líquido higroscópico, que entra em contato direto com o gás e assim consegue remover as moléculas de água presentes nele (PROSIM, 2010). Para a produção de um líquido dessecante é necessária a formulação de microemulsões água em óleo (A/O). Sistemas desse tipo são constituídos por micelas inversas, que possuem em sua estrutura um agregado de moléculas anfifílicas num meio apolar, onde as partes polares dessas moléculas são voltadas para o centro da membrana e as partes apolares são direcionadas para as extremidades das micelas interagindo com um solvente apolar (PELIZZETTI, 1985).

As micelas inversas são responsáveis pela dissolução dos tensoativos dentro dos líquidos não polares, tendo assim às partes hidrófilas constituindo o interior das micelas e as partes lipófilas a parte exterior, sendo essa a que está em contato com o solvente (MANIASSO, 2001; NÓBREGA, 2003).

A formulação e caracterização de microemulsões (A/O) que possam atuar como alternativa aos líquidos dessecantes já existentes faz-se necessário. Dessa forma, no presente

estudo, foram estudados 25 sistemas microemulsionados utilizando uma gama de tensoativos não iônicos (NP 40, NP 60, NP 130, UNTL 100 e RNX 110), a partir de diagramas de fases que delimitam a região microemulsionada, com o intuito de definir qual o sistema que melhor atende a necessidade do processo de desidratação do gás. Definiu-se para cada sistema a área da região microemulsionada e condutividade elétrica.

O presente projeto busca a caracterização de diversas microemulsões do tipo A/O diante de diferentes soluções de fase orgânica na presença de tensoativos não iônicos com o intuito de atender à necessidade mercadológica de um líquido dessecante estável e eficiente na desidratação do gás natural através da absorção gasosa.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE A DESIDRATAÇÃO DO GÁS NATURAL

2.1.1. Gás natural

O gás natural é um combustível em crescimento, pois além de contribuir para a preservação do meio ambiente, representa a chamada energia limpa e não poluente. Sua utilização contribui para o aumento da produção, redução de perdas, melhoria na qualidade do produto acabado e redução nos gastos com energia (de CASTRO, 2019).

O gás natural é definido como sendo uma mistura de hidrocarbonetos e algumas impurezas. Na natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, frequentemente acompanhado por petróleo e água, constituindo um reservatório. A composição do gás natural bruto é função de uma série de fatores naturais que determinam seu processo de formação e as condições de acumulação do seu reservatório de origem (NÓBREGA, 2003).

O metano se apresenta como o principal componente do gás natural, porém outros constituintes são encontrados no gás natural: por exemplo, hidrocarbonetos parafínicos tais como etano, propano, butano, pequenas proporções de C_{5+} (hidrocarbonetos com cadeia acima de cinco carbonos) e, em menores quantidades, hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos, por exemplo). Nitrogênio, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e quantidades pequenas de argônio, hidrogênio e hélio também podem estar presentes no gás natural (SEVERIANO, 2018).

Em reservatórios subterrâneos, nos diversos poços de produção, tanto em terra quanto no mar, o gás natural é classificado em associado, sendo este dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás (neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo) e não-associado, que está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo (neste caso só se justifica comercialmente produzir o gás) (PAIVA, 2000). A Figura 1 apresenta um reservatório associado e um não-associado.

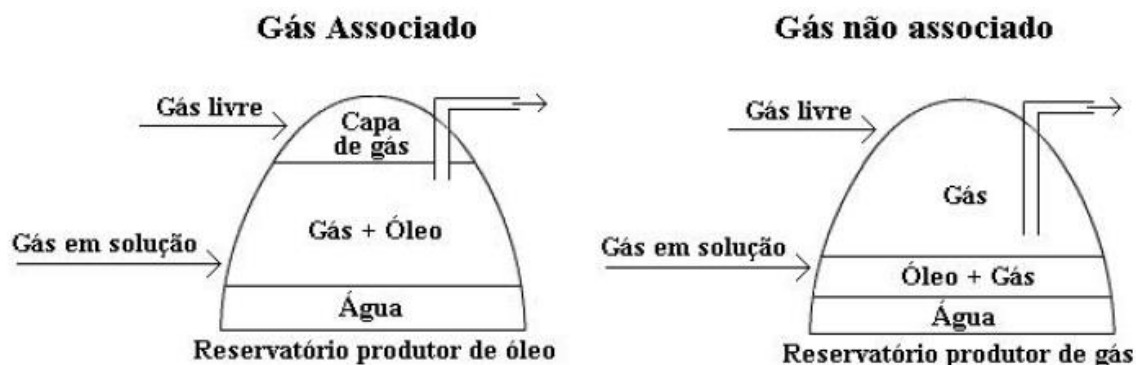


Figura 1. Ilustração de reservatório de gás natural associado e não-associado (Fonte: NÓBREGA, 2003).

Os gases não associados são produzidos em formações geológicas em que se observa a maior presença do gás natural em relação à existência de petróleo. Além disso, pode ser observada a presença de gases não-hidrocarbonetos, como dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. A ascensão do gás pelo poço ocorre pela sua própria energia (expansão do gás) e o controle de sua produção é feito através de válvulas (MOKHATAB, 2015). Já no caso dos gases associados, durante a produção de óleo bruto, ocorre também a produção desse tipo de gás. O projeto nesse tipo de reservatório tem como um dos objetivos minimizar a produção de gás livre porque o mesmo é utilizado como a energia ascendente do petróleo (SEVERIANO, 2018).

Dessa forma, no processamento do gás natural a remoção da água é uma etapa fundamental visto que 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.

2.1.2. Desidratação do gás natural

O gás natural contém muitos contaminantes, dos quais a impureza indesejável mais comum é a água. A maior parte do gás natural estará próxima da saturação de água na temperatura e pressão de produção. A desidratação do gás natural, que é um componente crítico do processo de condicionamento do gás natural, é a remoção da água associada aos gases naturais na forma de vapor. A remoção de água do fluxo de gás reduz o potencial de corrosão, formação de hidratos e, conseqüente, obstrução da tubulação (GANDHIDASAN, 2001).

Os hidratos são soluções sólidas constituídas de hidrocarbonetos de baixa massa molar (principalmente metano e etano) e água, apresentando formas de cristais em que os

hidrocarbonetos ficam encapsulados dentro de uma estrutura cristalina muito semelhante ao gelo (REIS, 2019).

Dessa forma, no processamento do gás natural a remoção da água é uma etapa fundamental visto que o vapor d'água presente no gás, influenciado pelas flutuações de pressão que acontece durante a produção do poço de petróleo, propicia a geração de ambientes corrosivos e a formação de hidratos, no qual causam prejuízos devido ao bloqueio de válvulas e equipamentos. Logo, nos projetos de plantas industriais para processamento de gás natural é imprescindível o conhecimento dos teores de gases ácidos e de água no sentido de projetar o adequado processo de desidratação, de forma a prevenir inconvenientes operacionais que possam levar a danos tais como perda de faturamento, perda de tempo de produção, risco operacional, entre outros (REIS, 2019).

2.1.2.1. Desidratação por absorção com líquidos dessecantes

O vapor de água presente no gás natural pode ser removido por borbulhamento do gás, em uma coluna de absorção, por determinados líquidos que têm afinidade pela água. Existem vários líquidos que podem ser usados para absorver água do gás natural, como solução de cloreto de cálcio, cloreto de lítio e glicol, sendo o mais utilizado entre estes os líquidos a base de glicol, mais precisamente o trietilenoglicol (TEG), devido ao custo operacional e segurança na operação desse líquido dessecante. O glicol tem higroscopicidade alta, baixa pressão de vapor, ponto de ebulição alto e baixa solubilidade no gás natural (MANNING & THOMPSON, 1991).

O equipamento para a absorção com glicol é de fácil operação e pode ser facilmente automatizado. A separação da água do glicol no regenerador é facilmente realizada e requer pequeno refluxo. As temperaturas de regeneração variam de 191 °C a 204 °C. Porém, há vários problemas operacionais com a desidratação com glicol. Líquido (por exemplo, água, hidrocarbonetos leves) em gás pode requerer instalação de um separador eficiente à frente do absorvedor. Soluções de glicol altamente concentradas tendem a ficar viscosas a baixas temperaturas e, então, apresentam dificuldade no bombeio. Linhas de glicol podem solidificar completamente a baixas temperaturas quando a planta não está em operação. O problema mais significativo é ambiental devido a emissões de voláteis e contaminação de solo (NÓBREGA, 2003; RUETER, MURFF, BEITLER, 1996).

2.1.2.2. Desidratação por adsorção com sólidos dessecantes

Um grande número de materiais sólidos é usado para remover vapor de água presente no gás natural, alguns através de substância química com reação, outros por formação de combinações livremente hidratadas, e um terceiro grupo através de adsorção. Desidratação por sólido dessecante é um processo de adsorção que corresponde a processos em que moléculas de água no gás são capturadas e retidas na superfície do sólido por forças superficiais. O grau de adsorção é uma função de temperatura e pressão de operação; a adsorção aumenta com aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura (NÓBREGA, 2003).

Os mecanismos de adsorção em uma superfície dessecante são de dois tipos: físico e químico. Na primeira a ligação entre as espécies adsorvidas e a fase sólida retém líquidos e sólidos juntos a sua estrutura, já na adsorção química uma ligação química mais forte ocorre entre a superfície e as moléculas adsorvidas, sendo este um processo limitado quando se trata da aplicação na desidratação do gás (MOKHATAB, 2015).

A escolha final do dessecante deve estar baseada nos custos do equipamento, vida útil, e aplicabilidade. Na maioria das plantas de adsorção, a configuração e a operação são os pontos críticos que definem a escolha do adsorvente (NÓBREGA, 2003).

2.1.2.3. Desidratação com membranas

As membranas são formadas por materiais poliméricos com alta seletividade de transporte do vapor de água e porosidade suficiente para promover a permeação do gás. Geralmente, a membrana é projetada ou selecionada para remover os componentes de interesse. No caso da remoção da água do gás natural, soluções de potássio ou de um outro metal alcalino são utilizadas nas membranas para a desidratação. O uso desses sistemas é indicado para a desidratação do gás natural por haver a possibilidade de ser realizada a elevada pressão (400-1200 psig), condição onde o gás está tipicamente disponível e a taxa de permeação de gás através das membranas aumenta com o aumento da pressão (NÓBREGA, 2003).

O processo com membrana é eficiente e oferece uma importante vantagem, como a facilidade de *scale-up* devido à configuração modular do processo, pouco espaço com elevada eficiência, segurança ambiental, grande flexibilidade no controle de variações de taxa de fluxo, pressão e composição do gás de alimentação (BHIDE e STERN, 1993). O menor consumo de energia e o menor risco para o meio ambiente também são fatores importantes apresentados no

uso de membranas (ZOLANDZ e FLEMING, 1992). Porém, as membranas sofrem contaminação por hidrocarbonetos de cadeia longa presente no gás natural. A configuração do processo também é um desafio significativo porque a alta seletividade não permite utilizar as relações de pressão disponíveis (KOROS e MAJAN, 2000).

2.2. ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE SISTEMA MICROEMULSIONADOS

2.2.1. Tensoativos

O tensoativo é um tipo de molécula anfifílica, que possui solubilidades diferentes quando presentes em meio aquoso. Apresentam uma parte com característica apolar, que é solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras, sendo ligada a uma outra parte com característica polar que é solúvel em água (Figura 2). Essa molécula é usada para modificar um meio reacional, permitindo a solubilização das espécies de baixa solubilidade ou promovendo um novo meio que possa modificar a velocidade reacional (CRUZ, 2019).

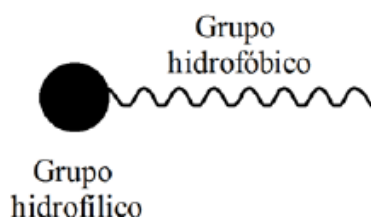


Figura 2. Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes apolar (grupo hidrofóbico) e polar (grupo hidrofílico) (Fonte: OLIVEIRA, 2015).

Quando dissolvidas em água, as moléculas de tensoativos apresentam a tendência de se adsorverem na interface água-gás ou água-óleo, exibindo por este motivo uma concentração maior na superfície do que no interior da solução. Presentes em baixas concentrações em um sistema, têm a propriedade de se adsorverem nas superfícies ou interfaces e de modificarem de forma significativa a energia livre superficial ou interfacial (NÓBREGA, 2003).

Os tensoativos são classificados de acordo com a estrutura química do seu grupo hidrofílico em iônicos (catiônicos e aniônicos), anfóteros e não-iônicos, como mostra a Figura 3.

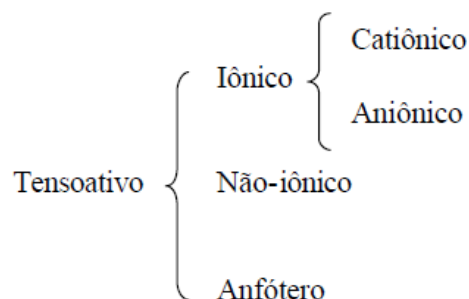


Figura 3. Classificação dos tensoativos de acordo com a estrutura química (Fonte: NÓBREGA, 2003).

Os tensoativos iônicos quando ionizados em água fornecem grupos carregados negativamente (aniônicos) ou positivamente (catiônico) e os anfóteros que apresentam carga positiva ou negativa dependendo do pH do meio. Os tensoativos não iônicos não apresentam carga ao se ionizarem em água (NASCIMENTO, 2016).

2.2.1.1. Tensoativo não-iônico

Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. A contribuição da solubilização pode ser promovida por uma cadeia de grupos de óxido de etileno, ligada a uma cadeia geralmente lipofílica. Segundo Viana (1994), este tipo de tensoativo possui poder hidrófilo devido à presença de grupos polares do tipo éter, álcool, carbonila e amina (NÓBREGA, 2003). Eles apresentam características bem particulares, pois são compatíveis quimicamente com a grande maioria dos demais tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pela variação de pH, de modo que representam à classe dos tensoativos que possuem um vasto potencial de aplicação, incluindo: cosméticos, detergentes, farmacêuticos, flotação de minérios e em diversos métodos de extração (DUARTE, 2001).

A maior razão para o uso desta classe de tensoativos refere-se à possibilidade de controle do Balanço Hidrófilo-Lipófilo (BHL) e, conseqüentemente, a propriedade interfacial de sistemas tensoativos/óleo (DUARTE, 2001).

2.2.1.2. Tensoativo iônico

2.2.1.2.1. *Tensoativo catiônico*

São classificados como catiônicos aqueles tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons carregados positivamente na superfície ativa (parte polar). Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio, como, por exemplo, o cloreto de dodecilamônio (DAC) e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (OLIVEIRA, 2015). Sua fórmula geral é $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em sua cadeia apolar quase sempre estão presentes cadeias alifáticas, lineares ou ramificadas. Em princípio, X pode ser N, P, As, Te, Sb, Bi e Y os halogênios (ATTWOOD; ELWORTHY; KAYNE, 1971).

2.2.1.2.2. Tensoativo aniônico

Quando em soluções aquosas, os tensoativos aniônicos se ionizam produzindo íons negativos na superfície ativa. Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfonatados (CASTRO et al., 2001). Dentre os tensoativos aniônicos, os mais utilizados são aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (GEER; EYLAR; ANACKER, 1971).

2.2.1.3. Tensoativos anfóteros

Os tensoativos anfóteros, quando em solução, podem apresentar propriedades iônicas ou não-iônicas, dependendo do pH do meio em que se encontram, visto que possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos no meio hidrofóbico.

pH < 4 - atuam como catiônicos

4 < pH < 9 - atuam como não-iônicos

9 < pH < 10 - atuam como aniônicos

Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaina como também álcool amino fosfatidil (KURZ, 1962).

2.2.2. Micelas

As micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica que, dinamicamente, se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma certa concentração denominada concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas (NÓBREGA, 2003).

A baixas concentrações, as moléculas de tensoativos encontram-se solubilizadas no seio da solução sob a forma de unímeros/monômeros (moléculas de tensoativos livres) e também adsorvidas na interface água-ar (Figura 4a). Com o aumento da concentração do tensoativo ocorre uma diminuição da tensão superficial da solução, representando sua adsorção na superfície. Ao atingir uma determinada concentração, é observado que a variação da tensão superficial é mínima em relação ao aumento da concentração, ou seja, a saturação da interface água-ar é atingida. Neste estágio, não mais se observa a adsorção do tensoativo na superfície e esta concentração é denominada de concentração micelar crítica (CMC), sendo observada a formação de agregados moleculares, conhecidos como micelas (Figura 4b) (HUNTER, 1986; LINSE, 1992).

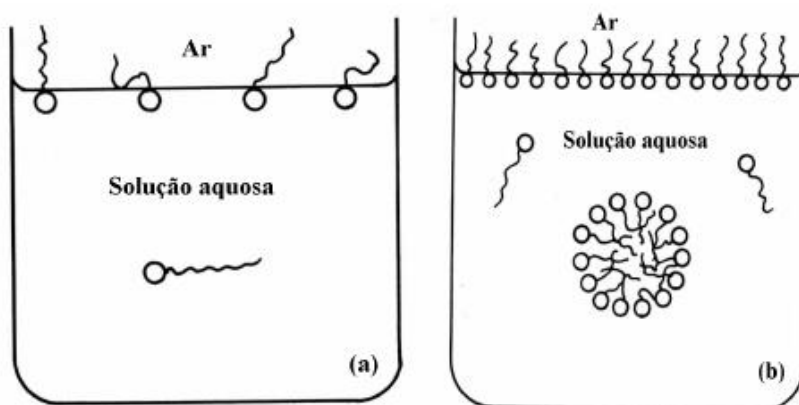


Figura 4. Modelo esquemático de tensoativos não-iônicos em solução aquosa (a) a baixas concentrações e (b) a concentrações acima da CMC (Fonte: HUNTER, 1986).

A dimensão das micelas e o número de moléculas de tensoativo por micela dependem do tipo de tensoativo e do ambiente físico-químico (ALEXANDRIDIS, 1994). As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reprodutíveis, e são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC (PELIZZETTI & PRAMAURO, 1985). Três fatores influenciam a CMC: natureza do tensoativo, temperatura e

força iônica. Um aumento da parte hidrofóbica da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrofílica tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou para os não- iônicos (CASTRO *et al.*, 2001).

Os sistemas micelares podem formar dois tipos de estruturas que são as micelas diretas e inversas, como mostrado na Figura 4. As micelas diretas são arranjadas de modo que os grupos polares se direcionam para o solvente e a cadeia apolar fique isolada no agregado. Isto explica a capacidade das soluções micelares de solubilizar diversas substâncias insolúveis na água. As micelas inversas se formam quando os tensoativos são dissolvidos dentro de líquidos não polares; as partes hidrófilas constituem agora o interior das micelas e as partes lipófilas a parte exterior, em contato com o solvente (BARROS NETO, 1999).

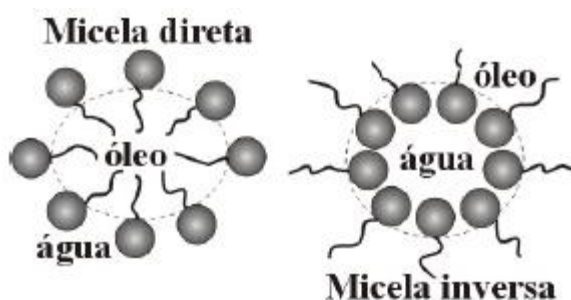


Figura 5. Estrutura micelar direta e inversa (Fonte: NÓBREGA, 2007).

Pode-se destacar o emprego de ambientes micelares principalmente sob dois aspectos. O primeiro se refere à exploração das características do ambiente micelar, formado no meio reacional para a melhoria da sensibilidade e/ou seletividade, com ênfase em reações catalíticas, e o segundo se relaciona às etapas de concentração e/ou separação, empregando tensoativos em substituição às metodologias tradicionais (extração líquido-líquido, gás-líquido, troca iônica) pela separação em duas fases isotrópicas. (QUINA & HINZE, 1999).

2.2.3. Microemulsões

As microemulsões são utilizadas em diversas aplicações, como na recuperação avançada de petróleo, lubrificantes e soluções anticongelantes, na indústria farmacêutica, de tintas, em detergentes líquidos e produtos de limpeza em geral, herbicidas e pesticidas, entre outros (OLIVEIRA, 2015).

De acordo com as definições descritas pelo químico inglês Schulman em 1943, o termo “microemulsão” correspondem como um sistema líquido de fase única, translúcidos ou

transparentes, opticamente isotrópicos, de baixa viscosidade e termodinamicamente estáveis (SÁ, 2019; HOU; XU, 2016; SAINI *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2015). Devido ao aperfeiçoamento dos estudos em sistemas microemulsionados, houveram modificações nos conceitos sobre ME, dentre eles encontra-se as ME se formam a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos imiscíveis na presença de um tensoativo e, se necessário, um cotensoativo; sendo caracteristicamente sistemas dispersos (micro gotículas dispersas), termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, com baixíssima tensão interfacial. Mais recente, o termo microemulsão denomina sistemas de fases micro heterogêneas que podem apresentar de três a cinco componentes: óleo, água, tensoativo, cotensoativo e eletrólito (DOS ANJOS, 2020; DAMASCENO *et al.*, 2011).

Ao prover a mistura de dois componentes líquidos imiscíveis, sob agitação constante, os dois compostos tendem a formar gotículas dispersas do primeiro composto no interior do segundo composto. Quando a mistura permanece em repouso, as gotículas tendem a coalescer e os compostos separam-se novamente. Quando se insere um tensoativo aos dois componentes (aquoso e oleoso), diminui-se a tensão interfacial dos componentes, com o intuito de estabilizar a estrutura, formando emulsões e/ou microemulsões. As ME diferem-se das emulsões pela estabilidade termodinâmica, com aspecto transparente ou translúcido e opticamente isotrópico (DOS ANJOS, 2020).

Semelhante às emulsões, as microemulsões podem ser classificadas em óleo em água (O/A), onde as gotículas esféricas lipossolúveis situadas na fase dispersa estão envolvidas por moléculas de tensoativos na fase contínua (água) ou água em óleo (A/O), quando as gotículas esféricas hidrossolúveis localizadas na fase dispersa estão envolvidas por moléculas de tensoativos na fase contínua (óleo) (Figura 6). Entre esses dois tipos de microemulsões ocorrem à formação de uma estrutura não esférica conhecida como bicontínuas que pode ser formadas de três maneiras: (I) durante a migração de O/A para A/O ou de A/O para O/A, (II) quando o volume da fase aquosa e da fase oleosa é similar ou (III) quando acontece o aumento gradual do volume da fase interna do sistema por meio do método de titulação. Estes sistemas dependem da fase dispersa em razão da influência dos fatores físico-químicos dos componentes utilizados e a razão entre os componentes para ser formados (SÁ, 2019; DAMASCENO *et al.*, 2011; HOU; XU, 2016; LAWRENCE; REES, 2012; ROSSI *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2015).



Figura 6. Representação esquemática dos tipos de microemulsões: microemulsão O/A, estrutura bicontínua e microemulsão A/O (Fonte: LAWRENCE; REES, 2012).

2.2.3.1. Formação das microemulsões

Na maioria dos casos, a formação das microemulsões envolve a combinação de três a cinco componentes, tais como: tensoativo, fase aquosa, fase oleosa e, quando necessário, um cotensoativo (geralmente um álcool). O cotensoativo é uma molécula não-iônica, associada ao tensoativo iônico, e sua presença é facultativa, pois seu papel é ajudar na estabilização do sistema, quando o tensoativo possui uma grande parte polar (NÓBREGA, 2003). A principal característica do sistema é formar espontaneamente a fase interna por homogeneização suave dos componentes da fórmula, tendo como vantagem à sua estabilidade termodinâmica sobre dispersões instáveis, podendo ser utilizada por um espaço de tempo mais amplo (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

2.2.3.2. Estrutura das microemulsões

As microemulsões podem ser formadas com várias configurações, dependendo de sua composição. Nas microemulsões ricas em óleo, a água é solubilizada sob a forma de pequenas gotículas envolvidas por uma membrana constituída pelas moléculas do tensoativo e do cotensoativo, como pode ser observado através da Figura 7. Estas estruturas são conhecidas como microemulsões água em óleo (A/O) e neste domínio ocorrem às micelas inversas, onde as moléculas anfifílicas nas membranas são orientadas com a parte lipofílica voltada para o óleo e a parte hidrofílica voltada para a água. Uma estrutura análoga é encontrada nas microemulsões óleo em água (O/A), sendo que neste domínio ocorrem micelas do tipo direta, onde a cabeça

polar do tensoativo é voltada para a fase contínua aquosa e a cauda apolar se dirige para o interior hidrófobo da micela (NÓBREGA, 2007).



Figura 7. Estrutura de microemulsão direta (O/A) e inversa (A/O) (Fonte: NÓBREGA, 2007).

2.2.3.3. Diagrama de fases

O comportamento de fase das microemulsões é descrito graficamente por diagramas de fase ternários, elaborado a partir da combinação de três componentes (tensoativo, fase oleosa e fase aquosa) e pseudoternários (os quais apresentam dois tipos de tensoativos, sendo um chamado de cotensoativo, normalmente um álcool de cadeia curta ou média). Esses diagramas especificam as fases formadas sob várias condições experimentais determinadas e definem precisamente suas composições. Uma maneira conveniente de representar as possíveis composições de sistemas de microemulsão é construir diagramas de fase como triângulos equiláteros (APOLINÁRIO *et al.*, 2020; EZRAHI, 2019; THOMAS *et al.*, 2014).

2.2.3.3.1. Sistemas ternários

Os diagramas ternários são a representação gráfica dos sistemas microemulsionados formados por três constituintes em sua composição (água, óleo e tensoativo). Em um diagrama triangular, pode ser delimitado a região de microemulsão, sendo cada vértice do triângulo um dos componentes do sistema (FELICIANO, 2019). Cada linha de lado do triângulo representa uma mistura binária e um ponto no interior do triângulo representa uma mistura ternária em proporções mássicas (ou molares) específicas de cada um dos componentes. Na Figura 8 se observa uma representação de um sistema ternário formado por água óleo e um tensoativo (SOARES, 2019; DUARTE, 2001).

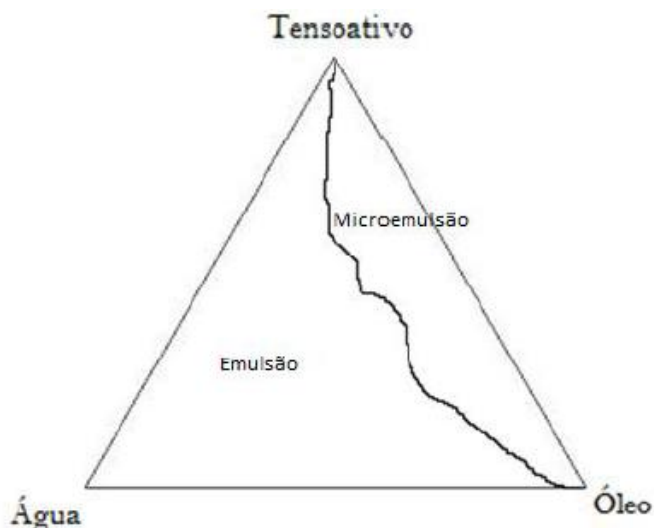


Figura 8. Representação de um diagrama ternário (Fonte: SOARES, 2019).

2.2.3.3.2. *Sistemas pseudoternários*

Os sistemas pseudoternários são sistemas formados por quatro constituintes que teoricamente necessitariam de uma forma de representação tridimensional para conseguir abranger a variação de todos os constituintes, no entanto, devido à dificuldade de se construir e principalmente compreender de forma rápida e clara os diagramas tridimensionais, utilizam-se os diagramas pseudoternários (SOARES, 2019). Para facilitar a representação desses sistemas, é fixada uma razão entre dois componentes do sistema, geralmente o tenssoativo e o cotenssoativo. A representação gráfica passa a ser um diagrama triangular, sendo um dos seus vértices a razão constante escolhida (Figura 9).

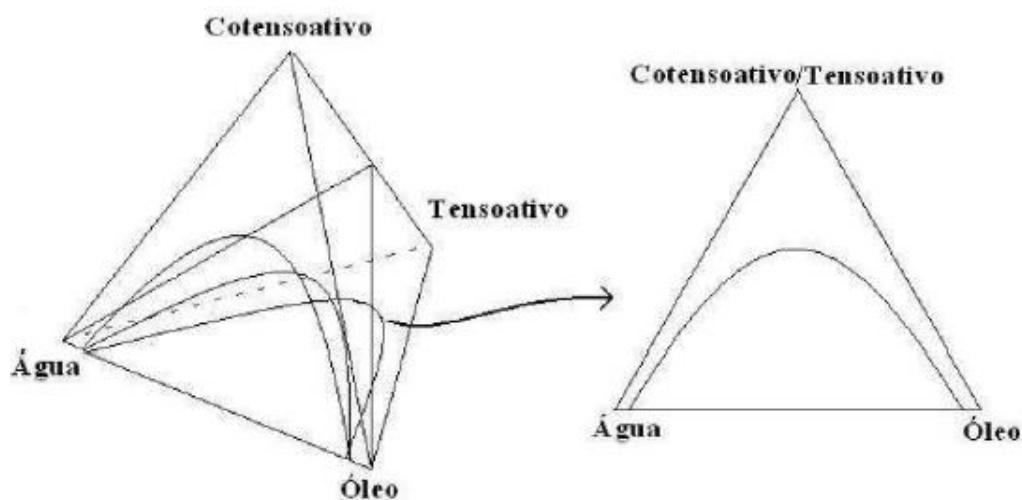


Figura 9. Representação de diagrama tetraédrico e pseudoternário respectivamente (Fonte: SOARES, 2019; PEGADO, 2008).

A Figura 9 mostra a transição entre um diagrama tridimensional e um pseudoternário. À medida que se mudam as concentrações dos constituintes no interior da região de microemulsão, dentro do diagrama pseudoternário, ocorrem também variações nas estruturas das microemulsões (SOARES, 2019).

2.2.3.4. Sistemas de Winsor

Dependendo da proporção entre seus componentes, microemulsões podem existir como uma única fase (microemulsão), na qual todos os componentes encontram-se solubilizados, ou coexistir em equilíbrio com excesso de fase polar ou apolar em sistemas multifásicos. Em 1948, Winsor propôs um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa (SOARES, 2019; FORMARIZ *et al.*, 2005). Através da classificação foram estabelecidos quatro tipos de sistemas (Figura 10).

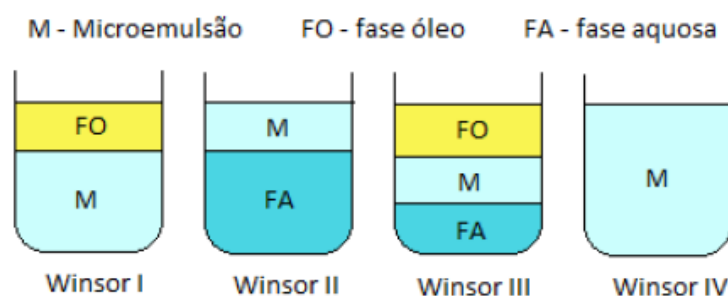


Figura 10. Representação dos sistemas Winsor (Fonte: FELICIANO, 2019; FELICIANO, 2015).

Os sistemas bifásicos, chamados Winsor I e Winsor II, correspondem, respectivamente, a uma microemulsão O/A coexistindo com uma fase óleo em excesso e uma microemulsão A/O em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso. O sistema Winsor III é formado quando o tensoativo concentra-se em uma fase intermediária, a qual coexiste com uma fase aquosa e uma oleosa. Os sistemas Winsor III e Winsor II têm sido empregados como meio de extração por solvente de íons metálicos e substâncias biológicas (NÓBREGA, 2007; WATARAI, 1997).

- Winsor I (WI): sistema bifásico, representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsão e a fase oleosa em excesso. Por apresentar uma menor densidade, a fase óleo encontra-se na parte superior do sistema;

- Winsor II (WII): sistema bifásico, representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsão e a fase aquosa em excesso. Por apresentar uma menor densidade, a fase microemulsão encontra-se na parte superior do sistema;
- Winsor III (WIII): sistema trifásico, representado pelas três fases em equilíbrio (fase microemulsão, óleo e aquosa), estando a fase óleo na parte superior, a fase microemulsão na posição intermediária e a fase aquosa na parte inferior do sistema;
- Winsor IV (WIV): sistema em que existe apenas a fase microemulsão, sendo considerado um sistema pseudo monofásico.

Os sistemas de Winsor são obtidos ao se trabalhar com os diagramas ternários e pseudoternários, formando regiões possíveis de serem determinadas e analisadas. Assim, pode-se caracterizar em que condições experimentais as ME existem e em que proporções dos componentes outras estruturas podem estar presentes. A partir desses dados, pode-se selecionar a região do diagrama de fases que representa o que se deseja (SOARES, 2019).

2.2.3.5. Parâmetros que influenciam as microemulsões

As microemulsões sofrem interferência pelos seguintes fatores: influência do tensoativo, temperatura, salinidade, razão cotensoativo/tensoativo (C/T), natureza do composto apolar, natureza e concentração do cotensoativo (NÓBREGA, 2007).

2.2.3.5.1. *Influência do tensoativo*

Para obtenção de sistemas microemulsionados do tipo A/O, utiliza-se tensoativo com características hidrofóbicas ao passo que para a obtenção de uma microemulsão do tipo O/A utiliza-se tensoativo mais hidrofílico (NÓBREGA, 2007; DUARTE, 2001).

2.2.3.5.2. *Influência da temperatura*

O aumento da temperatura favorece o aparecimento da fase óleo no sistema ao mesmo tempo em que diminui a fase aquosa. Isto pode ser explicado pelo fato do tensoativo contido no meio, com o aumento da temperatura, ter sua capacidade hidrofóbica reduzida e a hidrofílica aumentada. Isto faz com que o tensoativo solubilize mais facilmente à água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão (NÓBREGA, 2007; BARROS NETO, 1996).

2.2.3.5.3. *Natureza do composto apolar*

De acordo com Barros Neto (1996), o aumento da cadeia hidrofóbica promove a diminuição da região de microemulsão, devido às interações entre a molécula do óleo e a cadeia de tensoativo, afetando a curvatura da interface óleo-água (NÓBREGA, 2007).

2.2.3.5.4. *Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL)*

A tendência à formação de micelas diretas ou inversas depende da proporção entre a parte hidrofílica e lipofílica do tensoativo e da geometria da molécula. A proporção entre a parte hidrofílica e lipofílica de um tensoativo pode ser descrita pelo valor BHL, como reportado por Griffin em 1949. O valor do BHL é característico de cada tensoativo e aumenta proporcionalmente ao aumento de hidrofiliicidade da molécula, ou seja, ao aumento na solubilidade do tensoativo no meio aquoso (PEGADO, 2008; CREVECOEUR, 1997).

A escala de BHL varia entre 0 e 20, sendo o valor de 10 o limite entre os sistemas lipófilos e hidrófilos. Tensoativos de BHL menor que 10, indicam que estes são menos hidrófilos e, portanto, mais indicados para estabilizar emulsões de água em óleo (A/O), enquanto que aqueles que apresentam valor acima de 10 são mais hidrófilos, os quais favorecem a formação de emulsões de óleo em água (O/A) (COSTA, 2009).

O número de BHL do tensoativo aumenta com o aumento das etoxilações e, dessa forma, a afinidade do tensoativo pela fase aquosa (polar) aumenta, reduzindo a região de microemulsão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES

Para realização do presente estudo foram escolhidos tensoativos não-iônicos. Os tensoativos não-iônicos etoxilados são obtidos através da reação de nonilfenol com óxido de eteno. Em função do número de unidades de óxido de eteno é possível obter o grau de etoxilação onde é exibido diferentes valores de BHL (balanço hidrófilo-lipofílico), permitindo a escolha de um produto para cada aplicação, podendo ser representados pela fórmula estrutural apresentada na Figura 11, sendo n é o número de mols de óxido de eteno por mol de nonilfenol (grau de etoxilação) (ARAÚJO, 2010).

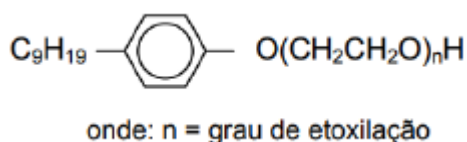


Figura 11. Fórmula estrutural do nonilfenol polietoxilado (Fonte: Oxiteno).

A Tabela 1 abaixo apresenta os tensoativos utilizados no estudo, com seus respectivos valores de BHL.

Tabela 1. Propriedade dos tensoativos.

Tensoativo	Descrição Química	BHL	Fornecedor
NP 40	Nonilfenol 4 EO	8,9	Oxiteno [®]
NP 60	Nonilfenol 6 EO	10,9	Oxiteno [®]
NP 130	Nonilfenol 13 EO	14,4	Oxiteno [®]
UNTL 100	Éter laurílico 10 EO	13,9	Oxiteno [®]
RNX 110	Nonilfenol Etoxilado	13,7	Oxiteno [®]

Fonte: Autoria própria.

Para a fase orgânica dos sistemas foi utilizado querosene e n-hexano. O querosene foi obtido comercialmente, sendo o mesmo produzido pela KO Industrial LTDA. Já o n-hexano P.A. [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$] densidade= 0,6689 g/cm³] foi fornecido pela Neon Comercial LTDA.

Todos os componentes dos sistemas foram utilizados como fornecidos, sem nenhuma modificação.

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.

3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

Os métodos e equipamentos utilizados para caracterização dos sistemas microemulsionados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Métodos analíticos e equipamentos utilizados no estudo.

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 μ S/cm	Quimis®/Q-795A2

Fonte: Autoria própria.

3.3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.3.1. Formulação do solvente

Para a formação do líquido dessecante, é realizada uma mistura do tensoativo com um composto apolar. O tensoativo escolhido é não-iônico frente a não necessidade de adição de um cotensoativo na sua formulação, visto que, uma vez presente, o radical hidroxila (OH), causa interferência na análise da água.

A escolha do composto apolar é determinada pelo teste de miscibilidade, feito a temperatura ambiente (25 °C), com o intuito de verificar o comportamento solúvel, parcialmente solúvel ou insolúvel do composto apolar. Os testes qualitativos de miscibilidade são feitos através de titulação volumétrica do tensoativo no composto apolar, sendo o ponto de viragem (delimitação da região de miscibilidade) determinado pelo aspecto translúcido e homogêneo que sucede ao aspecto turvo, sob agitação, ou vice-versa (NÓBREGA, 2007).

3.3.2. Diagrama de fases a temperatura constante

A melhor maneira de delimitar e visualizar as regiões microemulsionadas é por meio do diagrama ternário, conhecido como diagrama ternário de Gibbs (NÓBREGA, 2007). 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 (NÓBREGA, 2007). Uma razão fixa (peso, volume ou mole) deve ser escolhida para quaisquer dois componentes e um dos vértices triangulares representa 100% dessa mistura binária (FANUN, 2010). Parte-se de várias proporções no binário tensoativo e fase apolar, varrendo a curva A, representada na Figura 12a, e em cada ponto é titulado com a solução aquosa. As transições WIV + sólido $\rightarrow$ WIV $\rightarrow$ WII $\rightarrow$ WIII $\rightarrow$ WI apresentam características próprias segundo a classificação de Winsor (Figura 12b), as quais são observadas visualmente, após agitação e centrifugação dos pontos sob a curva A (NÓBREGA, 2007).

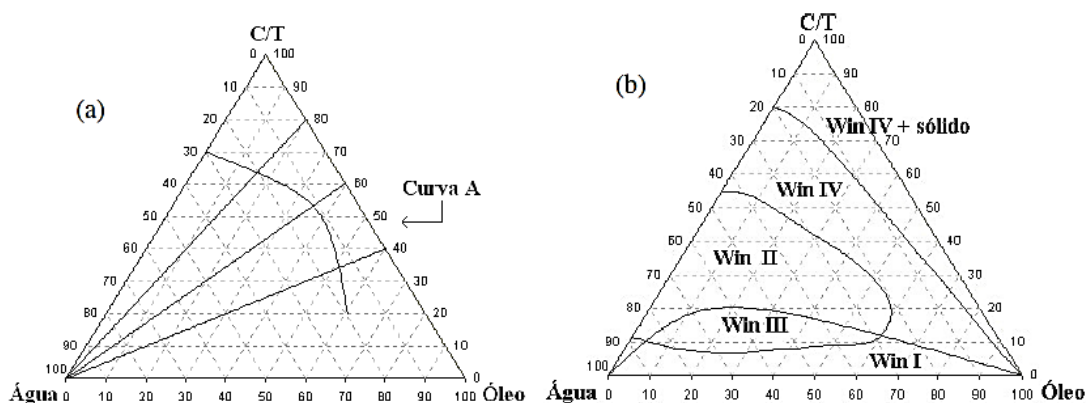


Figura 12. (a) Representação gráfica da distribuição de pontos na construção de diagrama pseudoternários, (b) diagrama de fase genérico com as regiões de Winsor (Fonte: NÓBREGA, 2007).

No presente trabalho, 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 (MA *et al.*, 2015). 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.

3.3.3. 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 sob a curva equivale à região microemulsionada (Equação 1).

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

Equação 1. Fórmula para cálculo da área microemulsionada (Fonte: NÓBREGA, 2003).

A Figura 12 ilustra a aplicação da Equação 1, através das áreas microemulsionadas, representadas pela região cinza.

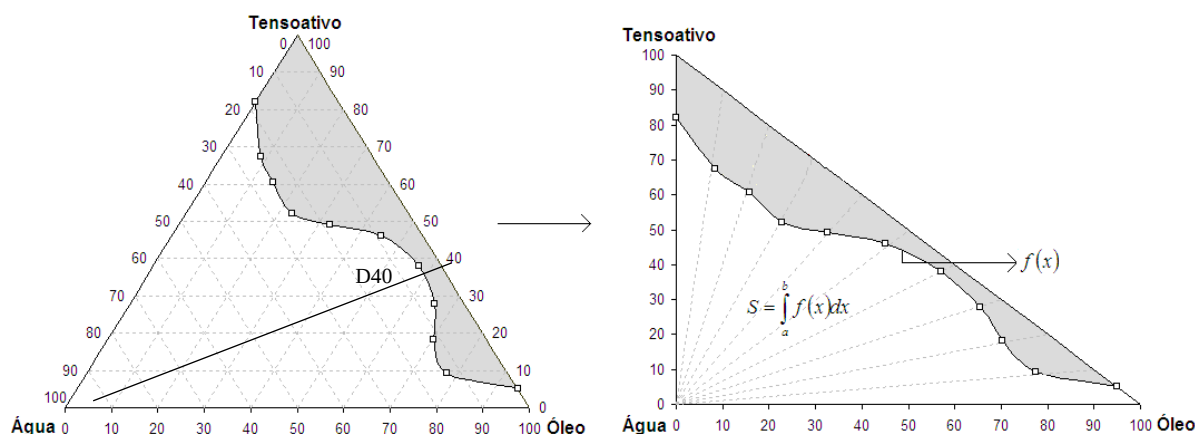


Figura 13. Representação do cálculo integral da área microemulsionada (Fonte: NÓBREGA, 2003).

3.3.4. 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 condutividade foi calibrada usando solução padrão de KCl 0,01 M.

O melhor ponto para condutividade da microemulsão é o ponto de binário com composição de 60 % óleo e 40 % tensoativo, visto que nesse ponto há uma menor utilização de tensoativo, tornando o líquido menos viscoso. Logo, todas as medições de condutividade foram realizadas no referido ponto de binário. O eletrodo foi mergulhado na amostra de microemulsão até atingir o tempo necessário para leitura se tornar estável. Foram realizadas medições de condutividade ao longo do binário até o seu limite de máxima solubilização da água.

Fanun (2010) cita que no caso de microemulsões não iônicas uma pequena quantidade de um eletrólito aquoso deve ser adicionado para condução elétrica, porém, no presente estudo nenhuma quantidade de eletrólito foi adicionada, visto que a ideia da análise da condutividade era observar o comportamento dos sistemas microemulsionados sem a presença do eletrólito.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa do trabalho estão apresentados os resultados experimentais obtidos na realização deste estudo, bem como discussões referentes aos métodos escolhidos para caracterização do líquido dessecante.

Inicialmente, foram escolhidos os tensoativos não iônicos para a formulação do líquido dessecante. Após a escolha dos tensoativos, foram obtidos os diagramas de fases para a identificação e delimitação das regiões de microemulsão (WIV) rica na fase apolar. A escolha do sistema microemulsionado a ser utilizado como líquido dessecante se deu pelo cálculo da área microemulsionada e da medida de condutividade dos sistemas, sendo o sistema com maior área de microemulsão rica na fase apolar e com maior condutividade o escolhido para o processo de desidratação do gás natural.

4.1. SELEÇÃO DOS CONSTITUINTES DO SISTEMA MICROEMULSIONADO

A escolha dos tensoativos levou em consideração o princípio de que tensoativos não-iônicos não geram impedimento estérico na formação de micelas, visto que estes não formam íons quando em solução. Dessa forma, exclui-se a necessidade da adição de cotensoativo. A presença do cotensoativo, que geralmente é um álcool, causa interferência na análise de água devido à presença do radical OH. Além do mais, os tensoativos não iônicos são de fácil aquisição e baixo custo devido a sua larga utilização na indústria.

A seleção da fase apolar foi obtida a partir da mistura de querosene e n-hexano, onde o estudo se deu em três proporções de querosene:n-hexano 1:3, 1:1 e 3:1. A escolha desses componentes foi feita levando-se em consideração o baixo valor agregado do querosene no mercado e o fato do hexano ser bastante abundante na indústria petroquímica.

4.2. DIAGRAMAS DE FASES

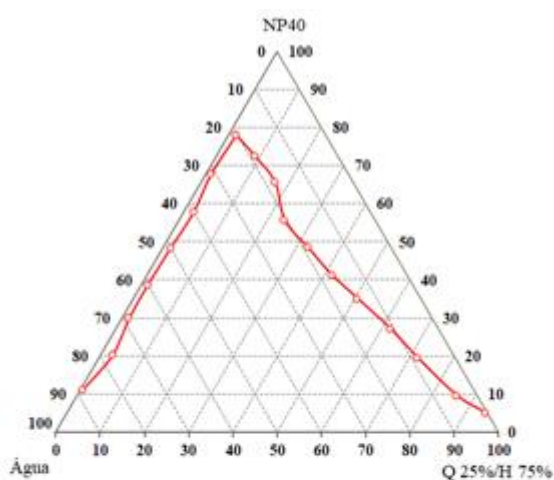
Afim de estudar o comportamento dos sistemas microemulsionados utilizados no presente estudo, foram construídos diagramas ternários à temperatura de 25 °C. Observou-se regiões de duas fases e regiões de uma única fase (microemulsão). A região bifásica corresponde a um sistema micelar contínuo de água 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 propícia ao processo de absorção da água do gás.

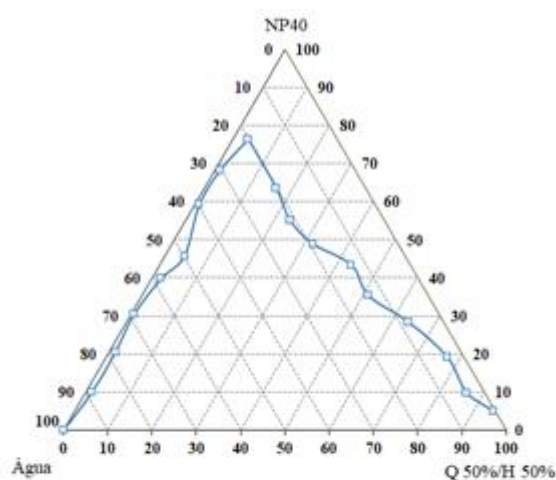
4.2.1. Sistemas microemulsionados com NP 40

As Figuras 14 e 15 compara o comportamento dos sistemas microemulsionados utilizando o tensoativo NP 40 com a mistura da fase apolar (querosene:n-hexano) e as três respectivas proporções (1:1, 1:3, 3:1). A Figura 14 apresenta os diagramas ternários para o sistema em questão enquanto a Figura 15 apresenta os diagramas retangulares do mesmo sistema.

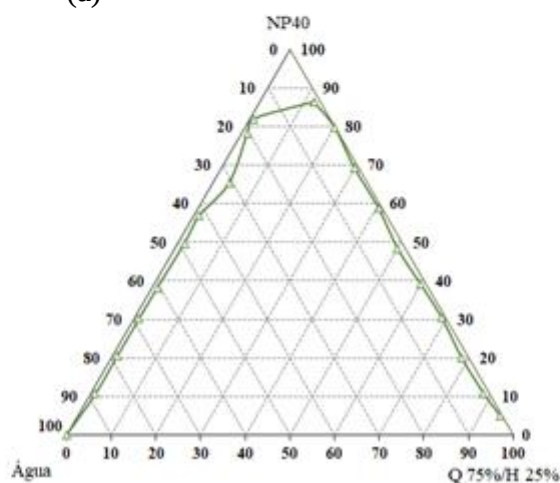
A região acima das curvas apresentadas nos diagramas representa a região de microemulsão (WIV) e a região abaixo representa a região bifásica.



(a)



(b)



(c)

Figura 14. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, NP 40, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

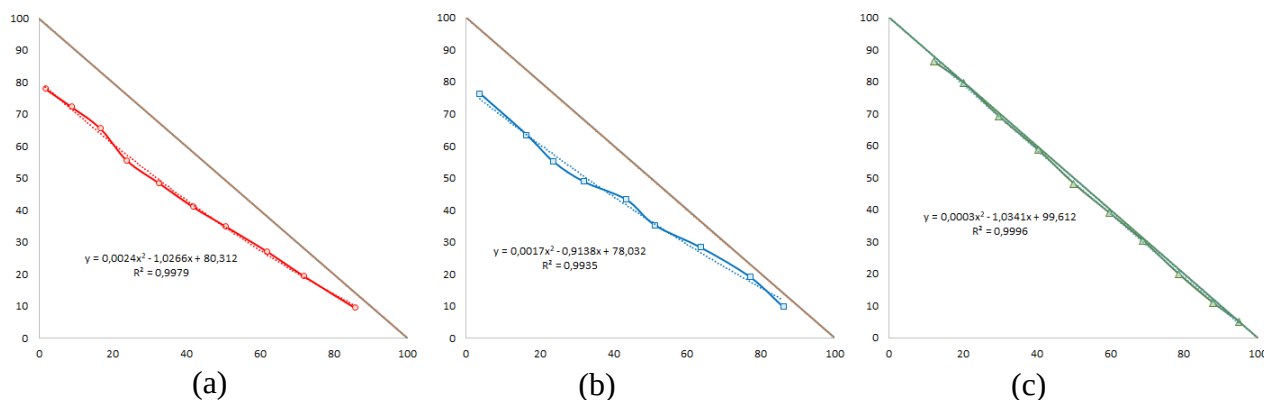


Figura 15. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, NP 40, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

Ao analisar as figuras acima, pode-se observar que o sistema é influenciado pela proporção da mistura da fase apolar, no qual observa-se que quanto menor a quantidade de hexano na mistura, menor a área microemulsionada do sistema. Nota-se, portanto, que a região microemulsionada dos diagramas compostos com as proporções 1:3 e 1:1 são bastante semelhantes, enquanto que o diagrama composto pela proporção 3:1 (menor quantidade de hexano) apresenta uma menor região de microemulsão.

4.2.2. Sistemas microemulsionados com NP 60

Os sistemas compostos pelo tensoativo NP 60 são apresentados nas figuras 16 e 17. Seguindo o mesmo raciocínio do sistema anterior, a primeira figura apresenta os diagramas ternários do sistema microemulsionado e a segunda os diagramas retangulares.

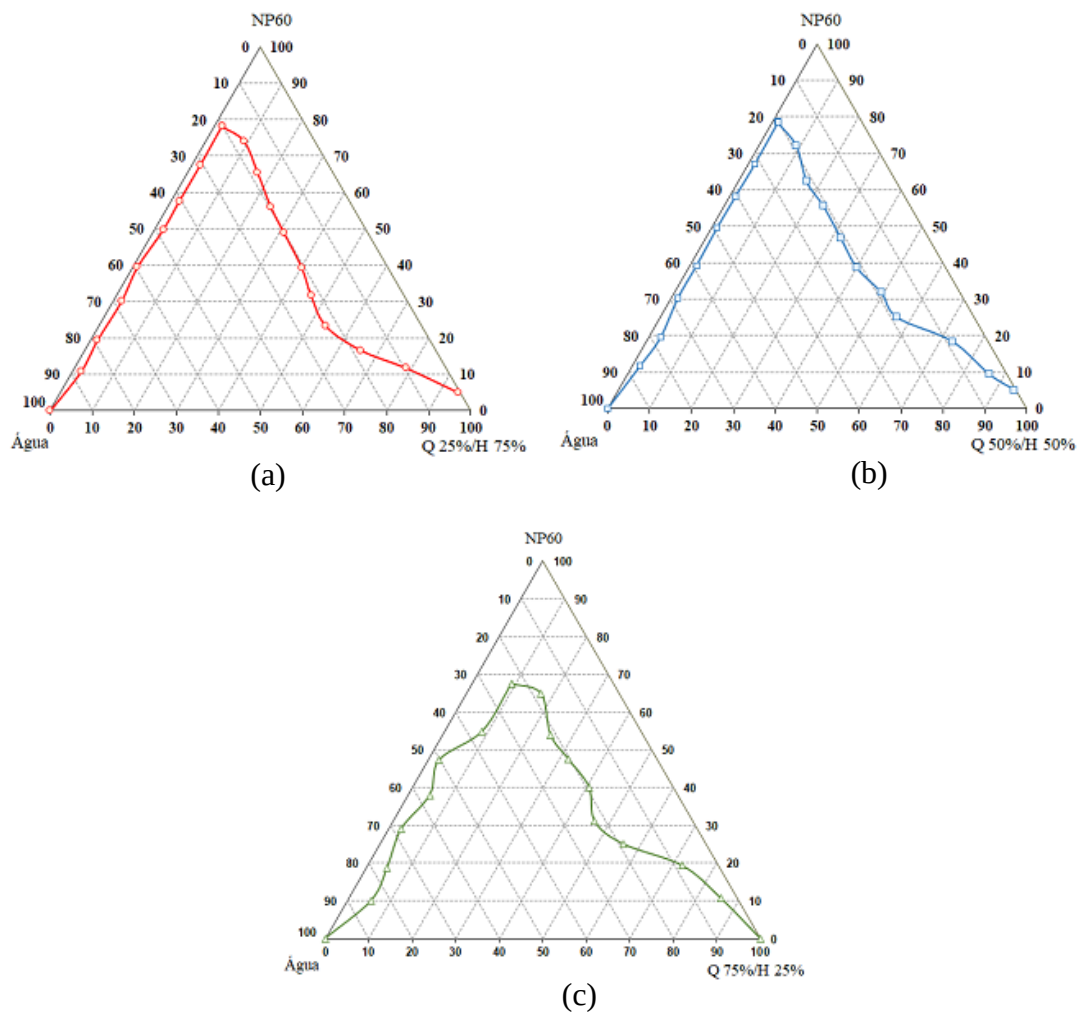


Figura 16. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, NP 60, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

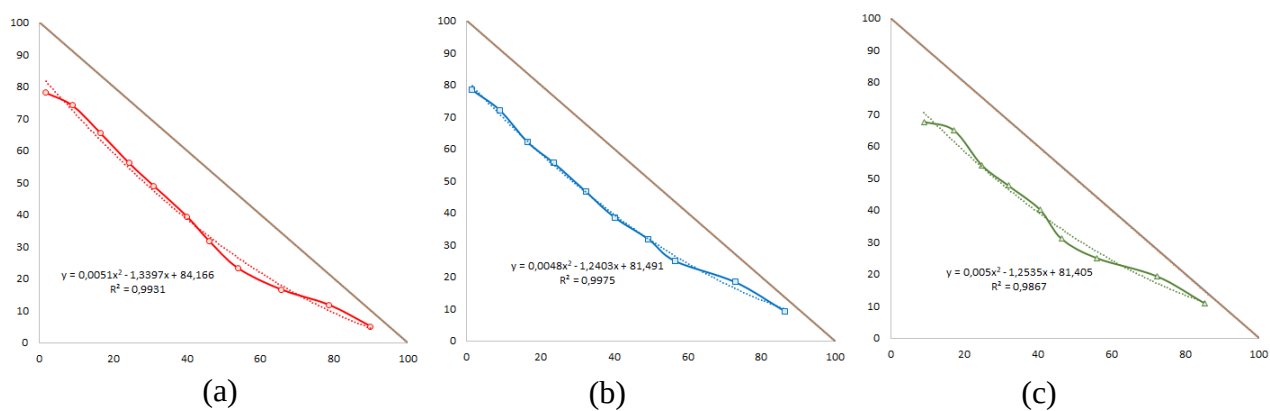
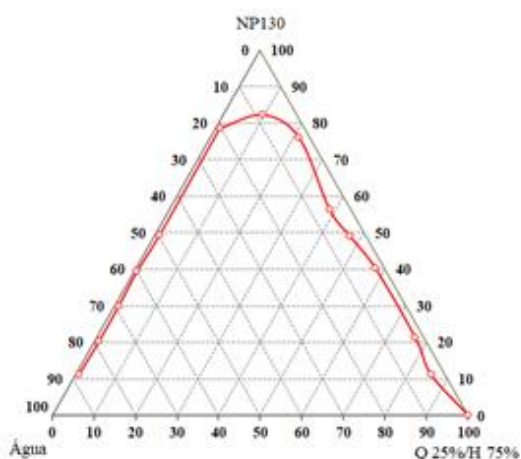


Figura 17. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, NP 60, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

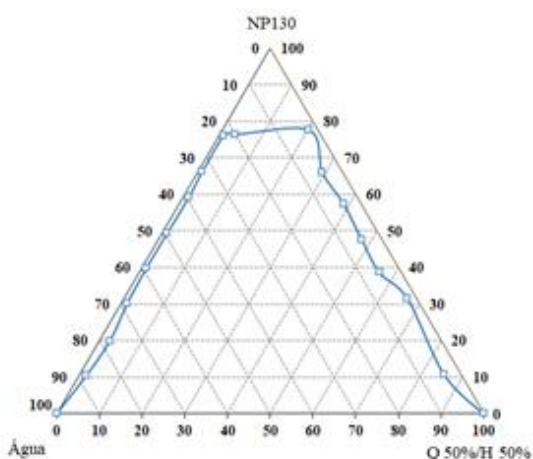
Ao observar as figuras acima, pode-se notar que os sistemas compostos pelo tensoativo NP 60 apresentam melhores regiões microemulsionadas quando em comparação aos sistemas compostos pelo NP 40, porém segue a mesma tendência de diminuição das regiões microemulsionadas em função da menor quantidade de hexano presente no sistema. O fato do sistema composto pelo NP 60 apresentar melhores resultados frente aos compostos pelo NP 40 pode ser explicado pelo grau de etoxilação dos tensoativos, visto que o mesmo influencia diretamente na solubilidade desses compostos.

4.2.3. Sistemas microemulsionados com NP 130

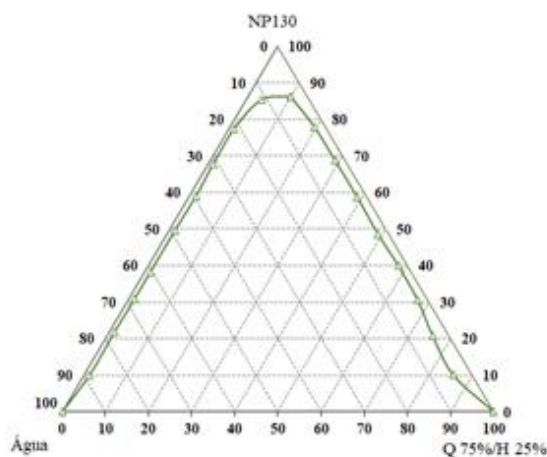
Abaixo (Figuras 18 e 19) são apresentados os diagramas resultantes dos sistemas compostos pelo tensoativo NP 130, o qual pertence a mesma família dos tensoativos tratados anteriormente, porém com um grau de etoxilação maior do que os citados.



(a)



(b)



(c)

Figura 18. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, NP 130, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

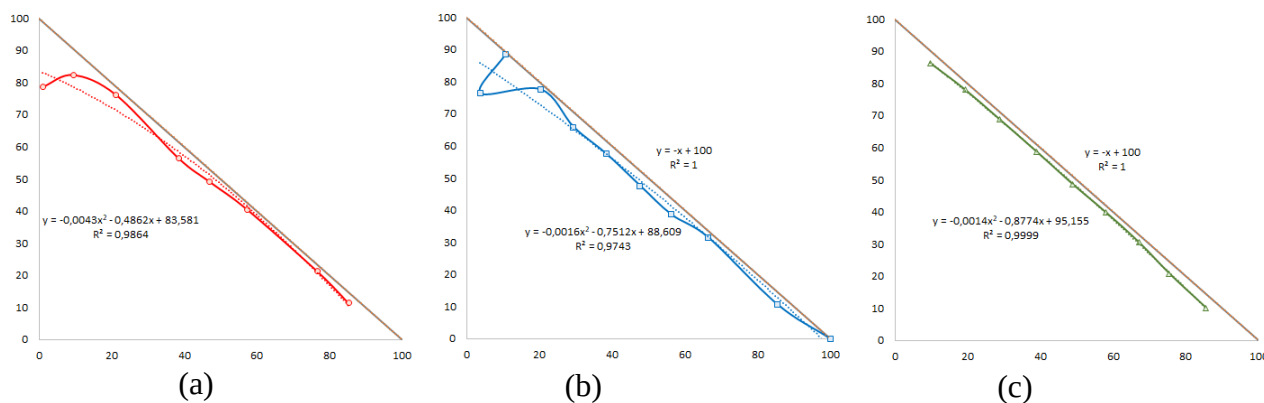


Figura 19. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, NP 130, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

O comportamento dos sistemas compostos por esse tensoativo diferem quando em comparação aos tratados anteriormente. Os sistemas apresentam regiões microemulsionadas bem menores e já não são influenciadas pela menor proporção de hexano na mistura. Diferentemente dos demais, a região microemulsionada aumenta com a diminuição de hexano no sistema.

O grau de etoxilação do tensoativo NP 130 não favorece a formação de microemulsão A/O, visto que possui BHL acima de 10 (BHL = 14,4). Isso explica a menor região microemulsionada em comparação com os sistemas tratados anteriormente.

4.2.4. Sistemas microemulsionados com UNTL 100

Os diagramas de fases obtidos mediante os experimentos realizados utilizando o tensoativo UNTL 100, o qual pertence a uma família diferente dos tratados anteriormente, são apresentados na Figura 20 e 21.

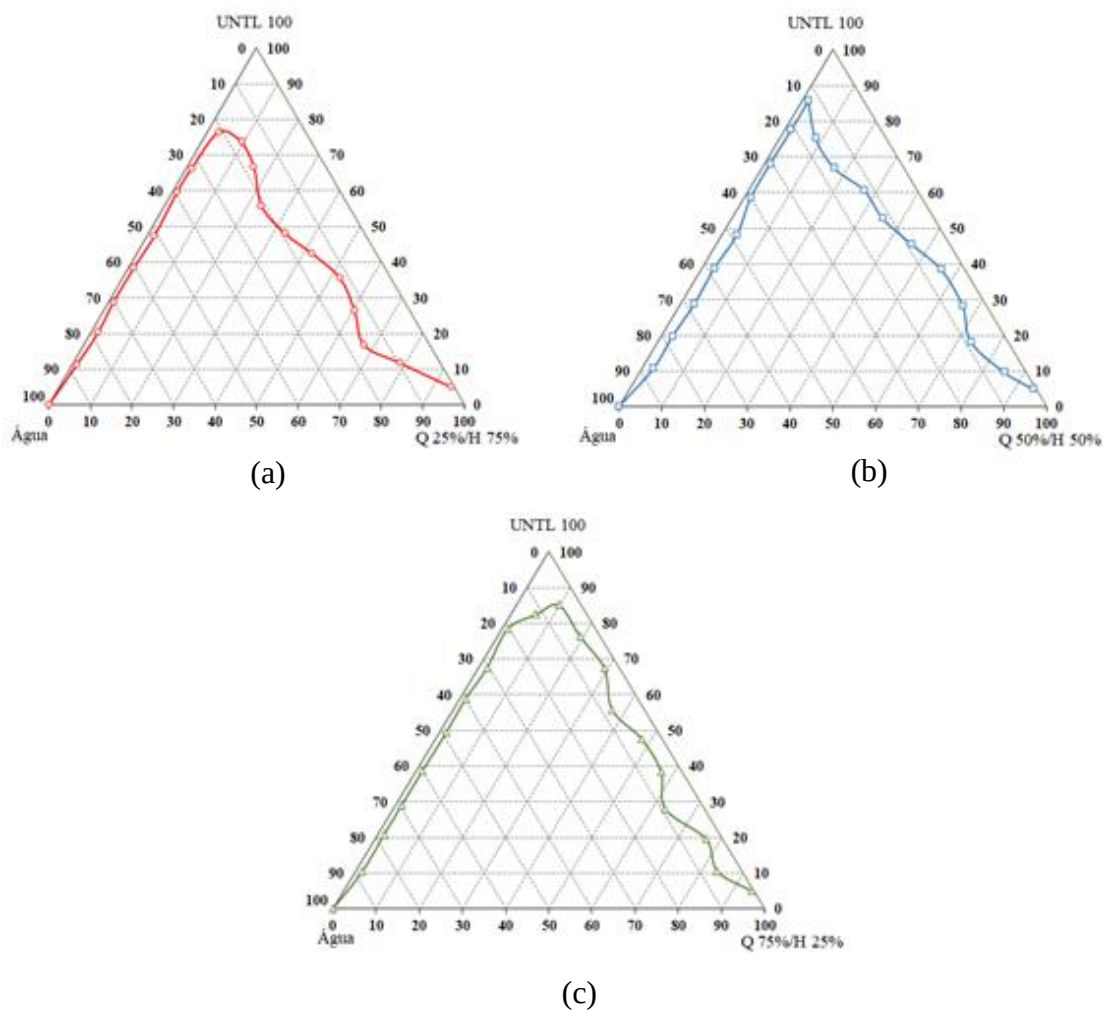


Figura 20. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, UNTL 100, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

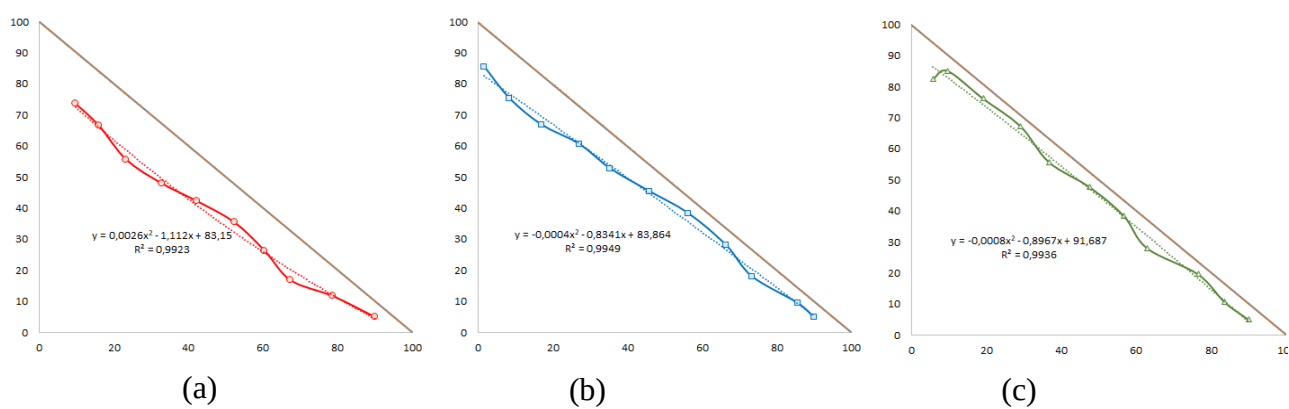


Figura 21. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, UNTL 100, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

Apesar dos sistemas acima apresentarem visualmente boas áreas microemulsioadas, os mesmos não são propícios a formar microemulsão A/O, visto que o tensoativo UNTL 100 possui valor de BHL muito alto ($BHL = 13,9$), o que não propicia a formação das regiões microemulsionadas.

O comportamento desses sistemas é influenciado pela quantidade de hexano presente na mistura da fase apolar, ou seja, quanto menor a quantidade hexano, menor a região microemulsionada. Logo, pode-se observar que dentre os três sistemas compostos pelo UNTL 100, o que apresenta melhor região de microemulsão é o com proporção de 1:3 (querosene:n-hexano).

4.2.5. Sistemas microemulsionados com RNX 110

Nas figuras abaixo (Figura 24 e 25) são apresentados os resultados obtidos com a utilização do tensoativo RNX 110. Os resultados mostram que o melhor resultado para os sistemas abaixo é com a utilização de fase apolar 3:1 (querosene:n-hexano), porém os mesmos ainda apresentam regiões microemulsionadas pequenas em comparação aos sistemas tratados anteriormente, exceto os sistemas compostos por NP 130.

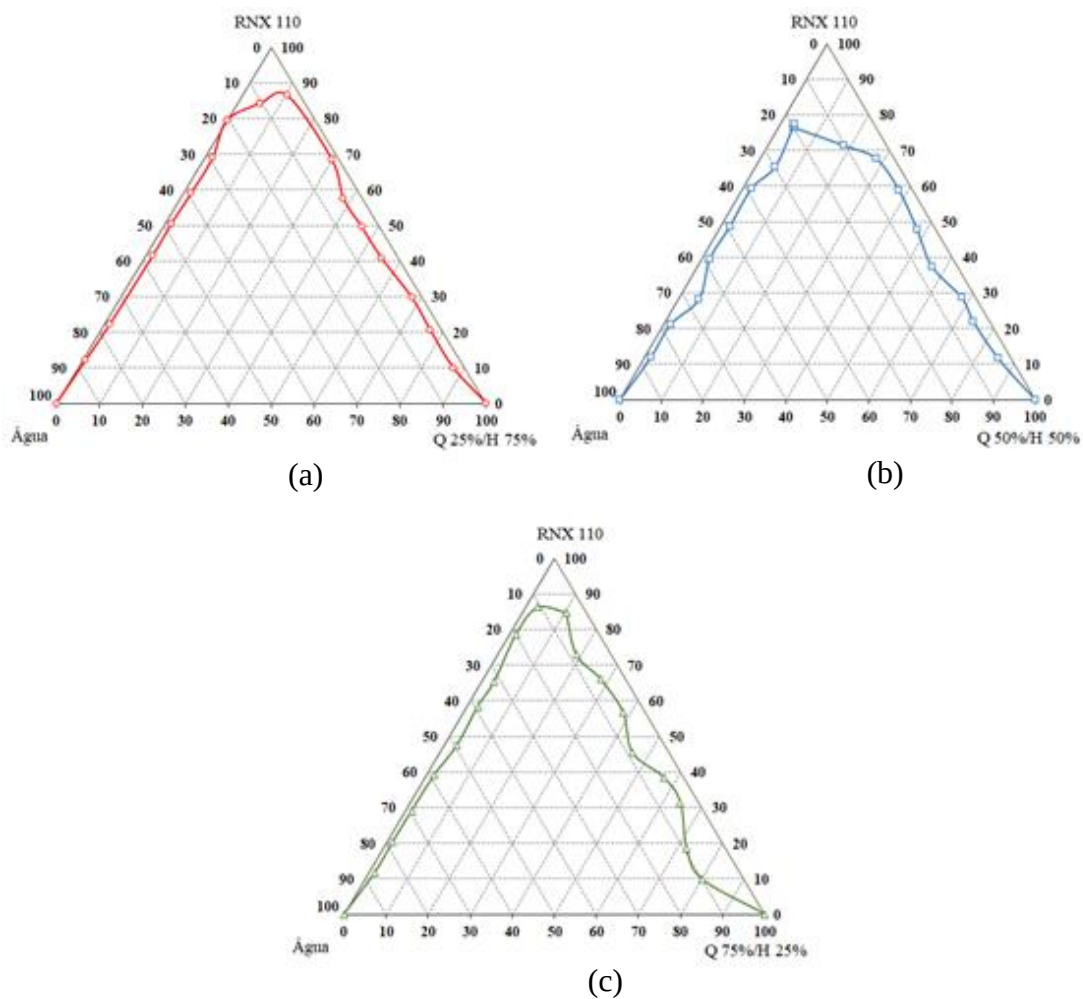


Figura 22. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, RNX 110, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

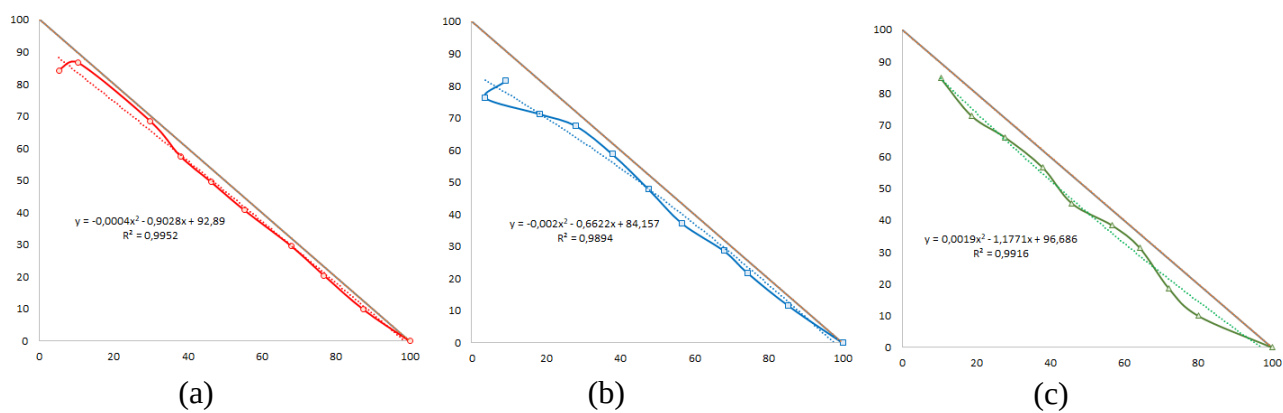


Figura 23. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, RNX 110, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

4.3. ÁREA MICROEMULSIONADA DOS SISTEMAS

Como a proposta é obter um solvente com baixa quantidade de tensoativo, o cálculo da área foi realizado no intervalo de 60% a 80% de fase orgânica. Os diagramas ternários foram transformados em diagramas retangulares, apresentados na seção anterior (figuras 15, 17, 19, 21 e 23), determinados por meio de um ajuste polinomial de segundo grau das equações que representam as linhas limites que indicam a mudança de fase, sendo a região entre as duas linhas limites correspondentes a região microemulsionada. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos com o cálculo das áreas das regiões microemulsionadas.

Tabela 3. Área da região microemulsionada dos sistemas, para 25 °C, com limite de integração de 60 % a 80 % em fase oleosa.

Fase apolar		Área			
Proporção	NP 40	NP 60	NP 130	UNTL 100	RNX 110
1:3	194,20	289,06	24,26	237,267	45,59
1:1	168,93	233,00	37,37	129,927	41,27
3:1	25,90	214,71	51,45	111,973	126,75

Fonte: Autoria própria.

Analisando a tabela acima, pode-se observar que os sistemas que apresentaram maiores áreas de microemulsão foram os compostos pelo tensoativo NP 60, seguido pelos sistemas compostos pelo UNTL 100 e NP 40, respectivamente. Em relação a fase apolar, observa-se ainda que a quantidade de hexano presente na mistura influencia diretamente os sistemas propícios a formar microemulsão. Dessa forma, pode-se subter que a utilização de uma fase apolar composta apenas por hexano favoreça a formação de áreas microemulsionadas nos sistemas que apresentaram melhores resultados.

A maior área de região microemulsionada apresentada pelo tensoativo NP 60 pode ser explicada pelo fato de tensoativos com número de BHL menor que 10 serem menos hidrófilos e, portanto, mais indicados para estabilizar emulsões de água em óleo (A/O), enquanto que aqueles que apresentam valor acima de 10 são mais hidrófilos, os quais favorecem a formação de emulsões de óleo em água (O/A). Dessa forma, pode-se concluir que à medida que o número de etoxilações dos tensoativos aumenta, a região WIV diminui, visto um maior BHL indica um

maior grau de etoxilações e, conseqüentemente, uma maior afinidade do tensoativo pela fase aquosa (polar), reduzindo a região de microemulsão.

4.4. CONDUTIVIDADE DOS SISTEMAS

A condutividade elétrica foi medida ao longo da linha de diluição D40, mostrada na figura 13. Todas as medidas de condução elétrica foram realizadas na região de microemulsão até o limite de solubilização de cada sistema.

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 à da fase oleosa. Por outro lado, sistemas com alto teor de água, formando micelas normais dentro de uma fase aquosa contínua, possuem condutividade semelhante à da água pura. Portanto, é de se esperar que a microestrutura ao longo da linha de diluição D40 nos sistemas estudados seja gradualmente caracterizada como micelas inversa A/O para região bifásica, visto que a condutividade dos sistemas tende a cair em função da presença da fase óleo em excesso.

4.4.1. NP 40

A condutividade das micelas inversas 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 dessas micelas, sendo a principal influência sobre a condutividade de micelas inversas a fração de volume de água presente na mistura.

No caso dos sistemas compostos pelo tensoativo NP 40, ao se realizar as medidas de condutividade com incremento de água no sistema, não se observou condutividade nos mesmos. Esse comportamento pode ser explicado pelo baixo teor de água adicionado ao sistema ou pelos sistemas contendo NP 40 possuírem condutividades tão baixas que não estejam na faixa de sensibilidade de leitura do condutímetro utilizado.

4.4.2. NP 60

A figura 24 apresenta os valores de condutividade medidos para os sistemas compostos pelo tensoativo NP 60. 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.

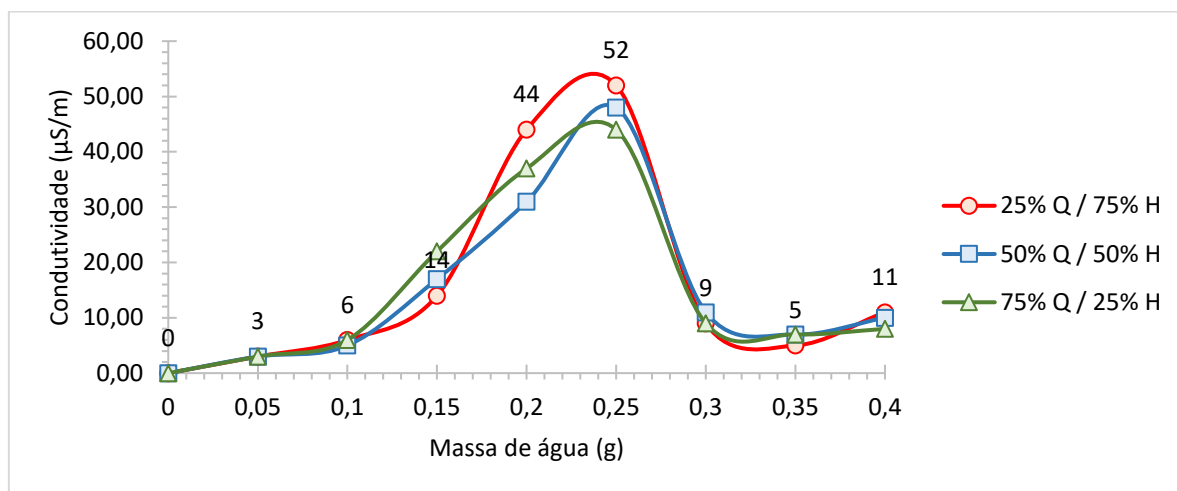


Gráfico 1. Gráfico da condutividade versus a massa de água adicionada no sistema composto por NP 60 e as respectivas fases orgânicas (Autoria própria).

Analisando a figura acima, pode-se observar que para os sistemas tratados nessa seção tem-se um aumento da condutividade com a adição de água aos sistemas, alcançando um máximo de condutividade quando se tem uma massa de água nas misturas correspondente a 0,25 gramas. Nesse ponto a mistura ternária se encontra bem no meio da região de microemulsão, isso explica o ponto de máxima condutividade. 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. Dessa forma, há 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 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 (0,25 g), pode-se observar que a composição que apresentou maior condutividade foi a de 25 % querosene e 75 % hexano, o que era esperado, visto que esse sistema apresentou maior área de microemulsão (289,06 u.a). Após atingir a máxima condutividade, os sistemas atingem o seu limite de solubilização, migrando da região monofásica (WIV) para uma região bifásica, o que não interessa para o processo de absorção,

visto que nesta região não há mais a existência de uma microemulsão, logo a mistura não é mais capaz de absorver a água do gás.

4.4.3. NP 130

A figura 25 apresenta os dados de condutividade obtidos para os sistemas compostos pelo NP 130. O comportamento desses sistemas segue o mesmo raciocínio dos sistemas compostos pelo NP 60. As microemulsões apresentam condutividade após a primeira adição de água, visto que a água é responsável pela condução elétrica, e são gradualmente caracterizadas como micelas inversa A/O para região bifásica, à medida que há a adição de água no sistema, até a condutividade atingir a sua máxima, no limite de solubilização da micela, e começar a decair.

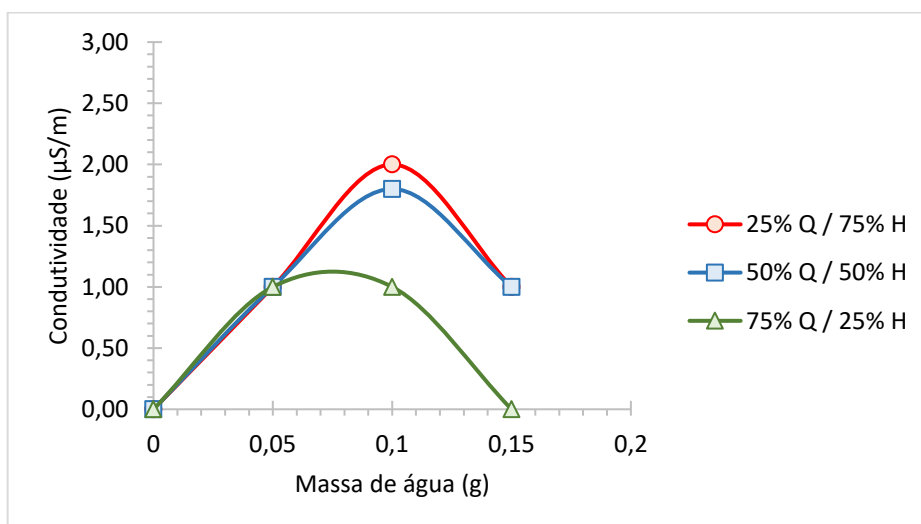


Gráfico 2. Gráfico da condutividade versus a massa de água adicionada no sistema composto por NP 130 e as respectivas fases orgânicas (Autoria própria).

Diferentemente dos sistemas compostos pelo NP 60, os sistemas tratados nessa seção possuem valores de condutividade baixos. Esse fenômeno é explicado pela baixa área microemulsionada das misturas (24,26 u.a; 37,37 u.a; 51,45 u.a), ou seja, o limite de solubilização de água das microemulsões é tão baixo que após o ponto de 0,1 gramas de água as micelas começam a turvar, indicando a máxima solubilização dos sistemas e, conseqüente, migração para região bifásica.

4.4.4. UNTL 100

A Figura 26 exibe mudanças nas inclinações da condutividade para os sistemas compostos pelo UNTL 100, indicando as transições microestruturais das microemulsões.

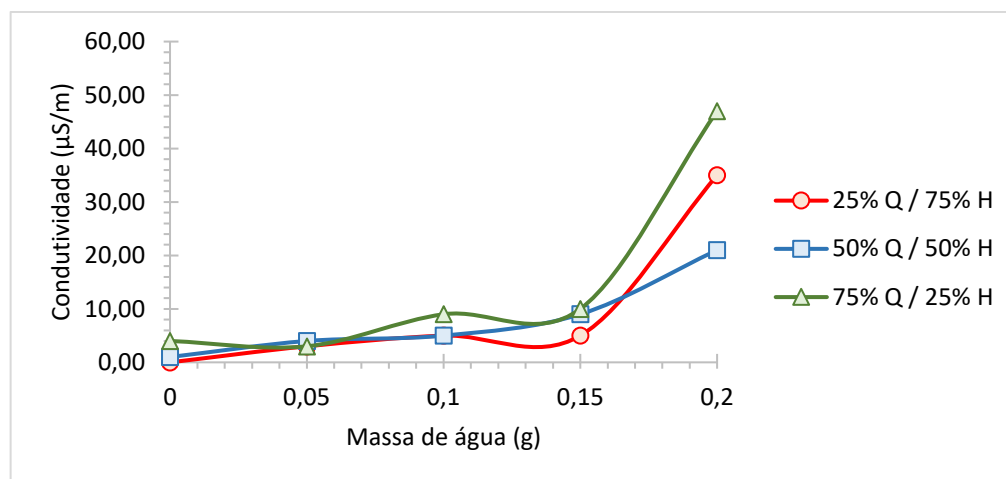


Gráfico 3. Gráfico da condutividade versus a massa de água adicionada no sistema composto por UNTL 100 e as respectivas fases orgânicas (Autoria própria).

Analisando a figura acima é observado que para os sistemas água / UNTL 100 / querosene:n-hexano, a condutividade aumenta com o aumento do teor de água em cada mistura, alcançando um máximo de condutividade quando o sistema possui uma massa de água igual a 0,2 gramas. Diferentemente dos tensoativos pertencentes a família NP, logo após o limite de solubilização da água dos sistemas compostos pelo UNTL 100, há um drástico aumento da condutividade elétrica, indicando a migração da região microemulsionada para uma região bifásica. Ao atingir o ponto de 0,2 gramas de massa de água os sistemas passam de um aspecto límpido para turvo e gelatinoso, o que comprova a transição de fases das microemulsões.

4.4.5. RNX 110

A Figura 27 apresenta os dados obtidos para os sistemas com RNX 110. O comportamento dos sistemas tratados nessa seção são semelhantes ao comportamento dos sistemas compostos pelo tensoativo UNTL 100. Após atingir a máxima solubilização de água, observa-se um drástico aumento da condutividade elétrica, atingindo pontos de até 34 $\mu\text{S/m}$ com massa de água de 0,15 gramas.

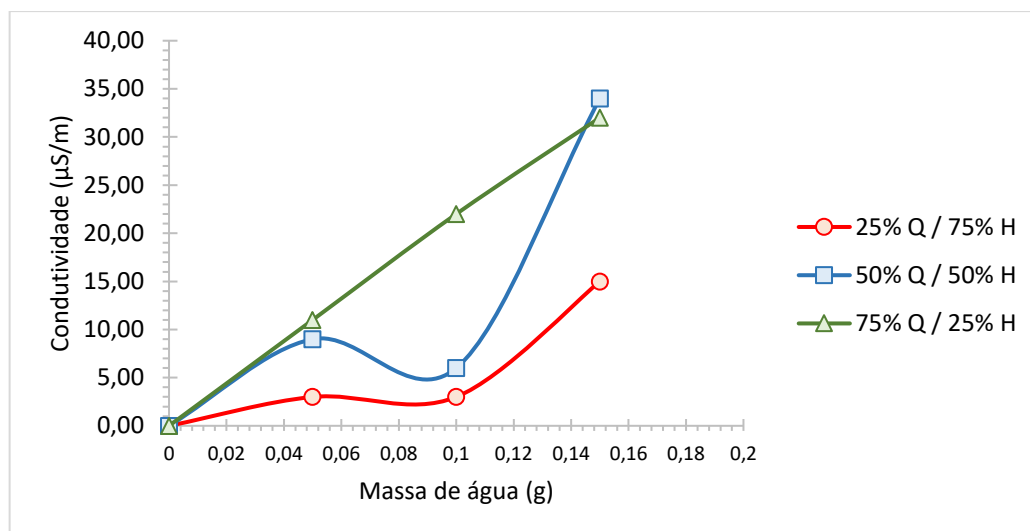


Gráfico 4. Gráfico da condutividade versus a massa de água adicionada no sistema composto por RNX 110 e as respectivas fases orgânicas (Autoria própria).

Assim como os sistemas tratados na seção anterior, ao atingir o limite de solubilidade (massa de água de 0,1 gramas), as microemulsões adquirem um aspecto turvo e gelatinoso, indicando a transição de uma região monofásica (WIV) para uma região bifásica, na qual o sistema não é mais capaz de absorver a água do meio.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo deste estudo foi desenvolver um líquido dessecante, a base de microemulsão A/O, capaz de absorver a água presente no gás natural, realizando experimentos para caracterização do líquido desenvolvido, tais como diagramas de fases, cálculo das áreas microemulsionadas e condutividade elétrica dos sistemas.

A aplicação de tensoativos não-iônicos, em sistemas microemulsionados, utilizando-se diagramas de fases ternários, mostrou-se de grande utilidade para a formulação de líquido dessecante (microemulsão A/O). Além do mais, a medição da condutividade elétrica para a caracterização desses sistemas foi de fundamental importância, visto que esta análise evidencia as mudanças microestruturais das micelas, permitindo uma melhor definição de qual região deve-se trabalhar no processo de absorção gasosa.

Os tensoativos estudados neste trabalho (NP 40, NP 60, NP 130, UNTL 100 e RNX 110) se mostraram capazes de formar áreas microemulsionadas para absorção da água do gás. Em função do grau de etoxilação destes, os tensoativos que apresentaram maiores áreas de microemulsão A/O foram o NP 40 e NP 60, visto que estes possuem valores de BHL propícios para formação de microemulsões A/O (8,9 e 10,9).

A medida de condutividade dos sistemas permite a escolha do melhor sistema a se trabalhar, visto que é possível observar o limite de solubilidade desses sistemas. Como esperado, o tensoativo NP 60 apresentou um maior limite de solubilidade e, conseqüentemente, uma maior condutividade elétrica no seu ponto de máxima solubilização, o que evidencia que, dentre os estudados neste trabalho, este é a melhor opção para utilização de líquido dessecante para desidratação do gás natural.

O presente estudo mostra-se de grande importância para o processo de absorção da água do gás, 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. A formulação e caracterização desses sistemas dão uma nova visão sobre o comportamento de microemulsões para aplicação desses sistemas na desidratação do gás natural por meio da absorção gasosa, visto que demonstram o comportamento destes com a adição de água nos binários de tensoativo e óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

AISSAOUIA, T., ALNASHEFB, I.M., BENGUERBAC, Y. Dehydration of natural gas using choline chloride based deep eutectic solvents: COSMO-RS prediction. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, V. 30, p. 571-577, 2016.

ALEXANDRIDIS, P. et al. Surface Activity of Poly(ethyleneoxide)-Block-Poly(propyleneoxide)-Block Poly(ethylene oxide) Copolymers. *Langmuir* 10, 2604 2612, 1994.

AMBRÓSIO, Anna Amélia Paula Gomes de Oliveira. Análise de desempenho de desidratação de gás natural por adsorção em peneiras moleculares. 2014. 181 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

APOLINÁRIO, Alexsandra Conceição et al. ABRINDO A CAIXA DE PANDORA DOS NANOMEDICAMENTOS: HÁ REALMENTE MUITO MAIS ‘ESPAÇO LÁ EMBAIXO’. *Química Nova*, v. 43, n. 2, p. 212-225, 2020.

ARAÚJO, Alessandro Alisson de Lemos. Determinação experimental e modelagem termodinâmica do ponto de turbidez de sistemas aquosos com tensoativos nonilfenolpolietoxilados. 2010. 82 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

ATTWOOD, D.; ELWORTHY, P. H.; KAYNE, S.B. Membrane osmometry of solubilized systems. *The Journal of Pharmacy and Pharmacology*. v.23, p. 77-84, 1971.

BARROS NETO, E. L. Extraction liquide-liquide a deux phases aqueuses: systemes phenol/tensio-actifs polyéthoxylés. 1999. These (Doctor-Ingénieur), Institut National Polytechnique de Toulouse. França.

BARROS NETO1, E. L. *Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem*. 1996. Dissertação – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química,

Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

BHIDE, B. D.; STERN, S. A. Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. I. Process configurations and optimization of operating conditions. *Journal of Membrane Science*. v. 81, p. 209-237, 1993.

CASTRO DANTAS, T. N. DE; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. DE A.; PAIVA TELEMACO, E. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Langmuir*. v. 17, p. 4256-4260, 2001.

CASTRO DANTAS, T. N. DE; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. DE A. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Water Reseach*. v. 35, p. 2219-2224, 2001.

COELHO, Adão de Mattos. "Simulação e otimização dos processos de adoçamento e desidratação de gás natural e de refinaria." (2007).

COSTA, Josane Assis. Preparo e avaliação da estabilidade de nanoemulsões à base de solbrax e polióxidos. Dissertação (Mestrado), 195 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA. Rio de Janeiro, 2009.

CREVECOEUR, J.J., Water expandable polystyrene (WEPS), Tese de Pós-doutorado, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1997.

CRUZ, Thaiane Andrade. Formulação de um Solvente Aplicado a Desidratação do Gás Natural Utilizando Micelas Inversas: Caracterização da Condutividade e Solubilidade. 2019. 47 f. Dissertação (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró - RN, 2019.

DAMASCENO, B.P.G.L.; SILVA, J.A.; OLIVEIRA, E.E.; SILVEIRA, W.L.L.; ARAÚJO, I.B.; OLIVEIRA, A.G.; EGITO, E.S.T. Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, v. 32, n. 1, p. 9-18, 2011.

DE CASTRO, Kerilen Paola Teixeira, et al. "Simulação da desidratação do gás natural, com o uso do solvente etileno glicol/Simulation of natural gas dehydration using ethylene glycol solvent." *Brazilian Journal of Development* 5.10 (2019): 20297-20303.

DOS ANJOS, Diego Nascimento. Síntese de microemulsão dl-limoneno para aplicação em solo contaminado por tricloroeteno. 2020.

DUARTE, L. J. N. Estudo de sistemas microemulsionados para evitar sais de cálcio em incrustações industriais. 2001. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2001.

EZRAHI, S.; ASERIN, A.; GARTI, N. Basic principles of drug delivery systems—the case of paclitaxel. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 263, p. 95-130, 2019.

FANUN, Monzer. Formulation and characterization of microemulsions based on mixed nonionic surfactants and peppermint oil. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 343, n. 2, p. 496-503, 2010.

FELICIANO, Nathália Oliveira. Caracterização de sistemas microemulsionados para aplicação na recuperação avançada de petróleo. 2015. 41 f. TCC (Graduação) - Curso de Química do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

FELICIANO, Nathália Oliveira. Adição de polímero em microemulsão: caracterização e efeito do seu uso no teste Eor. 2019. Dissertação de Mestrado. Brasil.

FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C. C.; SILVA JÚNIOR, A. A.; GREMIÃO M. P. D.; OLIVEIRA A. G. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, vol. 41, n. 03, jul./set., 2005.

GANDHIDASAN, P., Abdulghani A. Al-Farayedhi, and Ali A. Al-Mubarak. "Dehydration of natural gas using solid desiccants." *Energy* 26.9 (2001): 855-868.

GEER, R. D.; EYLAR, E. H.; ANACKER, E. W. Dependence of micelle aggregation number on polar head structure. *Journal Physical Chemistry*. v.75, p. 369-374, 1971.

GRIFFIN, W. C. *Journal Soc. Cosmetic Chem. Id.*, v.5, p.249-256, 1954.

HOU, W.; XU, J. Surfactant-free microemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v 25, p. 67-74, 2016.

HUNTER, R.J. *Foundations of Colloid Science: Thermodynamics of surfaces*, vol. 1, Clarendon Press, Oxford, 1986.

KOROS, W. J.; MAJAN, R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? *Journal of Membrane Science*. v. 175, p. 181–196, 2000.

KURZ, J. L. Effects of micellization on the kinetics of the hydrolysis of monoalkyl sulfates. *Journal Physical Chemistry*. v.66, p. 2239-2246, 1962.

LAWRENCE, M. J.; REES, G. D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 64, p. 175-193, 2012.

LINSE, P.; MALMSTEN, M. Temperature-dependent micellization in aqueous block copolymer solutions. *Macromolecules*, 25, 5434-5439, 1992.

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.

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. *Quim. Nova*, v.24, No. 1, p.87-93, 2001.

MANNING, F. S.; THOMPSON, R. E. **Oilfield Processing of Petroleum: Natural Gas**. V. 1. Ed. Pennwell Books, 1991.

MOKHATAB, SAEID; POE, WILLIAM; MAK, JOHN. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing: Principles and Practices. 3. ed. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2015. 628 p.

NASCIMENTO, Jonathan Miranda Oliveira do. Aplicação de microemulsões com tensoativos etoxilados como inibidor de corrosão em aço carbono, 2016. 31 f. Dissertação (Graduação). Instituto de Química, Departamento de Química, Área de Concentração em Química do Petróleo. Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Natal - RN, 2016.

NÓBREGA, Geraldine Angélica Silva da. Estudo de uma coluna de absorção recheada para desidratação do gás natural utilizando microemulsão como absorvente. 2007. 90 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

NÓBREGA, Geraldine Angélica Silva da. Remoção de água do gás natural por absorção utilizando sistemas microemulsionados. 2004. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

OLIVEIRA, Anselmo Gomes de et al. MICROEMULSÕES: ESTRUTURA E APLICAÇÕES COMO SISTEMA DE LIBERAÇÃO DE FÁRMACOS. Química Nova, Araraquara, v. 27, n. 1, p.131-138, jun. 2004.

OLIVEIRA, Daniel Tostes. Determinação da viscosidade de misturas líquidas binárias através do viscosímetro capilar de Cannon-Fenske. Revista de Ciências Exatas e Tecnologia, v. 7, n. 7, p. 85-96, 2012.

OLIVEIRA, K. C. Novos adsorventes para aplicação na remoção de enxofre de combustíveis. Dissertação de mestrado, UFRN. Natal/RN: PPGEQ, 2015.

PAIVA, J.W. Condicionamento e Processamento de Gás Natural. Apostila do Curso de Especialização latu sensu em Tecnologia do Gás Natural. Centro de Tecnologia do Gás (CTGÁS). Universidade Potiguar (UNP), 2000.

PEGADO, Roberta de Melo. Estudo das propriedades físico-químicas de biocombustíveis microemulsionados. 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

PELIZZETTI, E., PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. *Analytica Chimica Acta*, V. 169, p. 1-29, 1985.

PROSIM. Natural Gas Dehydration Unit. 2010. Disponível em http://tegdehydration.prosim.net/E12_tegdehydration.pdf.

QUINA, F. H.; HINZE, W. L. Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: Na Environmentally Benign Alternative Separation Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.38, p.4150 – 4168, 1999.

REIS, Mariana Rabello, et al. "Simulação do processo de prevenção da formação de hidratos, através da desidratação do gás natural, utilizando o software prosimplus3/simulation of the process for preventing hydrate formation through natural gas dehydration using prosimplus3 software." *Brazilian Applied Science Review* 3.6 (2019): 2616-2625.

ROSSI, C. G. F. T. et al., Tensoativos: Uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. *Revista Universidade Rural. Série Ciências Exatas e da Terra*, v. 25, n. 1-2, p. 59-71, janeiro-dezembro, 2007.

RUETER, C.O.; MURFF, M.C.; BEITLER, C.M. Glycol Dehydration Operations, Environmental Regulations and Waste Stream Survey. Radian International LLC, 1996.

SÁ, Adrielly Águida Menezes de. Desenvolvimento de microemulsões contendo óleo essencial de canela (*Cinnamomum zeylanicum* Blume) como alternativa terapêutica no tratamento de hiper Cromias. 2019.

SAINI, J. K. et al. Microemulsions: A potential novel drug delivery system. *International Journal of pharmaceutical and Medicinal Research*, v. 2, n. 1, p. 15-20, 2014.

SEVERIANO, Fellipe Marcel Carvalho. *Estudo da desidratação do gás natural por absorção*. BS thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

SILVA, A. L. C. O significado do HLB – Suas vantagens e limitações. Artigo técnico, CO004-04/04. Oxiteno S.A. Indústria e Comércio.

SILVA, J. D. F. et al. Microemulsões: componentes, características, potencialidades em química de alimentos e outras aplicações. *Química Nova*, v. 38, n. 9, p. 1196-1206, 2015.

SOARES, Antonio Eduardo Moraes. Estudo de combustíveis microemulsionados base diesel. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

THOMAS, Siji et al. Stability, cutaneous delivery, and antioxidant potential of a lipoic acid and α -tocopherol codrug incorporated in microemulsions. *Journal of pharmaceutical sciences*, v. 03, n. 8, p. 2530-2538, 2014.

VIANA, F. A. *Obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais: processo, caracterização e avaliação econômica*. 1994. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

WATARAI, H. Microemulsions in separation sciences. *Journal of Chromatography A*, v.780, p.93-102, 1997.

ZOLANDZ, R. R.; FLEMING, G. K. Design of gas permeation systems, in: W.S.W. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, p. 54–77, 1992.