

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS EM SISTEMAS DE MICELA INVERSA.

Carla Vanessa Dias Guimarães¹, Geraldine Angélica Silva da Nóbrega²

¹ Graduanda do curso Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró – Rio Grande do Norte. E-mail: carladias63@hotmail.com

² Professora Dra. na Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró – Rio Grande do Norte. E-mail: geraldinenobrega@ufersa.edu.br

Resumo: A pesquisa na área de microemulsão inversa utilizada na formulação de líquidos dessecantes tem uma importante aplicação na indústria do gás natural. A partir da formulação é possível solucionar problemas como a corrosão e a formação de hidratos em dutos e válvulas causadas pelo vapor de água presente no reservatório de óleo e gás. A formulação da microemulsão foi obtida a partir da construção de diagramas de fases utilizando o método da titulação volumétrica observando o limite de solubilização de cada sistema. As misturas ternárias de tensoativo não-iônico/hidrocarboneto/água foram analisadas em proporções constantes de tensoativo e da fase oleosa. Para este estudo utilizou-se proporções de hidrocarbonetos (querosene-heptano: 1:3, 1:1, 3:1). Transformando os diagramas ternários em retangulares e utilizando regressão linear obtiveram-se equações que se aproximam das equações das curvas referentes ao limite de solubilidade dos sistemas estudados. De posse dessas equações foi aplicado cálculo integral para definir a área da região microemulsionada de todos os sistemas e dentre eles o sistema ÁGUA / L/70 / QUEROSENE - HEPTANO (1:3) apresentou maior área microemulsionada. Além disso, os sistemas também foram caracterizados quanto as suas medidas de condutividade elétrica, o que explica alguns comportamentos das micelas.

Palavras-chave: microemulsão (A/O); tensoativo não-iônico; caracterização; condutividade.

1. INTRODUÇÃO

O gás natural em sua forma bruta não é comerciável pois não atende as especificações demandadas pelo mercado. Uma dessas normas se refere a composição de água, que quando em forma de vapor se torna o principal contaminante no gás produzido, contribuindo para a formação de hidratos e a corrosão [1]. Os hidratos são compostos cristalinos formados por pontes de hidrogênio e podem bloquear linhas, válvulas e equipamentos [2].

Um dos métodos utilizados na desidratação do gás é a absorção, que faz uso de um líquido higroscópico capaz de entrar em contato direto com o gás removendo as moléculas de água presentes nele [3]. A formulação de um líquido dessecante pode ser feita a partir de microemulsões do tipo água em óleo (A/O). As microemulsões combinam de três a cinco componentes, tais como, tensoativo, fase aquosa, fase oleosa e se necessário um segundo tensoativo em sua composição [4]. Esses sistemas são compostos por micelas inversas, ou seja, suas moléculas anfífilas se encontram em um meio apolar onde as partes polares são voltadas para o centro da micela e as partes apolares estão dispostas nas extremidades da micela entrando em contato com o solvente apolar [5]. Em 1948, Winsor classificou as microemulsões em quatro tipos (WI, WII, WIII e WIV) de acordo com o número de fases de cada uma. Para a aplicação desses sistemas na desidratação do gás natural o tipo WIV é o mais recomendado pois em escala macroscópica possui uma única fase [6]. Winsor

As micelas são as menores estruturas organizadas produzidas pelos tensoativos [7]. Estas são formadas em uma determinada concentração de tensoativo chamada concentração micelar crítica, CMC, caracterizada como uma propriedade intrínseca e característica do tensoativo [8]. Quando a concentração está abaixo da CMC, o tensoativo se encontra como uma substância qualquer dissolvida em um solvente [9].

Com o intuito de ampliar o conhecimento acerca desses fatores foram utilizados dois sistemas ternários de microemulsão (A/O), ÁGUA / NP 130 / QUEROSENE - HEPTANO e ÁGUA / L/70 / QUEROSENE - HEPTANO, a partir de diagramas de fases. Esses diagramas são utilizados para representar sistemas formados por três componentes, sendo possível a delimitação e visualização das regiões de miscibilidade [10]. O comportamento das micelas inversas também foi analisado através da medição da condutividade.

Este trabalho busca a caracterização dos líquidos formulados a partir de medições de condutividade para as proporções de hidrocarbonetos analisadas com o intuito de desenvolver uma alternativa viável economicamente e eficiente em comparação aos dessecantes líquidos já existentes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

Os tensoativos NP 130 e L/70 foram fornecidos pela Oxiteno® com os respectivos valores de BHL (balanço hidrofílico-lipofílico) 14,4 e 12,3. O querosene foi obtido comercialmente sendo produzido pela KO Industrial LTDA e o heptano pela VETEC Química Fina LTDA. Os reagentes foram utilizados nos sistemas da forma como foram fornecidos. Na construção dos diagramas de fases utilizou-se misturas de querosene:heptano com o objetivo de reduzir os custos na formulação da microemulsão, pois o querosene é um solvente abundante na indústria petroquímica e de menor valor agregado que o heptano. Foram analisadas três proporções: 1:3, 1:1 e 3:1.

2.2. Métodos analíticos

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

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

Parâmetro	Aparelho	Faixa	Fabricante/modelo
Pesagem	Balança analítica	10 mg - 220g	BEL Engineering®/M254A
Agitação	Agitador Vortex	50 Hz - 60 Hz	Fisatom/772
Condutividade	Condutivímetro	0-20.000 µS/cm	Quimis®/Q-795A2

2.3. Métodos experimentais

2.3.1. Diagramas de fases a temperatura constante

O triângulo de fases é capaz de descrever o comportamento de um sistema constituído por água, óleo e tensoativo, onde os vértices representam as substâncias puras, os lados representam sistemas binários e existe ainda um ponto no interior do triângulo formado por uma mistura ternária com proporções específicas de cada componente utilizado [2]. Inicialmente foram preparadas misturas de tensoativo com a fase oleosa em tubos de ensaio tomando como referência proporções pré-determinadas e logo após foram feitas titulações com água destilada até atingir o limite de solubilização onde cada gota de água adicionada foi sucedida por agitação feita por um Agitador Vortex da Fisatom modelo 772 com frequência de 50 Hz a 60 Hz. Cada proporção das misturas foi pesada com Balança analítica BEL Engineering® modelo M254A que consegue medir de 10 mg a 250 g para se obter as proporções mássicas respectivas. Foi possível identificar o limite de solubilidade de cada sistema quando esses apresentavam aspecto gelatinoso turvo ou separação de fases bem definida após a agitação. Aquelas amostras que permaneceram com aspecto transparente e homogêneo após a agitação demonstram ainda não ter atingido esse limite [11].

2.3.2. Cálculo da área da região microemulsionada

De posse dos diagramas de fase é possível determinar a área da região microemulsionada de cada diagrama a partir do cálculo integral das funções que delimitam suas regiões de miscibilidade. Para isso faz-se necessário transformar os diagramas ternários em retangulares, de acordo com a figura 1. Assim, utilizando regressão linear determinou-se as equações que definem o comportamento da região microemulsionada e foi realizado o cálculo integral utilizando os limites de integração correspondendo a fase tensoativo de 60 a 40 %.

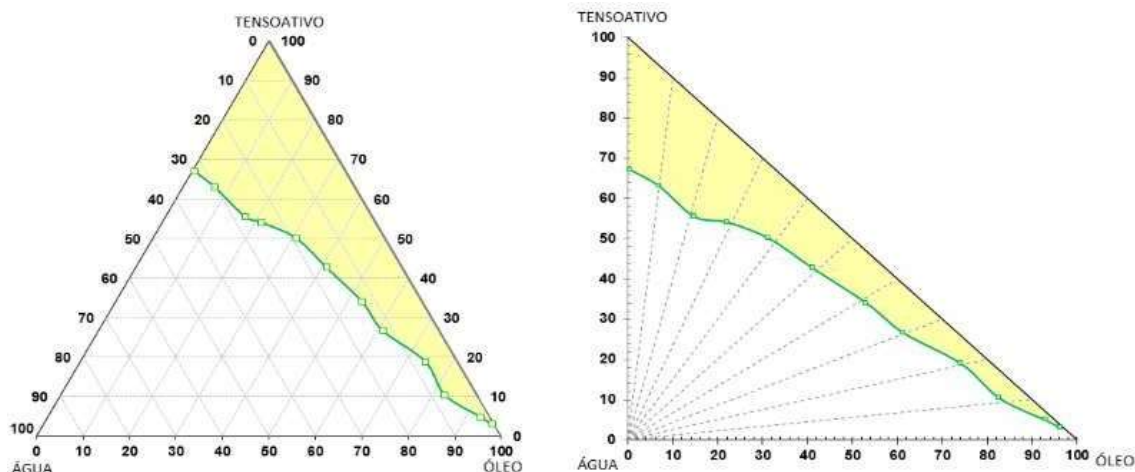


Figura 1. Cálculo da área microemulsionada [2].

2.3.3. Medida da condutividade

Foram feitas sucessivas medições da condutividade até o limite de solubilização de cada sistema a $25 \pm 0,5$ °C em misturas de 40 % tensoativo e 60 % fase oleosa, pois essa é a melhor proporção para a condutividade da microemulsão. As medidas de condutividade foram feitas usando o condutímetro Quimis®, modelo Q-795A2 que teve sua constante da célula de condutividade calibrada com solução KCl 0,01 M. O eletrodo foi imerso nas amostras até o equilíbrio ser atingido e a leitura se estabilizar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Diagramas de fases

Para cada tensoativo utilizado foram construídos três diagramas ternários a temperatura de 25 °C com as seguintes proporções das misturas de heptano:querosene: 1:3, 1:1 e 3:1. Neles foram identificadas áreas de duas fases que representam um sistema micelar com volume de água constante e excesso de óleo e áreas com uma única fase representando um sistema com volume de óleo constante e excesso de água, o que caracteriza uma região de microemulsão do tipo água em óleo. De acordo com as classificações de Winsor para as microemulsões, essa região de única fase encontrada nos diagramas seria uma região do tipo WIV, o que aponta uma área isotrópica, transparente e de baixa viscosidade. Procura-se encontrar a maior área WIV, pois essa é a porção do líquido capaz de absorver o vapor de água do gás natural.

Analisando as figuras 2 e 3 pode-se observar que o grau de etoxilação do tensoativo influencia na área da região microemulsionada. A região microemulsionada do sistema com L/70 mostra-se maior do que a do sistema com o tensoativo UNP 130 pois este possui um balanço hidrofílico – lipofílico (BHL) de 14,4 e valores de BHL entre 13 e 15 favorece a formação de microemulsões O/A e não as de A/O [12].

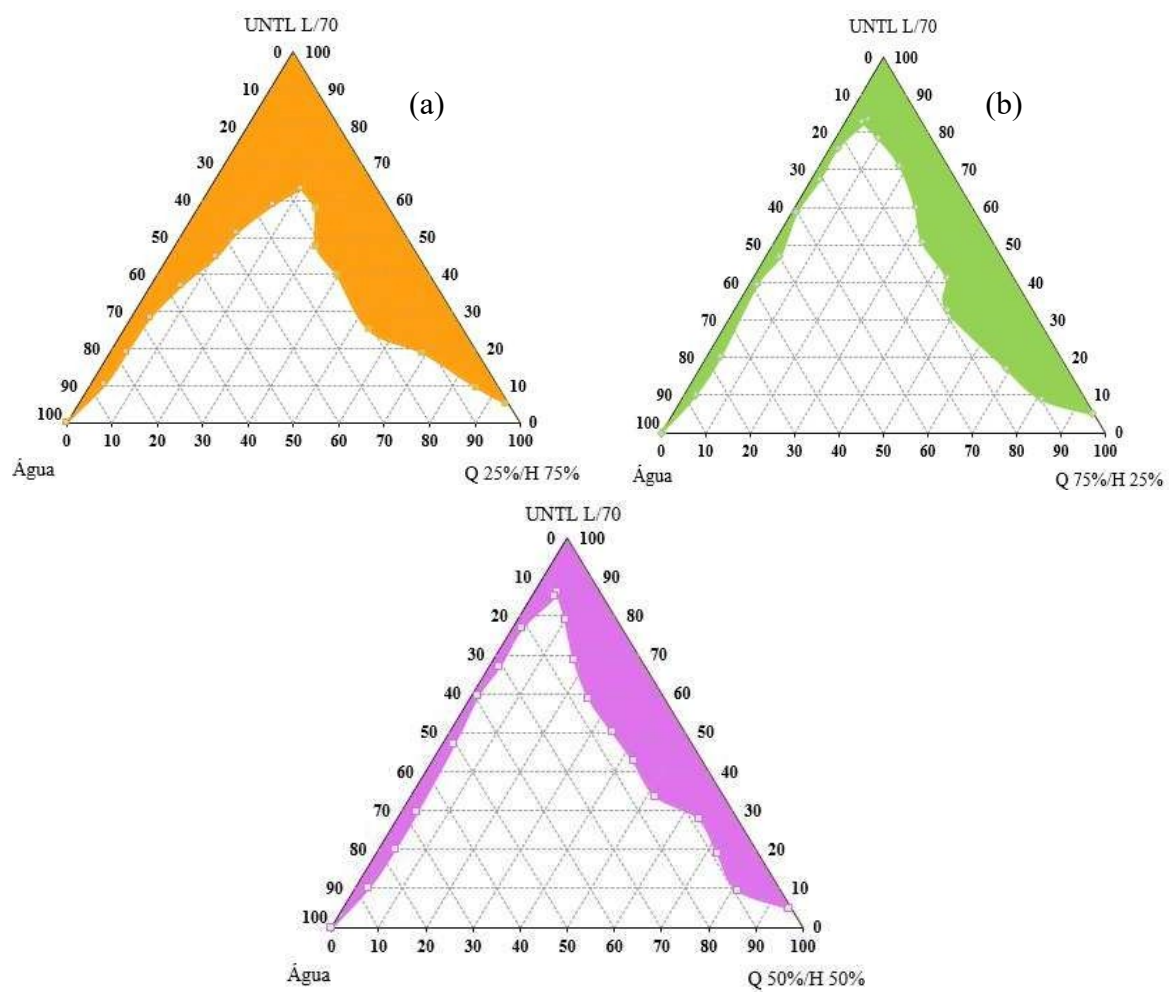


Figura 2. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, L/70, Querosene/Heptano nas proporções (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

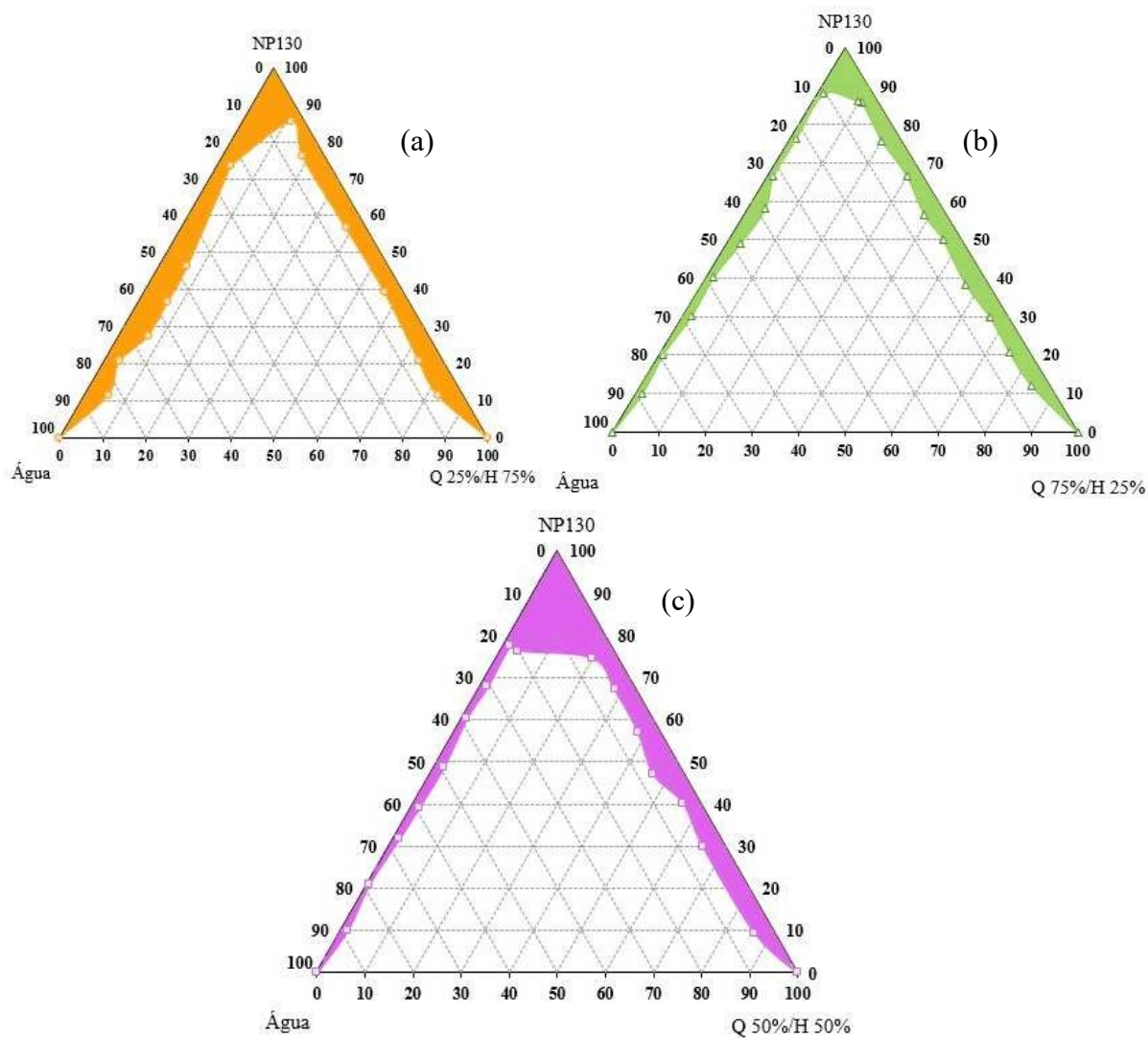


Figura 3. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, UNP 130, Querosene/Heptano nas proporções (a) 1:3, (b) 1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

3.2. Cálculo da área da região microemulsionada

Com o intuito de formular um solvente com baixa quantidade de tensoativo devido seu valor agregado foram realizados cálculos a fim de determinar a área de região microemulsionada de cada sistema. Estes foram feitos no intervalo de 40 % a 60 % de fase tensoativo a 25 °C. Assim se fazendo necessário transformar os diagramas ternários em retangulares como mostram as figuras 4 e 5.

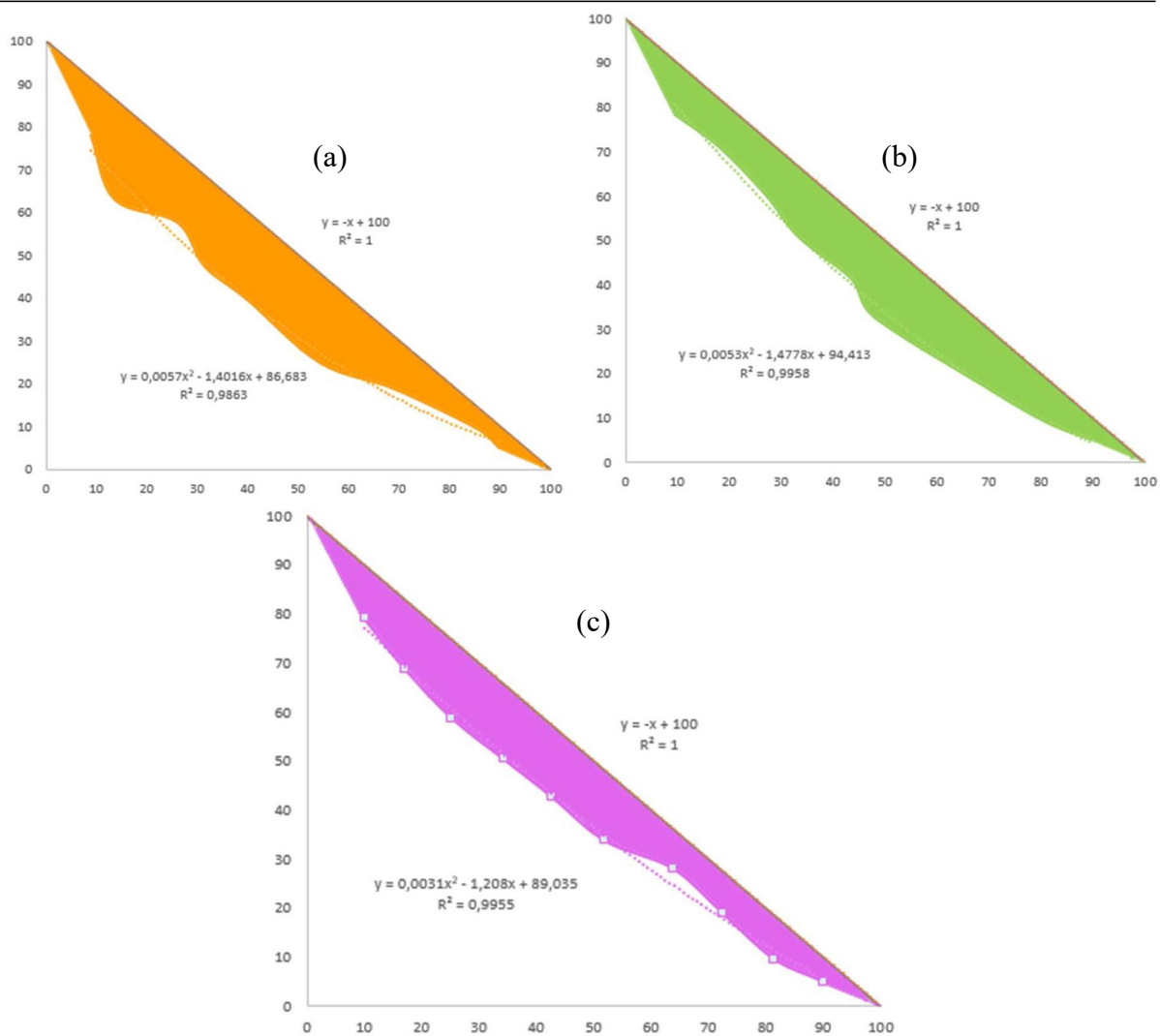


Figura 4. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, L/70, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1. (Autoriprópria)

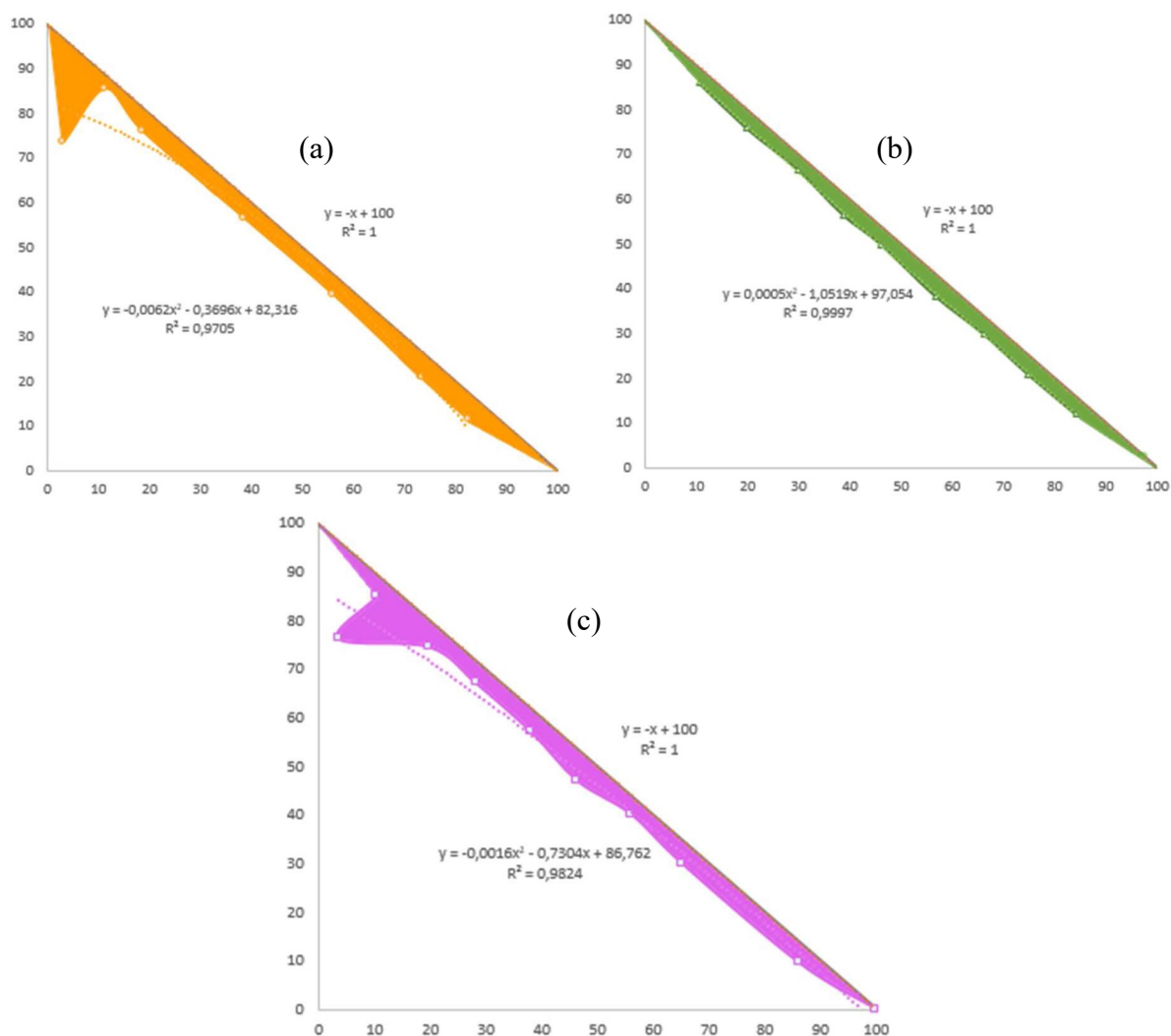


Figura 5. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, UNP 130, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1. (Autoria própria)

Busca-se encontrar sistemas com grandes áreas de região microemulsionadas, pois são elas as responsáveis pela absorção da água. Na tabela 2 estão dispostas as respectivas áreas das regiões microemulsionadas dos sistemas estudados para cada proporção das fases orgânicas.

Tab 2. Área da região microemulsionada dos sistemas UNP 130 e L/70, com limites de integração de 60% a 80% da fase oleosa. (Autoria própria)

Fase Orgânica Querosene/Heptano	L/70	UNP 130
1:3	381	37,41
1:1	270,33	76,23
3:1	321	85,57

De acordo com a Tabela 2, todos sistemas contendo o L/70 possuem boas áreas de formação de microemulsão A/O, entretanto o sistema que apresenta maior região microemulsionada foi o de fase orgânica de composição 1:3 (querosene:heptano). Os líquidos compostos pelo tensoativo UNP 130 apresentaram áreas bem menores devido seu alto valor de BHL que não favorece a formação de microemulsão do tipo água em óleo, mas óleo em água.

3.3. Medida da condutividade

Microemulsões não iônicas com baixo teor de água formam micelas inversas dentro de uma fase oleosa contínua e sua condutividade elétrica é igual à da fase oleosa [13]. Portanto, nos sistemas formados por ÁGUA / L/70 / QUEROSENE – HEPTANO as microestruturas são caracterizadas como micelas inversas A/O para a

região bifásica pois a condutividade diminui em função da presença da fase oleosa em excesso.

As variações nas curvas referentes a condutividade são apresentadas para os sistemas contendo L/70 e UNP 130. Como a água é responsável pela condução da corrente elétrica, a mistura binária de tensoativo e fase oleosa só apresenta condutividade após a adição do primeiro volume de água. O ponto máximo da condutividade representa que a mistura ternária está no meio da região de microemulsão, e o decaimento na curva de condutividade é gerado quando a mistura está no fim da região de microemulsão, próximo a região de duas fases e o limite de solubilização da água. Chega um ponto em que as micelas não conseguem mais absorver água e acabam sendo diluídas. Ao comparar o comportamento das três composições de fase oleosa do sistema contendo o UNP 130 (Figura 6) no ponto máximo de condutividade, observou-se que as composições que apresentaram maior condutividade foram a de 25 % querosene e 75 % heptano assim como a composta por 50 % querosene e 50 % heptano chegando ao mesmo ponto de condutividade. Já no segundo sistema utilizado, constituído pelo tensoativo L/70 (Figura 7), a proporção que alcançou maior condutividade foi a de 50 % querosene para 50 % de heptano. Ao passar do limite de solubilização da água o sistema entra em região de duas fases e a condutividade decai drasticamente. Essa região não é mais de microemulsão e portanto não consegue mais absorver a água do gás, logo não é do interesse desse estudo.

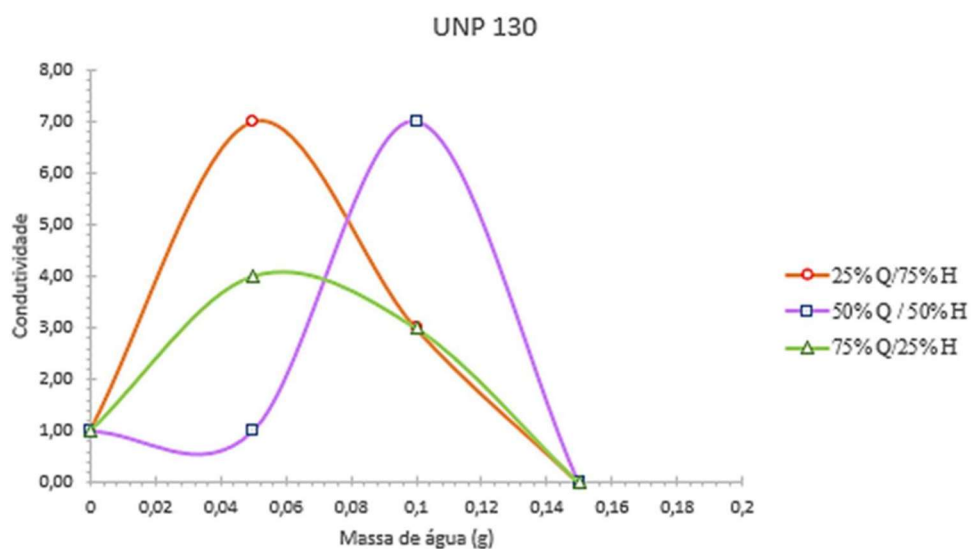


Figura 6. Gráfico da condutividade versus a massa de água do sistema com UNP 130 e as respectivas fases orgânicas (Autoria própria).

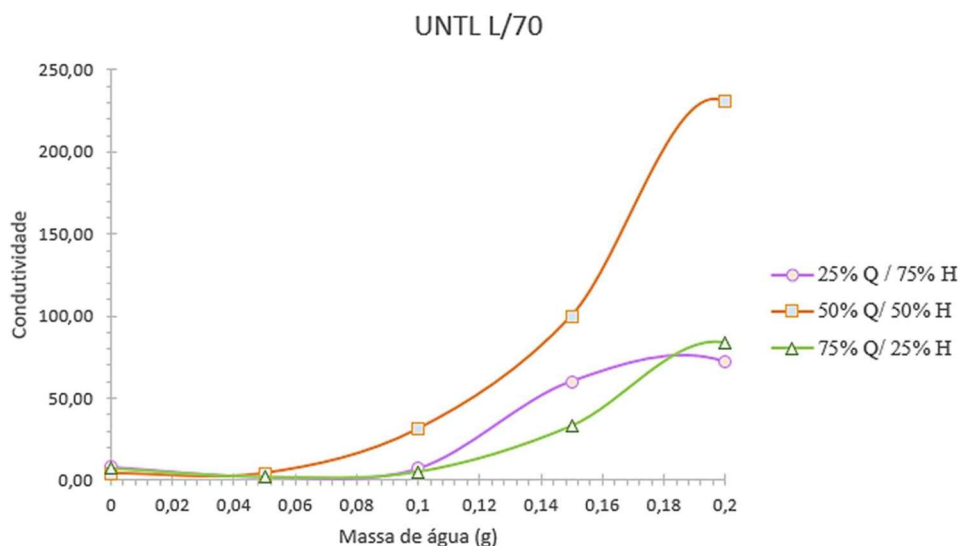


Figura 7. Gráfico da condutividade versus a massa de água do sistema com UNTL L/70 e as respectivas fases orgânicas (Autoria própria).

4. CONCLUSÕES

Diante do exposto, nota-se que os líquidos formulados a partir de sistemas ternários contendo o tensoativo não- iônico L/70, água e misturas de querosene:heptano tem características de microemulsões água em óleo. Analisando os sistemas utilizados, os compostos pelo tensoativo L/70 se destacaram quanto suas áreas microemulsionadas bem como por suas condutividades sendo os mais indicados dentre os sistemas para o uso como líquidos dessecantes na desidratação do gás natural.

Quanto as condutividades medidas, nota-se que seguem um padrão, aumentando à medida que se adiciona água até chegar a um ponto de máximo e depois decaem. A explicação para este comportamento está nas transições microestruturais que ocorrem nas micelas devido o constante aumento no volume de água no sistema o que culmina na formação de duas fases na amostra.

A formulação e caracterização destes líquidos permite a ampliação do conhecimento acerca do uso de microemulsões no método da absorção gasosa aplicada na desidratação do gás natural, tendo em vista que os sistemas binários compostos por tensoativo e fase oleosa mostrando, dessa forma, que os sistemas conseguem absorver a água presente no gás natural.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] PROSSIM. Natural Gas Dehydration Unit. 2010. Disponível em <http://tegdehydration.prosim.net/E12_tegdehydration.pdf>.
- [4] 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.
- [5] PELIZZETTI, E., PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. Analytica Chimica Acta, V. 169, p. 1-29, 1985
- [6] WINSOR, P. A. Hidrotopy, solubilization and related emulsification processes I to VIII. Transactions Faraday Society. V.44, p 376, 1948.
- [7] WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. Surfactants and subsurface remediation. Environmental Science and Technology. v. 26, p.2324-2330, 1992.
- [8] PEGADO, Roberta de Melo. Estudo das propriedades físico químicas de biocombustíveis microemulsionados. Tese de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal/RN, 2008.
- [9] MANIASSO, N. Ambientes em química quântica, Química Nova, Vol. 24, No 1, 87-93, 2001.
- [10] DUARTE, L. J. N. Estudo de sistemas microemulsionados para evitar sais de cálcio em incrustações industriais. 2001. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.
- [11] 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.
- [12] CRUZ, Kelle Gomes. Sistemas microemulsionados à base de tensoativos hidrocarbônicos para aplicação como suportes para dispersão de compostos antibióticos. 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2013.
- [13] 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.