

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE SISTEMA MICROEMULSIONADO PARA A SEPARAÇÃO DE ISÔMEROS DO XILENO UTILIZANDO CG-DIC

AUTORES:

Kaline Arruda de Oliveira Santos (**Santos, K. A. O.**); Katherine Carrilho de Oliveira (**Oliveira, K. C.**); Afonso Avelino Dantas Neto (**Dantas Neto, A. A.**); Tereza Neuma de Castro Dantas (**Dantas, T. N. C.**).

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE SISTEMA MICROEMULSIONADO PARA A SEPARAÇÃO DE ISÔMEROS DO XILENO UTILIZANDO CG-DIC

Abstract

Petroleum is a mineral oil composed by a mixture of organic and inorganic compounds that participates of the energy matrix of the major economic powers of the world. There is a technical-scientific demand for new methods to obtain more pure oil products, where these countries assume a prominent role in the obtaining of these new methods. This study was conducted seeking to investigate the potential of a microemulsion system in the spontaneous selection of isomers derived from petroleum (xylene), in the formation microemulsion microstructures. First a ternary phase diagram was obtained and the gas chromatography was used as analytical technique. The proposed analytical method was very satisfactory to investigate the potential for xylene selection by the studied microemulsion system and also can be applied in the quantification of xylene. The Winsor I region, that was investigated in this work, presents micellar spherical aggregates that are nonselective for xylene isomers.

Introdução

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos que participa da matriz energética das principais potências econômicas do mundo sendo a sua principal fonte de energia. Considerado como uma fonte de energia não-renovável há uma forte tendência mundial de abandonar a prática da “queima” dos derivados de petróleo para gerar energia e substituí-lo por outras fontes de energia renováveis, de forma que os seus derivados sejam utilizados para fins mais “nobres”. Nesse sentido, existe uma demanda técnico-científica em busca de novos métodos para a obtenção de derivados de petróleo cada vez mais puros, com praticidade e baixo custo operacional. Dentre os inúmeros derivados do petróleo os isômeros assumem um papel de destaque em busca desses novos métodos, pois são compostos com propriedades físico-químicas muito semelhantes e a obtenção de isômeros puros é muito difícil.

Os isômeros derivados do petróleo utilizados nesse estudo foram o 1,2-dimetilbenzeno, 1,3-dimetilbenzeno e 1,4-dimetilbenzeno, também conhecidos como *orto*, *meta* e *para*-xilenos. Os isômeros do xileno são constitucionais, ou seja, possuem a mesma fórmula molecular, mas se diferenciam pelas suas conectividades, por isso, possuem temperaturas de fusão e de ebulição muito próximas, de onde se explica a difícil obtenção de produtos puros através dos métodos tradicionais de separação.

As microemulsões, por sua vez, são misturas homogêneas, complexas, formadas por uma fase orgânica, uma fase aquosa e um tensoativo, e, dependendo de sua composição, formam estruturas micelares de diferentes formas e tamanhos e que conferem as mesmas, propriedades específicas podendo ser utilizadas em diversas aplicações.

Este trabalho foi desenvolvido para investigar o potencial do sistema microemulsionado na seleção espontânea de um dos isômeros do xileno na formação de suas microestruturas, as micelas, e sua potencial aplicação na separação desse tipo de mistura.

Metodologia

Reagentes

Os reagentes, padrão analítico, utilizados para a construção do diagrama de fase foram: o xileno (Vetec); o polioxietileno sorbitan monolaurato (Sigma) e água destilada.

Os reagentes utilizados no preparo das amostras para análise e das soluções padrão para construção dos gráficos de calibração foram: metanol, de grau espectroscópico (Panreac), o o-xileno (Fluka Analytical, $\geq 98,0\%$), o p-xileno ($\geq 99,0\%$) e o m-xileno (p.a.) (Sigma Aldrich).

Equipamentos

Para a determinação das regiões dos diagramas de fases foram utilizados: balança analítica da Precisa, modelo 240A; agitador magnético Fisaton; centrífuga Quimis e vidrarias de laboratório.

As análises cromatográficas foram realizadas em um CG/MS - VARIAN, modelo 3800/2200, equipado com um injetor automático modelo CP8410, detector por ionização de chama (DIC) e interfaceado pelo software Saturn WS.

Construção de diagrama de fase

O diagrama de fase foi construído através da pesagem dos componentes, seguida de titulação mássica. Como o sistema possui três componentes foi construído um gráfico ternário, onde cada lado de um triângulo retângulo representa o percentual, em massa, de um componente, variando em uma escala de 0 - 100%.

A classificação utilizada para as diferentes fases do sistema em estudo foi proposta por Winsor (1948) e são as seguintes: em Winsor I, a mistura é composta por uma fase inferior microemulsionada e uma fase superior constituída por um excesso de fase orgânica; em Winsor II, a fase microemulsionada (superior) está em equilíbrio com a fase aquosa (inferior); em Winsor III, a microemulsão é a fase localizada entre as fases orgânica (superior) e aquosa (inferior); e, em Winsor IV, a mistura dos componentes forma uma única fase microemulsionada. Os limites entre as diferentes fases são determinados através da mudança visual de aspecto e confirmados por centrifugação. Se a mistura é transparente, e após centrifugação, apresenta-se como uma mistura homogênea, é classificada como Winsor IV; o contrário, se a mistura é heterogênea, as fases são analisadas e classificadas como Winsor I, II ou III.

Identificação de pontos no diagrama

Como o objetivo do trabalho é avaliar o potencial do sistema microemulsionado na separação de isômeros, a região do diagrama de fase escolhida para esse propósito está localizada em Winsor I, onde será investigada a composição da fase orgânica em excesso. Então, foram escolhidos três pontos aleatórios na região de Winsor I e realizadas as análises cromatográficas para avaliar alguma alteração na composição da fase orgânica.

Preparo das amostras

Foram analisadas três amostras obtidas conforme a ilustração da Figura 1. Todas as amostras possuíam a mesma concentração do analito.

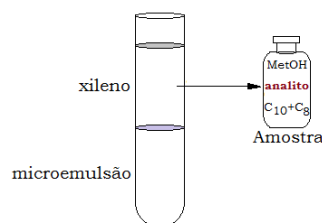


Figura 1. Representação esquemática da composição das amostras analisadas.

De acordo com a Figura 1, a amostra foi preparada a partir da fase orgânica em equilíbrio com a microemulsão. Foi tomada uma alíquota referente a 2% dessa fase em excesso, 2% de decano e 2% de octano, em metanol (94%).

Condições cromatográficas

O método cromatográfico utilizado foi baseado em trabalhos encontrados na literatura [2-4] e conhecimentos prévios sobre a técnica de cromatografia gasosa (CG). O objetivo específico foi aplicar a técnica na separação dos isômeros do dimetilbenzeno (ou xileno), utilizando CG-DIC (detector por ionização de chama) e os materiais já existentes no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT) da UFRN. As condições de análise foram as seguintes: o gás de arraste foi o hélio (5.0 analítico, White Martins); a injeção foi realizada através de injetor automático, introduzindo 1 µL de amostra, sob uma temperatura de 230 °C; o fluxo do gás de arraste se manteve constante e igual a 1 mL/min; a temperatura do detector foi de 250 °C e a programação do forno iniciou a uma temperatura de 40 °C (1 min) e aumentou para 200 °C (8 °C/min). A coluna utilizada foi uma capilar de sílica fundida de baixa polaridade, com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme de 0,25 µm e fase estacionária composta por 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano (VARIAN – CP8751).

Construção do gráfico de calibração

O gráfico de calibração foi obtido através do método do padrão interno [5]. Foram utilizadas duas substâncias como padrão interno (o decano e o octano) para que este método possa ser utilizado em outros trabalhos. O objetivo específico de construir um gráfico de calibração foi avaliar parâmetros estatísticos para determinar a confiabilidade do método e utilizá-lo em futuras análises quantitativas. Foram preparadas dez soluções padrões de concentrações diferentes e dentro da faixa de concentração esperada para o analito (1,0 – 2,0)% (m/m). Para compor cada solução padrão, além dos padrões internos e os isômeros do xileno (*p*-, *m*- e *o*-xileno) foi utilizado como solvente o álcool metílico (grau espectroscópico). Cada componente da solução padrão foi analisado separadamente para a determinação dos seus tempos de retenção. O xileno (p.a.) utilizado para a construção do diagrama de fase também foi analisado. Todas as análises foram realizadas em triplicata e sob as mesmas condições de temperatura.

Resultados e Discussão

Diagrama de fase

A Figura 2 apresenta o diagrama ternário que mostra as diferentes fases em equilíbrio, constituídas pelo Tween 20, a água e o xileno.

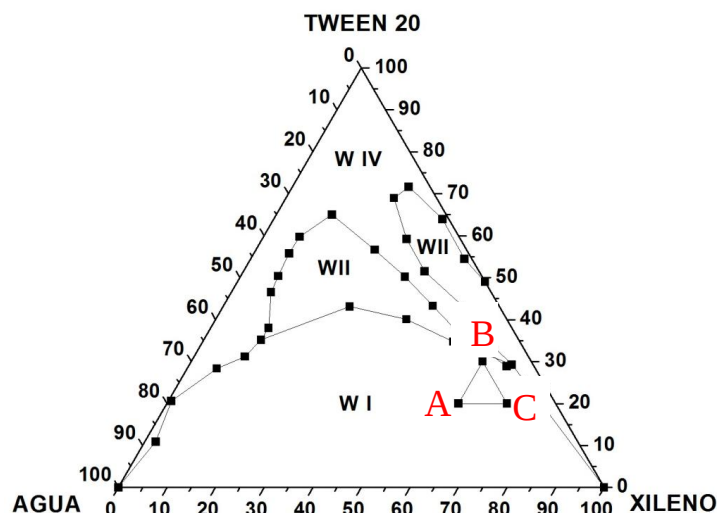


Figura 2 – Gráfico ternário do sistema água – Tween 20 – xileno.

O gráfico apresentado mostra três diferentes regiões: Winsor I, II e IV. A região de Winsor I predomina em grande parte do diagrama de fase. Neste sistema, em pontos com concentração de tensoativo menor que 40%, uma maior proporção de óleo favorece a formação de emulsões, o que justifica uma maior dificuldade em separar a fase microemulsionada do excesso de fase orgânica. As emulsões formadas nesta região possuem baixa mobilidade. A área próxima ao vértice do xileno, com até 30% de tensoativo e 60% de xileno possui uma rápida separação entre as fases, sendo esta a utilizada em nossas análises. A região de Winsor II aparece em dois momentos do diagrama, separadas por uma região de Winsor IV. As microemulsões localizadas entre as regiões de Winsor II possuem um aspecto de gel e são de difícil agitação. A região de microemulsão (Winsor IV) predomina próximo ao lado Tween 20 - água. A fluidez das microemulsões, neste sistema, aumenta em direção ao vértice da água.

Como foi dito anteriormente, foram investigados três pontos. Entende-se por *ponto*, um lugar qualquer, no diagrama de fase, onde sua localização define uma concentração única para os componentes do sistema, de acordo com a escala considerada. No gráfico da Figura 2, a região delimitada por um triângulo, cujos vértices estão representados pelas letras A, B e C, são as três composições estudadas. A Tabela 1 resume os percentuais dos componentes das misturas.

Tabela 1. Composição dos pontos A, B e C do diagrama de fase.

PONTOS	TWEEN 20 (%)	XILENO (%)	ÁGUA (%)
A	30	60	10
B	20	60	20
C	20	70	10

Após a formação de cada ponto através da pesagem dos componentes, estes foram agitados vigorosamente e, logo em seguida, centrifugados. De acordo com a Tabela 1 os pontos A e B possuem diferentes concentrações de tensoativo e água e mesma concentração de xileno (60%); os pontos B e C possuem mesma concentração de tensoativo (20%) e diferentes concentrações de água e xileno; e, os pontos A e C possuem a mesma concentração de água (10%). Todos os pontos estão localizados em uma região de micelas esférica do tipo direta. Os pontos A e B obtiveram uma boa separação, o ponto C formou uma mistura leitosa, característica de uma emulsão, e somente após

centrifugação ocorreu separação entre as fases, suficiente para realizar a amostragem do excesso de fase orgânica.

Análise Cromatográfica

Curvas de calibração

As curvas descrevem a relação entre a área dos picos dos constituintes e a sua massa, corrigidas pela área do pico e a massa do padrão interno. O cromatograma específico obtido pela análise geral das soluções padrão é mostrado na Figura 3.

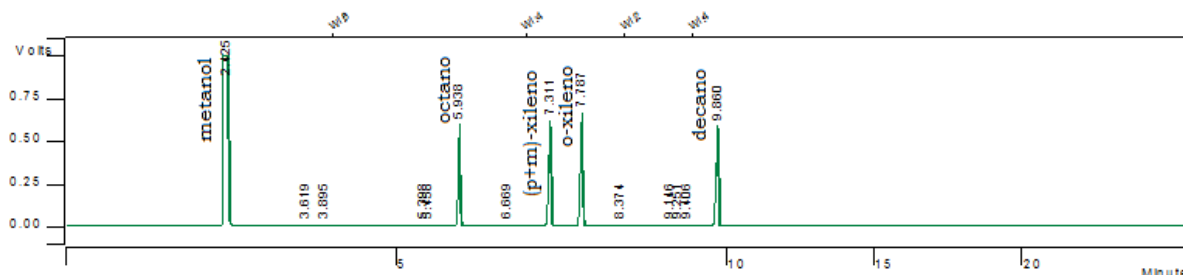


Figura 3. Cromatograma específico da análise em CG das soluções padrão.

A Figura 3 mostra o perfil cromatográfico gasoso, obtido através de um detector por ionização de chama. Em cada solução padrão composta por metanol ($t_r = 2,425$ min); octano ($t_r = 5,938$ min); *p*- e *m*-xileno ($t_r = 7,311$ min); *orto*-xileno ($t_r = 7,787$ min); e decano ($t_r = 9,860$ min), nas condições analisadas, obteve-se picos com boa resolução. Como pode ser observado neste cromatograma, os picos do *p*- e *m*-xileno coeluem, impossibilitando a análise quantitativa de cada um, separadamente. A Tabela 2 contém o resumo dos dados das curvas de calibração.

Tabela 2. Dados dos gráficos de calibração.

Substância	Equação	R ²
<i>p</i> + <i>m</i> -xileno	$y = 1,0798x - 0,0167$	0,9903
<i>o</i> -xileno	$y = 1,0152x + 0,0816$	0,9960
Xileno (mistura)	$y = 1,1833x - 0,215$	0,9819

As equações contidas na Tabela 2 descrevem o comportamento dos isômeros do xileno em relação a resposta do aparelho utilizando a calibração pelo método do padrão interno, que neste estudo o padrão interno considerado foi o decano. Segundo Lanças (2004), este tipo de calibração é muito empregado e seguro, pois independe das mudanças de algumas variáveis experimentais importantes na análise cromatográfica, tais como: temperatura da coluna, fluxo do gás de arraste, tamanho da amostra e a forma de injeção da amostra (seringa ou válvula).

Foram construídas três curvas, a primeira, descreve o comportamento do *para*- e *meta*-xilenos em relação ao padrão interno, e nos permite realizar uma análise quantitativa (em gramas) dessas duas substâncias juntas, determinando também o seu percentual no xileno (mistura) utilizado nos experimentos. A segunda curva, determina da mesma forma da primeira, que o *orto*-xileno seja quantificado e seu percentual na mistura, identificado. E por fim, também foi construída uma curva para o xileno (mistura) que será utilizada para auxiliar os cálculos dos isômeros do xileno e na determinação do erro analítico.

Análise dos pontos do diagrama de fase

Na análise cromatográfica, além dos pontos do diagrama (A, B e C), foi necessário realizar também a análise do xileno (p.a) para servir como referência na investigação de alguma mudança em sua composição. A Tabela 3 mostra os resultados das análises.

Tabela 3. Percentuais dos componentes do xileno antes e após a formação de uma microemulsão.

AMOSTRAS	ÁREA DOS PICOS				CONSTITUINTES DO XILENO (%)		
	(p+m)-XILENO	o-XILENO	Não identificado	XILENO	(p+m)-XILENO	o-XILENO	Não identificado
Xileno (p.a)	413243	112546	671076	1196865	34,53	9,40	56,07
PONTO A	284863	77719	466802	829384	34,35	9,37	56,28
PONTO B	290043	79001	473528	842572	34,42	9,38	56,20
PONTO C	241684	65933	392861	700478	34,50	9,41	56,08

Os resultados não mostram diferença entre o xileno (p.a) (sem participar da formação da microemulsão) e o excesso de fase orgânica dos pontos A, B e C. Mesmo variando a concentração de tensoativo, de água e xileno, a estrutura micelar (esférica do tipo direta) não modifica. Desta forma, a seleção espontânea da organização da micela por um dos isômeros não foi observada. Outras áreas do diagrama serão investigadas em estudos futuros para verificar se uma mudança na estrutura micelar pode ou não modificar este comportamento.

Um estudo quantitativo foi realizado para comparar as massas de xileno obtidas através de pesagem e os seus valores teóricos obtidos pelo cálculo através da linearização do método. Também foi calculado o erro para verificar a eficiência do método desenvolvido na quantificação de substâncias. A Tabela 4 resume os resultados dos cálculos.

As massas dos constituintes das amostras foram determinadas utilizando a equação (1).

$$m_a = \frac{m_a}{m_{pi}} \times m_{pi} \quad (1)$$

onde,

m_a é a massa calculada do xileno;

m_{pi} é a massa do padrão interno, obtida por pesagem.

E, o cálculo do erro (ε) foi realizado através da equação (2):

$$\varepsilon = \frac{m_p - m_c}{m_p} \quad (2)$$

onde,

m_p é a massa adquirida através de pesagem.

m_c é a massa calculada pelo método.

Tabela 4. Dados comparativos entre a massa do xileno pesada e a calculada.

AMOSTRA	Massa do xileno (g)		ϵ
	m_p	m_c	
PONTO A	0,1043	0,1010	-0,0033
PONTO B	0,1081	0,1141	0,0059
PONTO C	0,1069	0,1092	0,0023

Os dados da Tabela 4 revelam valores satisfatórios entre a massa obtida através da pesagem (m_p) e a calculada (m_c) utilizando o método de análise. O erro está dentro dos limites permitidos ($\pm 0,01$) e o método desenvolvido pode ser utilizado na análise quantitativa do xileno [6].

Conclusões

O método analítico proposto foi bastante satisfatório na investigação do potencial do sistema microemulsionado estudado (Tween 20/xileno/água), podendo também ser aplicado na quantificação do xileno (mistura) em amostras de hidrocarbonetos que não contem os padrões internos utilizados pelo método (decano e octano), pois o erro ficou dentro dos limites permitidos. A região de Winsor I, investigada através dos pontos A, B e C, forma agregados micelares esféricos não seletivos aos isômeros do xileno. Estudos serão realizados com o objetivo de investigar pontos em outras regiões do diagrama e também sistemas com outros componentes.

Agradecimentos

À Agência Nacional do Petróleo (ANP), ao PRH-14, ao PPGQ e a UFRN.

Referências Bibliográficas

1. WINSOR, P. A. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. Trans. Faraday Soc., v. 44, p. 376-398, 1948.
2. SILVA, F. L. N. et al. Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí. Química Nova, v. 32, n. 1, p. 56-60, 2009.
3. WIEDEMANN, L. S. M.; D'AVILA, L. A.; AZEVEDO, D. A. Brazilian Gasoline Quality: Study of Adulteration by Statistical Analysis and Gas Chromatography. J. Braz. Chem. Soc., v. 16, n. 2, p. 139-146, 2005.
4. FLUMIGNAN, D. L. et al. Screening brazilian automotive gasoline quality through quantification of saturated hydrocarbons and anhydrous ethanol by gas chromatography and exploratory data analysis. Chromatographia, v. 65, p. 617-623, 2007.
5. LANÇAS, F. M. . Validação de Métodos Cromatográficos de Análise. 6. ed. Sao Carlos: Rima Editora, 2004. v. 6. 62 p.
6. HARRIS, D. C. *Ánálise Química Quantitativa*. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.862p.