

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Obtenção de ACS por irradiação microondas e avaliação de sua CMC

AUTORES:

¹Ricardo Fernandes dos Santos, ¹Diogo Rodrigues Silva, ¹Marta Costa, ¹Alex Nascimento Barros, ¹Carlos R. O. Souto

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Química - DQ, Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Laboratório de Química Orgânica Aplicada - LAQOA, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

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.

Obtenção de ACS por irradiação microondas e avaliação de sua CMC

Abstract

Surfactants are amphipathic substances which if added to a formulation cause changes in their physical and chemical behavior. Depending on their action in the formulations these compounds have application as different kinds of additives (dispersants, lubricants, solubilizers, flocculants, etc.) and different fields (inhibition of corrosion, oil recovery, drilling fluids etc.). In proceedings involving surfactant the determination of surface tension and CMC are important requirements related to their acting efficiency. In this paper we evaluated the behavior in aqueous and in saline solution of Sodium Acylcarboxylate (ACS), derived from sunflower oil, and each case, we determined its critical micelle concentration (CMC). The synthesis of ACS was performed by microwave irradiation, followed by a phase separation of byproduct, glycerol, in quantitative yield and shorter reaction time that described for classical synthesis. The tensiometric method used for analysis the concentrations of Sodium Acylcarboxylate was the ring method from Dunouy. The results obtained both in water and in saline solution are $4,3923 \times 10^{-4}$ e $3,19455 \times 10^{-4}$ mol/L respectively, lower than the values reported by Santos et al (2007). In saline, the value of CMC decreased due to partial neutralization of the charges, of the surfactant head at micelles, by salt ions. The CMC was established by analysis of the inflection point of the curve (corresponding to the intersection of the two trend lines) Surface Tension x ACS Concentration, which corresponds to the region where the tension of the solution decreases sharply.

Keywords: ACS, CMC, Surfactant, Surface Tension.

Introdução

Tensoativos ou surfactantes são moléculas anfifílicas que se caracterizam por possuírem duas regiões estruturais: uma hidrofílica e outra lipofílica (MORAIS & REZENDE, 2004). Possuem grande capacidade de adsorção nas interfaces ar- água, óleo-água, sólido-água e sólido-ar formando entre elas um filme molecular que reduz a tensão interfacial ou superficial desses sistemas (ATTWOOD & FLORENCE, 1983). Na interface ar-água, os grupos polares se direcionam para solução, próximo à superfície, e os grupos apolares para o ar, reduzindo esse contato, o que gera a diminuição.

Quando em solução aquosa diluída, os tensoativos ocupam a superfície do líquido diminuindo a força de coesão entre as moléculas do solvente. Com o aumento de sua concentração, observar-se, cada vez mais, um decréscimo na tensão superficial, até se atinja a concentração crítica (CMC) ocorrendo, então, a saturação da superfície. Neste ponto, começa a se formar espontaneamente agregados de dimensões coloidais (micelas). A partir daí, qualquer excesso exercerá pouco efeito (BARCELLOS; BEHRING & LUCAS, 2004), porque as micelas formadas se apresentam dispersas no seio da solução, não apresentando muito efeito na tensão superficial.

Nos processos envolvendo surfactante, a determinação da tensão assim como da CMC, são requisitos importantes por estarem diretamente relacionadas com a eficiência de sua atuação, sendo maior quando uma quantidade significativa de micelas está presente na solução. Nos processos industriais, a adição de pequenas quantidades de tensoativos em uma dada formulação causa mudança em seu comportamento físico-químico. Dependendo de sua ação nas formulações estes compostos possuem aplicação como dispersantes, umectantes, detergentes, antiespumantes, desengraxantes, lubrificantes, antiestáticos, amaciantes, espumantes, emolientes, penetrantes e solubilizantes (MALTA; NETO & SANTOS, 2009). Na indústria do petróleo, podem ser utilizados em várias aplicações como lubrificantes, inibidores de corrosão, na recuperação de petróleo e em fluidos de perfuração. Além disso, são economicamente viáveis uma vez que muitos podem ser obtidos por saponificação de óleos vegetais.

Atualmente, em qualquer procedimento, busca-se a redução e/ou eliminação de seus resíduos, de modo que a síntese orgânica se adéqüe aos parâmetros da Síntese Orgânica Limpa. Fatores como a diminuição do tempo gasto na execução de tarefas laboratoriais, um bom rendimento e pureza do produto, também são parâmetros que devem ser considerados (SANSEVERIANO, 2000). Na saponificação de óleos vegetais, tradicionalmente descrita na literatura, é necessário o uso de sistema de aquecimento com refluxo visando reduzir as perdas de solventes. Nessa exige-se, portanto, maior tempo gasto para montagem, resfriamento e recuperação do produto de reação, o qual pode ser reduzido se houver a troca da fonte de aquecimento (CERQUEIRA & TRINDADE, 2007), assim como pode se conseguir rendimento e pureza elevados.

Este trabalho tem como objetivos a obtenção do surfactante Acilcarboxilato de Sódio (ACS), derivado do óleo de girassol e isento de glicerol, através de irradiação por microondas e a determinação de sua Concentração Micelar Crítica (CMC) de sua em meio aquoso e solução salina.

Metodologia

Síntese do Acilcarboxilato de Sódio – ACS

Para a síntese do acilcarboxilato de sódio, pesou-se 50,0030g de óleo de girassol, em um béquer de 500 mL. Em outro béquer, pesou-se 10,0021g de hidróxido de sódio, em excesso, adicionando em seguida uma mistura de 200 mL de solventes água/etanol em proporção de 1:1, com agitação, até total dissolução do hidróxido. A solução básica foi adicionada ao óleo. A mistura reacional foi levada ao microondas em potência máxima durante 5,5 minutos. Ao produto resultante foi adicionada uma solução saturada de cloreto de sódio, gelada. O acilcarboxilato de sódio aglomera-se e flutua nesta solução:



Figura 1.

Isto possibilita a filtração à vácuo do produto, e separação do glicerol através de sucessivas lavagens:

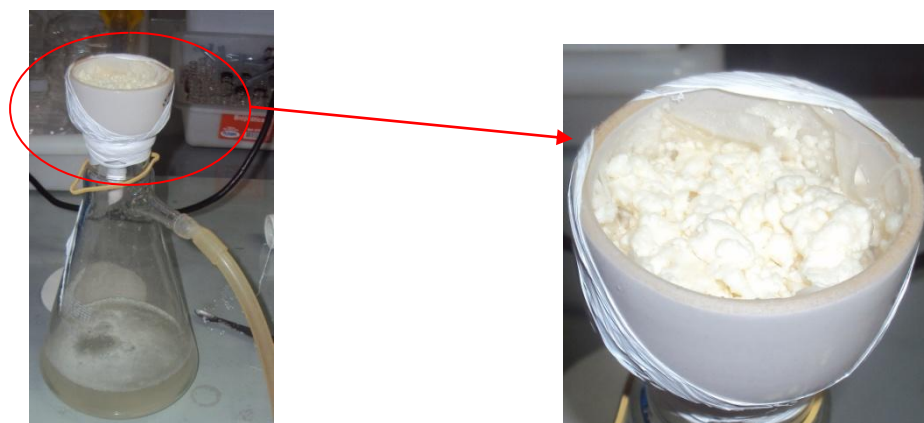


Figura 2. Filtração a vácuo.

Figura 3.

Após filtração, o acilcarboxilato é colado para secar a temperatura ambiente e em seguida pulverizado:

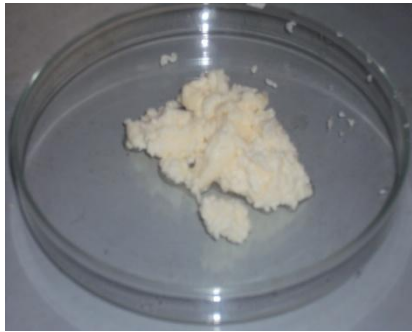


Figura 4.



Figura 5.



Figura 6. ACS pulverizado.

A pulverização foi realizada para uma melhor dissolução do tensoativo, e conseqüente melhor interação com as fases, devido à maior superfície de contato existente com o produto na forma de pó.

Determinação da Concentração Micelar Crítica – CMC

A concentração micelar crítica do ACS, isento de glicerol, pode ser determinada através de medidas da variação de propriedades físicas (tensão superficial, viscosidade, espalhamento de luz, condutividade elétrica, pressão osmótica e solubilidade) em função da concentração do surfactante. No presente trabalho, a CMC foi estabelecida pela curva de Tensão Superficial x Concentração de ACS, onde se pode perceber uma diminuição da tensão com o aumento da concentração do tensoativo até o valor da concentração crítica, onde deste ponto em diante a tensão superficial da solução permanece praticamente constante.

O método tensiométrico utilizado para determinar as tensões das várias concentrações de acilcarboxilato de sódio nas soluções foi o método do anel, utilizando um tensiômetro DuNouy Tensiometers, da CSC SCIENTIFIC COMPANY, INC. com escala de divisão de 0,1 mN/m equipado com um anel de Pt-Ir-20. Tal método baseia-se na medida da força máxima necessária para destacar um anel da superfície líquida. (Figuras 7 e 8)

Para se realizar as medidas, foram preparadas soluções de 20 mL de ACS a $2,007 \times 10^{-2}$ M, que foram submetidas a sucessivas diluições com água destilada e solução 0,1 M de cloreto de sódio, a temperatura de 25°C.



Figura 7. Tensiômetro DuNouy.

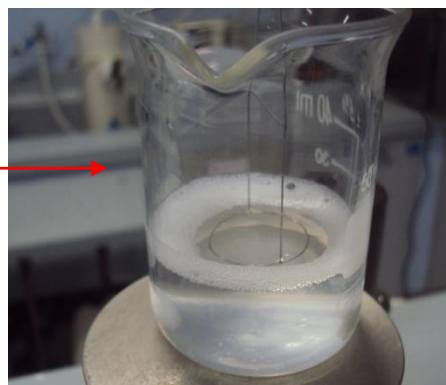


Figura 8.

Resultados e Discussão

Síntese do Acilcarboxilato de Sódio através de Irradiação com Microondas

Na síntese do acilcarboxilato de Sódio através de irradiação com microondas teve por objetivo a obtenção do produto isento de glicerol, o que foi alcançado devido à eficácia do método de separação: filtração à vácuo com sucessivas lavagens com solução salina saturada, gelada. Além deste objetivo, também pode confirmar o bom rendimento: todo o óleo foi saponificado, e redução do tempo de reação com a troca da fonte de aquecimento das reações de saponificação descritas na literatura, por irradiação com microondas.

Determinação da Concentração Micelar Crítica

A avaliação da concentração micelar crítica (CMC) em meio aquoso e aquoso-salino foi realizada, em cada caso, medindo-se a tensão em função da variação na concentração, conforme ilustram os seguintes gráficos:

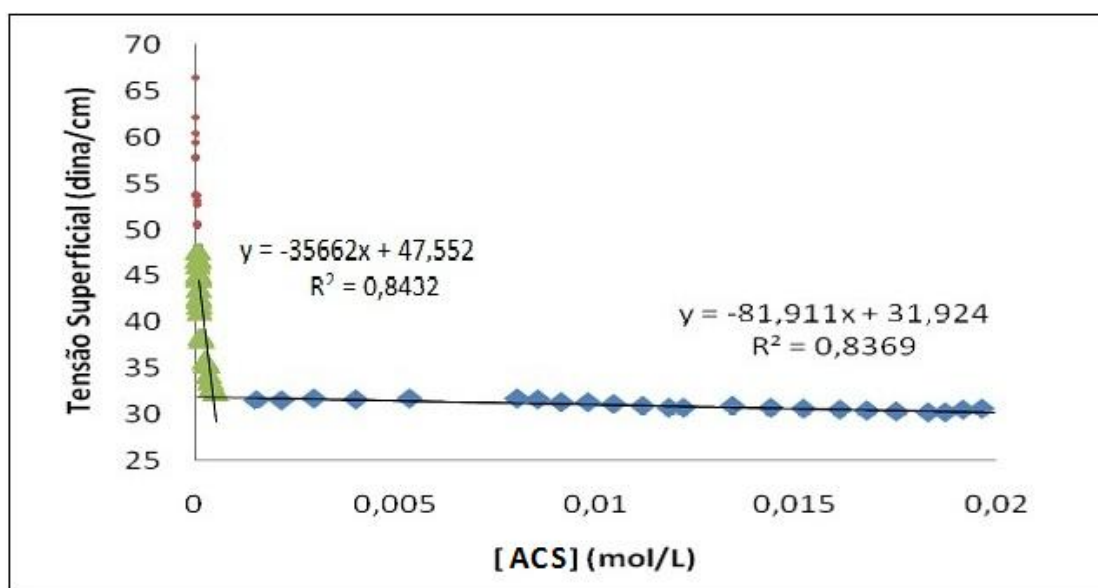


Figura 10. Determinação da Concentração Micelar Crítica do ACS em água destilada.

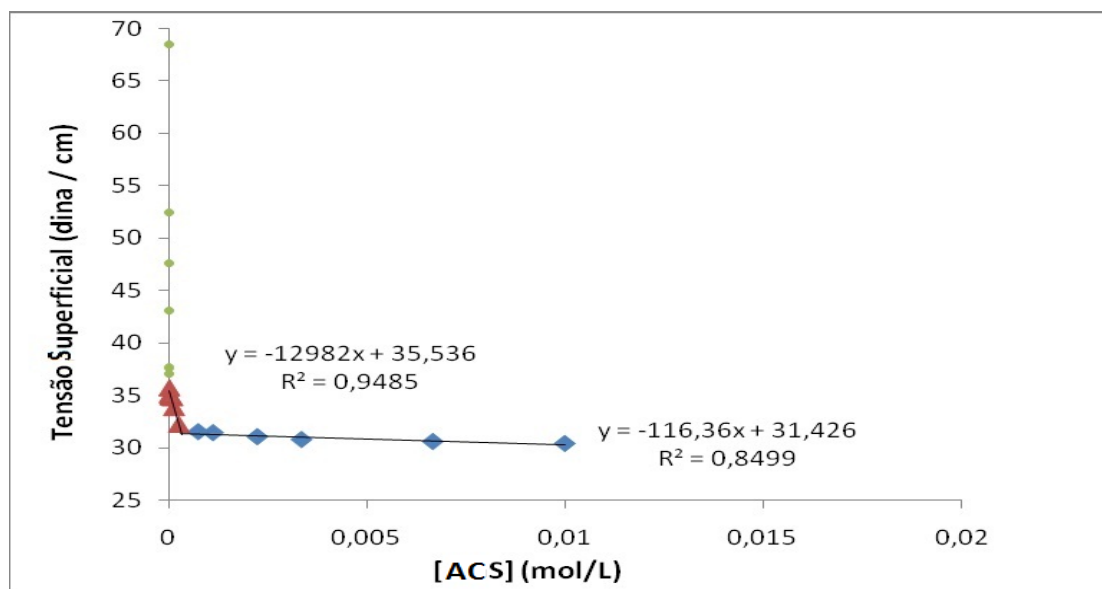


Figura 11. Determinação da Concentração Micelar Crítica do ACS em Solução de 0,1M de NaCl.

A CMC é determinada a partir do ponto de inflexão, onde a tensão superficial da solução diminui acentuadamente, ponto onde se inicia a formação de micelas, e que corresponde a intersecção das duas retas. Os valores obtidos foram os seguintes:

TENSOATIVO	CMC (mol/L) (Água destilada)	CMC (mol/L) (Solução 01,M de NaCl)
ACS	$4,3923 \times 10^{-4}$	$3,19455 \times 10^{-4}$

Tabela 1. CMC's do Acilcarboxilato de Sódio.

Pode se observar que os resultados obtidos para CMC do ACS (Tabela 1) tanto em água destilada como em solução salina diferem dos valores apresentados por SANTOS et al (2007), que foram de $5,66 \times 10^{-3}$ mol/L e $3,99 \times 10^{-3}$, respectivamente. Provavelmente essa inconsistência de resultados pode estar relacionada à pureza do acilcarboxilato de sódio, como consequência do método empregado na produção. Através da técnica empregada neste trabalho houve uma boa separação da glicerina, obtendo-se, como produto, um sólido branco de aspecto não oleoso (Figura 6). Esse subproduto, quando presente, confere aspecto oleoso e turvação no ACS. A presença de glicerol na solução de tensoativo faz aumentar a tensão superficial, devido à presença dos grupos hidroxila que formam pontes de hidrogênio com a água. Estas interações são fortes, fazendo com que estes solutos evitem a interface (FERREIRA, 2009). De forma comparativa, o valor da CMC diminui em presença da solução salina. Isto ocorre porque os íons do sal neutralizam as cargas das micelas, o que diminui a atmosfera iônica ao redor da “cabeça” polar do tensoativo e a repulsão eletrostática entre elas (MORAIS & REZENDE, 2004).

Conclusões

A obtenção do acilcarboxilato de sódio por irradiação com microondas ocorreu em rendimento quantitativo, com a saponificação de todo óleo de girassol e redução do tempo de reação para 5,5 min, bem menor quando comparado ao do método clássico, que leva cerca de 2h e necessita das etapas de *work up* de separação da glicerina e remoção do solvente. Os valores de CMC para o ACS em água destilada e solução salina foram $4,3923 \times 10^{-4}$ mol/L e $3,19455 \times 10^{-4}$ mol/L. Como esperado, a presença dos íons neutraliza parcialmente a carga das “cabeças” do tensoativo, reduzindo a repulsão eletrostática e o valor da CMC menor.

Agradecimentos

Ao PRH-30 ANP pelo apoio financeiro, aos membros do LAQOA pela companhia e profissionalismo e em especial ao amigo Diogo Rodrigues pela parceria constante.

Referências Bibliográficas

ATTWOOD, D., FLORENCE, A.T. “Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology.” 1. ed., *Chapman & Hall, London*, 1983.;

BEHRING, J. L. et al. Adaptação no Método do Peso da Gota para Determinação da Tensão Superficial: Um Método Simplificado para a Quantificação da CMC de Surfactantes no Ensino da Química. **Química Nova**, Vol. 27, No. 3, 492-495, 2004.;

CERQUEIRA, Rita de Cássia Araújo; TRINDADE, Monique Eva de Jesus. Saponificação Assistida por Forno de Microondas Doméstico. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 2, 2007, João Pessoa – PB.;

Du-Nouy, P. L.; *J. Gen. Physiol.* 1919, 1, 521.;

FERREIRA, João Paulo Medeiros. **Tensão Superficial – sua natureza e efeitos**. Disponível em: http://www.spq.pt/boletim/docs/BoletimSPQ_093_043_09.pdf. Acesso em 04 de maio 2011.;

MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. **Química Nova**. v. 27, n. 5, p. 701-705, 2004.;

NETO, Érico Teixeira; MALTA, Marcos Maziero; SANTOS, Ronaldo Gonçalves dos. Medidas de Tensão Superficial pelo Método de Contagem de Gotas: Descrição do Método e Experimentos com Tensoativos Não-Iônicos Etoxilados. **Química Nova**, Vol. 32, No. 1, 223-227, 2009.;

RAJAGOPALAN, Raj; HIEMENZ, Paul C.. Principles of colloid and surface chemistry. 3ª ed. Califórnia: Marcel Dekker, 1997.;

SANSEVERINO, A. M. Síntese Orgânica Limpa. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 102-107, Jan./Fev. 2000.;

SANSEVERINO, A. M. Microondas em Síntese Orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 660-667, Jul./Ago. 2002.;

SANTOS, Francisco Klebson G. et al. Determinação da Concentração Micelar Crítica de Tensoativos Obtidos a partir de Óleos Vegetais para Uso na Recuperação Avançada de Petróleo. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 4, 2007, São Paulo-SP.