

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



TÍTULO DO TRABALHO:

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE TENSOATIVO NÃO-IÔNICO EM MEIO SALINO

AUTORES:

^{1,2}Syllos Santos da Silva, ²Arlúcio Pereira do Nascimento Silva, ²João Paulo Souto de Amorim, ¹Osvaldo Chiavone-Filho, ¹Eduardo Lins de Barros Neto, ¹Douglas do Nascimento Silva.

INSTITUIÇÃO:

¹UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, ²INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO GRANDE DO NORTE

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPEURO, 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 6ºPDPEURO.

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE TENSOATIVO NÃO-IÔNICO EM MEIO SALINO

Abstract

The use of surfactants increases the efficiency of separation processes. The critical micelle concentration (CMC) represents the concentration at which the surfactants are in the form of micelles. The nonionic surfactants were used in a wide variety of cases throughout the world. The presence of salts affects the efficiency of separation processes. The aim of this study is to determine the CMC of a nonionic surfactant in the presence of some salts. Used were chlorides and sulphates of metals such as potassium, calcium, magnesium and sodium compared to the value of CMC in its absence. We observed no significant change in the CMC in the presence of these salts to the concentration range studied.

Introdução

Vários autores relatam que o emprego dos tensoativos tem aumentado a eficiência em vários processos de separação (Paria, 2008; Cowell et al., 2000). Um dado importante quando se emprega este tipo de reagente é conhecer o valor da Concentração Micelar Crítica (CMC). Esta concentração é o valor a partir da qual os tensoativos deixam de se encontrar dispostos apenas na interface e passam a se aglomerar na forma de micelas.

Os tensoativos são classificados de acordo com a forma com a qual a parte hidrofílica interage com a fase aquosa em tensoativos iônicos e tensoativos não-iônicos. Este segundo grupo apresenta maior tolerância a águas duras, boa solubilidade em água e baixos valores de CMC, produzem pouca espuma e representam cerca de 40% do consumo de surfactante em todo o mundo (Schmit, 2001).

Diversos autores mostram a influência da concentração de determinado sal no rendimento de seus processos (Bera et al, 2011; Sun et al., 2009). No entanto, são poucos os trabalhos que mostram a variação da CMC, para um mesmo tensoativo, em função de diversos sais (Sudholter e Engbert, 1979; Pi et al, 2007). Este trabalho destina-se a determinar a CMC de um tensoativo não iônico para diferentes sais.

Metodologia

Neste trabalho foi empregado um tensoativo derivado de um álcool laurílico etoxilado contendo 07 grupos etóxi (EO) (Massa molar = 494 g. mol⁻¹; Balanço Hidrofílico-Lipofílico =12,5). Foram preparadas 12 soluções padrão para determinação da CMC contendo: (1) EO 7 em água, (2) EO 7 + 2000 ppm de NaCl, (3) EO 7 + 2000 ppm de CaCl₂, (4) EO 7 + 2000 ppm de KCl; (5) EO 7 + 2000 ppm de MgCl₂ e (6) EO 7 + 2000 ppm de MgSO₄.

A CMC foi determinada plotando-se a tensão superficial como função da concentração de tensoativo para cada sistema. Para cada concentração, foi realizada a medida de tensão superficial no tensiômetro K100 (Kruss) usando o método da placa. As concentrações das soluções variaram desde 0,16 g/L de tensoativo até concentrações com valores de Tensão Superficial próximo a da água (γ_{H_2O} = 72,8 mN/m) na temperatura de 25 °C. A partir dos valores da concentração (g/L) *versus* Tensão

Superficial (γ) obtém-se um gráfico onde o ponto da intersecção de duas retas corresponde a CMC. Todas as curvas foram realizadas em duplicata.

Como citado por Zdziennicka e Janczuk (2008), para concentrações abaixo da CMC a isoterma de adsorção de Gibbs (Equação 2.1) mostra que a tensão superficial varia linearmente com o aumento da concentração.

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right) \quad (1)$$

Onde: Γ = Concentração superficial de excesso de tensoativo (mol.m^{-2})

γ = tensão superficial (mN.m^{-1})

C = concentração de tensoativos no seio da fase aquosa (mol.L^{-1})

R = constante dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T = temperatura absoluta (K)

Resultados e Discussão

As concentrações micelares críticas foram determinadas com e sem salinidade. As Figuras 01 a 06 mostram as curvas tensão superficial versus concentração de tensoativo para os sistemas estudados.

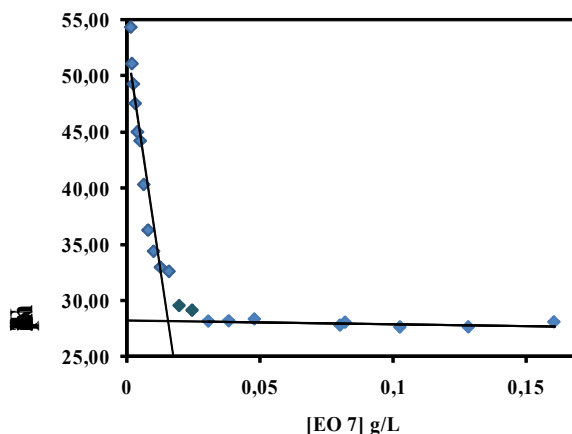


Figura 01: Tensão superficial versus a concentração para EO 7 em solução aquosa de 2000 ppm NaCl.

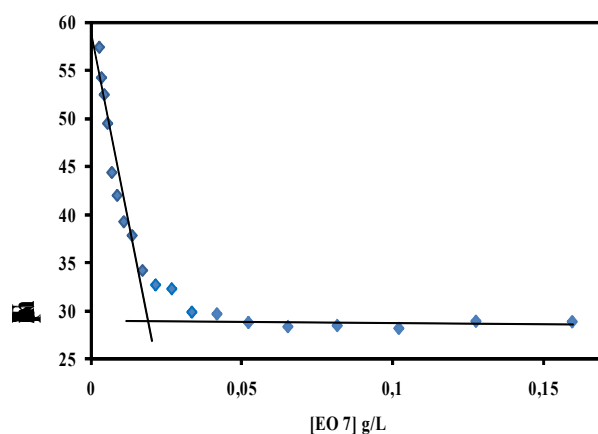


Figura 02: Tensão superficial versus a concentração para EO 7 em solução aquosa de 2000 ppm KCl.

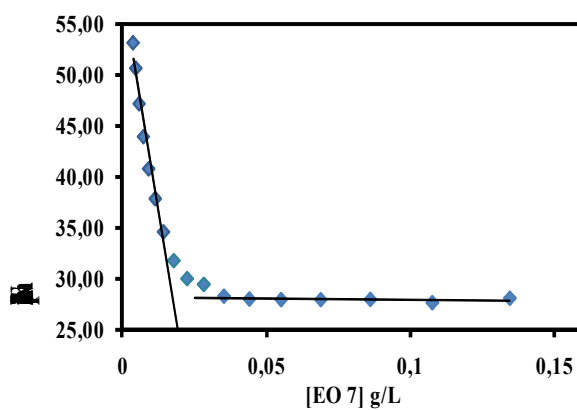


Figura 03: Tensão superficial versus a concentração para EO 7 em solução aquosa de 2000 ppm CaCl_2 .

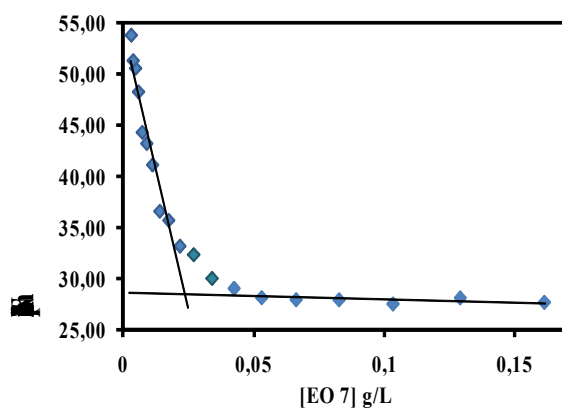


Figura 04: Tensão superficial versus a concentração para EO7 em solução aquosa de 2000ppm MgSO_4

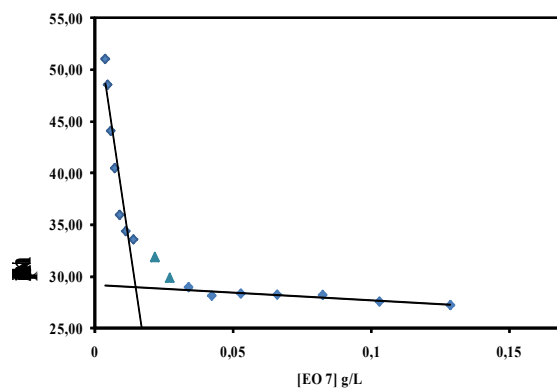


Figura 05: Tensão superficial versus a concentração para EO7 em solução aquosa de 2000 ppm MgCl_2

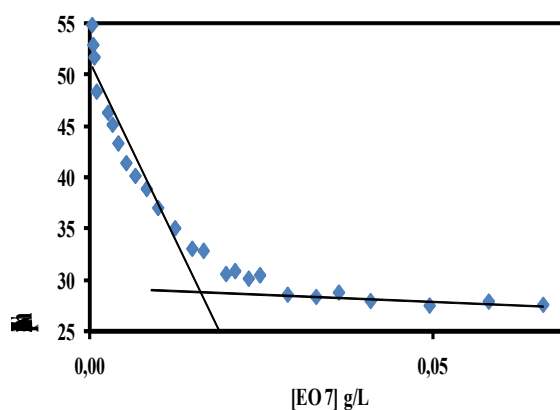


Figura 06: Tensão superficial versus a concentração para EO 7 em solução aquosa sem sal.

O encontro das duas retas em cada gráfico representa a mudança de comportamento do tensoativo. Esta mudança ocorre na CMC, portanto, os valores determinados pelo encontro das duas retas corresponde ao valor da CMC em g/L. Estes dados estão organizados na Tabela 01.

Tabela 01. CMC para os sistemas EO 7 em solução aquosa.

Sistema	CMC (g/L)	CMC (M)	Desvio padrão
EO 7 em água	0,0161	3,25E-05	0,0003
EO 7 + KCl (2000 ppm)	0,0186	3,76E-05	0,0004
EO 7 + NaCl (2000 ppm)	0,0163	3,30E-05	0,0008
EO 7 + MgCl_2 (2000 ppm)	0,0155	3,13E-05	0,0001
EO 7 + CaCl_2 (2000 ppm)	0,0175	3,54E-05	0,0001
EO 7 + MgSO_4 (2000 ppm)	0,0235	4,76E-05	0,0000

Pode-se observar na Tabela 01 que não houve grande variação da CMC para os sistemas estudados. Quando comparado a série de sais de cloreto, observa-se que a seguinte ordem de influência sobre a CMC: $K > Ca > Na > Mg$. Em termos do sal de magnésio, é possível perceber que o ânion sulfato teve maior influência sobre a CMC do que o cloreto.

Conclusões

A CMC para os sistemas estudados apresentou pouca variação com relação ao valor da água pura. No tocante ao sais de haleto, o KCl foi que apresentou maior variação em relação ao sistema isento de sal. Quanto ao magnésio, este apresentou maior variação quando presente na forma de sulfato de magnésio.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP/PRH-14, ao PFRH/IFRN, ao CNPq, ao INCT de Estudos do Meio Ambiente e ao NUPEG-UFRN pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- BERA, A.; OJHA, K., MANDAL, A., KUMAR, T. Interfacial tension and phase behavior of surfactant-brine-oil system. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.383, p.114–119, 2011.
- COWELL, M. A. KIBBEY, T. C. G., ZIMMER, J. B., HAYES, K. F. Partitioning of Ethoxylated Nonionic Surfactants in Water/NAPL Systems: Effects of Surfactant and NAPL Properties. *Environ. Sci. Technol.*, V. 34, p.1583-1588, 2000.
- PARIA, S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.138, p.24–58, 2008.
- PI, Y., SHANG, Y., LIU, H., HU, Y., JIANG, J. Salt effect on the interactions between gemini surfactant and oppositely charged polyelectrolyte in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 306, p. 405–410, 2007.
- SUDHOLTER, E. J. R.; ENGBERTS, J. B. F. N. Salt Effects on the Critical Micellar Concentration, Iodide Counterion Binding, and Surface Micropolarity of 1-Methyl-4-dodecylpyridinium Iodide Micelles. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 83, p.1854-1859, 1979.
- SUN, H., WU, W., WANG, L. Phenanthrene partitioning in sediment–surfactant–fresh/saline water systems. *Environmental Pollution*, v.157, p.2520–2528, 2009.