

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



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DA CMC DE TENSOATIVO NÃO-IÔNICO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ESPALHAMENTO DE RAIO-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS) PARA A APLIAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE FRAÇÕES LEVES DE PETRÓLEO

AUTORES:

Lucena, I.L.¹., Canuto, J. D. S.¹.; Caroni, A.L.P.F.¹., Fonseca, J. L.C.¹.; Dantas Neto, A. A.¹.; Castro Dantas, T.N.¹

INSTITUIÇÃO:

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia CT- Avenida Senador Salgado Filho, 3000; Natal - RN, CEP: 59078-900

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a 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.

ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DA CMC DE TENSOATIVO NÃO-IÔNICO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ESPALHAMENTO DE RAIXO-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS) PARA A APLIAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE FRAÇÕES LEVES DE PETRÓLEO

Abstract

In the present work we relate a study of the surfactant concentration aiming to determine the CMC and to obtain a structural characterization of reverse micelles formed by the Nonylphenol polyetoxylated (Ultranex-50) surfactant in organic solvents such as octane, decane and dodecane, intending to investigate the performance of the mentioned surfactant on the recovery of light hydrocarbons present in oil residues. In order to determine the CMC and to evaluate the behavior of the reverse micelle it was applied the small angle X-ray scattering technique (SAXS) and its data were analyzed by the generalized indirect Fourier transformation (GIFT). CMC values for the systems were acquired by performing several essays varying the surfactant concentration from 0.2 to 0.005 mol/L under a molar ratio of 2:1 of Ethylene glycol monobutyl ether in respect to the surfactant at 25 °C. From the collected data we could visualize that the formation of aggregates for the studied nonpolar solvents were at the order of 10^{-2} mol/L, and the shape of the reverse micelle for all systems was predominantly globular.

Keywords: Nonionic surfactant, light hydrocarbons, CMC, SAXS.

Introdução

O petróleo é composto por uma série de hidrocarbonetos, cujas frações leves formam os gases e as frações pesadas formam o óleo cru. A distribuição destes percentuais de hidrocarbonetos é que define os diversos tipos de petróleo existentes no mundo [1]. Nos últimos anos a preocupação com a fração pesada do petróleo, tanto produzido como refinado, tem aumentado sensivelmente [2] No Brasil, esta questão merece destaque, visto que do petróleo produzido, cerca de dois milhões de barris/dia, aproveitam-se, aproximadamente, 70% no refino os outros 30% constituem a fração pesada, o que aumenta os investimentos para o desenvolvimento de tecnologias voltadas para seu processamento e aproveitamento desses resíduos [3,4].

Um dos componentes mais presentes na fração pesada do petróleo são os asfaltenos [5]. Os asfaltenos são constituídos de materiais insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos e solúveis em hidrocarbonetos aromáticos [6]. Os métodos de separação aplicados atualmente para o processamento destes resíduos utilizam solventes e/ou misturas dos mesmos, no entanto, os asfaltenos são conhecidos pelos problemas associados à sua deposição, uma vez que apresentam a tendência de se agregar e precipitar nas paredes dos equipamentos o que leva ao aumento do consumo de energia, utilidades e reduz o rendimento do processo [7]. Assim, são crescentes os investimentos para o desenvolvimento de tecnologias voltadas para seu processamento e aproveitamento eficiente desses resíduos, uma vez que as especificações de qualidade com relação aos produtos nobres (gasolina e diesel) estão se tornando cada vez mais rigorosas [8].

Baseado nisso, o estudo de métodos alternativos para o processamento de resíduos de petróleo de alto peso molecular vem se tornando o principal alvo de diversas pesquisas. Dessa forma, visando aumentar o grau de recuperação das frações leves existentes nos resíduos de petróleo, pode-se avaliar a aplicação de tensoativos, uma vez que tais moléculas apresentam a capacidade de interagir na interface líquido - líquido, líquido - gás reduzindo a tensão interfacial podendo facilitar a separação de substâncias de interesse comercial.

Tensoativos são moléculas anfifílicas caracterizadas por possuírem ambas as regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, que dinamicamente se associam espontaneamente em solventes polares ou apolares, a partir de uma determinada concentração denominada concentração micelar crítica (CMC) [9]. Acima dessa concentração, as moléculas do tensoativo formam grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. A esses agregados, dá-se o nome de micelas. Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros. [10,11]. A CMC depende da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições do meio (concentração de tensoativos, tipo de solvente, temperatura e etc.) [12]. Na constituição das estruturas micelares, mudanças bruscas nas propriedades físicas dos sistemas são observadas, as principais variações são: no espalhamento de luz, na viscosidade, na condutividade elétrica, na tensão superficial e na capacidade de solubilização de solutos [13]

Sendo assim, o estudo para a determinação da CMC e avaliação da estrutura micelar formada entre o tensoativo e hidrocarbonetos de baixo peso molecular é de fundamental importância para prever o desempenho do tensoativo na recuperação de hidrocarbonetos leves presentes nos resíduos de petróleo. Dessa forma, no presente trabalho relatamos a determinação da CMC e a caracterização estrutural de micelas reversas formada pelo tensoativo Nonilfenol Polietoxilado (Ultranex-50) em hidrocarbonetos de baixo peso molecular (Hexano, Octano e Decano) tendo como aditivo polar o Etileno glicol éter butílico. Para determinação da CMC e identificação estrutural das micelas utilizou-se a técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).

Metodologia

Materiais

O tensoativo não-iônico do tipo Nonilfenol Polietoxilado utilizado (Ultranex NP-50/ Nonilfenol 5 EO), $C_9H_{19}(C_6H_5)-O-(CH_2-CH_2O)_5-H$, foi gentilmente fornecido pela Oxiteno (Salvador-Bahia/Brasil). Os solventes (Octano, Decano e Dodecano) e o Etileno glicol éter butílico ($C_4H_{10}-O-CH_2-CH_2-OH$) foram adquiridos pela Sigma Aldrich todos com pureza superior a 99,90%.

Preparação das amostras

As amostras dos sistemas ternários (Ultranex, Etileno glicol éter butílico e solventes apolares) foram preparadas individualmente de acordo com a concentração apropriada de Ultranex NP-50 (0,2 a 0,005 mol/L) a uma razão molar de Etileno glicol éter butílico de 2:1 em relação ao tensoativo. Após o preparo das amostras, as mesmas foram seladas para evitar a evaporação do solvente. Em seguida, as amostras foram misturadas por meio de agitação vortex (Phoenix-AP 56) por 3 minutos.

Análise de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

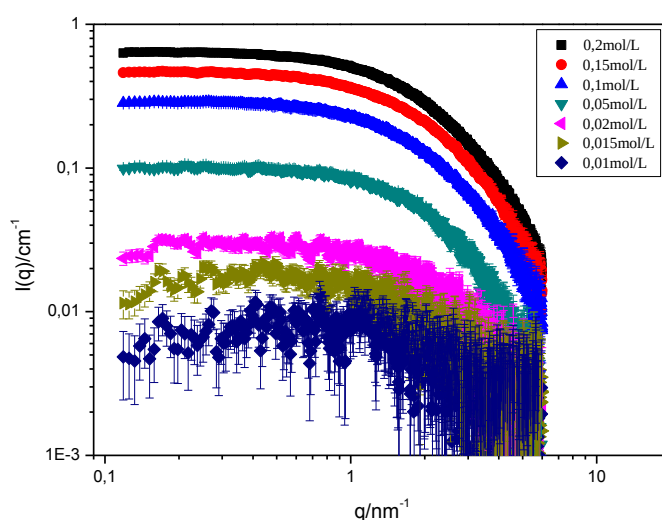
Na determinação da CMC foram realizadas análises de SAXS variando-se a concentração de tensoativo, o tipo de solvente apolar adicionado ao sistema, a uma razão molar de o Etileno glicol éter butílico de 2:1 a temperatura de 25°C. Para as medidas de SAXS utilizou-se uma câmera SAXSess (Anton Paar, Áustria), conectado a um gerador de raios X laboratorial ISO-DEBYEFLEX 3003 (GE Inspection Technologies GmbH, Alemanha), com radiação de Cu K α de comprimento de onda de 0,1542 nm. Este gerador foi operado a uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 50 mA. As amostras foram fechadas a vácuo em capilar de quartzo com diâmetro externo de 1 mm e espessura de 10 μ m. A temperatura das amostras foi controlada por meio de uma unidade de amostra termostatizada titular (TCS 120, Anton Paar) sob pressão reduzida (< 1 mbar). As medidas de intensidade de espalhamento foram realizadas em uma placa de imagem (IP) com sistema de detecção de ciclone (Perkin Elmer, EUA) e convertidas através do software SAXSquant 3.50 (Anton Paar GmbH, Áustria) para

intensidade unidimensional. Os experimentos foram realizados aplicando uma exposição ao feixe por um período de tempo de 30 minutos para todas as amostras, como também foram realizados ensaios em branco de cada solvente para determinação das curvas experimentais de espalhamento. Os dados de SAXS para a determinação da $p(r)$ de soluções micelares reversas foram analisados pela transformada de Fourier generalizada indireta (GIFT) (PCG, University of Graz, Institute of Chemistry, Áustria), na qual possui um valor igual a zero para máxima dimensão da partícula ($D_{\text{máx}}$) [14].

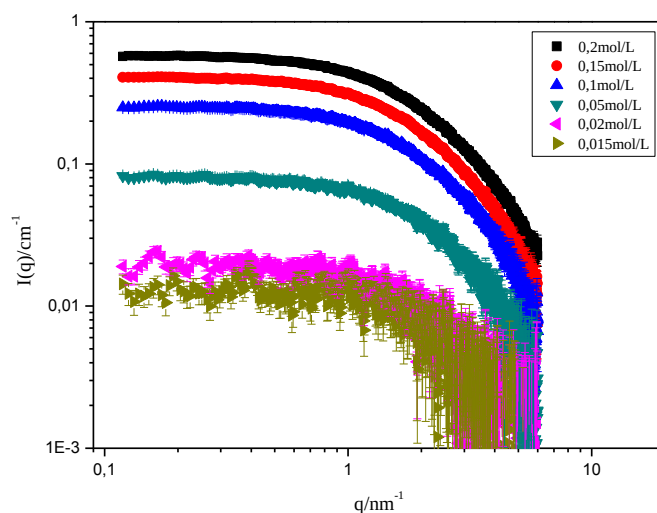
Resultados e Discussão

Determinação da CMC do sistema

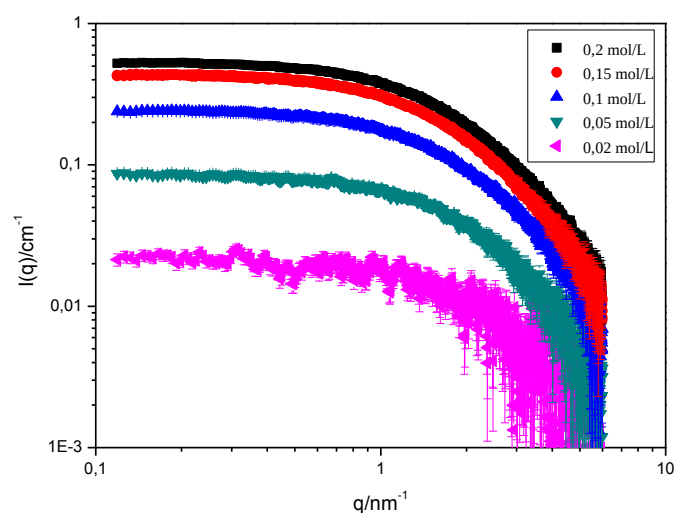
Na determinação da CMC dos sistemas (Ultranex 50, etileno glicol éter butílico e solventes apolares) realizou-se uma série de medidas no SAXS variando-se a concentração de tensoativo de 0,2 a 0,005 mol/L a uma razão molar de etileno glicol éter butílico de 2:1 em relação ao tensoativo aplicando uma temperatura de 25°C. A Figura 1 apresenta as curvas das intensidades de espalhamento $I(q)$ para octano (Figura 1a), decano (Figura 1b) e dodecano (Figura 1c). Todos esses sistemas foram investigados com intuito de supor uma faixa para a concentração micelar crítica (CMC). Observa-se inicialmente, que para menor concentração estudada (0,005 mol/L) não foi possível determinar a formação de agregados em todos os solventes estudados, uma vez que não apresentou curva de intensidade de espalhamento, isso pode ser explicado pelo fato de que a solução apresenta uma quantidade muito pequena de moléculas de tensoativos, ou seja, o sistema se encontra a baixo da concentração micelar crítica (CMC). A análise das Figuras 1a, b, c, mostra que a formação de agregados micelares ficou na faixa de concentração de 10^{-2} mol/L (1×10^{-2} mol/L para o octano, $1,5 \times 10^{-2}$ mol/L para o decano e 2×10^{-2} mol/L para o dodecano). A diferença na formação de agregados em função do tipo de solvente deve-se possivelmente ao fato de que com o aumento da massa molecular do solvente estudado cresce a afinidade intermolecular da parte hidrofóbica do tensoativo pela cadeia carbônica do hidrocarboneto o que torna o tamanho do núcleo da micela maior (Tabela 1), dessa forma, para a formação das micelas é necessário uma maior concentração de tensoativo e aditivo polar.



(a)



(b)



(c)

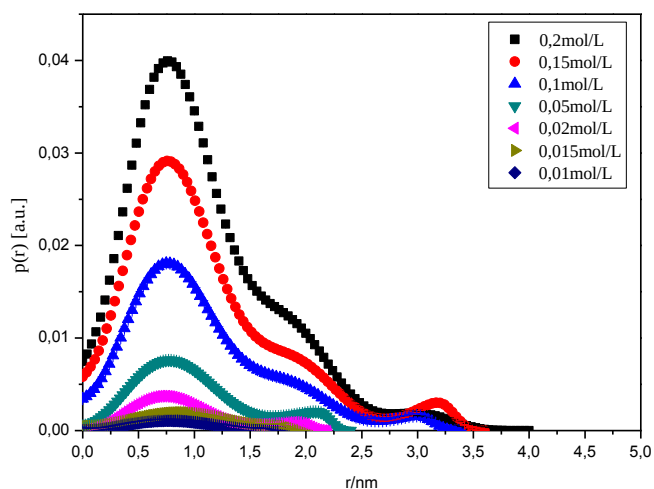
Figura 1: Curva de intensidade de espalhamento $I(q)$ para os solventes (octano (1a), decano (1b) e dodecano (1c)).

Em geral, as micelas crescem com o aumento da concentração de tensoativo. Tal crescimento é explicado termodinamicamente pelo aumento da entropia total do sistema estudado [15]. Sendo assim, como esperado, verifica-se na Figura 1a, b, c que o aumento da concentração de tensoativo leva ao aumento da intensidade de espalhamento das estruturas micelares, uma vez que na região de q próximo a zero ($q \sim 0$) ocorre um aumento do volume de espalhamento da micela devido ao aumento da densidade de partículas com o aumento da concentração de tensoativo. Essa observação, também pode ser constatada pela determinação do raio hidrodinâmico da estrutura micelar que aumenta significativamente com o aumento da concentração de tensoativo em todos os hidrocarbonetos estudados (Tabela 1).

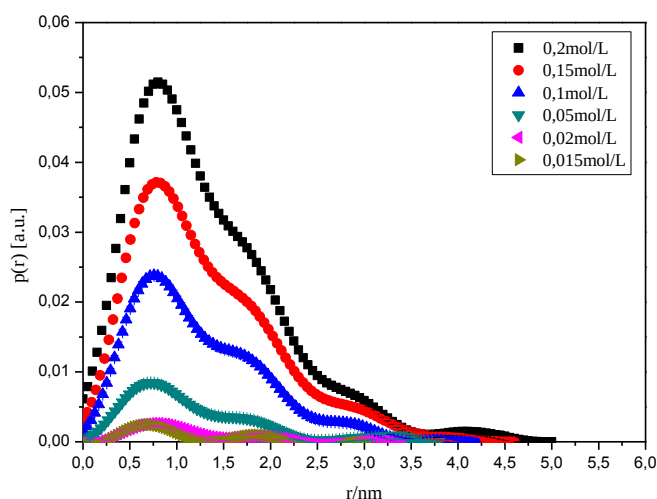
Tabela 1: Raio hidrodinâmico das partículas para o todos os solventes estudados em função da concentração de tensoativo.

Concentração de Tensoativo (mol/L)	Raio Hidrodinâmico (Octano)	Raio Hidrodinâmico (Decano)	Raio Hidrodinâmico (Dodecano)
0,2	$1,214 \pm 0,012$	$1,318 \pm 0,013$	$1,408 \pm 0,013$
0,15	$1,260 \pm 0,0015$	$1,306 \pm 0,019$	$1,401 \pm 0,016$
0,1	$1,1559 \pm 0,0073$	$1,1731 \pm 0,0084$	$1,2420 \pm 0,0081$
0,05	$0,948 \pm 0,058$	$1,197 \pm 0,054$	$1,207 \pm 0,044$
0,02	$0,861 \pm 0,039$	$0,956 \pm 0,045$	$1,056 \pm 0,049$
0,015	$0,85 \pm 0,012$	$0,860 \pm 0,016$	x
0,01	$0,600 \pm 0,048$	x	x
0,005	x	x	x

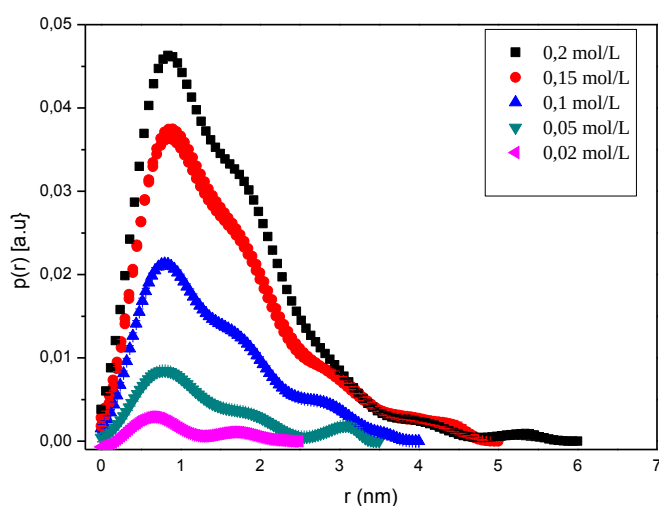
Em seguida, verifica-se pelo comportamento da função de distribuição de distâncias $p(r)$ (Figura 2a,b,c) que os agregados micelares sofrem uma modificação estrutural na sua forma quando ocorre aumento na concentração de tensoativo. Nota-se que para região de menor concentração a função de distribuição apresenta mais de um máximo na curva e de intensidade muito pequena, indicando que o sistema é constituído de um conjunto de hastes esféricas (subunidades). Já para regiões de maiores concentrações a função de distribuição apresenta um padrão de espalhamento que mostra que as micelares reversas formadas são globulares quase esféricas, isso para todos os solventes estudados [16].



(a)



(b)



(c)

Figura 2: Curva de distribuição de distâncias $p(r)$ para os solventes (octano (1a), decano (1b) e dodecano (1c)).

Conclusões

O comportamento da estrutura micelar do Nonilfenol polietoxilado (Ultranex-50) em hidrocarbonetos leves (octano, decano e dodecano) tendo como aditivo polar o Etileno glicol éter butílico foi avaliada pela transformada de Fourier generalizada indireta (GIFT). Verificou-se que os sistemas (Ultranex 50, Etileno glicol éter butílico e solventes apolares) formaram agregados a partir da concentração de 10^{-2} mol/L para todos os solventes estudados. Verificou-se também, que as micelares reversas formadas são globulares quase esféricas. Dessa forma, o estudo da determinação da concentração micelar crítica (CMC) e da estrutura das micelas formadas entre tensoativos e hidrocarbonetos leves é de fundamental importância para o desenvolvimento de novos métodos de recuperação dessas frações, uma vez que esses dados permitem avaliar o desempenho do tensoativo no processo.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao CNPq e ANP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- [1]-Thomas, J.E. Fundamentos de engenharia de petróleo, Interciência, 2ª Edição, Rio de Janeiro, 2004.
- [2]- STRAUSZ, O.P. Special Section on Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v13, 205, 1999.
- [3]- LEITE, L.F., **TN Petróleo**, v 14, p 60, 2000.
- [4]-Santos, P. S.D., Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processo de destilação molecular, Tese de Doutorado, UNICAMP. Campinas, SP: Faculdade de Engenharia Química, 2005.
- [5]- SPEIGHT, J.G, YEN, T.F. and CHILINGARIAN, G.V. (Eds), In: Asphaltenes and Asphalts, 1, Ch.2, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [6]- SPEIGHT, J.G. In: Characterization of heavy crude oil and petroleum residue, Paris: Technip, 1984, p.29-32
- [7]- CALLEJAS, M. S., MARTÍNEZ, M. T. Hydroprocessing of a Maya residue. Intrinsic kinetics of asphaltene removal reactions. **Energy & Fuels**, v.14, p. 1304-1308, 2000.
- [8]- SANTOS, P. S.D., Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processo de destilação molecular, *Tese de Doutorado*, UNICAMP. Campinas, SP: Faculdade de Engenharia Química, 2005.
- [9]-Terri A., Camesano., Nagarajan, R. Micelle formation and CMC of gemini surfactants: a thermodynamic model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v167, p. 165–177, 2000.
- [10]- Susan D. Haigh A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil **The Science of the Total Environment**, v.185, p. 161-170, 1996.
- [11]- MITTAL, K. L.. **Solution Chemistry of Surfactants**, New York: Plenum Press, Vol.1, 1ª.ed., 1979.
- [12]- Missel P. J., Mazer, N.A., Benedek, G., Young C. Y., Thermodynamic Analysis of the Growth of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles, **J. Phys. Chem.** V. 84, p. 1044-1057, 1980.
- [13]- Moraes S. L., Rezende, M. O. O. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE ÁCIDOS HÚMICOS POR MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE E ESPECTROSCOPIA, **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 5, p. 701-705, 2004.
- [14]- Glatter, O., Fritz, G., Lindner, H., Popela, J. B., Mittelbach, R., Strey, R., Egelhaaf, S. U. Nonionic Micelles near the Critical Point: Micellar Growth and Attractive Interaction, **Langmuir**, v. 16, p. 8692-8701, 2000.
- [15]- Shrestha, L. K., Sharma, S. C., Sato, T., Glatter, O., Aramaki, K., Small-angle X-ray scattering (SAXS) study on nonionic fluorinated micelles in aqueous system, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p 815–824, 2007.
- [16]- Neto de Oliveira, Mario; **Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo aplicado ao estudo estrutural de proteínas**, Tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, SP, 2008.