

## **EQUILÍBRIO DE FASE PARA O SISTEMA QUEROSENE/TENSOATIVO/CO-TENSOATIVO/ÁGUA**

L.A. Bernardez<sup>1</sup>, R.L. Meira<sup>1</sup>, L.R.P. de Andrade Lima<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal da Bahia  
Rua Aristides Novis, 2, Federação Salvador-Bahia, 40210-630. e-mail: leticiab@ufba.br

### **RESUMO**

O sistema querosene-tensoativo-água é encontrado na flotação de minerais hidrofóbicos e a fase oleosa tem a função de facilitar a interação das bolhas de ar com o mineral hidrofobizado. Na flotação de finos, a aplicação de microemulsões é um método promissor. Neste trabalho microemulsões com alquilbenzeno linear sulfonado (LAS), dodecil benzeno sulfonado de sódio (DBS) e triton X-100 como tensoativos, álcoois isoamílico ou n-butílico como co-tensoativos e querosene como fase apolar foram investigadas. O efeito do tipo de tensoativo, da razão co-tensoativo/tensoativo e da natureza do co-tensoativo na formação da região de microemulsão foram avaliados. Foi observado que a adição de um co-tensoativo de menor cadeia carbônica favoreceu a formação de uma zona maior de microemulsão. Além disso foi observado que os tensoativos iônicos (LAS e DBS) favoreceram a formação de uma zona de microemulsão maior quando comparados ao tensoativo não-iônico (Triton X-100). A razão ótima co-tensoativo/tensoativo para favorecer a formação de microemulsões foi estimada como cerca de 1:2.

**PALAVRAS-CHAVE:** microemulsão; diagrama de fases; flotação

## 1. INTRODUÇÃO

O sistema querosene-tensoativo-água é encontrado na flotação de molibdenita, grafita, talco, enxofre e outros minerais naturalmente hidrofóbicos no qual a fase oleosa tem a função de auxiliar a interação mineral-bolha de ar e facilitar a sua coleta. No caso da flotação de finos o uso de microemulsões é um método promissor. Na extração terciária de petróleo e na extração de óleo de areias betuminosas os sistemas óleo-tensoativo-água também são de grande importância. Para aplicação de microemulsões em processos de separação é necessário ter conhecimento dos dados de equilíbrio para diversos tensoativos, pois estes dados indicam as condições viáveis de operação para o processo.

Os tensoativos são moléculas constituídas de uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica. A porção apolar é frequentemente uma cadeia hidrocarbônica enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não-iônica ou anfotérica. Em função da presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula, os tensoativos tendem a se distribuir nas interfaces entre fases com diferentes polaridades. A formação de um filme molecular, de tensoativos nas interfaces, reduz a tensão interfacial e superficial, sendo responsável por efeitos que são aproveitados para promover a separação de vários minerais.

Os conceitos e detalhes do comportamento de fases nos sistemas óleo-água-tensoativos foram descritos por Winsor (1948a, 1948b, 1950), que descreveu sistemas multifásicos contendo microemulsões que em equilíbrio apresentam três configurações, dependendo da composição, temperatura e salinidade. As microemulsões podem permanecer em equilíbrio com uma fase aquosa e/ou oleosa em excesso, formando misturas multifásicas. Os sistemas bifásicos, chamados Winsor I e Winsor II correspondem, respectivamente, a uma microemulsão óleo em água coexistindo com uma fase oleosa em excesso e uma microemulsão água em óleo em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso. O sistema Winsor III é formado quando o tensoativo concentra-se em uma fase intermediária, a qual coexiste com uma fase aquosa e uma oleosa. Os equilíbrios de Winsor são geralmente afetados por fatores como: tipo de tensoativos, temperatura, salinidade da água, razão co-tensoativo/tensoativos (C/T), natureza do composto apolar e natureza e concentração do co-tensoativo (Lake, 1989, Watt *et al.*, 1998; Yuksel *et al.*, 2005, Stubenrauch, 2008).

O objetivo deste trabalho é estudar os diagramas de fases pseudoternários determinando as regiões de microemulsão. Os diagramas foram construídos a temperatura ambiente usando água, querosene e álcoois. Foram observados como a influência dos tensoativos, de diferentes tipos, interfere na formação de microemulsão em sistemas contendo água destilada e querosene. Os objetivos específicos do projeto incluem experimentos para avaliação do efeito de tensoativos de diferentes tipos, da razão co-tensoativo/tensoativos, natureza do co-tensoativo e comprimento da cadeia dos alcanos na formação da região de microemulsão.

## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 2.1. Reagentes

Neste estudo foram empregados tensoativos não iônico e sulfonados de petróleo devido ao custo relativamente baixo, baixa adsorção para pH neutro a alto no meio poroso além de seu efeito sobre a tensão interfacial mais especificamente os sulfonados alquilbenzeno sulfonato linear (LAS), dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBS) e Triton X-100, e os co-tensoativos foram o álcoois isoamílico e n-butílico. Os reagentes utilizados durante os procedimentos experimentais foram de grau analítico (P.A.). O querosene utilizado nos ensaios foi comercial.

## 2.2. Construção dos Diagramas Pseudoternários

Os diagramas de fases de Winsor foram obtidos a temperatura ambiente. Neste estudo, utilizou-se um sistema pseudoternário composto por fase aquosa, oleosa e razão C/T constante. O método para construção dos diagramas de fase e determinação das zonas de microemulsão baseia-se na adição de volumes conhecidos em proporções estabelecidas, a fim de se obter as proporções necessárias. Assim sendo os diagramas são construídos partindo-se de varias proporções (tensoativo/co-tensoativo/fase oleosa) e adicionando-se água destilada. As transições foram observadas, apos a agitação e centrifugação das misturas. Foram realizados experimentos com os co-tensoativos com razoes co-tensoativo:tensoativo (C/T) de 2:1.

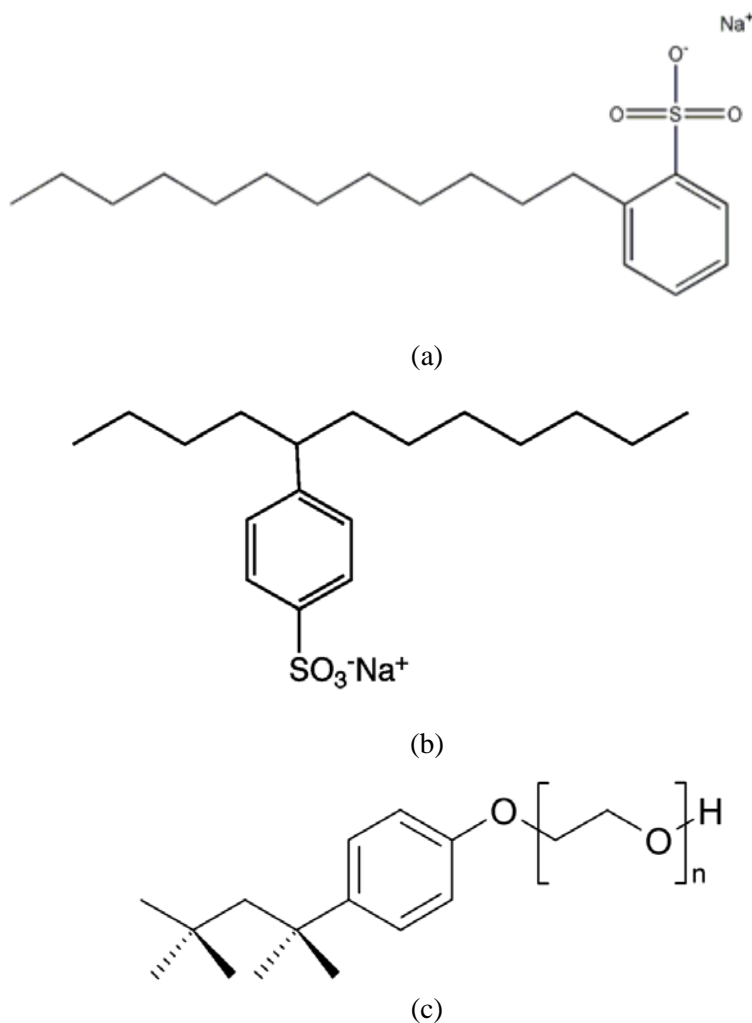


Figura 1: Estrutura molecular dos tensoativos (a) dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBS), (b) alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) e (c) Triton X-100 ( $n = 9$  a  $10$ ).

A Figura 1 mostra a estrutura molecular do LAS, DBS e Triton X-100. Nota-se que o numero de átomos de carbono na cadeia do LAS varia entre 10 e 14. O DBS tem uma estrutura muito semelhante ao LAS, mas o numero de átomos de carbono na cadeia é igual a 12. Já o Triton X-100 possui uma cadeia carbônica que varia de 9 a 10 átomos de carbono de um lado do átomo de oxigênio e 15 átomos de carbono, incluindo um anel benzênico, do lado oposto. Com o aumento da cadeia carbônica há um aumento da afinidade da molécula com a fase oleosa espera-se que o Triton X-100 possua menor afinidade com a água do que comparado ao LAS e DBS, que além de cadeias carbônicas menores possuem carga na molécula.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente foi avaliada a influencia do tipo de tensoativo no comportamento de fases, assim foram realizados experimentos com tensoativos puros capacitando assim a visualização da região microemulsionada no diagrama de fases. A Figura 2 mostra o comportamento de fases para cada tensoativo. A zona superior apresenta uma fase (zona de micro emulsão) e a zona inferior apresenta duas fases. Ao comparar os resultados dos experimentos com LAS e DBS com aqueles obtidos no experimento do Triton X-100, ver estruturas na Figura 1, pode-se observar que são necessárias concentrações maiores de triton X-100 para se atingir uma fase do que dos LAS e DBS. Isso pode ser explicado pelo fato de que o LAS e o DBS são semelhantes, pois possui ambos os grupos sulfônicos como região polar da molécula, caracterizando assim como um tensoativo aniônico com forte afinidade com água. Quanto ao Triton X-100 ele interage com a água através do grupo hidroxila por ser um tensoativo não-iônico. Como os tensoativos iônicos em geral interagem mais com a água do que os não-iônicos era de se esperar que o LAS e o DBS chegassem a melhores resultados que o Triton X-100 no que diz respeito a formação de maiores zonas de microemulsão.

Foi estudada também a influência da presença e do tipo de co-tensoativos na formação de zonas de microemulsão. Observando os gráficos da Figura 3 pode-se notar a distinção que a presença de co-tensoativos pode acarretar na zona de microemulsão. Nota-se que com a adição dos co-tensoativos, é observado que altas concentrações de água não são necessárias maiores concentrações de tensoativos para formar a zona de uma fase. Observando-se os três gráficos simultaneamente, nota-se que a dependência dos tensoativos estudada anteriormente ainda é válida, exceto no experimento do DBS com o álcool isoamílico, que apesar de ter tido alguns pontos de microemulsão muito parecidos com o mesmo experimento com o LAS, ele se comportou de maneira diferente já com um volume adicional da mistura de tensoativo e co-tensoativo a microemulsão desapareceu. Isso pode ser explicado pelo fato de que como o LAS é uma mistura de muitas moléculas diferentes, muitas delas possuem cadeias carbônicas menores à do DBS, possuindo assim mais afinidade com a água e perdurando assim as microemulsões a concentrações maiores de co-tensoativo.

Nota-se a que a presença dos co-tensoativos a essa proporção não é muito favorável à formação de microemulsão devido a uma grande redução da concentração dos tensoativos. Isso, pois mesmo ambos também serem tensoativos eles são do tipo não-iônico, fazendo assim com que a mistura tenha um caráter menos iônico, à proporção estudada. Ao comparar os resultados dos dois tensoativos observa-se que o uso butanol gera melhores resultados que o uso do álcool isoamílico, isso pode ser explicado porque o butanol possui uma cadeia carbônica menor do que o outro co-tensoativo, e também pelo fato de que o álcool isoamílico ter uma cadeia carbônica ramificada. Esses dois motivos fazem com que a afinidade do álcool isoamílico seja menor comparado ao butanol, refletindo nos experimentos.

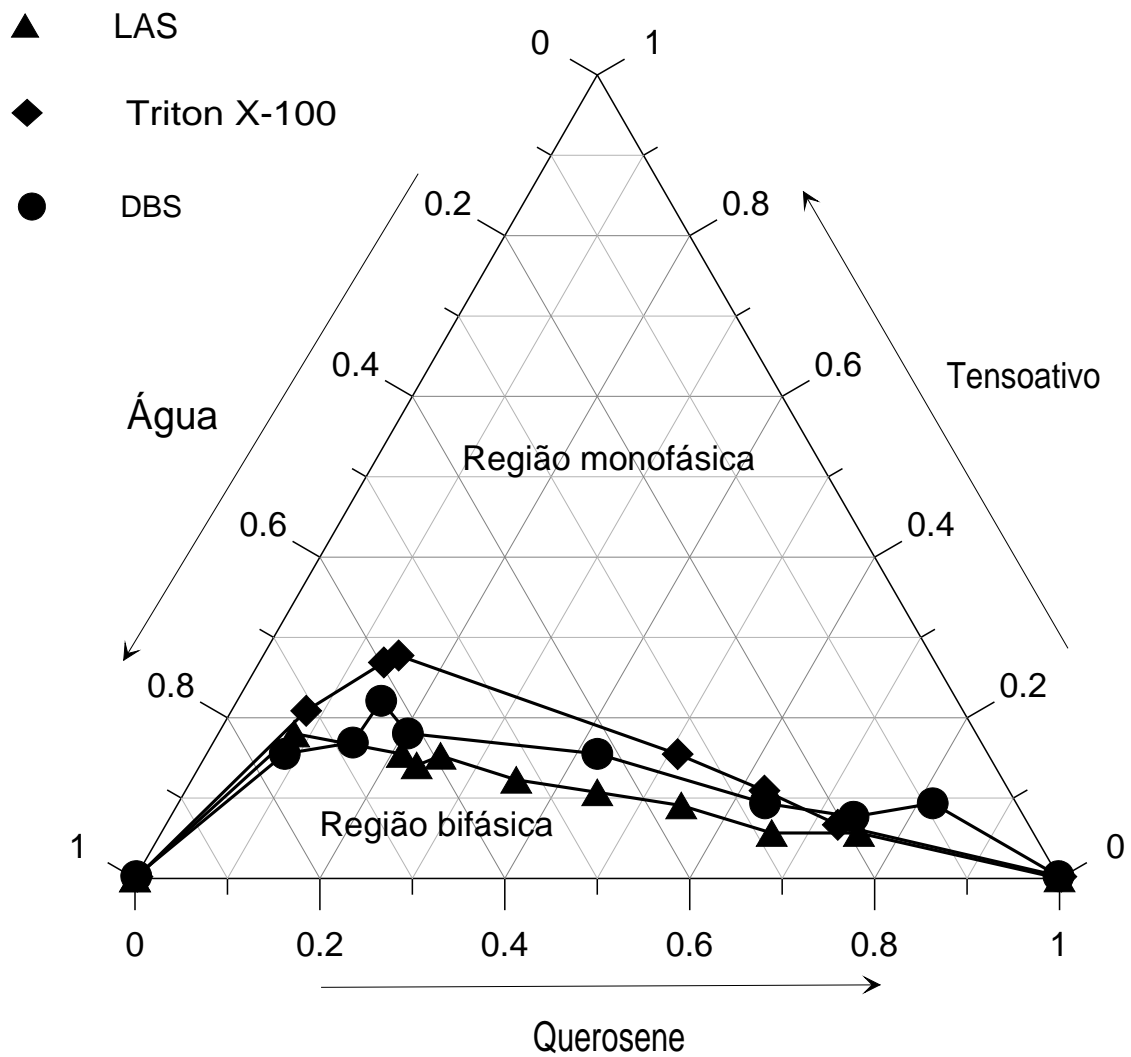


Figura 2: Efeito do tipo de tensoativo na formação de zonas de uma e de duas fases.

Para poder avaliar melhor o efeito do álcool isoamílico foram realizados novos experimentos, com os três tensoativos estudados, com a razão C/T de 1:2. O que se observou foi que houve uma grande melhora nos resultados para o comportamento de fases envolvendo o DBS e o Triton X-100, ver Figura 4. Isso se deve ao aumento da concentração de tensoativos na mistura, o que facilita a formação de microemulsões. O experimento com o tensoativo LAS revelou que a dependência da razão C/T para o LAS e o álcool isoamílico não é tão grande, visto que os resultados foram muito parecidos com o encontrado para a razão de 2:1.

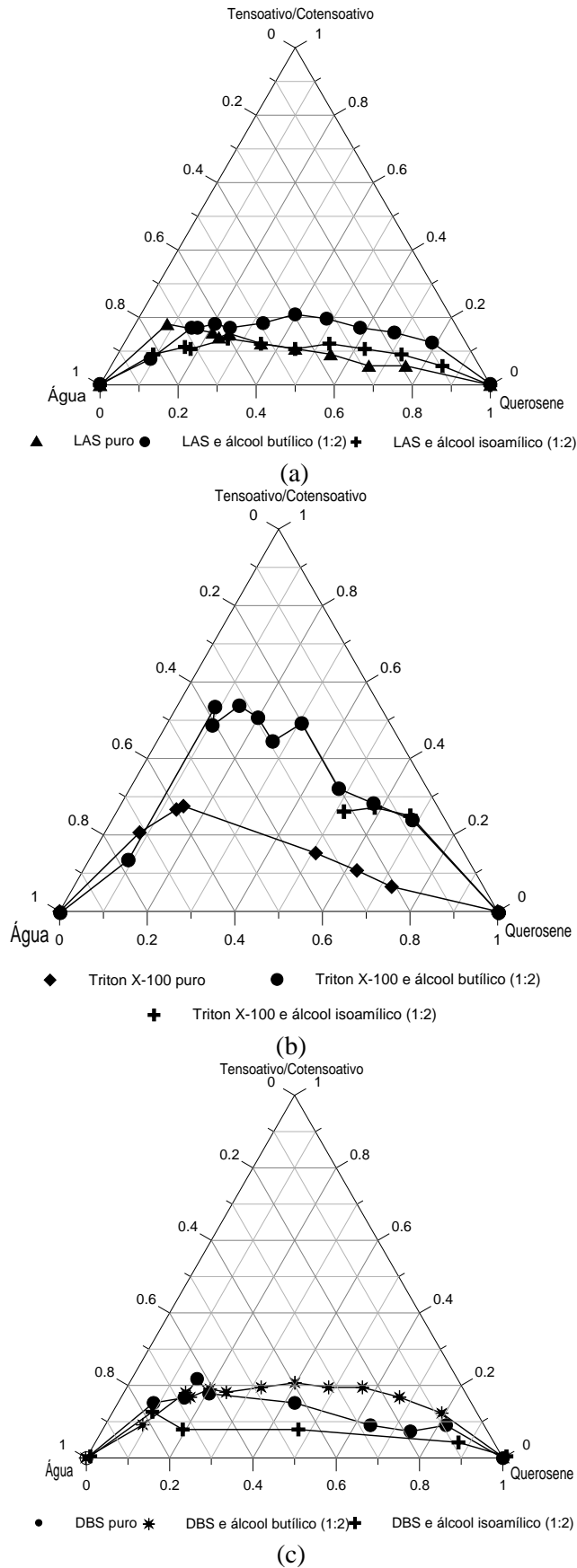


Figura 3: Efeito da presença de co-tensoaivo nas regiões de uma e duas fases. Os tensoativos são: (a) LAS, (b) Triton X-100 e (c) DBS.

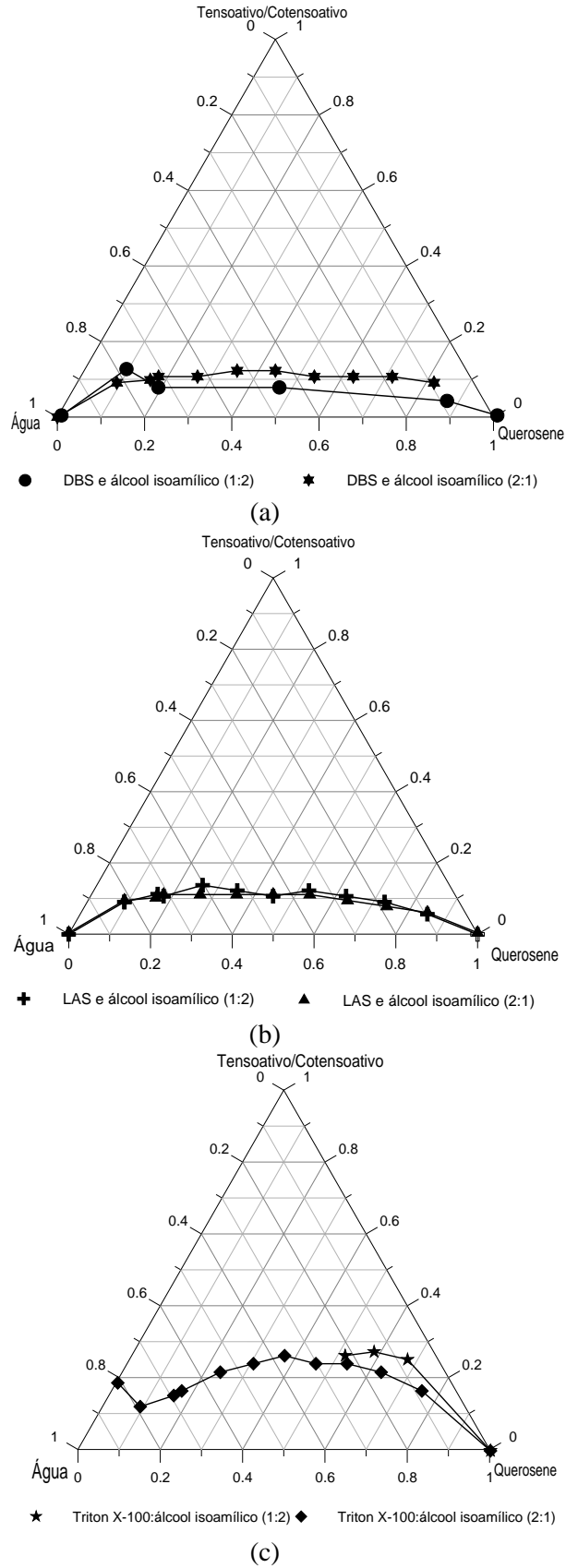


Figura 4: Efeito da concentração de co-tensoaivo e tensoaivos nas regiões de uma e duas fases. Os tensoaivos são: (a) DBS, (b) LAS e (c) Triton-X 100.

#### 4. CONCLUSÕES

O comportamento de fases de sistemas envolvendo querosene, água, tensoativos e co-tensoativos foram investigados e puderam ser avaliadas a influência dos tipos de tensoativos e co-tensoativos, como também o efeito destes no comportamento de fases de uma microemulsão. Foi observado que os tensoativos iônicos LAS e DBS favoreceram a formação de uma zona de microemulsão maior quando comparados ao tensoativo não iônico Triton X-100. Foi observado que a adição do co-tensoativo de menor cadeia carbônica (álcool n-butílico) favoreceu a formação de uma zona maior de microemulsão quando comparado ao co-tensoativo (álcool isoamílico).

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Projetos 475810/2008-2, 476349/2009-5 e 309707/2010-2). A DETEN Química SA é agradecida por fornecer as amostras de LAS e DBS usadas neste estudo. A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) é agradecida pela concessão da bolsa de iniciação científica para R.L. Meira e de pesquisador para L.A. Bernardez.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bernardez, L.A., Therrien, R., Lefevbre, R. & Martel, R. Simulating the injection of micellar solutions to recover diesel in a sand column, *Journal of Contaminant Hydrology*, 103, 3-4, p. 99-108, 2009.

**Lake, L.W. Enhanced Oil Recovery, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632, p.550, 1989.**

Stubenrauch, C. *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*. p. 1-47, 2008.

Watt, L. S., Tunaley, D. & Biggs, S. The formation of water-in-oil microemulsions using a concentrated saline aqueous phase. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137, p. 25-33, 1998.

Winsor, P.A., *Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes: Part I to IV*, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 376-398, 1948a.

Winsor, P.A., *Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes: Part V to VIII*, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 451-471, 1948b.

Winsor, P.A., *Hydrotropy, solubilization and related emulsification process: Part IX*, *Trans. Faraday Soc.* 46, 762-772, 1950.

Yuksel, B. & Iscan, M. Studies on the phase behavior of the system non-ionic surfactant/alcohol/alkane/H<sub>2</sub>O. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 268, p. 99-103, 2005.