

MICROEMULSÃO INVERSA APLICADA A DESIDRATAÇÃO DO GÁS NATURAL: FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Mylla Monteiro Albuquerque (1); Ana Paula Brito de Almeida (2); Ana Sâmula Bezerra da Silva (3); Thaiane Andrade Cruz (4); Geraldine Angélica Silva da Nóbrega (5)

(1) Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, myllamonteiro@hotmail.com

(2) Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, anapaula-brito@outlook.com

(3) Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, samulabezerra@hotmail.com

(4) Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, thai18.cruz@hotmail.com

(5) Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, geraldinenobrega@ufersa.edu.br

Resumo: O gás natural deve ser desidratado antes de entrar no estágio dos dutos de distribuição, com o objetivo de controlar a corrosão e impedir a formação de hidratos. Assim sendo a presente pesquisa possuiu o intuito de desenvolver um solvente a ser utilizado no processo de absorção, baseado no princípio de formação de microemulsão, para absorver a água do gás natural. Para isso foi estudado o comportamento de fases para misturas ternárias compostas por hidrocarboneto/tensoativo/água em três proporções diferentes de misturas de hidrocarbonetos ao longo de uma linha de diluição de água, com uma proporção de 40:60 % tensoativos não iônico/fase oleosa, com base em diagramas de fases construídos, à uma temperatura de 25°C. A determinação da região microemulsionada deu-se por titulação de acordo com o limite de solubilidade dos diferentes sistemas analisados. O sistema que apresentou maior região de solubilização foi o sistema composto por água/UNTL 100/25% Q/75% H.

Palavras-chave: Gás natural, tensoativo, desidratação, condutividade.

1. INTRODUÇÃO

Sistemas micelares reversos tem capacidade de hospedar vários componentes hidrofílicos em solventes orgânicos [1]. Micelas inversas são formações constituídas por um agregado esférico de moléculas anfifílicas em solução apolar, ficando os grupos com características polares acumulados no interior da membrana e as porções apolares das moléculas cercadas pelo solvente apolar em que a micela é formada [2]. São termodinamicamente estáveis, facilmente reproduzíveis e são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo atinge valores abaixo da Concentração micelar crítica (CMC) [2, 3]. Os sistemas com micelas inversas, também conhecidos como microemulsões água em óleo (A/O), apresentam além de estabilidade termodinâmica, alto poder de solubilização, baixas tensões interfaciais, transparência e baixa viscosidade [4]. De acordo com Winsor em 1948, os sistemas microemulsionados podem ser classificados em quatro tipos (WI, WII, WIII e WIV), sendo o WIV o foco central da pesquisa.

Essa classificação corresponde a um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma fase única. Devido às propriedades únicas dessas microemulsões, elas têm sido tema de vários estudos, dentre eles a utilização de

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

microemulsões A/O como líquido dessecante para a desidratação do gás natural, pois o vapor d'água presente no gás favorece a geração de ambientes corrosivos e a produção de hidratos, no qual ocasionam prejuízos por causa do bloqueio de válvulas e equipamentos. As microemulsões são usadas como meio absorvente, e podem prover uma rota útil para aumentar a velocidade de absorção por causa da alta solubilidade que a fase dispersa pode exibir para o soluto [5]. Para se obter uma melhor eficiência de processo e maior economia, é crucial a remoção da água presente no gás. Logo, se faz necessária a formulação e caracterização dessas microemulsões A/O para sua aplicação como alternativa aos procedimentos já existentes para a remoção da água.

As observações da formulação estrutural e das características das microemulsões podem ser feitas pela medida da condutividade. Essa medida é uma ferramenta segura e apropriada que é muito utilizada na determinação de domínios contínuos aquosos ou oleosos da formulação [6]. Essa propriedade pode caracterizar a migração/flutuação de cargas elétricas no interior do meio analisado [7]. As aplicações de sistemas compostos por microemulsões e tensoativos não iônicos dependem consideravelmente de fatores como: estrutura das microemulsões, rigidez da interface água/óleo e da estabilidade termodinâmica do sistema [5, 6]. Para melhor compreensão desses fatores, foi estudado o sistema de microemulsão água em óleo, água/until 100/querosene-n-hexano, com base em diagramas de fases previamente elaborados. A medição da condutividade auxiliou na interpretação do comportamento das micelas inversas e suas estruturas.

Com isso, esse artigo tem por objetivo caracterizar a microemulsão água em óleo, através da medição da condutividade em diferentes soluções de fase orgânica na presença de tensoativos não-iônicos, afim de desenvolver um solvente estável com alta eficiência na desidratação do gás natural por meio da absorção gasosa

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

O tensoativo escolhido para o desenvolvimento do solvente foi do tipo não iônico, UNTL 100 (Oxiten®), obtido da reação de álcool laurílico com 10 mols de óxido de eteno. A fase orgânica é formada por uma mistura de querosene (comercial) e n-hexano P.A. (Neon Comercial LTDA). Todos os componentes do sistema foram utilizados como fornecidos, sem nenhuma modificação. Para a construção dos diagramas de fase foi utilizada misturas de querosene:n-hexano que variaram nas proporções de 1:3; 1:1 e 3:1.

2.2 Métodos Experimentais

2.2.1 Diagrama de fases a temperatura constante

A melhor maneira de delimitar e visualizar as regiões microemulsionadas é por meio do diagrama ternário, conhecido como diagrama ternário de Gibbs [8]. A construção dos diagramas de fases foi realizada mediante titulações volumétricas com a pesagem analítica das proporções volumétricas da mistura binária tituladas com o terceiro composto até atingir o limite de solubilização [9]. A mudança do aspecto límpido para turvo ou gel caracteriza a mudança de fase. A delimitação da região de miscibilidade, região de uma única fase, foi determinada pelas amostras que permaneceram com aspecto transparente e homogêneo após a forte agitação [9].

2.2.2 Cálculo da área da região microemulsionada

A área da região microemulsionada pode ser determinada através do cálculo integral da curva que delimita a região de miscibilidade, visto que a região não possui forma geométrica definida. Inicialmente, é preciso transformar o diagrama ternário em um diagrama retangular. Por meio de regressão linear obtém-se a equação que representa a curva - $f(x)$. Os limites de integração são as concentrações da fase orgânica. (Equação 1).

$$S = S_{triângulo} - \int_a^b f(x)dx \quad (1)$$

A Figura 1 mostra a aplicação da Equação 1, através das áreas microemulsionadas, representadas pela região cinza.

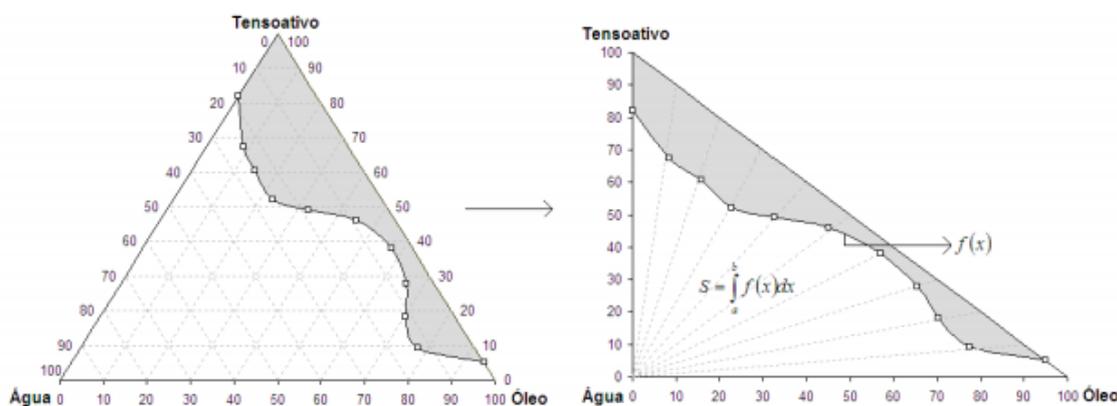


Fig 1. Representação do cálculo integral da área microemulsionada [8].

2.2.3 Medida da condutividade elétrica

As medidas de condutividade foram realizadas com o intuito de delimitar a presença da micelas inversas. As medidas foram conduzidas a $25 \pm 0,5$ °C em amostras cujas composições Com base na

literatura, a formulação de solvente para absorção não deve apresentar concentração de tensoativo acima de 40% por causa da viscosidade que este pode proporcionar e assim dificultar o processo de transferência de massa. Em virtude dessa informação foi utilizada a proporção de 60% fase orgânica e 40% tensoativo e titulado com água a fim de varrer a área microemulsionada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o intuito de estudar o comportamento de sistemas microemulsionados para a aplicação destes como líquido dessecante na desidratação do gás, escolheu-se inicialmente um tensoativo da família UNTL. Estudos anteriores apontam que o tensoativo desta família com grau 10 mostra-se como uma boa alternativa para sistemas microemulsionados frente aos demais, isso deve-se ao fato de que quanto maior o grau de etoxilação do tensoativo, maior a capacidade deste solubilizar a água, o que reflete em uma maior região de microemulsão A/O. A partir desta escolha, obteve-se diagramas de fases para a identificação e delimitação das regiões de microemulsão (WIV), região de uma única fase rica na fase apolar. O sistema que apresentou maior área de região microemulsionada é o indicado para utilização no processo, sendo o cálculo desta região obtido a partir de cálculo integral.

3.1. Seleção dos constituintes

A escolha do tensoativo não iônico UNTL 100 foi realizada partindo-se do princípio de que tensoativos não iônicos não geram impedimentos estéricos na formação das micelas inversas, pois estes não formam íons quando em solução. Com isso, a utilização de um cotensoativo foi dispensada, já que essa substância tem a finalidade de estabilizar os sistemas microemulsionados.

A fase orgânica foi obtida a partir da mistura de querosene e n-hexano, onde o estudo se deu em três proporções de querosene:n-hexano 1:3, 1:1 e 3:1. A escolha desses componentes foi feita levando em consideração o baixo valor agregado do querosene no mercado e o hexano ser bastante abundante na indústria petroquímica.

3.2. Diagrama de fases

Os diagramas de fases obtidos mediante os experimentos realizados são apresentados na Figura 2. As regiões acima das curvas representam as regiões de microemulsão (WIV) para seus respectivos sistemas, abaixo da curva corresponde a região bifásica, o que não é de interesse para o processo de desidratação do gás.

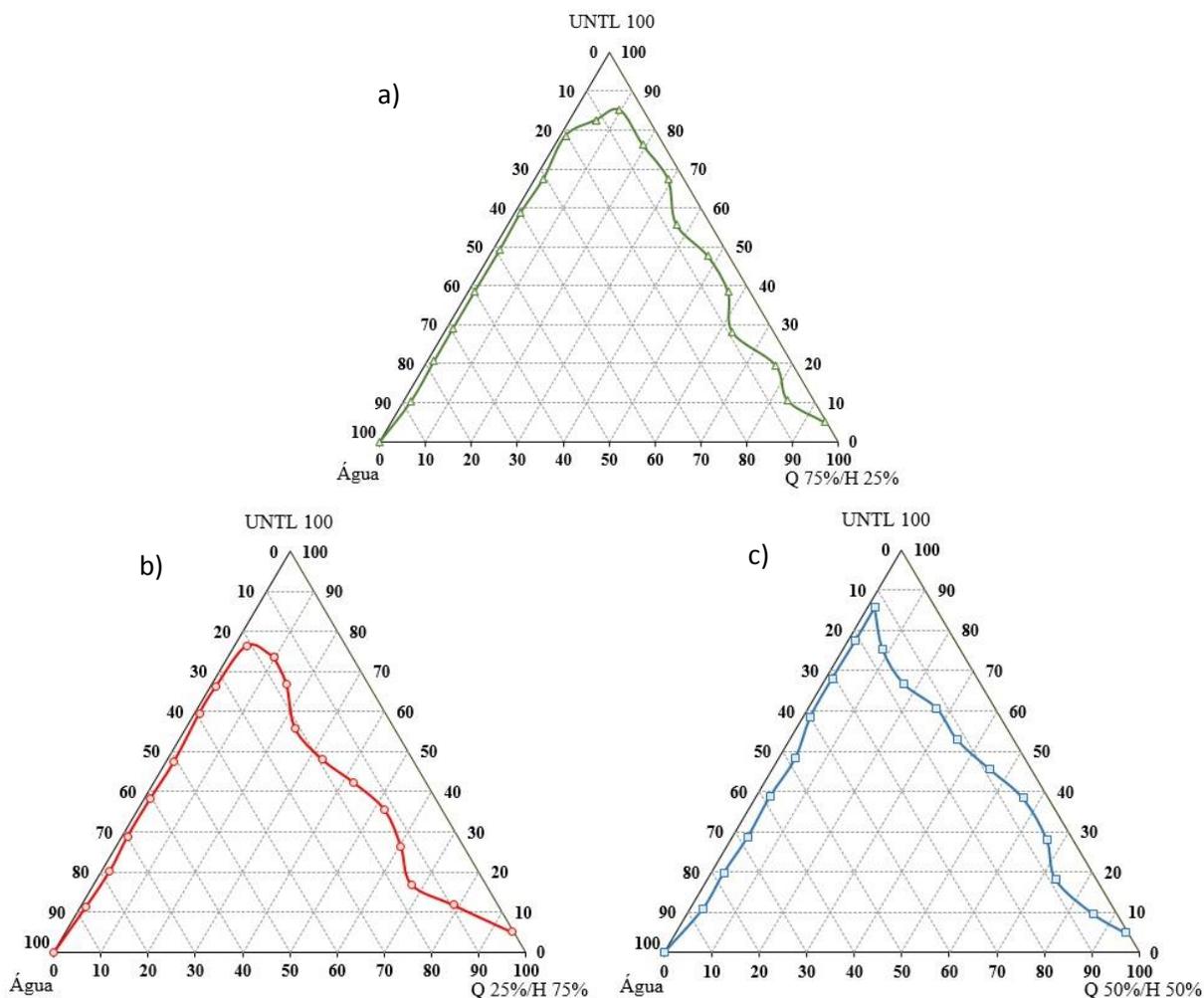


Fig 2. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, untl 100, q/h (a)1:3, (b)1:1 e (c)3:1. (Autoria própria)

Analisando a Figura 2, pode-se observar que dentre os três diagramas construídos que ambos apresentam região de microemulsão na área de interesse que é A/O. e conseqüentemente maior capacidade de solubilização da água na região de microemulsão A/O.

3.3. Cálculo da área microemulsionada

Para maior confiabilidade na escolha do sistema microemulsionado para obtenção do líquido dessecante, foi calculado a área de cada região de microemulsão mediante cálculos integrais. Como o objetivo é baratear o processo de desidratação do gás, a rota escolhida para esse cálculo foi a e menor utilização de tensoativo possível, o que implica a realização do cálculo integral da área microemulsionada no intervalo de 20% a 40% de tensoativo. Logo os diagramas ternários foram transformados em

diagramas retangulares (Figura 3) para o cálculo da área de cada sistema em estudo. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 1.

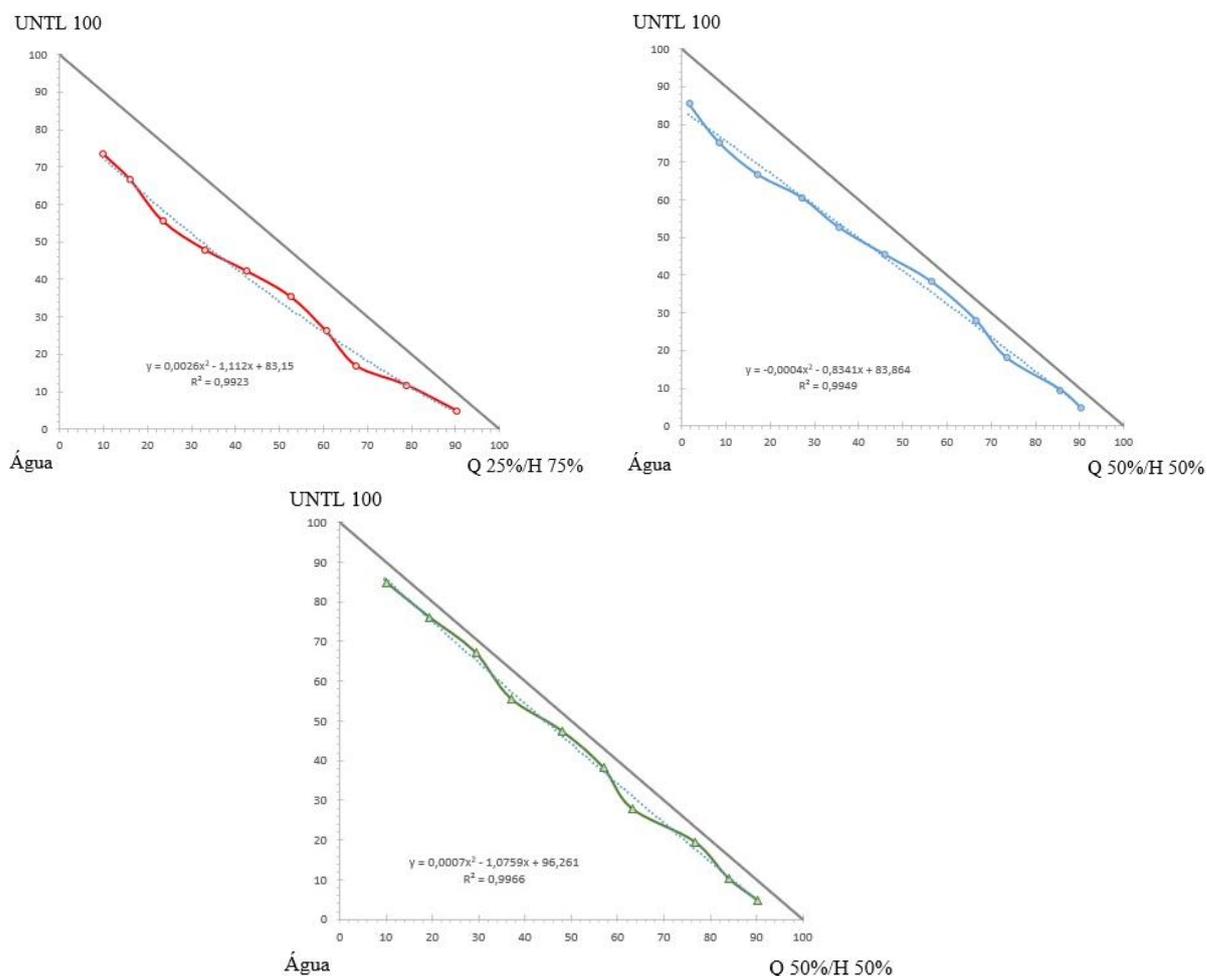


Fig 3. Diagramas retangulares para determinação da área microemulsionada dos sistemas contendo tensoativo não iônico UNTL 100. (Autoria própria)

Tab 1. Área da região microemulsionada do sistema UNTL 100, para 25 °C, com limite de integração de 20 % a 40 % em tensoativo. (Autoria própria)

FASE ORGÂNICA	ÁREA MICROEMULSIONADA
25 % Q / 75 % H	237,267
50 % Q / 50 % H	129,927
75 % Q / 25 % H	111,973

De acordo com a Tabela 1, pode-se comprovar que, como exposto anteriormente, o sistema composto por água/untl 100/querosene:n-hexano 1:3 se mostra a melhor alternativa para aplicação no processo em relação ao tamanho da

área microemulsionada, visto que este sistema apresenta a maior região de microemulsão em relação aos outros dois estudados.

3.4. Avaliação da condutividade

Utilizando a condutividade foi possível analisar a estrutura da microemulsão. A Figura 4 exibe mudanças nas inclinações da condutividade, indicando as transições microestruturais. Tem-se que em microemulsões do tipo micelas inversas, com baixo teor de água, são formadas dentro de uma fase oleosa contínua e que estes sistemas têm condutividade elétrica semelhante à da fase oleosa [10]. Já em sistemas com alto teor de água é formado micelas normais dentro da fase aquosa contínua, elas possuem assim uma condutividade semelhante à da água pura. Logo, a microestrutura do sistema formado por água/UNTL 100/querosene-n-Hexano é gradualmente caracterizada como micelas inversas A/O para a região bifásica já que a condutividade diminui em função da fase óleo em excesso.

As medidas de condução elétrica foram realizadas na região de microemulsão até o limite de solubilização de cada sistema. A mistura binária de tensoativo e fase oleosa só apresenta condutividade após a primeira adição de água, já que esse é o principal responsável pela condução da corrente elétrica. Analisando a figura 4, pode-se observar que para o sistema água/UNTL 100/querosene - n-Hexano a condutividade aumenta com o aumento do teor de água em cada mistura, alcançando um máximo de condutividade quando o sistema possui uma porcentagem de massa de água igual a 15%. Logo após o limite de solubilização da água há um aumento da condutividade devido a mistura não se encontrar mais na região microemulsionada.

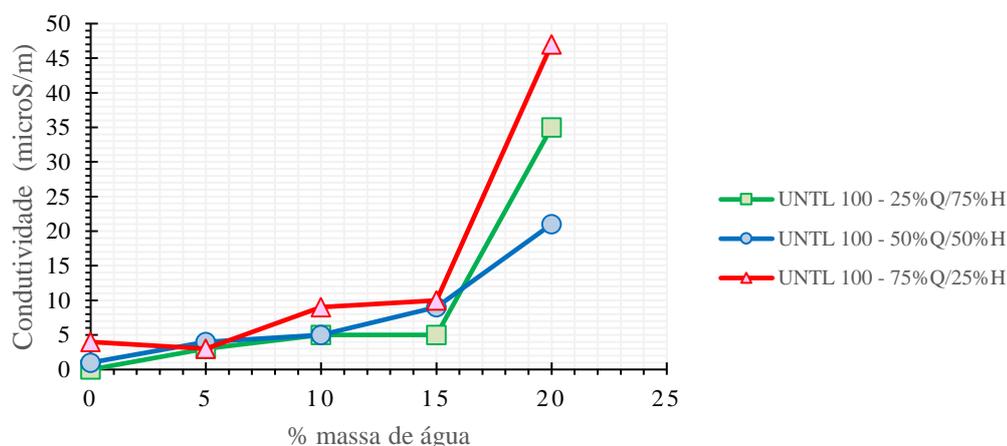


Fig 4. Gráfico da condutividade versus a % massa de água do sistema ternários. (Autoria Própria).

4. CONCLUSÕES

Analisando os diagramas de fases obtidos através das misturas contendo o tensoativo não iônico UNTL 100, água e fase orgânica querosene – n-hexano em três proporções, 1:3, 1:1 e 3:1, notou-se a formação de boas regiões de microemulsão, por isso, a utilização deste como solvente para promover a absorção da água do gás natural apresenta-se como uma boa alternativa. O diagrama que contém a mistura com a composição de fase orgânica querosene – n-hexano 1:3, mostrou maior capacidade de solubilização da água na região de microemulsão A/O por apresentar maior área microemulsionada.

Com base no exposto neste artigo, pode-se estabelecer que o ponto máximo de solubilidade da água, ou seja, melhor região para condução elétrica e maior eficiência da absorção de água foi no ponto de 15% de porcentagem de massa de água. Fazendo a comparação do comportamento das três composições de fase orgânica no ponto máximo de condutividade, foi possível observar que a formação de 75 % querosene e 25 % n-Hexano demonstrou maior condutividade elétrica. Logo, é possível concluir que é preferível a escolha da composição 1:3 ou 3:1 para a formação do líquido dessecante.

A realização do presente estudo mostra-se bastante relevante visando a desidratação do gás natural, visto que a formulação de microemulsões compostas por fase orgânica querosene – n-hexano para desempenhar a função de solvente aponta menor custo e alta eficiência frente aos líquidos dessecantes já existentes utilizados para a desidratação do gás nas unidades de tratamento do gás natural.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] INVESTIGATION ON THE CONDUCTIVITY AND MICROSTRUCTURE OF AOT/NON-IONIC SURFACTANTS/WATER/N-HEPTANE MIXED REVERSE MICELLES. China: Elsevier, 06 ago. 1997.
- [2] MICELAS REVERSAS DE LECITINA DE SOJA: uma alternativa para purificação de proteínas. São Paulo: Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 43, n. 3, 02 ago. 2007
- [3] PELIZZETTI, E., PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. Analytica Chimica Acta, V. 169, p. 1-29, 1985.
- [4] FANUN, M., A study of the properties of mixed nonionic surfactants microemulsions by NMR, SAXS, viscosity and conductivity. Journal of Molecular Liquids, V. 142, p. 103–110, 2008.

- [5] MEHRA, A.; SHARMA, M. M. Absorption with Reaction in Microemulsions: Absorption of Olefins. *Chemical Engineering Science*, V. 41, n. 9, p. 2455-2456, 1986.
- [6] LAWRENCE, M.J.; RESS, G.D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 45, p.89 - 121, 2000.
- [7] GANESH, V.; LAKSHMINARAYANAN, V. Microemulsion phase as a medium for electrodeposition of nickel and electron-transfer study of ferrocyanide-ferricyanide redox system. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 349, p. 300-306, sep, 2010.
- [8] NÓBREGA, GERALDINE ANGÉLICA SILVA, Estudo de uma coluna de absorção recheada para desidratação do gás natural utilizando microemulsão como absorvente. Tese de de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Natal, 2007.
- [9] MA, Y., CHEN, X., WANG, F., WANG, N., BAI, T. Phase diagrams for pseudoternary system of {IPM (1) + [CTAB (21) + butan-1-ol (22)] (2) + water (3)} at temperature 303.15 K. *Journal of Molecular Liquids*, V. 209, p. 603-610, 2015
- [10] EZRAHI, S., WACHTEL, E., ASERIN, A., & GARTI, N. Structural polymorphism in a four-component nonionic microemulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 191, p. 277–290, 1997.