

Monografia de Graduação

Avaliação da Influência de Tensoativos na Separação de Hidrocarbonetos e Aromáticos

Jéssica Delane Silva Canuto

Natal, agosto de 2011

CANUTO, Jéssica Delane Silva – Avaliação da Influência de Tensoativos na Separação de Hidrocarbonetos e Aromáticos. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação. Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof.^a Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Co-Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Resumo: Neste trabalho, apresenta-se um estudo da concentração de tensoativo para a determinação da CMC de sistemas com Ultralex NP-50 e solventes apolares, além da caracterização estrutural das micelas reversas formadas neste meio, através de análise de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), cujos dados foram avaliados pela transformada de Fourier indireta generalizada (GIFT). Obtidos os valores de CMC, foi possível a determinação de uma concentração de tensoativo nos sistemas, que garanta a presença de micelas. Assim sendo, estudaram-se três tensoativos, através de ebuliometria de Fischer com o intuito de avaliar sua influência na pressão de vapor dos hidrocarbonetos e de determinar as melhores condições para o processo de separação entre decano e xileno. Então, na primeira fase, descobriu-se que a formação de agregados deu-se numa ordem de grandeza de 0.01 mol/L, e que a forma da micela inversa era predominantemente globular. Por outro lado, foi confirmado que o tensoativo aumenta a pressão de vapor das substâncias, como decorrência do aumento da temperatura de equilíbrio devido ao seu peso molecular. Além disso, foi possível obter um aumento de 8.7% de decano na fase vapor de uma mistura preparada na proporção de 2:3 de xileno em relação a decano, mostrando a possibilidade de recuperação de hidrocarbonetos mais leves numa mistura contendo compostos aromáticos.

Palavras-chave: Tensoativo, SAXS, pressão de vapor, hidrocarboneto.

ABSTRACT

In the present work we relate a study of the surfactant concentration aiming to determine the CMC of systems formed by the Nonylphenol polyetoxylated (UltraneX-50) surfactant in nonpolar solvents, obtaining as well a structural characterization of reverse micelles formed in this medium applying the small angle X-ray scattering technique (SAXS). The collected data were evaluated by the generalized indirect Fourier transformation (GIFT). Once we have CMC values, it was possible to fix a surfactant concentration that assures the presence of micelles in the process. Thus, we have submitted three surfactants through Fischer ebulliometry intending to evaluate their influence on the vapor pressure of hydrocarbons and to determine the best experimental conditions to the separation process between decane and xylene. Hence, we have first discovered that the formation of aggregates were at the order of 10^{-2} mol/L, and that the shape of the reverse micelle for all systems was predominantly globular. On the other hand, it was confirmed that the surfactant increases the vapor pressure of the substances as its equilibrium temperature increases due to the high molecular weight. Besides, we could observe an increase of 8.7% of decane at the vapor phase of a mixture with a proportion of 2:3 of xylene in respect to decane, displaying the true possibility of recovering lighter hydrocarbons from a mixture containing aromatic compounds.

Keywords: surfactant, SAXS, vapor pressure, hydrocarbon.

Dedico esta monografia aos meus pais.

“Vigia, estuda e lê para que, se permanecer uma dívida, sejas levado a estudar e a ler, pois que a vida sem estudo é igual à morte, é uma vil sepultura para o homem.”

Síger de Brabante

AGRADECIMENTOS

À força divina, sem a qual não seria possível dar curso ao trabalho.

Aos meus pais, que souberam igualmente calar e orientar quando precisei de apoio moral.

Aos meus colegas de laboratório, em especial, a Aline M. Melchuna e Hugo A. Medeiros Júnior, que, ora contribuíram em discussões teóricas, ora ajudaram na resolução de problemas.

Aos colaboradores Dr. Humberto N. Maia e Dr. Osvaldo C. Filho, pelo suporte técnico, bem como a Ana Luíza pela contribuição no trabalho.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Afonso A. Dantas Neto e Prof.^a Dr.^a Tereza N. de C. Dantas, pela paciência, compreensão e conhecimento dispensos comigo ao longo de todo o meu percurso no laboratório. Igualmente a Izabelly L. Lucena, durante o andamento do trabalho.

E, finalmente, ao PRH 14/ANP pelo subsídio financeiro que permitiu a execução deste projeto.

ÍNDICE

RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
AGRADECIMENTOS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiii
NOMENCLATURA.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	18
3. ASPECTOS TEÓRICOS.....	20
3.1 – <i>Tensoativos</i>	21
3.2 – <i>Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)</i>	23
3.3 – <i>Equilíbrio de Fases</i>	26
3.4 – <i>Cromatografia</i>	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1 – <i>Materiais</i>	33
4.2 – <i>Métodos Experimentais</i>	33
4.2.1 – <i>Análise de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)</i>	33
4.2.2 – <i>Ebuliômetro de Fischer</i>	35
4.2.3 – <i>Cromatografia a Gás</i>	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1 – <i>Análise de SAXS</i>	43

5.1.1 – Efeito da concentração de tensoativo: determinação da CMC do sistema.....	43
5.1.2 – Efeito do tipo de solvente apolar na estrutura micelar.....	44
5.1.3 – Efeito da temperatura na estrutura micelar.....	46
5.1.4 – Efeito da razão molar de aditivo polar na estrutura micelar.....	50
5.2 – Planejamento Experimental.....	54
5.3 – Ebulliometria.....	55
5.3.1 – Curvas de Pressão de Vapor dos Componentes Puros.....	55
5.3.2 – Curvas de Pressão de Vapor das Misturas.....	56
6. CONCLUSÕES.....	64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Esquema do aparato de SAXS.....	23
Figura 3.2 – Ilustração da lei da reciprocidade.....	24
Figura 3.3 – Representação de uma curva de espalhamento para estrutura esférica.....	25
Figura 3.4 – Esquema de um cromatógrafo a gás.....	29
Figura 4.1 – Aparelhagem para a análise de SAXS.....	34
Figura 4.2 – Aparato experimental do ebuliômetro de Fischer.....	35
Figura 4.3 – Esquema do ebuliômetro de Fischer.....	37
Figura 5.1 – Curva de intensidade de espalhamento $I(q)$ para os solventes (octano (1a) e decano (1b)).....	42
Figura 5.2 – Curva de distribuição de distâncias $p(r)$ para os solventes (octano (2a) e decano (2b)).....	43
Figura 5.3 – Curva de intensidade de espalhamento $I(q)$ a concentração de 0,2mol/L para Hexano (■), Octano (●) e Decano (▲) a 25°C.....	45
Figura 5.4 – Função de distribuição de distâncias $p(r)$ para 0,2 mol/L para Hexano (■), Octano (●) e Decano (▲) a 25°C.....	45
Figura 5.5 – Viscosidade (η_0) em função do número de carbonos do solventes apolares utilizados a 25°C.....	46
Figura 5.6 – Curvas de intensidade de espalhamento a concentração de 0,2 mol/L para octano (a) e decano (b).....	47
Figura 5.7 – Curvas da função de distribuição de distâncias $p(r)$ a concentração de 0,2 mol/L para octano (a) e decano (b).....	48
Figura 5.8 – Viscosidade em função da temperatura para o Ultranax 50 a uma concentração de 0,2 mol/L e Etileno glicol éter butílico a uma razão molar de 2:1 tendo como solvente o decano.....	50

Figura 5.9 – Curva de intensidade de espalhamento $I(q)$ para varias razões molares de aditivo polar (octano (a) e decano (b)).....	51
Figura 5.10 – Curva de distribuição de distâncias $p(r)$ para varias razões molares de aditivo polar (octano (a) e decano (b)).....	52
Figura 5.11 – Curvas de distribuição de distâncias normalizadas $p(r)/p(r_{\max})$ para várias razões molares de aditivo polar (octano (a) e decano (b)).....	53
Figura 5.12 – Curva de pressão de vapor do octano puro.....	55
Figura 5.13 – Curva de pressão de vapor do decano puro.....	56
Figura 5.14 – Curva de pressão de vapor da mistura de isômeros do xileno.....	56
Figura 5.15 – Comparativo entre as pressões de vapor do octano puro e em mistura com Ultralex NP-50 e aditivo polar.....	57
Figura 5.16 – Comparativo entre as curvas de pressão de vapor do decano e de sua mistura com Span 85 a concentração de 0,16 mol/L.....	58
Figura 5.17 – Comparativo entre as curvas de pressão de vapor da mistura de decano e xileno na proporção de 1:1 e da mistura com Span 85 a concentração de 0,16 mol/L....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Planejamento experimental 2^2 com composto central.....	55
Tabela 5.2 – Comparação entre a utilização de Span 85 e Ultranex NP-18 na separação.....	60
Tabela 5.3 – Curvas de pressão de vapor sem tensoativo.....	61
Tabela 5.4 – Curvas de pressão de vapor com o tensoativo.....	62
Tabela 5.5 – Resultados da Cromatografia Gasosa.....	63

NOMENCLATURA

API	American Petroleum Institute
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
CMC	Concentração Micelar Crítica
UV/Vis	Espectrometria na região do ultravioleta e da luz visível
IV	Infravermelho
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
I	Intensidade de espalhamento
q	vetor de espalhamento
n	número de partículas por unidade de volume
P	fator de forma
S	função de interferência entre partículas/fator estrutural
λ	comprimento de onda
2θ	ângulo total de espalhamento
r	distância entre partículas
p(r)	função de distribuição de distâncias
	diferença de densidades eletrônicas médias
	dimensão máxima
PFPE	perfluoropoliéter
NRTL	NonRandom Two-Liquid
UNIQUAC	Universal Quase-Chemical Activity
CLC	Cromatografia Líquida Clássica
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CG	Cromatografia Gasosa
CGAR	Cromatografia Gasosa de Alta Eficiência
CSC	Cromatografia Supercrítica
	tempo de retenção
	distância de retenção do soluto
	velocidade do papel registrador
	tempo de retenção ajustado
	tempo morto
k	fator de capacidade
	fator de separação
N	número de pratos teóricos
	largura da base
h	altura equivalente a um prato teórico
L	comprimento da coluna cromatográfica
	resolução

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

Como se sabe, a indústria do petróleo movimenta o setor energético a nível mundial, de tal modo que os óleos leves, de alto grau API, são a base para a grande parte dos subprodutos mais utilizados pelo setor, o que caracteriza uma demanda muito alta desse tipo de petróleo. Por outro lado, o amadurecimento dos campos petrolíferos no país vem ocasionando o aumento da disponibilidade nacional de petróleos pesados, que estimula o desenvolvimento de novas técnicas para o refino dessa matéria-prima; uma das quais sendo a mistura de óleo pesado com óleo leve para possibilitar o refino do primeiro, fato que também contribui para o aumento na demanda por petróleo leve.

Essa questão incentiva as indústrias petrolíferas a converterem uma parte da fração pesada em frações leves. Entretanto, o processamento desses resíduos de alto peso molecular envolve procedimentos em temperaturas tão elevadas que o material pode se degradar ocasionando problemas no processo, aumentando os custos operacionais [1]. Baseando-se nisso, o estudo de métodos alternativos para o processamento de resíduos de petróleo vem-se tornando o principal alvo de diversas pesquisas.

Estudos mostram que o processamento de resíduos de petróleo através da destilação molecular apresenta boa capacidade de recuperar frações leves que aparentemente seriam material pesado se processados por métodos convencionais [1]. Com o propósito de favorecer a destilação molecular visando aumentar o grau de recuperação das frações leves existentes nos resíduos de petróleo, pode ser avaliada a aplicação de tensoativos, uma vez que tais moléculas apresentam a capacidade de interagir na interface líquido-líquido, reduzindo a tensão interfacial e podendo facilitar a separação de substâncias de interesse comercial.

Assim, para a viabilização de um estudo em potencial, é de extrema importância que se conheça o comportamento do tensoativo no sistema estudado, uma vez que podem alterar de maneira radical as propriedades interfaciais do meio em questão, como resultado da presença do caráter anfifílico em sua estrutura [2], de modo que se possa garantir a estabilidade do sistema e evitar o surgimento de características indesejadas.

Por outro lado, é de comum acordo que a distribuição dos componentes nas fases norteia os diversos processos de separação, de modo que a obtenção de dados de

equilíbrio líquido-vapor (ELV) representa um interesse particular na separação de frações de petróleo pela determinação das condições ótimas para a operação do processo [3].

Sendo assim, este trabalho contempla, primeiramente, a caracterização estrutural de um tensoativo em meio solvente apolar e o estudo da CMC do mesmo, além de uma avaliação do comportamento de uma substância tensoativa na separação de componentes de misturas de hidrocarbonetos e aromáticos, através da obtenção de dados de pressão de vapor em um sistema Fischer e do uso de cromatografia gasosa para a quantificação dos componentes nas fases.

Vale ressaltar a importância desse trabalho na esfera científica, uma vez que não se dispõe de estudos sobre a aplicação de tensoativos em equilíbrios de fase na literatura.

Capítulo 2

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Com este trabalho objetiva-se estudar o comportamento de um tensoativo em meio apolar, avaliar o efeito da substância tensoativa na pressão de vapor dos componentes de uma mistura e desenvolver uma metodologia de quantificação dos componentes nas fases em equilíbrio, visando à aplicação na recuperação de frações leves dos resíduos de petróleo.

Capítulo 3

ASPECTOS TEÓRICOS

ASPECTOS TEÓRICOS

3.1 – Tensoativos

Também chamados de surfactantes, termo derivado do inglês (*surface active agents*), os tensoativos são moléculas ditas anfifílicas, que consistem da associação de uma porção hidrofóbica (cadeia comumente constituída por átomos de carbono e hidrogênio) a outra hidrofílica, que pode ser iônica ou não-iônica [4]. É o balanço entre as partes hidrofílica e hidrofóbica da molécula de tensoativo que confere as propriedades características dos sistemas, como adsorção em várias interfaces e associação em soluções para formar micelas [2].

As moléculas de tensoativo ficam dispersas em solução na forma de monômeros, até que o aumento de sua concentração atinja um valor crítico denominado concentração micelar crítica (CMC), a partir do qual se observa a associação espontânea dos monômeros, formando agregados conhecidos como micelas [5]. Estas não apresentam uma estrutura rígida, de modo que as moléculas de tensoativo da micela e da solução ficam em equilíbrio dinâmico, a uma taxa de transferência que varia conforme a estrutura do tensoativo [4].

Assim, a conformação da micela depende do meio solvente no qual o tensoativo foi disperso, bem como a natureza dos grupos constituintes da molécula de surfactante. Uma distinção primária faz-se entre micelas diretas e reversas. Geralmente, em solução aquosa, as moléculas do tensoativo agregam-se formando um corpo esférico, de modo que as caudas hidrofóbicas, para minimizar a repulsão pelo solvente, ficam voltadas para o seu interior e os grupos hidrofílicos, voltados para fora, caracterizando a micela direta. Por outro lado, a micela reversa apresenta a conformação inversa em solvente apolar, apresentando grupos hidrofílicos voltados para o núcleo da micela, enquanto que a parte hidrofóbica das moléculas fica em contato com o meio apolar [6, 7].

A forma da micela é de grande importância para a avaliação das propriedades da solução e pode ser afetada por fatores como concentração, temperatura e presença de aditivos [8]. Nos sistemas estudados atualmente, a maioria das micelas apresentam-se em quatro geometrias distintas: (1) pequenas estruturas esféricas, (2) estruturas cilíndricas alongadas, (3) estruturas lamelares em forma de disco, e (4) vesículas, com camadas bilamelares arranjadas em esferas concêntricas [9]. As micelas reversas de

tensoativos em solventes orgânicos são geralmente esféricas ou globulares, uma vez que predominam as interações do tipo dipolo-dipolo entre as cabeças polares do tensoativo que ficam orientadas para o centro formando o núcleo da estrutura [10].

Normalmente, as micelas reversas são constituídas pela mistura ternária entre o tensoativo, uma fase aquosa e uma fase oleosa contínua. Micelas reversas também têm sido relatadas em estudo de sistemas constituídos apenas de tensoativos não-iônicos do tipo poliglicerol e óleo sem a adição de água ou outros aditivos polares. Contudo, esse tipo de tensoativo exige que a solubilização no solvente seja realizada em temperaturas elevadas, pois a cabeça polar tende a se separar do meio, o que forma uma dispersão sólida em meio apolar a baixas temperaturas [10,11].

Micelas reversas também são formadas em misturas ternárias constituídas por tensoativos do tipo nonilfenol etoxilado (tensoativo não-iônico da classe dos polietoxilados), solvente orgânico e um aditivo polar [12]. A solubilidade desse tipo de tensoativo em fase apolar é altamente influenciada pelo comprimento do grupo etoxilado (parte hidrofílica); assim, quanto menor o grau de etoxilação (menor o HLB) mais solúvel será essa classe de tensoativo em solventes orgânicos [13,14]. Dessa forma, para produzir micelas reversas aplicando tensoativo do tipo polietoxilado em solventes orgânicos, é necessário que a parte hidrofílica do tensoativo seja pequena e a parte hidrofóbica seja longa, de modo que a cabeça polar do composto fique orientada para centro da estrutura micelar [15].

Na formação de micelas em sistemas constituídos por tensoativos não-iônicos do tipo etoxilado em solventes orgânicos, a água desempenha um papel fundamental como aditivo polar; um exemplo é a formação de agregados do tensoativo polietoxilado ($C_{12}EO_4$) em decano a temperatura ambiente, na qual a estrutura micelar aumenta significativamente após solubilização em água [16]. O estudo da estruturação micelar dos tensoativos não-iônicos em solventes apolares tem atraído grande interesse nos últimos anos, devido a sua aplicação em processos de solubilização de substâncias, síntese de materiais e estabilizantes de espécies reativas insolúveis em solventes apolares [17, 18].

Como parte desse estudo, a obtenção dos valores da CMC é fundamental, uma vez sendo bastante útil na discussão da associação de tensoativos em micelas, caracterizando-se, portanto, como o parâmetro micelar mais frequentemente avaliado,

importante aparentemente em todas as aplicações da indústria de processamento de tensoativos [19].

O método geral de obtenção do valor da CMC para um sistema consiste da análise gráfica da variação de alguma propriedade físico-química de interesse em relação à concentração de surfactante; então, o ponto de mudança brusca da curva fornecerá o valor da CMC. Dentre os métodos mais utilizados para a determinação da CMC, figuram a espectroscopia no UV/Vis ou IV, espectroscopia de fluorescência, ressonância magnética nuclear, voltametria, calorimetria, tensão superficial, e técnicas de espalhamento [20].

3.2 – Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

A técnica de SAXS é uma ferramenta para análise estrutural de partículas de dimensões coloidais (entre dezenas e centenas de angstroms), que tem sido estudada e aplicada há mais de 70 anos. Baseia-se essencialmente no espalhamento de um feixe de luz incidente em partículas presentes numa solução coloidal, conforme a figura abaixo.

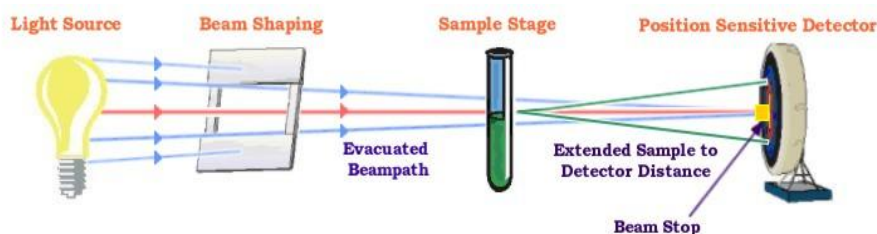


Figura 3.1 – Esquema do aparato de SAXS

O feixe de luz deve apresentar uma seção transversal pequena. A luz síncrotron apresenta altíssima intensidade abrangendo a faixa desde o infravermelho até os raios-X, os quais são produzidos pela desaceleração de elétrons inicialmente à velocidade da luz, através de deflexão por ímãs dipolares [21].

Os elétrons ressonam com a frequência dos raios-X que passam através do material e emitem ondas secundárias em fase, que interferem umas com as outras. Para partículas menores, as ondas espalhadas apresentam uma grande diferença de fase, de

modo que, analisando o espalhamento resultante considerando as ondas geradas em todos os pontos da partícula, teremos espalhamento nulo devido à interferência destrutiva. Esse efeito é reduzido em partículas maiores, de tal modo que baixos ângulos de espalhamento significarão diferenças de fase menores e, conseqüentemente, haverá interferência construtiva (veja Fig. 3.2). Sendo assim, a lei da reciprocidade resulta na constatação de que o espalhamento máximo será observado na direção de ângulo nulo, para o qual todas as ondas estão em fase [22].

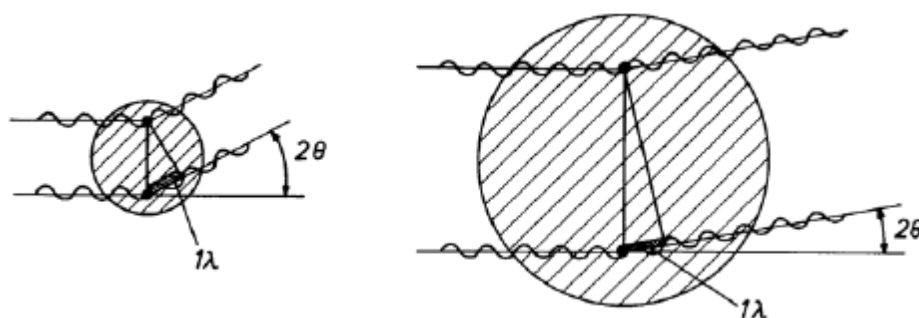


Figura 3.2 – Ilustração da lei da reciprocidade. Extraído de Glatter [22].

Vale ressaltar que o espalhamento de raios-X a baixo ângulo é somente observado quando existirem heterogeneidades na densidade eletrônica de partículas. Como as partículas estão em solução, a densidade eletrônica mencionada refere-se à diferença entre as densidades eletrônicas do soluto e do solvente

Para um sistema monodisperso com partículas globulares, a intensidade de espalhamento pode ser dada por [23]:

—

onde q representa o vetor de espalhamento; N , o número de partículas por unidade de volume; V_p , o fator de forma; $S(q)$, o fator estrutural [13] ou função de interferência entre partículas [21]; λ , o comprimento de onda da radiação incidente; e 2θ , o ângulo total de espalhamento. A função $S(q)$ é dada por:

—————

sendo $S(r)$ a função de distribuição de distâncias, que relaciona as diferenças de densidade eletrônica médias para todos os pontos de incidência de luz.

Essa função representa a probabilidade de se encontrar um par de elétrons a uma distância r , além de fornecer informações a respeito da forma e da dimensão do objeto espalhador, já que $p(r) = 0$ para $r = 0$ e para $r = D_{\text{máx}}$ [21].

O fator estrutural pode ser calculado aplicando-se um modelo de acordo com a forma esperada da estrutura. Como as micelas reversas geralmente formam estruturas esféricas, pode-se utilizar o modelo de Percus–Yevick para dispersões líquidas com estruturas globulares para estimar o fator estrutural [24].

Então, diretamente da curva de espalhamento (modelo na Fig. 3.3), é possível a obtenção de vários parâmetros que formam a base para a avaliação do sistema. Para ângulos menores (na região de Guinier), a forma do espalhamento pode dar uma idéia do raio de giro de várias estruturas (raiz quadrada da média das distâncias entre os elétrons e seu centro de gravidade). Para ângulos maiores, na região de Porod, a forma da curva pode dar informações a respeito da razão entre área e volume do objeto espalhador, além das dimensões deste. Ainda a área abaixo da curva fornece o invariante, medida da quantidade de material espalhador que é identificada pelo feixe de luz.

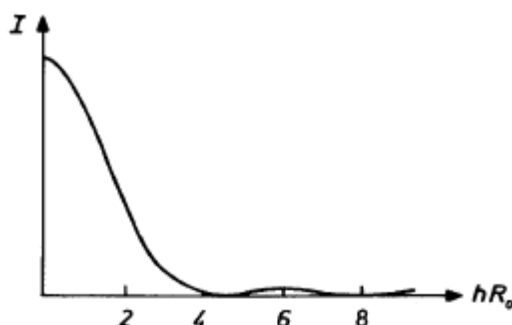


Figura 3.3 – Representação de uma curva de espalhamento para estrutura esférica.

Extraído de Glatter [22].

Shrestha *et. al*, 2009a estudaram a formação de micelas reversas em sistema de “glycerol monoisostearate” e óleo, sendo este variado entre ciclohexano, n-decano e n-hexadecano, sem a adição de água. Foi aplicada a técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) para a caracterização estrutural das micelas [25]. Foram encontradas pequenas estruturas globulares (sistema com ciclohexano) e estruturas

alongadas do tipo prolato ou cilíndricas nos sistemas com decano e hexadecano. Além disso, os resultados mostraram influência da natureza do solvente, temperatura, composição e adição de água.

Shrestha *et. al*, 2007a aplicaram a técnica de SAXS a um sistema aquoso com um tensoativo não-iônico fluorado [13]. Eles perceberam que o tamanho e a forma da micela praticamente não foram afetados com o aumento da concentração do tensoativo de 1 a 5 wt% à temperatura de 25°C. Entretanto, a adição de pequena quantidade de perfluoropoliéter (PFPE) levou à transformação de longas micelas cilíndricas em partículas globulares, devido à natureza anfifílica do óleo, que tende a aumentar a curvatura da estrutura.

Shrestha *et. al*, 2007b observaram a auto-organização estrutural do agregado quando da formação de uma fase lamelar de cristal líquido em uma solução de material sólido (diglicerol monomyristate – DGM) em diferentes solventes orgânicos [6]. Esse estudo de comportamento de fases foi possibilitado pela aplicação da técnica de SAXS, mostrando que a estrutura dos agregados reversos formados pode ser controlada variando as propriedades dos solventes utilizados, além de sofrerem também influência pela temperatura, concentração de tensoativo e adição de água.

3.3 – Equilíbrio de Fases

O equilíbrio termodinâmico de fases tem como principal proposta a descrição quantitativa da distribuição de cada componente entre todas as fases presentes no equilíbrio. Nessa condição não ocorre variação das propriedades macroscópicas que regem o sistema com o tempo. Então, todas as quantidades fisicamente mensuráveis e potencialmente capazes de provocar mudanças nas condições do sistema devem coincidir. [26]

Ao passo que do ponto de vista macroscópico tendemos a definir o equilíbrio como uma condição estática, temos, na prática, em vez disso, uma condição dinâmica sob a ótica microscópica do sistema: moléculas das interfaces das fases em equilíbrio se alternam entre as fases de modo que as propriedades do sistema sejam mantidas e, assim, do ponto de vista líquido, temos a impressão de lidarmos com o um sistema estático. [27]

Muitos processos industriais como destilação, absorção e extração baseiam-se na ocorrência do equilíbrio termodinâmico entre as fases presentes. Até atingir o estado de equilíbrio, essas fases conhecem um processo de transferência de massa, de modo que o tratamento quantitativo deste processo requer o conhecimento dos estados de equilíbrio [28, 29]. Assim, a predição de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) é essencial para o projeto de processos de separação e de operações unitárias [30].

Dessa forma, encontra-se disponível na literatura um amplo estudo de ELV para vários sistemas, cada qual visando atender a necessidade de quantificação de constituintes de uma mistura em determinado processo de separação ou com a finalidade de estender o estudo, fornecendo uma vasta fonte de dados necessários a outros estudos.

Lee *et. al* (2009) estudaram o equilíbrio líquido-vapor de quatro misturas binárias envolvendo hexano, heptano, octano, nonano e ciclohexano a três temperaturas, a fim de aumentar a eficiência das torres de destilação em processos petroquímicos [30]. Além da obtenção dos dados de ELV das misturas com solventes de cadeia linear e o aromático, utilizaram a abordagem gama-phi para a determinação dos parâmetros de interação binária empregando os modelos NRTL, UNIQUAC e de Wilson para o coeficiente de atividade da fase líquida, e usando – ainda – a equação de Soave-Redlich-Kwong para a fase vapor.

Sapei *et. al* (2009) investigaram o ELV de misturas de tetrahidrotiofeno (THT) com tolueno e o-xileno a 368.15 K e 383.15 K procurando conhecer o comportamento de compostos de enxofre em hidrocarbonetos, com a finalidade prover dados experimentais para o estudo de remoção de enxofre do gás natural [31], segundo especificações da nova legislação ambiental. Os resultados experimentais foram correlacionados com o modelo de Wilson e comparados com as predições dos modelos COSMO-SAC. Descobriram, então, que a lei de Raoult é suficiente para descrever ambos os sistemas estudados.

Oliveira (2003) estudou o ELV para misturas multicomponentes presentes no petróleo através de um ebuliômetro Fischer com circulação das fases líquida e vapor [32]. Os dados experimentais comprovaram sua validade através de testes de consistência termodinâmica utilizando o método UNIQUAC. Aplicando a equação de estado de Peng-Robinson aos dados obtidos experimentalmente, aos dados encontrados

na literatura e utilizando o Dortmund Data Bank, ele pode estimar os parâmetros de interação entre os constituintes dos sistemas e, assim, simular as condições de reservatório de petróleo e de processos de destilação.

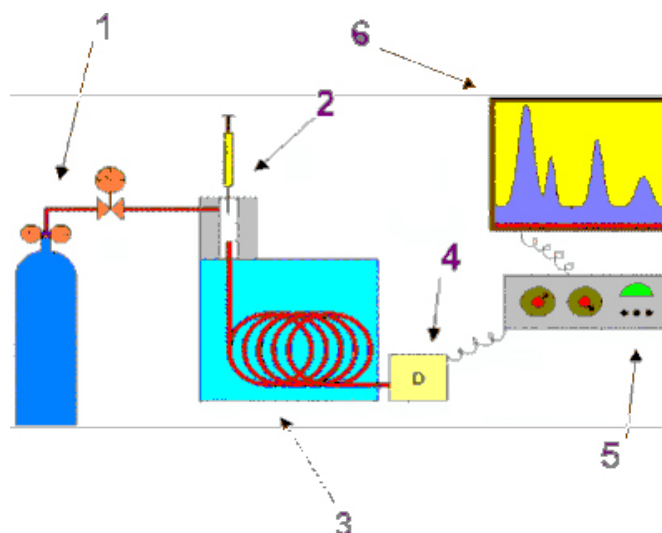
3.4 – Cromatografia

A cromatografia é uma técnica analítica usada para separar componentes de uma mistura com o intuito de identificar e quantificar os mesmos, baseando-se na partição do soluto entre as fases estacionária e móvel. A interação dos componentes da mistura com essas duas fases é influenciada por diferentes forças intermoleculares e específicos efeitos de afinidade e solubilidade [33].

As várias técnicas cromatográficas possuem larga aplicação nas diversas áreas da química, tanto na pesquisa quanto na indústria e classificam-se principalmente de acordo com a natureza da fase móvel empregada. A cromatografia líquida é subdividida em cromatografia líquida clássica (CLC) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). No caso de fases móveis gasosas, as separações podem ser obtidas por cromatografia gasosa (CG) e por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR). Além dessas, tem-se ainda a cromatografia supercrítica (CSC).

A cromatografia gasosa (CG) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas. Além de possuir um alto poder de resolução, é muito atrativa devido à possibilidade de detecção em escala de nano a picogramas. A diferença entre CG e CGAR está na coluna cromatográfica. No caso da CGAR, as colunas são maiores em comprimento e menores em diâmetro, tendo a fase líquida como um filme aplicado diretamente às paredes do tubo da coluna.

Na Fig. 3.4, encontra-se representado um sistema cromatográfico a gás. A amostra é injetada e arrastada pela fase móvel (gás arrastador) através da coluna que contém a fase estacionária (coluna CG aquecida), onde ocorre a separação da mistura. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas na fase móvel e passam por um detector que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material separado.



(Legenda: 1 – Reservatório de gás e controle de vazão/pressão; 2 – injetor/vaporizador de amostra; 3 – coluna cromatográfica e forno da coluna; 4 – detector; 5 – eletrônica de tratamento/amplificação de sinal; 6 – registro de sinal por computador.)

Figura 3.4 – Esquema de um cromatógrafo a gás. Retirado de Augusto [34].

É importante ressaltar que o gás de arraste deve ser inerte em relação à amostra e à fase estacionária, além de ser compatível com o detector e isento de impurezas que possam contaminar a amostra ou gerar ruído no sinal. A fase estacionária, por sua vez, deve apresentar estabilidade térmica e baixa volatilidade, além de mostrar certa seletividade, gerando diferentes coeficientes de partição para os vários analitos.

Entre os parâmetros mais importantes para o estudo da CGAR estão os relativos à coluna (diâmetro interno, comprimento, programação de temperatura do forno), à fase estacionária (natureza e espessura do filme) e ao gás de arraste (natureza e velocidade média linear ótima). As características fundamentais de um sistema de CG são [34]:

a) Retenção: o tempo de retenção (t_R) é o tempo em que o soluto passa através do sistema cromatográfico, e é representado pela razão entre a distância de retenção do soluto (d_R) e a velocidade do papel registrador (f).

O tempo de retenção ajustado t'_R , também chamado de tempo de retenção do soluto na fase estacionária, é dado pela diferença do tempo de retenção t_R e o tempo morto t_M , sendo que este é o tempo de retenção do soluto não retido pela fase estacionária, ou tempo em que a molécula permanece na fase móvel na coluna.

b) Fator de capacidade (k): é definido como a razão entre o tempo de interação do soluto com a fase estacionária (FE) e o tempo de interação com a fase móvel (FM). Em relação ao tempo de retenção, a utilização do fator k é vantajosa uma vez que esta grandeza é adimensional.

c) Seletividade: também chamada de fator de separação (α), é um valor de retenção relativo calculado para dois picos adjacentes, função da termodinâmica do processo de interação dos solutos com as fases móvel e estacionária.

d) Eficiência: é avaliada pelo número de pratos teóricos (sítio da fase estacionária onde há interação com o soluto), dado por uma relação entre o parâmetro de retenção (t_R ou t'_R) e a largura do pico cromatográfico (largura da base, w_b):

A altura equivalente a um prato teórico (h) é calculada como a razão entre o comprimento da coluna cromatográfica (L) e o número de pratos teóricos (N):

e) Resolução: é definida como a otimização de separação entre duas substâncias (1 e 2). Considerando um cromatograma com duas substâncias quaisquer, sendo $t_{R2} > t_{R1}$, a resolução, R_s , é definida como:

onde t_{R1} é o tempo de retenção do soluto 1, t_{R2} é o tempo de retenção do soluto 2, w_{b1} é a largura do soluto 1 na linha base e w_{b2} é a largura do soluto 2 na linha base.

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Materiais

Utilizaram-se três tensoativos não-iônicos: dois da classe nonilfenol polietoxilado (Ultranex NP-50/Nonilfenol 5 EO e Ultranex NP-18/Nonilfenol 1,8 EO) fornecidos pela Oxiteno, e outro da classe dos ésteres de ácidos graxos de sorbitan (Span 85/Sorbitan Trioleate), adquirido da Sigma Aldrich. Os solventes orgânicos Octano e Decano também foram fornecidos por esta, enquanto que a mistura de isômeros do Xileno (Xilol), pela Vetec. A acetona para limpeza do ebulliômetro Fischer foi obtida da Synth. Todos os reagentes apresentam pureza superior a 99,0%.

4.2 – Métodos Experimentais

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

A avaliação estrutural dos agregados em solução foi conduzida por análise de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Sabendo-se que a formação de agregados micelares implica no espalhamento dos raios incidentes, a aplicação da técnica de SAXS a uma faixa de concentrações permite a identificação da concentração micelar crítica (CMC).

Após um teste de solubilidade com alguns tensoativos não-iônicos, verificou-se que, nos solventes utilizados, o Ultranex NP-50 foi o que apresentou uma maior solubilidade, conseqüentemente possibilitando a melhor formação de agregados micelares, o que justifica sua utilização numa primeira fase deste trabalho, que é a determinação de uma faixa de concentrações superior à CMC que garanta a presença de micelas no sistema.

As amostras dos sistemas ternários (Ultranex 50, 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) variando-se a proporção de Etilenoglicol éter butílico a uma razão molar de 2:1, 1:1 e 0,5:1 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. Todas foram preparadas cuidadosamente para minimizar a incerteza nos valores de concentração das soluções.

Na determinação da CMC e na investigação estrutural dos agregados micelares foram realizadas análises de SAXS (Figura 4.1) variando-se a concentração de tensoativos, razão molar de aditivo polar, temperatura de análise (25 a 55 °C) e tipo de solvente orgânico adicionado ao sistema. Para as medidas de SAXS utilizou-se uma câmera SAXSess (Anton Paar, Áustria), conectado a um tubo-PW3830 gerador de raios-X (PANalytical, Holanda), com radiação de Cu K α de comprimento de onda de 0,1542 nm, no qual foi operado a 40 kV e 50 mA. As amostras foram fechadas a vácuo em capilar de quartzo com diâmetro externo de 1 nm e espessura de 10 μ m. A temperatura das amostras foi controlada por meio de uma unidade de amostra termostaticada titular (TCS 120, Anton Paar). 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 (Anton Paar) para intensidade unidimensional. Nas medidas de espalhamento a baixo ângulo a distância entre a amostra e detector foi fixada em 700 mm, o que permitiu realizar os experimentos com ângulo de espalhamento. Nos ensaios variou-se a amplitude do vetor de espalhamento entre 0,018 a 0,475 \AA^{-1} e o comprimento de onda do feixe de raios-X utilizado foi de 1,48 \AA . Finalmente, 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.



Figura 4.1 – Aparelhagem para a análise de SAXS.

O equipamento fornece como resultados gráficos de intensidade de espalhamento , função do vetor de espalhamento , versus a distância entre os agregados; bem como fornece o gráfico da função de distribuição de distância . É através desses resultados que se podem obter importantes parâmetros que caracterizam a estrutura e a forma dos agregados em solução [6].

4.2.2 – Ebuliômetro de Fischer

Apesar do sucesso atingido na área de cálculos teóricos, é ainda necessário para os cientistas e engenheiros químicos na indústria, pesquisa e ensino a medida de dados de equilíbrio de fases. Por esta razão, o aparato Fischer (Fig. 4.2) para equilíbrio de fases agora é um equipamento padrão em todo laboratório de engenharia química. Ele opera com a recirculação das fases líquida e vapor que são mantidas em contato, até que se atinja o estado de equilíbrio.



Figura 4.2 – Aparato experimental do ebuliômetro de Fischer.

O equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias e multi-componentes forma uma base essencial para a determinação do número teórico de estágios necessários para a separação, assim como de outras condições da destilação. Embora vários dados experimentais possam ser encontrados na literatura, atualmente há uma tendência

crescente na repetição de medidas de equilíbrio de fases devido à inadequação de alguns parâmetros termodinâmicos, tais como pressão, temperatura e concentração, aos sistemas de interesse

O estudo do equilíbrio neste trabalho foi possível pela utilização do aparato Fischer modelo 602, descrito na Fig. 4.3, ao qual foi acoplado um banho termostático (TE-184 TECNAL) para a condensação da fase vapor e de eventuais vapores da fase líquida. A evaporação é atingida devido a um aquecedor elétrico inserido em formato concêntrico com o tubo de vidro, onde a mistura é armazenada. O equilíbrio pode ser rapidamente atingido devido à circulação regular de ambas as fases e da mistura simultânea ao fluxo circulante que retorna numa câmara especial de mistura.

Antes de entrar na câmara de separação, a mistura líquido-vapor passa através de uma seção que promove o contato, garantido uma intensa troca de massa entre fases. O design da câmara de separação previne que partículas líquidas passem para a fase vapor.

As válvulas do solenóide controladas manualmente permitem que amostras das fases vapor e líquido sejam tomadas em receptores. Ambas as amostras podem também ser tomadas diretamente do fluxo circulante por uma seringa.

Um dispositivo estabilizador de pressão e uma bomba a vácuo foram providenciados para operações sob vácuo ou em pressões controladas. A pressão do gás (preferivelmente nitrogênio ou argônio) é aplicada por um cilindro de gás pressurizado via redutor de pressão.

A unidade é controlada pelo dispositivo controlador M101, o qual comanda todas as funções de operação e controle do aparato de equilíbrio de fases de maneira muito simples, de modo que todos os parâmetros que são importantes para a operação da unidade podem ser ajustados pelo controlador.

A falta de erros na operação do aparato depende essencialmente da quantidade de amostra inserida no evaporador. Então, esta deve ser calculada de tal maneira que o nível de líquido seja aproximadamente 1 ou 2 cm acima do aquecedor imerso. À medida que as amostras vão sendo retiradas, essa quantidade deve ser preenchida regularmente.

Em relação ao procedimento experimental utilizado para a obtenção das curvas de saturação dos sistemas estudados, primeiramente, verificam-se as conexões do

equipamento e ajusta-se o banho termostático. Então, a mistura líquida é colocada no tubo de vidro (1.1) – Fig. 4.3. Ajustam-se pressão e temperatura no controlador M101 e fecham-se as válvulas do ebulliômetro. O *trap* deverá receber gelo para condensar vapores que desviem o caminho dentro do sistema, em caso de algum problema extraordinário em relação à estabilização da pressão do sistema. O *buffer* é um sistema acoplado para evitar problemas como esses, suavizando as flutuações de pressão no sistema.

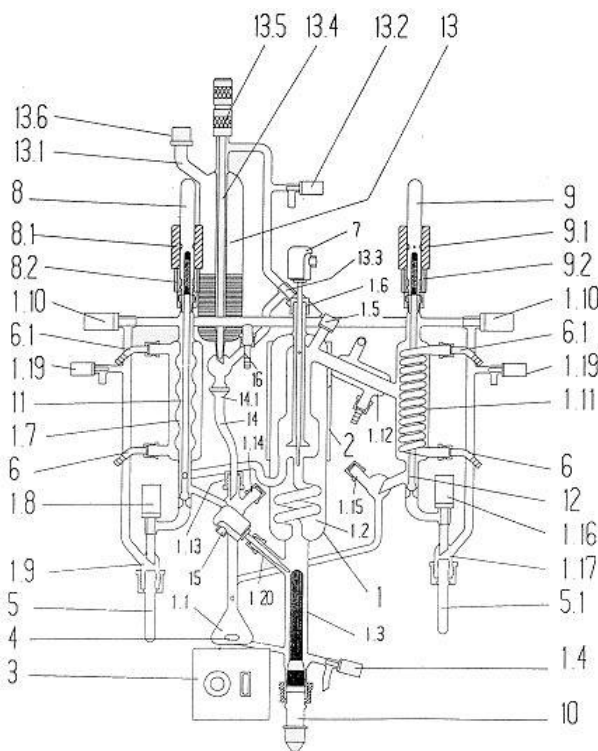


Figura 4.3 – Esquema do ebulliômetro de Fischer.

Inserida a amostra (aproximadamente 105 mL), fechadas as válvulas e ajustados os *set-points* de temperatura e pressão, inicia-se o experimento apertando o botão “start” do controlador. A mistura líquida é então aquecida até entrar em ebulição na câmara (1.3). O vapor desprendido carrega gotículas da fase líquida. Ambas as fases (vapor e gotículas do líquido) sobem juntas através do tubo (1.2), denominado de bomba cottrell. Durante o percurso pelo tubo, dá-se o íntimo contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de massa e energia, necessárias para a caracterização do estado de equilíbrio. Um termopar (7), localizado no final do tubo cottrell, registra a

temperatura de equilíbrio naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador (1.19), retornando ao frasco da mistura através do tubo (1.14).

Após algum tempo, quando ambas as fases estiverem recirculando continuamente e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio, são retiradas amostras da fase líquida (frasco 5) e vapor (frasco 5.1) simultaneamente, através do acionamento das válvulas (11) e (12). Essas amostras serão analisadas através de cromatografia gasosa, para que sejam determinadas suas composições. Dessa maneira, tem-se obtidas todas as propriedades necessárias para a caracterização do sistema: a pressão do sistema, a temperatura de equilíbrio – dada pelo termopar (7), e as composições das fases líquida e vapor.

4.2.3 – Cromatografia a Gás

A cromatografia gasosa foi o método escolhido para quantificação das amostras recolhidas no aparato Fischer, já que, possuindo três componentes de composição variável no decorrer dos experimentos, uma análise por densimetria seria mais complexa.

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo acoplado a um espectrômetro de massas, o CG-MS Varian, CP 3800-2200, com injeção automática. O gás de arraste utilizado foi o hélio, mantido a fluxo constante. A coluna xxx CP 8551 é de sílica fundida, com 30 cm de comprimento e 0,25 mm de diâmetro, sendo a espessura do filme de 0,25 μm .

No procedimento, a temperatura do injetor deve ser alta o suficiente para permitir a volatilização de todos os componentes da amostra, mas deve-se ter cuidado para produzir degradações. Geralmente se utilizam temperaturas na faixa de 220 a 270 °C. Essa temperatura deve ser inferior à temperatura máxima da coluna e do detector. A temperatura do detector, por sua vez, deverá ser sempre superior à temperatura máxima de operação do forno, superior à temperatura do injetor e pelo menos 10 °C inferior à temperatura máxima de operação da coluna. A temperatura final de análise também deverá ser sempre inferior à temperatura máxima de operação da coluna.

Sendo assim, a temperatura de injeção foi ajustada para 230 °C e a temperatura do detector fixada a 250 °C. Para a programação do forno, a temperatura inicial foi de 40 °C, deixando-se o sistema equilibrar-se nessa temperatura por 1 min. Depois, a temperatura foi elevada a 200 °C a uma taxa de 8 °C/min. Atingida essa última temperatura, deixou-se passar 2 min. O tempo total para alcançar a temperatura do forno foi de 23 minutos.

Após a programação do forno, prossegue-se a programação de injeção, com a inserção dos volumes a serem analisados (normalmente de 1 µL), iniciando-se, então, a análise.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

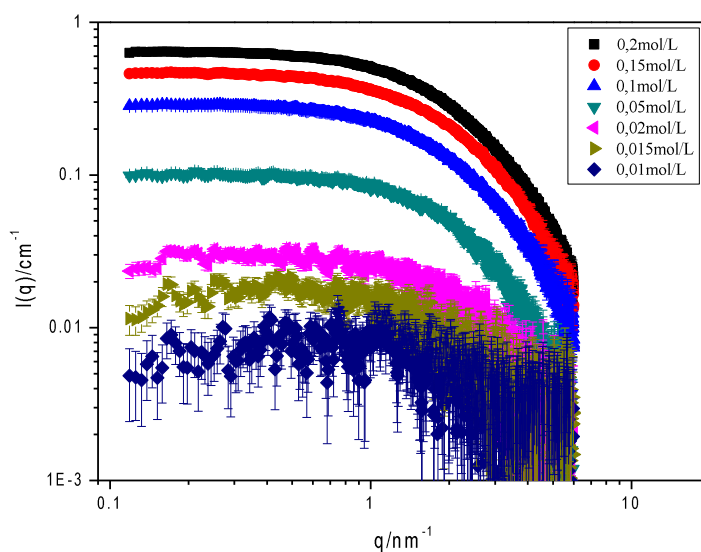
RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Análise de SAXS

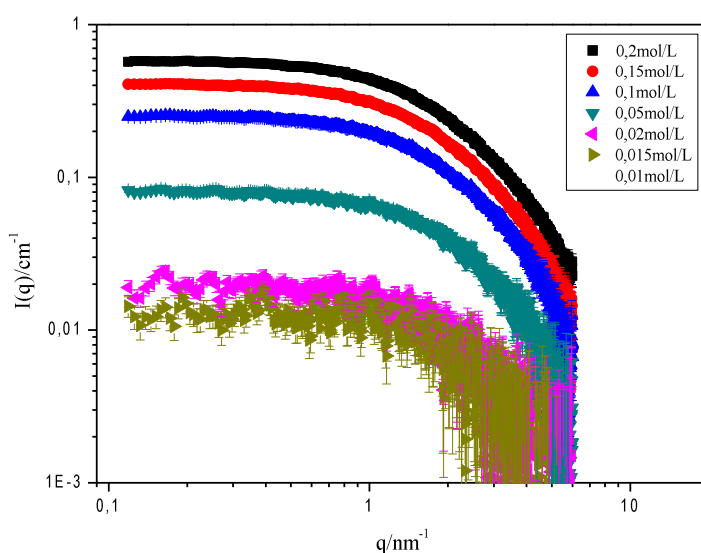
A formação de micelas reversas em solventes orgânicos depende da concentração de tensoativo, da natureza do solvente, da concentração e estrutura do aditivo polar e da temperatura do sistema. Dessa forma, descrevemos nesse estudo como esses diferentes fatores interferem na determinação e caracterização das estruturas micelares reversas dos sistemas ternários.

5.1.1 – Efeito da concentração de tensoativo: 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 5.1 apresenta as curvas das intensidades de espalhamento $I(q)$ para octano (Figura 5.1a) e decano (Figura 5.1b). 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 abaixo da concentração micelar crítica (CMC). A análise das Figuras 5.1a e 5.1b mostra que a formação de agregados micelares inicia-se na concentração de 0,01 mol/L para o octano e na concentração 0,015 mol/L para o decano. A diferença no valor da concentração que possibilita a formação de agregados deve-se possivelmente ao fato de que, como o decano apresenta uma cadeia carbônica maior, conseqüentemente apresenta maior afinidade pela parte hidrofóbica do tensoativo, o que torna o tamanho do núcleo da micela maior. Dessa forma, para a formação das micelas é necessário uma maior concentração de tensoativo e aditivo polar. Portanto, o mínimo de tensoativo exigido para formação de agregado micelar é a partir da concentração de 0,015 mol/L para o decano.



(a)

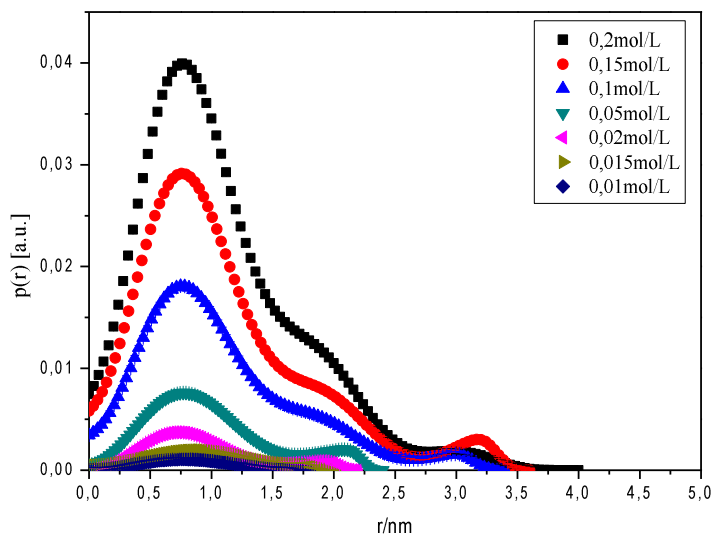


(b)

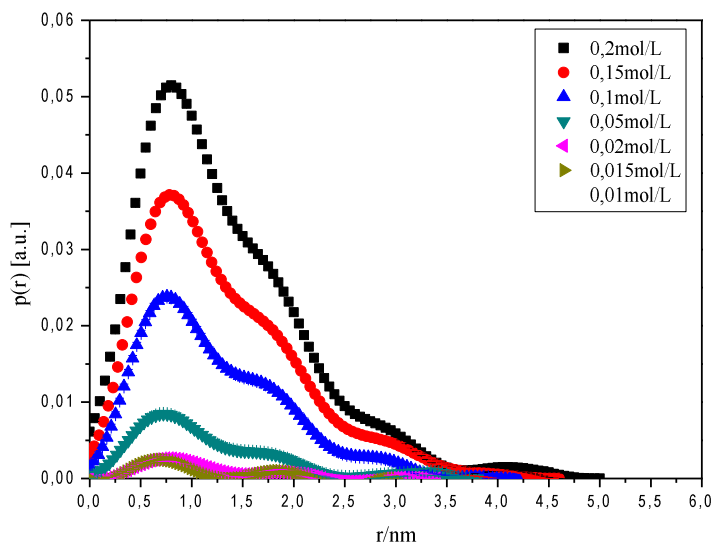
Figura 5.1 – Curva de intensidade de espalhamento $I(q)$ para os solventes (octano (1a) e decano (1b)).

O aumento da concentração de tensoativo também provoca o aumento significativo na dimensão máxima dos agregados ($D_{\text{máx}}$), o que pode ser observado nas Figuras 5.2a e 5.2b. Para o octano, por exemplo, $D_{\text{máx}}$ varia de 1,9 nm para $C = 0,01$ mol/L a 4,0 nm para $C=0,2$ mol/L, isto é, o agregado micelar dobra de dimensão com o aumento da concentração de tensoativo. Verifica-se também que, para as concentrações mais elevadas na região próxima de $D_{\text{máx}}$, a curva de distribuição apresenta um

comportamento característico de interação entre as estruturas micelares que constituem os sistemas, uma vez que a curva apresenta fortes oscilações nessa região de distribuição máxima.



(a)



(b)

Figura 5.2 – Curva de distribuição de distâncias $p(r)$ para os solventes (octano (2a) e decano (2b)).

5.1.2 – Efeito do tipo de solvente apolar na estrutura micelar

Para verificar o impacto do solvente na estrutura da micela inversa realizaram-se medidas de SAXS para os sistemas com concentração de tensoativo de 0,2 mol/L a uma razão de Etileno glicol éter butílico de 2:1 em diferentes óleos, como o hexano, octano e o decano à temperatura de 25°C. Neste caso, incluiu-se o hexano para refinar a avaliação das tendências de mudança de comportamento em relação à cadeia carbônica. A intensidade de espalhamento e a função de distribuição de distâncias para os sistemas citados estão apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente. Observa-se na Figura 5.3 que ocorre um aumento na intensidade de espalhamento, principalmente na região de baixo q com a diminuição da cadeia carbônica do solvente apolar (decano, octano e hexano). No entanto, pode-se verificar pelo comportamento das curvas da função de distribuição de distância (PDDF) $p(r)$ mostrada na Figura 5.4 que a dimensão máxima ($D_{\text{máx}}$) das micelas reversas aumentou consideravelmente com o aumento da cadeia carbônica do óleo (crescimento micelar como o aumento do peso molecular do óleo). A observação de que estruturas micelares formadas por óleo de cadeia menor (hexano) apresentam uma intensidade de espalhamento maior em relação a óleo de cadeia maior (decano e octano) deve-se provavelmente ao fato de que ao aumentar a cadeia carbônica do óleo cresce a afinidade pela parte hidrofóbica do tensoativo, sendo assim, como já comentado anteriormente, aumentando o núcleo micelar. Como a concentração de aditivo polar (Etileno glicol éter butílico) é mesma para os três sistemas, o número de agregados formados será menor para o decano e octano, no entanto, com dimensão máxima maior (Figura 5.4). Sendo assim, mesmo apresentando estruturas maiores para o decano ($D_{\text{máx}} = 5,0$) e octano ($D_{\text{máx}} = 3,5$), o hexano ($D_{\text{máx}} = 3,0$) possui uma maior intensidade de espalhamento, uma vez que vai apresentar uma maior quantidade de micelas.

Verifica-se também, pelo padrão da curva de distribuição que as micelas reversas dos sistemas apresentam forma do tipo globular como já observado anteriormente. Como a solução estudada apresenta uma concentração de tensoativo significativa nota-se ainda que, para as regiões de dimensões máximas, as micelas apresentam oscilações características de interação micelar.

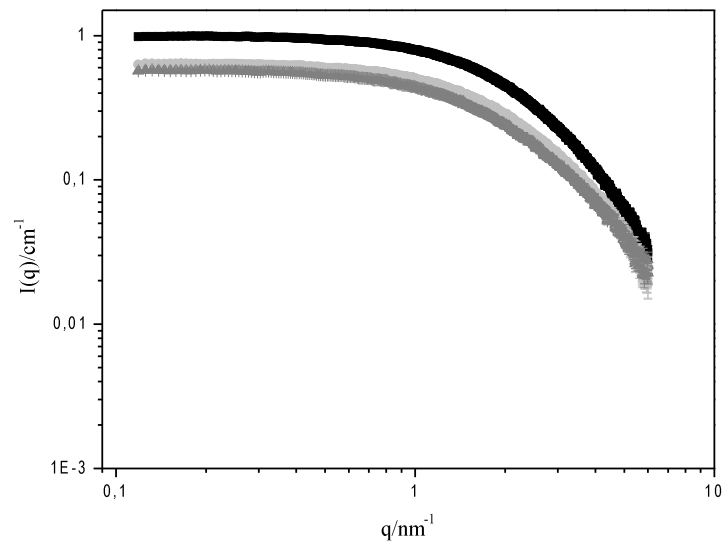


Figura 5.3 – Curva de intensidade de espalhamento $I(q)$ a concentração de 0,2mol/L para Hexano (■), Octano (●) e Decano (▲) a 25°C.

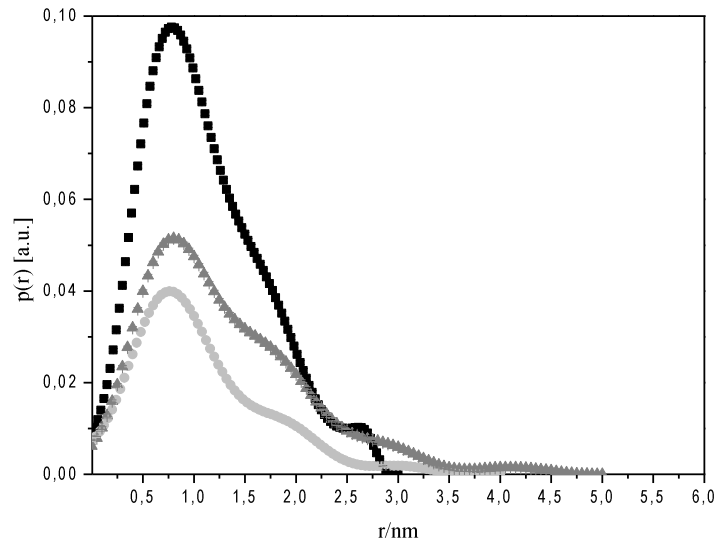


Figura 5.4 – Função de distribuição de distâncias $p(r)$ para 0,2 mol/L para Hexano (■), Octano (●) e Decano (▲) a 25°C.

Na Figura 5.5, apresenta-se a viscosidade de cisalhamento (η_0) do UltraneX 50, Etileno glicol éter butílico em função do tipo de solvente a temperatura de 25 °C.

Observa-se que o aumento de número de carbono do óleo (aumento do peso molecular) provoca o aumento da viscosidade do sistema. Essa observação confirma os resultados verificados no SAXS, no qual o aumento da cadeia carbônica do óleo leva ao aumento da estrutura micelar o que provoca o aumento da viscosidade do meio.

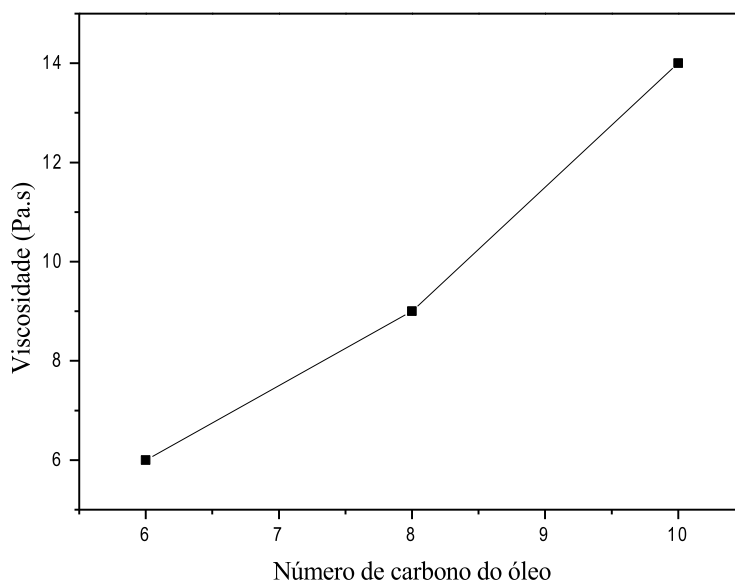
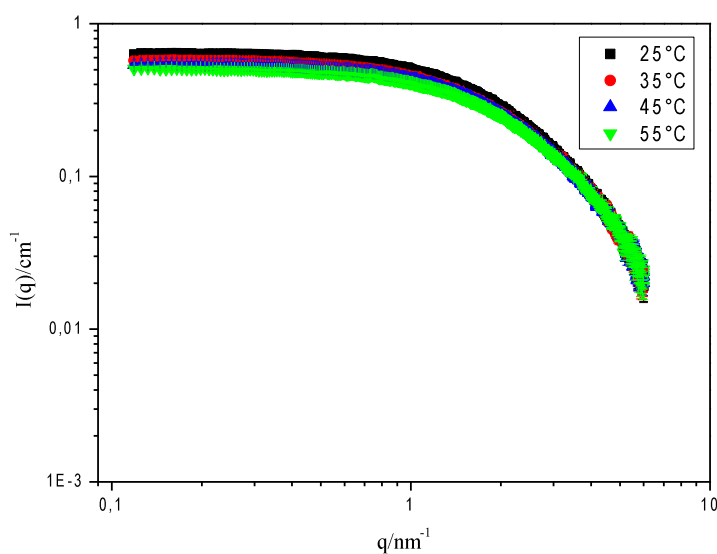


Figura 5.5 – Viscosidade (η_0) em função do número de carbonos do solventes apolares utilizados a 25°C.

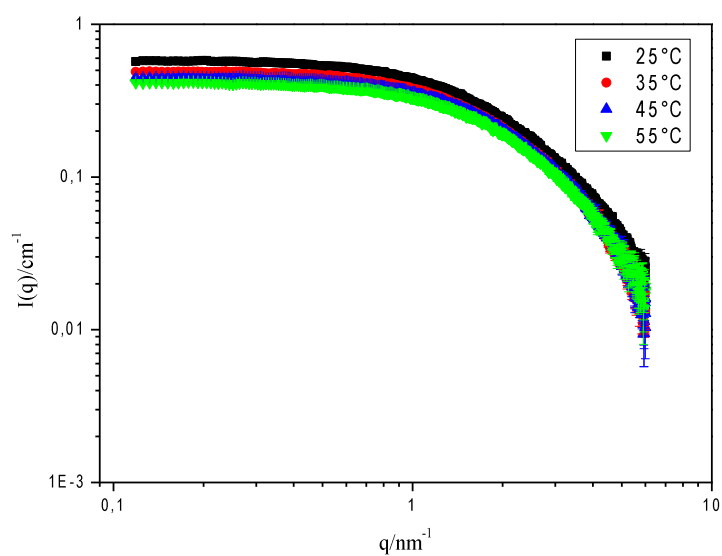
5.1.3 – Efeito da temperatura na estrutura micelar

Para estudar o efeito da temperatura sobre a geometria dos agregados micelares realizaram-se medidas de SAXS à concentração de tensoativo de 0,2mol/L e uma razão de aditivo polar de 2:1 ao longo de uma faixa de temperatura de 25 a 55°C para o octano e decano. As Figuras 5.6 e 5.7 mostram os resultados da curva de intensidade de espalhamento $I(q)$ e da função de distribuição de distância para esses sistemas, respectivamente. Verifica-se que, na Figura 5.6, o aumento da temperatura diminui a intensidade de espalhamento na região de baixo q para os solventes estudados. O comportamento da dispersão pode ser verificado melhor na Figura 5.7, que mostra a função de distribuição de distância. Observa-se, por esta última, que a redução da intensidade de espalhamento é devido à diminuição do número de estruturas micelares,

uma vez que a dimensão máxima das estruturas reduz significativamente. Observa-se, pela Figura 5.7a, que o aumento da temperatura de 25 para 55 °C reduz o tamanho máximo da micela reversa de 3,4 a 2,8 nm, ou seja, uma redução de aproximadamente 20 % no tamanho máximo do agregado micelar. A redução na dimensão máxima dos agregados deve-se possivelmente à diminuição no número de micelas que formam o agregado micelar, pois o aumento da temperatura provoca o aumento da entropia configuracional do sistema, o que diminui a disponibilidade de estruturas micelares, uma vez que aumenta o grau de agitação das moléculas. Isto reduz a disponibilidade de moléculas de tensoativos na formação dos agregados. Ressalta-se, ainda, que o aumento da temperatura aumenta lipofilicidade do tensoativo no solvente apolar, ou seja, o tensoativo torna-se mais solúvel no óleo com o aumento da temperatura.

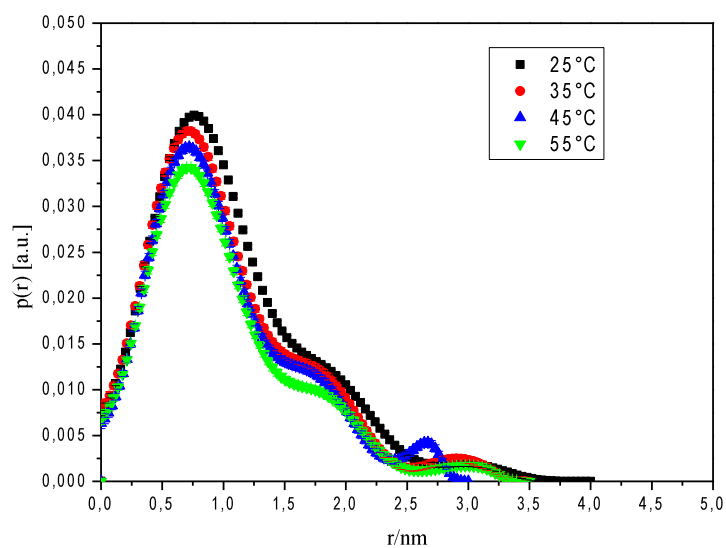


(a)

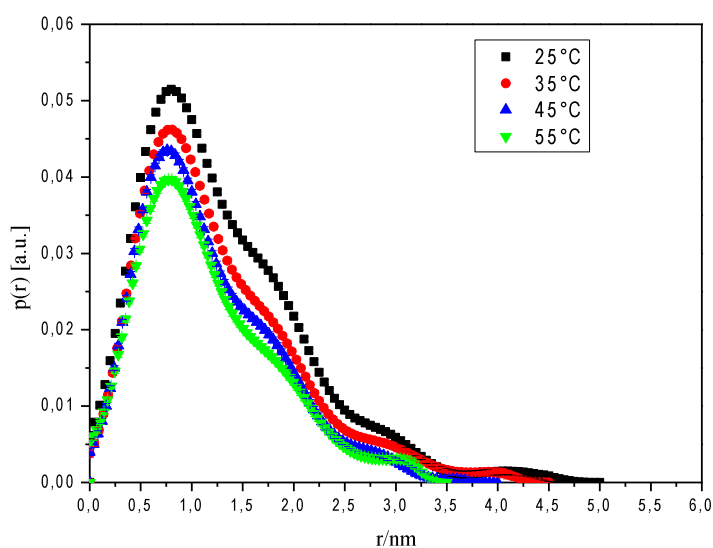


(b)

Figura 5.6 – Curvas de intensidade de espalhamento a concentração de 0,2 mol/L para octano (a) e decano (b).



(a)



(b)

Figura 5.7 – Curvas da função de distribuição de distâncias $p(r)$ a concentração de 0,2 mol/L para octano (a) e decano (b).

Os dados do SAXS podem ser complementados a partir de medidas de viscosidade em função da temperatura realizada para o UltraneX 50, Etileno glicol éter butílico tendo como solvente o decano (Figura 5.8). Verifica-se que a viscosidade diminui continuamente com a elevação da temperatura, houve uma redução de aproximadamente de 36 % na viscosidade do sistema ao variar a temperatura de 25 a 55 °C. Sendo assim, a redução da viscosidade do meio é de fato confirmada, uma vez que o aumento da temperatura leva a redução da estrutura da micela.

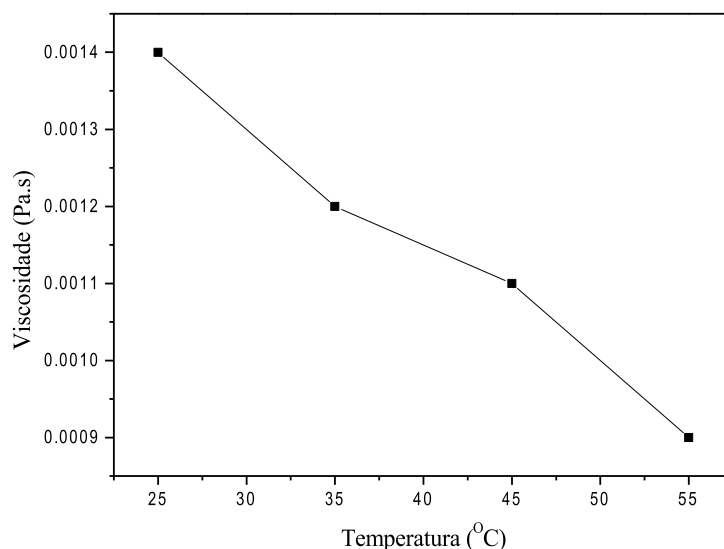


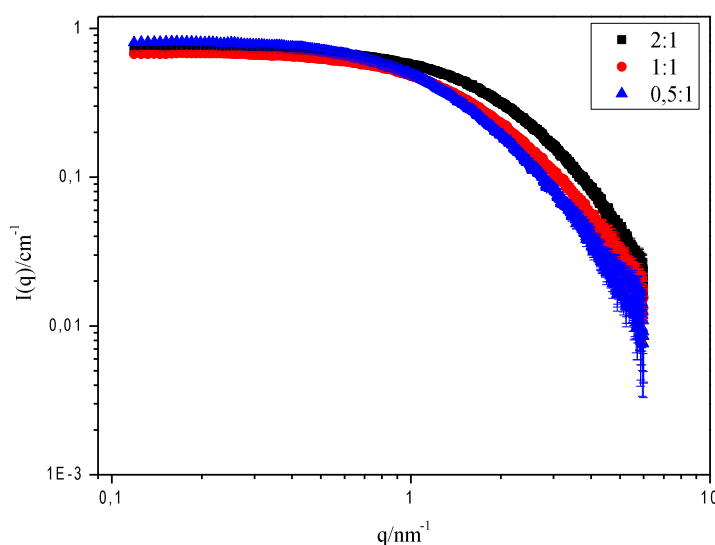
Figura 5.8 – Viscosidade em função da temperatura para o Ultranex 50 a uma concentração de 0,2 mol/L e Etileno glicol éter butílico a uma razão molar de 2:1 tendo como solvente o decano.

5.1.4 – Efeito da razão molar de aditivo polar na estrutura micelar

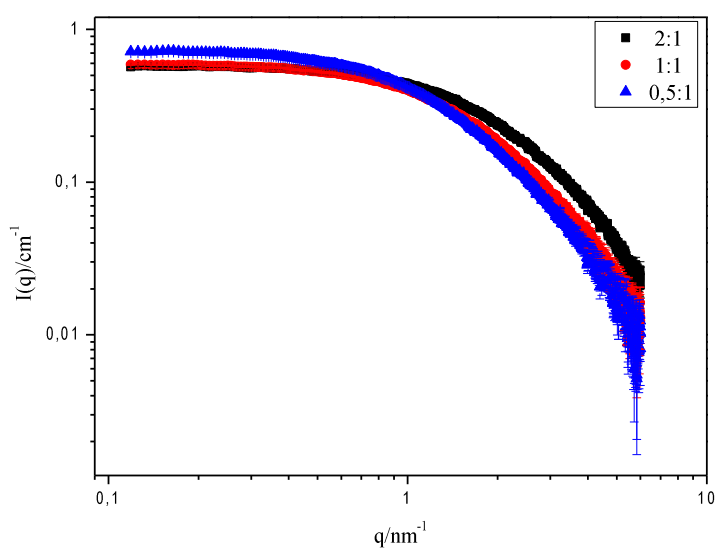
O efeito da razão molar de Etileno glicol éter butílico foi investigado para o octano e o decano à temperatura de 25°C, aplicando uma concentração de tensoativo de 0,2 mol/L. Sabe-se que o aditivo polar induz a micelização de sistemas não aquosos, uma vez que o aditivo é solúvel no núcleo da micela reversa através de ligações de hidrogênio entre a parte hidrofílica do tensoativo e da molécula de Etileno glicol éter butílico [15]. Dessa forma, foi estudado o efeito da adição do Etileno glicol éter butílico sobre a estrutura micelar. Sendo assim, avaliou-se a razão molar de 2:1, 1:1 e 0,5:1 de aditivo polar em relação a concentração de tensoativo.

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam as curvas de intensidade de espalhamento e de distribuição de distâncias para os sistemas mencionados acima, respectivamente. Verifica-se na Figura 4.9 que ocorre uma mudança estrutural provocada pela adição de Etileno glicol éter butílico. Observa-se que ocorre o aumento da dispersão frente à intensidade de espalhamento na região de alto q com o aumento da razão molar de aditivo polar o que é característico de mudança na forma dos agregados micelares. Os

agregados micelares passam de estruturas globulares quase esféricas na região de maior razão molar para estruturas cilíndricas na região de menor razão molar de aditivo. Essa transição estrutural pode ser verificada melhor na Figura 5.10 que mostra as curvas da função de distribuição de distâncias. Nota-se, na Figura 5.10, que – ao adicionar Etileno glicol éter butílico (ao aumentar a razão molar de 0,5:1 para 2:1) – ocorrem mudanças consideráveis na estrutura do agregado. Essas mudanças acontecem principalmente nas dimensões máximas e na seção transversal da micela reversa (crescimento bidimensional). Observa-se que a dimensão máxima dos agregados ($D_{\text{máx}}$) aumenta com a redução da razão molar de Etileno glicol éter butílico o que provavelmente indica a mudança de estrutura globular para cilíndrica. Finalmente, a observação na mudança na forma das partículas pode ser constatada pela Figura 5.11 que mostra a normalização da função de distribuição $p(r)/p(r)_{\text{máx}}$, verifica-se que ocorre mudança significativa na forma da micela, uma vez que as curvas são bastantes diferentes entre si. Ressalta-se que a curva para maior razão molar de Etileno glicol éter butílico (2:1) apresenta uma maior simetria o que é característico de estruturas globulares. Já para as curvas de menor razão molar de aditivo (1:1 e 0,5:1) apresentam uma maior assimetria e de dimensão máxima maior, característico de estruturas cilíndricas. A mudança na estrutura deve-se, possivelmente, ao aumento da entropia configuracional ao reduzir a razão molar de Etileno glicol éter butílico, o que faz com que a forma da estrutura micelar mude significativamente.

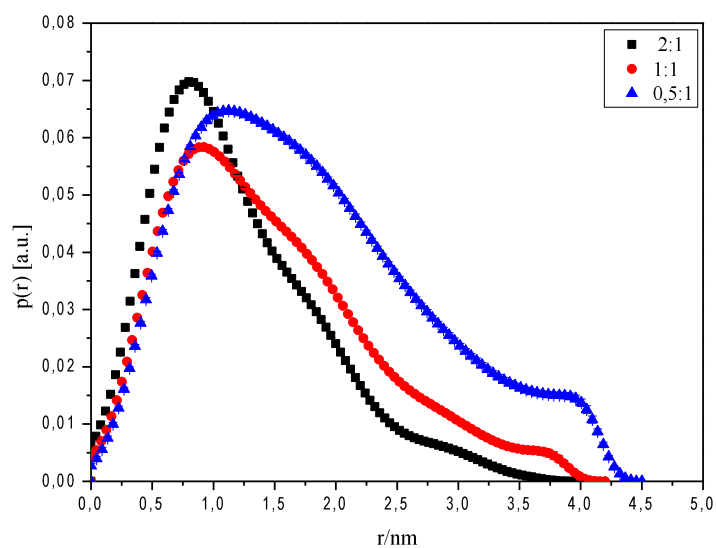


(a)

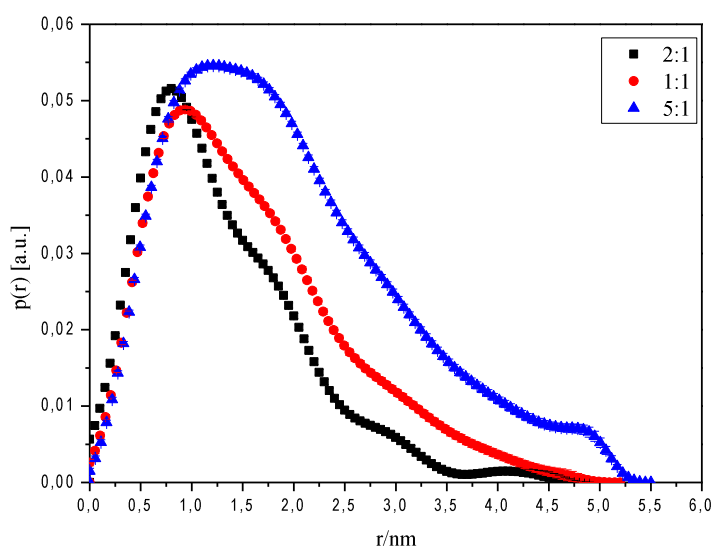


(b)

Figura 5.9 – Curva de intensidade de espalhamento $I(q)$ para varias razões molares de aditivo polar (octano (a) e decano (b)).

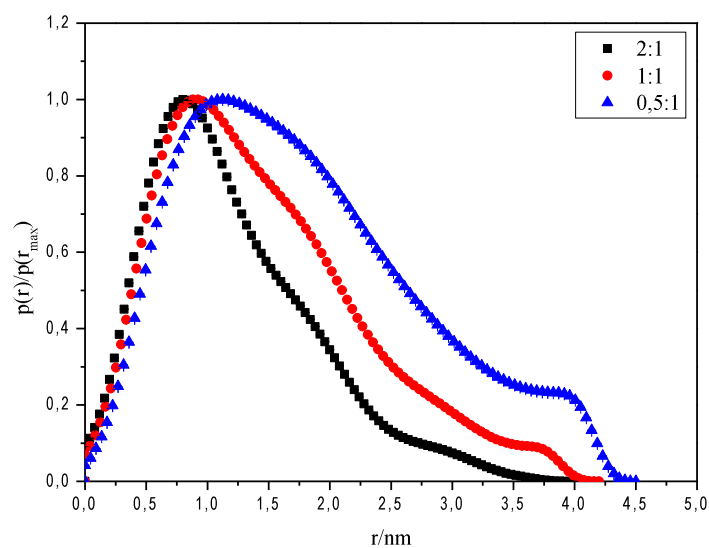


(a)

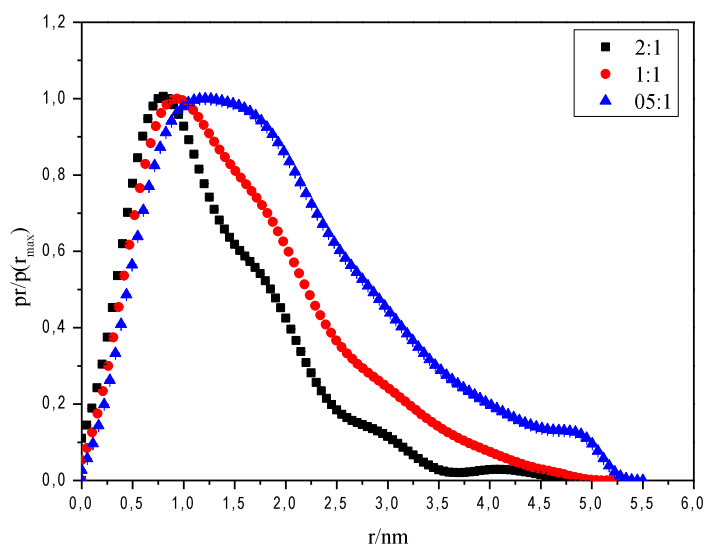


(b)

Figura 5.10 – Curva de distribuição de distâncias $p(r)$ para varias razões molares de aditivo polar (octano (a) e decano (b)).



(a)



(b)

Figura 5.11 – Curvas de distribuição de distâncias normalizadas $p(r)/p(r_{\max})$ para várias razões molares de aditivo polar (octano (a) e decano (b)).

5.2 – Planejamento Experimental

Obtidos os valores de CMC para os sistemas propostos, foi possível a criação de um planejamento experimental do tipo 2^2 com composto central no programa STATISTICA 8 (Tabela 5.1). Esse planejamento visa avaliar a influência da variável concentração na pressão de vapor do sistema.

Como a maior concentração micelar crítica é de 0.015 mol/L para sistemas com o decano, a faixa de trabalho estabelecida foi entre 0,04 e 0.16 mol/L, com proporções de aditivo polar para o tensoativo variando entre 1:1 e 2:1, abrangendo, portanto, uma faixa de concentrações que supera o valor da CMC, garantindo a presença de micelas no sistema. O programa forneceu a seguinte tabela:

Tabela 5.1 – Planejamento experimental 2^2 com composto central.

<i>Experimento</i>	<i>[T]</i>	<i>C/T</i>
1	0.04	1
2	0.04	2
3	0.16	1
4	0.16	2
5	0.015147	1.5
6	0.184853	1.5
7	0.1	0.792893
8	0.1	2.207107
9	0.1	1.5
10	0.1	1.5

5.3 – Ebuliometria

5.3.1 – Curvas de Pressão de Vapor dos Componentes Puros

Antes de proceder com os experimentos planejados, partiu-se para a obtenção das curvas de pressão de vapor dos solventes puros, octano (Fig. 5.12) e decano (Fig. 5.13), e da mistura de isômeros do xileno (Fig. 5.14).

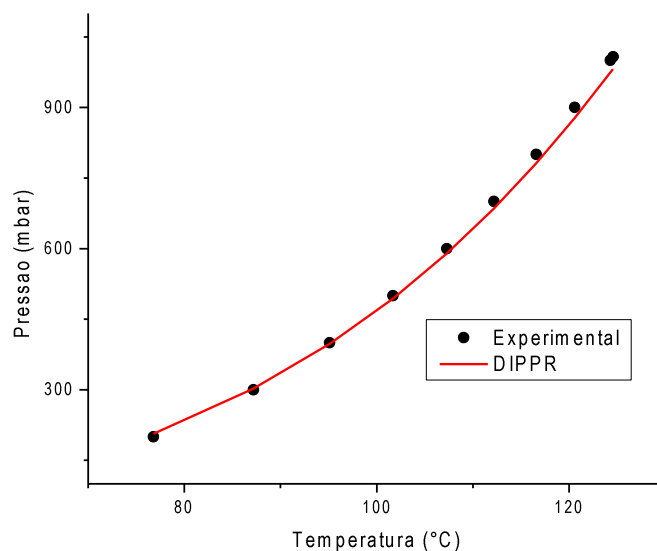


Figura 5.12 – Curva de pressão de vapor do octano puro.

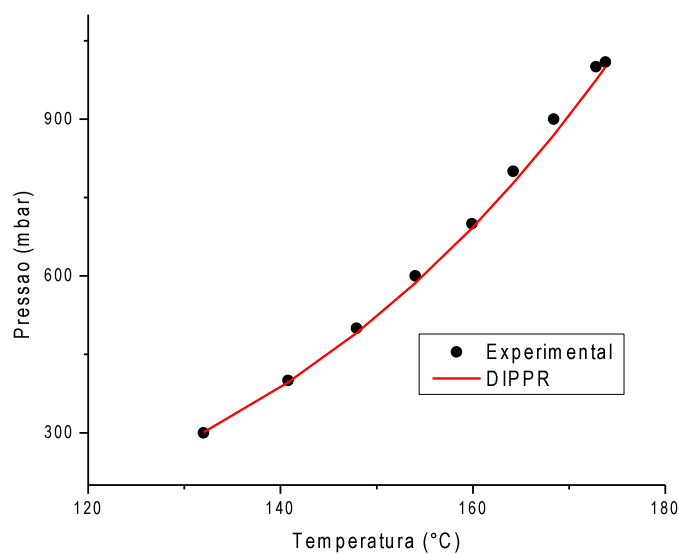


Figura 5.13 – Curva de pressão de vapor do decano puro.

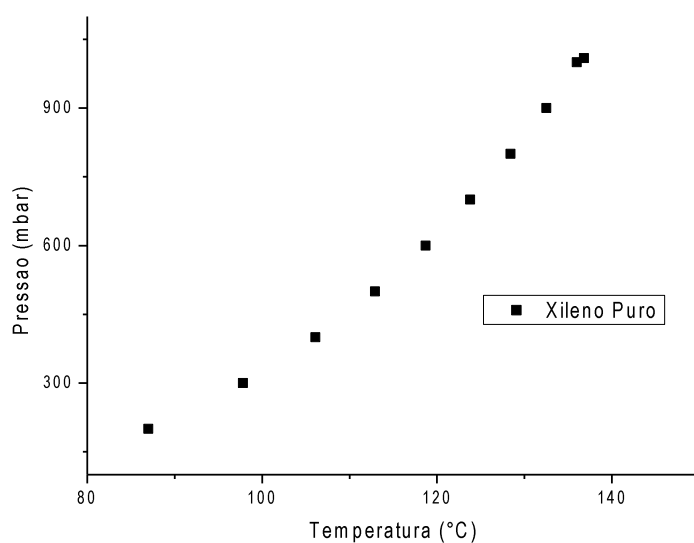


Figura 5.14 – Curva de pressão de vapor do xileno puro.

5.3.2 – Curvas de Pressão de Vapor das Misturas

Em primeiro lugar, buscou-se avaliar a influência do tensoativo Ultranex NP-50 na pressão de vapor do octano. Para tanto, procedemos ebuliometria de Fischer para a

menor e a maior concentração de tensoativo e de aditivo polar no solvente (experimentos 1 e 4 da Tabela 5.1). Pela Fig. 5.15, percebemos que a adição de tensoativo ao solvente provoca um aumento na sua temperatura de equilíbrio e conseqüentemente na pressão de vapor do sistema, conforme esperado já que o tensoativo apresenta maior peso molecular. Isso também é verificado quando se usa o Span como tensoativo na mesma concentração, sem o acréscimo de aditivo polar (Fig. 5.16).

Ainda em relação à Fig. 5.15, percebemos que quanto maior a quantidade de tensoativo, maior a variação positiva da pressão de vapor. Dessa forma, essas observações nos levam a afirmar que o tensoativo agirá de maneira adequada no sistema, sendo a maior ou menor pressão de vapor dependente das quantidades de cada substância presentes no meio.

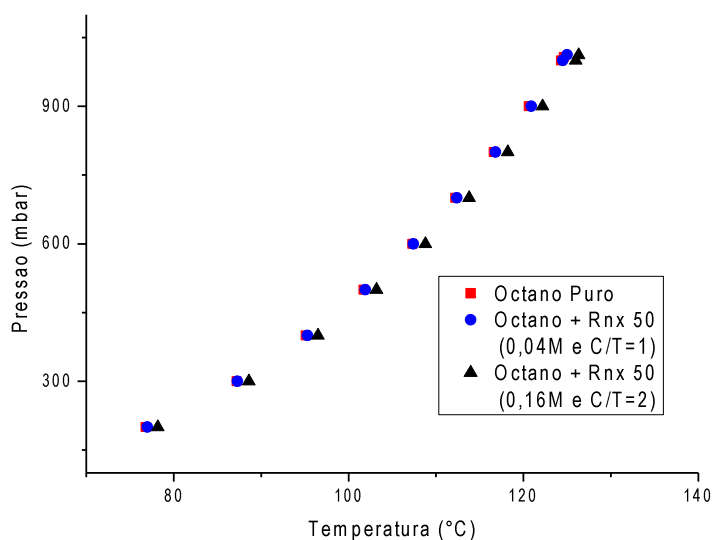


Figura 5.15 – Comparativo entre as pressões de vapor do octano puro e em mistura com Ultralex NP-50 e aditivo polar.

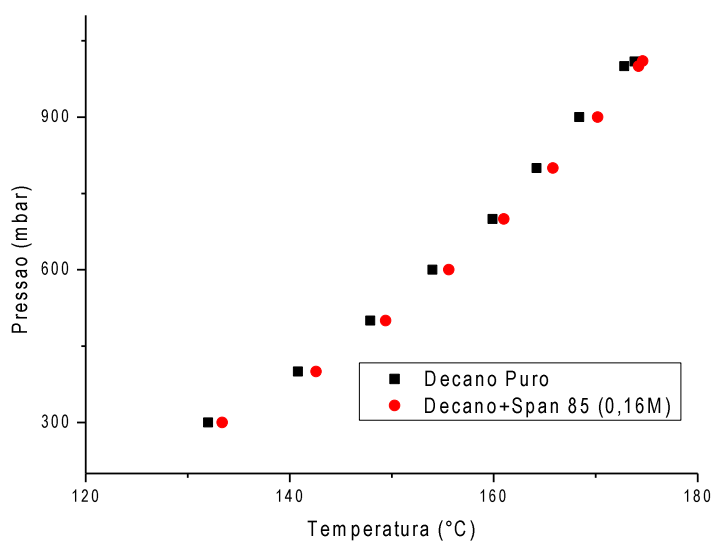


Figura 5.16 – Comparativo entre as curvas de pressão de vapor do decano e de sua mistura com Span 85 a concentração de 0,16 mol/L.

Em sua forma mais simplificada, considerando ambas as fases ideais, o fator de separação entre fases é uma medida da razão entre a pressão de vapor da substância mais volátil e a pressão de vapor da substância menos volátil, de modo que a separação é favorecida quando se aumenta a primeira ou quando se diminui a segunda. Sendo assim, uma vez confirmada a ação do tensoativo no aumento da pressão de vapor de uma substância pura, pode-se, então, avaliar a separação de componentes de uma mistura, pela análise da influência do tensoativo na pressão de vapor de cada substância.

Visando a recuperação de hidrocarbonetos mais leves em resíduos de petróleo, não é difícil imaginar que tenhamos uma alta quantidade de compostos aromáticos nesse resíduo. Por conseguinte, analisamos a influência do tensoativo em uma mistura de xileno e decano. Na Fig. 5.17, temos portanto, a confirmação do aumento da pressão de vapor do sistema como consequência do aumento da temperatura de equilíbrio com o tensoativo sendo o Span 85. Da mesma forma, observamos na Fig. 5.18 com o tensoativo sendo o Ultranex NP-18, constatações essas anteriormente previstas.

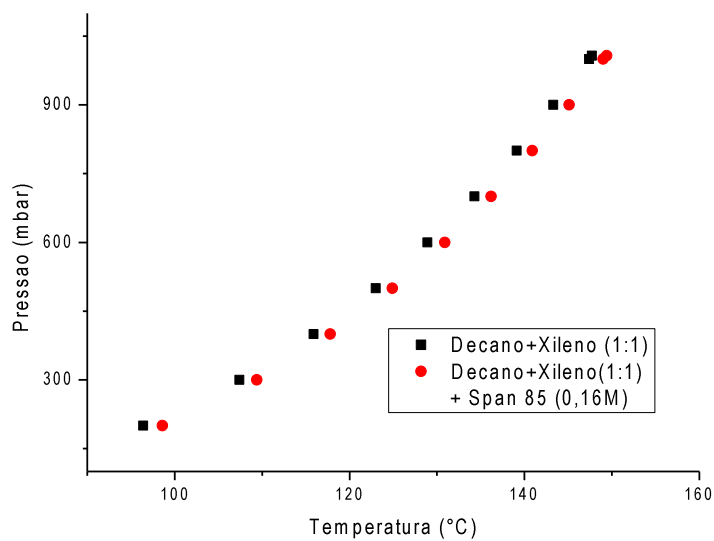


Figura 5.17 – Comparativo entre as curvas de pressão de vapor da mistura de decano e xileno na proporção de 1:1 e da mistura com Span 85 a concentração de 0,16 mol/L.

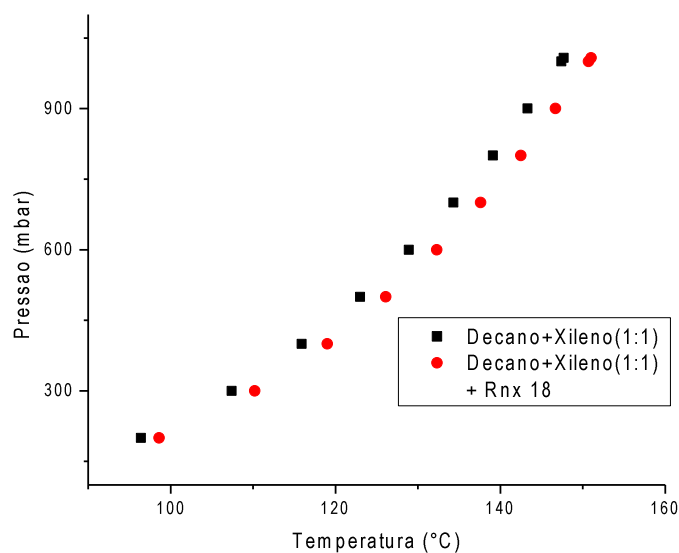


Figura 5.18 – Comparativo entre as curvas de pressão de vapor da mistura de decano e xileno na proporção de 1:1 e da mistura com Ultranax NP-18 à mesma quantidade mássica do experimento anterior.

Contudo, temos duas observações interessantes nessa nova comparação. A primeira é o fato, até visualmente perceptível, de que o Ultranex NP-18 provoca um maior aumento na pressão de vapor do sistema. E, quando analisamos os dados da Tabela 5.2, percebemos que apesar do xileno estar em maior concentração na fase vapor (o que está perfeitamente correto, já que ele é o componente mais volátil), a concentração de decano na fase vapor aumenta mais quando da utilização do Ultranex NP-18 como tensoativo.

Isto se deve ao fato de que a molécula deste tensoativo apresenta um menor grau de etoxilação, pronunciando o efeito do caráter aromático da molécula, de modo que ocorre uma melhor interação entre esse tensoativo e o xileno na fase líquida, liberando, assim, mais decano para a fase vapor. Em termos quantitativos, percebemos, pela Tabela 5.2, que o experimento com Span 85 resultou num aumento de 3,2% de decano na fase vapor, enquanto que o experimento com Ultranex NP-18 resultou em um aumento de 4,5%.

Tabela 5.2 – Comparação entre a utilização de Span 85 e Ultranex NP-18 na separação. Em fundo branco, destacam-se as fases vapor e, em azul, as fases líquida.

AMOSTRAS	CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS			
	%XILENO	% DECANO	% TENS.	
A	76.01	23.99		Span Renex
B	53.51	46.49		
C	72.86	27.14		
D	39.93	36.06	24.01	
E	71.54	28.46		
F	52.45	38.69	18.64	

Assim, tendo o Ultranex NP-18 apresentado melhores resultados, utilizamo-lo para a obtenção de dados para uma faixa de proporções entre decano e xileno, com o intuito de avaliar o fator de aumento da concentração de decano na fase vapor. Obtiveram-se, portanto, várias curvas de pressão de vapor nas proporções consideradas,

fixando a quantidade em massa de tensoativo inserida na amostra. Os dados dessas curvas se apresentam nas Tabelas 5.3 e 5.4.

Tabela 5.3 – Curvas de pressão de vapor sem tensoativo.

Sem Tensoativo																	
Xileno (10%)		Xileno (20%)		Xileno (30%)		Xileno (40%)		Xileno (50%)		Xileno (60%)		Xileno (70%)		Xileno (80%)		Xileno (90%)	
P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)
200	113.9	200	107.2	200	101.8	200	98.0	200	96.4	200	93.8	200	92.0	200	89.7	200	88.2
300	125.1	300	119.0	300	113.2	300	109.3	300	107.4	300	104.8	300	102.6	300	100.5	300	98.9
400	133.8	400	127.5	400	122.0	400	118.0	400	115.9	400	113.3	400	110.9	400	108.9	400	107.3
500	140.9	500	134.6	500	129.1	500	125.2	500	123.0	500	120.2	500	117.8	500	115.8	500	114.1
600	147.0	600	140.7	600	135.2	600	131.2	600	128.9	600	126.2	600	123.7	600	121.7	600	119.9
700	152.4	700	146.2	700	140.5	700	136.5	700	134.3	700	131.4	700	128.9	700	126.9	700	125.0
800	157.3	800	151.0	800	145.2	800	141.4	800	139.1	800	136.1	800	133.5	800	131.5	800	129.5
900	161.6	900	155.5	900	149.6	900	145.7	900	143.3	900	140.4	900	137.7	900	135.7	900	133.7
1000	165.9	1000	159.6	1000	153.5	1000	149.3	1000	147.4	1000	144.3	1000	141.6	1000	139.5	1000	137.7
1007.6	166.0	1006	160.0	1011.1	154.0	1008.3	150.1	1007.5	147.7	1005.8	144.7	1008.4	141.9	1010.4	139.9	1010.2	138.1

Tabela 5.4 – Curvas de pressão de vapor com o tensoativo.

Com Tensoativo																	
Xileno (10%)		Xileno (20%)		Xileno (30%)		Xileno (40%)		Xileno (50%)		Xileno (60%)		Xileno (70%)		Xileno (80%)		Xileno (90%)	
P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)	P (mbar)	T (°C)
200	116.9	200	109.9	200	105.7	200	104.2	200	98.6	200	95.9	200	94.5	200	91.7	200	90.4
300	128.4	300	121.9	300	117.5	300	115.4	300	110.2	300	107.1	300	104.7	300	102.7	300	101.5
400	137.4	400	130.8	400	126.4	400	124.4	400	119.0	400	115.8	400	113.4	400	111.3	400	109.9
500	144.6	500	138.0	500	134.0	500	131.6	500	126.1	500	123.1	500	120.4	500	118.3	500	116.9
600	151.0	600	144.2	600	140.2	600	137.7	600	132.3	600	129.1	600	126.5	600	124.4	600	122.9
700	156.5	700	149.7	700	145.8	700	143.3	700	137.6	700	134.4	700	131.9	700	129.7	700	128.2
800	161.3	800	154.5	800	150.6	800	148.2	800	142.5	800	139.2	800	136.6	800	134.5	800	132.9
900	165.7	900	158.8	900	155.0	900	152.6	900	146.7	900	143.5	900	141.0	900	138.7	900	137.2
1000	169.8	1000	163.0	1000	159.0	1000	157.0	1000	150.7	1000	147.4	1000	144.8	1000	142.5	1000	141.1
1006.9	170.2	1010.7	163.4	1009	159.5	1007.8	157.4	1007.5	151.0	1009.5	147.9	1010.5	145.5	1011.2	143.1	1011.1	141.8

Abaixo (Tabela 5.5), temos a distribuição quantitativa dos componentes presentes nas fases líquida e vapor recirculadas no ebuliômetro de Fischer. Através desses dados podemos perceber que, para a quantidade de tensoativo fixada, a melhor separação dá-se com uma mistura de aproximadamente 40% de xileno e 60% de decano, tendo uma segunda melhor performance à proporção de 1:1.

Tabela 5.5 – Resultados da Cromatografia Gasosa

		AMOSTRA		CONCENTRAÇÃO DA AMOSTRA			P (mbar)	T (°C)
		% XIL	% DEC	% XILENO	% DECANO	% RNX 18		
Sem Tens.	FV	10	90	21.00	79.00		1007.6	166
	FL	10	90	9.70	90.30			
Com Tens.	FV	10	90	19.15	80.85		1006.9	170.2
	FL	10	90	8.18	66.76	25.06		
Sem Tens.	FV	20	80	39.11	60.89		1006	160
	FL	20	80	19.63	80.37			
Com Tens.	FV	20	80	39.26	60.74		1010.7	163.4
	FL	20	80	8.18	63.31	19.11		
Sem Tens.	FV	30	70	56.13	43.87		1011.1	154
	FL	30	70	32.68	67.32			
Com Tens.	FV	30	70	50.47	49.53		1009	159.5
	FL	30	70	29.09	62.18	8.73		
Sem Tens.	FV	40	60	67.04	32.96		1008.3	150.1
	FL	40	60	42.56	57.44			
Com Tens.	FV	40	60	58.30	41.70		1007.8	157.4
	FL	40	60	30.25	48.25	21.50		
Sem Tens.	FV	50	50	76.01	23.99		1007.5	147.7
	FL	50	50	53.51	46.49			
Com Tens.	FV	50	50	71.54	28.46		1007.5	151
	FL	50	50	52.45	38.69	18.64		
Sem Tens.	FV	60	40	60.67	39.33		1005.8	144.7
	FL	60	40	81.90	18.10			
Com Tens.	FV	60	40	80.47	19.53		1009.5	147.9
	FL	60	40	53.68	29.05	17.27		
Sem Tens.	FV	70	30	89.17	10.83		1008.4	141.9
	FL	70	30	73.60	26.40			
Com Tens.	FV	70	30	87.64	12.36		1010.5	145.5
	FL	70	30	62.21	20.93	16.86		
Sem Tens.	FV	80	20	93.87	6.13		1010.4	139.9
	FL	80	20	82.78	17.22			
Com Tens.	FV	80	20	93.75	6.25		1011.2	143.1
	FL	80	20	85.64	14.36	19.95		
Sem Tens.	FV	90	10	99.38	0.62		1010.2	138.1
	FL	90	10	94.14	5.86			
Com Tens.	FV	90	10	97.54	2.46		1011.1	141.8
	FL	90	10	93.82	6.18	23.38		

Capítulo 6

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

Numa primeira fase do trabalho foi possível o estabelecimento de uma faixa de concentrações segura para o processo, uma vez que a CMC para os sistemas com Ultralex NP-50 é de 0,010 mol/L desse tensoativo para o octano e de 0,015 mol/L para o decano, estabeleceu-se uma faixa superior no planejamento experimental (entre 0,04 e 0,16 mol/L), garantindo a existência de agregados micelares no meio; de outro modo, o tensoativo estaria disperso no meio sem a completa solubilização dos constituintes. Foi possível, ainda, avaliar a influência da temperatura e do solvente no sistema e com isso observar a tendência de mudança nos agregados, inferindo que se devem estabelecer condições apropriadas de análise evitando eventual mudança configuracional nos agregados. Além disso, a avaliação da influência do aditivo polar permitiu fixar a razão de Etileno glicol éter butílico com o tensoativo em 2:1, garantindo a formação de estruturas globulares.

Na fase posterior, conseguiu-se mostrar que o tensoativo Ultralex NP-18, por apresentar um caráter aromático mais pronunciado em sua molécula, apresentou um aumento de decano na fase vapor de até 8.7% numa proporção de 2:3 de xileno em relação a decano e de 4.7% na proporção de 1:1.

Assim, conclui-se que a recuperação de decano, por exemplo, numa mistura de aromáticos é perfeitamente possível, mas a sua eficiência depende de fatores como a composição do material a ser submetido à separação e a concentração de tensoativo utilizada. Nesse sentido, a avaliação de todos os fatores num processo como esse abre vastas possibilidades para a obtenção de resultados que podem ser bastante atraentes para a indústria.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LOPES, M. S., WINTER, A., BATISTELLA, C. B., WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R.; MEDINA, L. **Análise estatística das frações pesadas de petróleo processadas através da destilação molecular.** 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.
- [2] MORELLI, J. J., SZAJER, G. **Analysis of Surfactants: Part I.** *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 3, n. 4, p. 539-552, 2000.
- [3] FILHO, L. C. **Predição do equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido por contribuição de grupos.** Dissertação de mestrado, Campinas, SP, 1993.
- [4] TADROS, T. F. **Applied Surfactants.** Ed. 1ª, Wiley-VCH, 2005.
- [5] PUVVADA, S., BLANKSCHTEIN D. **Molecular-thermodynamic approach to predict micellization, phase behavior and phase separation of micellar solutions. I. Application to nonionic surfactants.** *J. Chem. Phys.*, v. 92, n. 6, p. 3710-3724, 1990.
- [6] SHRESTHA, L. K., SATO, T., ARAMAKI, K. **Shape, Size, and Structural Control of Reverse Micelles in Diglycerol Monomyristate Nonionic Surfactant System.** *J. Phys. Chem. B*, v. 111, p. 1664-1671, 2007b.
- [7] SANTHANALAKSHMI, J., MAYA, S. I. **Solvent effects on reverse micellisation of Tween 80 and Span 80 in pure and mixed organic solvents.** *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, v. 109, n. 1, p. 27-38, 1997.
- [8] SCHICK, M. J. **Nonionic surfactants – Physical chemistry.** Ed. 1ª, Marcel Dekker Inc, New York, 1987.
- [9] ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena.** Ed. 3ª, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.
- [10] ABEL, S., STERPONE, F., BANDYOPADHYAY, S., MARCHI, M. **Molecular Modeling and Simulations of AOT-Water Reverse Micelles in Isooctane: Structural and Dynamic Properties.** *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 19458-19466, 2004.

- [11] SHRESTHA, L. K., SHRESTHA, R. G., OYAMA, K., MATSUZAWA, M., ARAMAKI, K. **Structural Investigation of Diglycerol Polyisostearate Reverse Micelles in Organic Solvents.** *J. Phys. Chem. B*, v. 113, p. 12669–12679, 2009b.
- [12] SHRESTHA, L. K., GLATTER, O., ARAMAKI, K. **Structure of Nonionic Surfactant (Glycerol r-Monomyristate) Micelles in Organic Solvents: A SAXS Study.** *J. Phys. Chem. B*, v. 113, p. 6290–6298, 2009.
- [13] 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, 2007a.
- [14] KUNIEDA, H., SHIGETA, K., OZAWA, K. **Self-Organizing Structures in Poly(oxyethylene) Oleyl Ether-Water System.** *J. Phys. Chem. B*, v. 101, p. 7952-7957, 1997.
- [15] RODRÍGUEZ, C., HUDDIN, Md. H., WATANABE, K., FURUKAWA, H., HARASHIMA, A., KUNIEDA, H. **Self-organization, phase behavior, and microstructure of poly(oxyethylene) poly(dimethylsiloxane) surfactants in nonpolar oil.** *J. Phys. Chem. B*, v. 106, p. 22-29, 2002.
- [16] WU, G., ZHOU, Z., CHU, B. **Water-Induced Micelle Formation of Block Copoly(oxyethylene-oxypropylene-oxyethylene) in o-Xylene.** *Macromolecules*, v. 26, p. 2117-2125, 1993.
- [17] SHRESTHA, L. K., SATO, T., VARADE, D., ARAMAKI, K. **Effect of Polyol on the Structure of Nonionic Surfactant Reverse Micelles in Glycerol Monoisostearate/Decane Systems.** *Langmuir*, v. 26, n. 5, p. 3115–3120, 2010.
- [18] PADALKAR, K. V., GAIKAR, V. G., ASWAL, V. K. **Characterization of mixed micelles of sodium cumene sulfonate with sodium dodecyl sulfate and cetyl trimethylammonium bromide by SANS, FTIR spectroscopy and NMR spectroscopy.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 144, p. 40–49, 2009.
- [19] SCHRAMM, L. L.; STASIUK, E. N., MARANGONI, D. G. **Surfactants and their applications.** *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, v. 99, p. 3–48, 2003.

- [20] SCHRAMM, L. **Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry**. Ed. 1ª, Cambridge University Press, p. 5-24, 2000.
- [21] SCHWEITZER, B. **Crescimento dos agregados micelares em complexos de albumina do soro bovino – Dodecilsulfato de sódio controlado pela proteína**. Dissertação de mestrado, Florianópolis, SC, 2003.
- [22] GLATTER, O., KRATKY, O. **Small angle X-ray scattering**. Ed. 1ª, Academic Press Inc (London) LTD, 1982.
- [23] SHRESTHA, L. K., GLATTER, O., ARAMAKI, K. **Structure of Nonionic Surfactant (Glycerol r-Monomyristate) Micelles in Organic Solvents: A SAXS Study**. *J. Phys. Chem. B*, v. 113, p. 6290–6298, 2009.
- [24] LAITY, P. R., TAYLOR, J. E., WONG, S. S., KHUNKAMCHOO, P., NORRIS, K., CABLE, M., ANDREWS, G. T., JOHNSON, A. F., CAMERON, R. E. **A review of small-angle scattering models for random segmented poly(ether-urethane) copolymers**. *Polymer*, v. 45, p. 7273–7291, 2004.
- [25] SHRESTHA, L. K., SHRESTHA, R. G., VARADE, D., ARAMAKI, K. **Tunable Parameters for the Structural Control of Reverse Micelles in Glycerol Monoisostearate/Oil Systems: A SAXS Study**. *Langmuir*, v. 25, n.8, p. 4435–4442, 2009a.
- [26] PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. Ed. 3ª, Prentice Hall PTR, 1999.
- [27] SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**. Ed. 2ª, John Wiley & Sons, 1989.
- [28] SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. Ed. 5ª, McGraw-Hill, 1996.
- [29] DE NEVERS, N. **Physical and chemical equilibrium for chemical engineers**. Ed. 1ª, Wiley-Interscience, 2002.
- [30] LEE, K. J., CHEN, W. K., KO, J. W., LEE, L. S., CHANG, C. M. J. **Isothermal vapor-liquid equilibria for binary mixtures of hexane, heptanes, octane, nonane**

and cyclohexane at 333.15 K, 343.15 K and 353.15 K. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 40, p. 573–579, 2009.

[31] SAPEI, E., UUSI-KYYNI, P., KESKINEN, K. I., POKKI, J. P., ALOPAEUS, V. **Vapor-liquid equilibrium for the binary systems tetrahydrothiophene+toluene and tetrahydrothiophene+o-xylene at 368.15K and 383.15K.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 296, p. 4–8, 2010.

[32] OLIVEIRA, H. N. M. **Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica.** Tese de doutorado, Natal, RN, 2003.

[33] COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos.** Ed. 5ª, Editora da Unicamp, Campinas, SP, 1993.

[34] AUGUSTO, F. **Cromatografia a gás: Curso em dispositivos.** Disponível em www.chemkeys.com. Campinas, SP, 2000.