



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

UTILIZAÇÃO DE HIDRÓTROPOS EM SISTEMAS CONTENDO TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS

André C. Cruz, Bernardo, Renata Claudia R. E. Mansur & Elizabete F. Lucas

Instituto de Macromoléculas/Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ), Centro de Tecnologia, Bloco J, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, C. P.: 68525, 21945-970, e-mail: celias@ima.ufrj.br; elucas@ima.ufrj.br

Resumo – Neste trabalho foi avaliada a influência da presença de hidrótropos nas soluções aquosas de tensoativos não-iônicos a base de copolímeros de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) (PEO-PPO). Os hidrótropos usados foram o p-tolueno sulfonato de sódio (NaPTS) e o butil monoglicol sulfonato de sódio (NaMBS), os quais podem aumentar a solubilidade de compostos orgânicos pouco solúveis em água. Os resultados obtidos a partir do diagrama de fases temperatura *versus* concentração mostraram que a solubilidade destes copolímeros foi aumentada com a presença dos dois hidrótropos, porém este aumento foi ainda maior quando se utilizou o NaMBS como aditivo. A tensiometria foi a outra técnica utilizada, a qual foi útil no estudo da agregação dos copolímeros em solução aquosa, bem como na observação da formação de agregados pelas próprias moléculas dos hidrótropos. A ação de aumentar a solubilidade dos copolímeros de PEO-PPO parece estar relacionada com a formação destas estruturas. Os resultados obtidos a partir da tensiometria mostraram-se concordantes com o estudo de solubilidade.

Palavras-Chave: tensoativos não-iônicos; copolímeros em bloco de PEO-PPO; hidrotropia; solubilidade.

Abstract – In this work the influence of the hydrotropes presence in the aqueous copolymers solutions of poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) (PEO-PPO) was evaluated. The hydrotropes used were the sodium p-toluenesulfonate (NaPTS) and the sodium butyl monoglycolsulfonate (NaMBS), which enhance in the aqueous solubility of poorly soluble organic compounds. The results obtained from the temperature versus concentration phases diagrams showed that the solubility of these copolymers was increased with the presence of the two hydrotropes, even so this increase was still larger when NaMBS was used as additive. The tensiometry was the other technique used, which was useful in the study of the copolymer aggregation in the aqueous solution, as well as in the observation of the aggregates formation from the hydrotropes molecules. The action of increasing the copolymer solubility seems to be related with the formation of these structures. The results obtained from the tensiometry are in a good agreement with the solubility study.

Keywords: Nonionic surfactant, PEO-PPO block copolymers, hydrotropy, solubility

1. Introdução

Tensoativos não-iônicos à base de copolímeros de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) (PEO-PPO) possuem diversas aplicações, como por exemplo nos processos de quebra de emulsões água-óleo, os quais são de grande importância na indústria de petróleo. A eficiência de um tensoativo para determinada aplicação está relacionada a sua estrutura química e suas propriedades físico-químicas em solução. Informações a respeito da solubilidade em função da concentração e da temperatura e agregação são de fundamental importância no entendimento do seu comportamento.

A solubilidade de tensoativos não-iônicos é influenciada pela temperatura; em solução aquosa, eles apresentam separação de fases com o seu aumento. Antes de exibirem uma mudança de fases, estes tensoativos apresentam solubilidade em água não como unímeros, mas sim sob a forma de agregados moleculares, conhecidos como micelas. A concentração de tensoativos, acima da qual há a formação de micelas é chamada de concentração micelar crítica (CMC). (Hunter, 1986; Chu e Zhou, 1987)

Uma das estratégias estudadas para minimizar a diminuição de solubilidade de tensoativos não-iônicos, provocada pelo aumento de temperatura de suas soluções aquosas, é a utilização de aditivos. Dentre eles, existem os hidrotropos, os quais podem aumentar a solubilidade de compostos orgânicos pouco solúveis em água. O mecanismo molecular da solubilização hidrotropica ainda não é bem conhecido (Balasubramanian et al., 1989; Schott, 1995; González et al., 2000).

Nosso grupo de pesquisas tem realizado vários estudos utilizando-se copolímeros em bloco de PEO-PPO de diferentes estruturas, avaliando seus comportamentos em solução aquosa por meio de diferentes técnicas de caracterização físico-química. Os resultados alcançados mostraram que em se tratando de copolímeros em bloco à base PEO-PPO, relações estrutura x propriedade x aplicação são coerentes e muito úteis na previsão de desempenho de aditivos quebradores de emulsões (Mansur et al., 1997; Mansur et al., 1998; Mansur et al., 1999). Este fato foi confirmado a partir da avaliação de desempenho dos copolímeros como desestabilizantes de emulsões água em óleo (desemulsificação) e óleo em água (floculação). Apesar da baixa eficiência apresentada por estes aditivos nos ensaios realizados foi possível determinar a influência da estrutura na atuação dos copolímeros como desemulsificantes e como floculantes (Mansur et al., 2001b).

Além destes estudos, também utilizamos o hidrotropo p-tolueno sulfonato de sódio (NaPTS) a fim de se avaliar sua influência nas propriedades dos mesmos copolímeros de PEO-PPO em solução aquosa. A solubilidade destes copolímeros em água aumentou na presença do hidrotropo e a extensão do seu efeito foi dependente da composição, estrutura e tipo de bloqueio presentes nos copolímeros (Mansur et al., 1997; Mansur et al., 1998; Mansur et al., 1999). Ensaios de floculação de emulsões óleo em água também foram realizados utilizando-se o NaPTS nas soluções aquosas dos copolímeros de PEO-PPO. Com o aumento de solubilidade causado pelo hidrotropo ocorre o aumento da mobilidade das moléculas de copolímero no meio dispersante (água), porém sua eficiência na floculação não foi melhorada. Este comportamento pode ser atribuído a baixa atividade superficial apresentada pelo hidrotropo utilizado (Mansur et al., 2001b).

Neste trabalho, foi avaliada a influência de um novo hidrotropo, butil monoglicol sulfonato de sódio (NaBMS), sobre a formação de micelas e a separação de fases de copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) PEO-PPO em solução aquosa. Além disso, os comportamentos apresentados por estes sistemas foram comparados aqueles observados quando se utiliza o hidrotropo NaPTS nas soluções destes mesmos copolímeros.

2. Experimental

2.1. Materiais

Três tipos de copolímeros em bloco de PEO-PPO (procedência: Oxiteno) foram utilizados e a caracterização destes copolímeros é mostrada na Tabela 1.

Os aditivos usados são os hidrotropos p-tolueno sulfonato de sódio (NaPTS) (procedência: Resinac) e butil monoglicol sulfonato de sódio (NaBMS) (procedência: Hydrior AG).

Tabela 1. Caracterização dos copolímeros em bloco de PEO-PPO

Copolímero	\bar{M}_n ^a	Relação EO/PO ^b
C ₁₂₋₁₄ -(EO) ₆ -(PO) ₄ -OH	640	1,5
C ₁₂₋₁₄ -(EO) ₂ -(PO) ₃ -OH	440	0,7
C ₁₂₋₁₄ -(EO) ₂ -(PO) ₇ -OH	680	0,3

^a Determinado por osmometria de pressão de vapor (VPO).

^b Determinado por espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-NMR).

2.2. Métodos

- *Diagramas de fases*: As medidas de temperatura de turvação foram obtidas em laboratório por observação visual. Os resultados foram obtidos em duplicata. O ponto de turvação foi determinado pela média entre a medida da temperatura de turvação e a temperatura onde a solução torna-se límpida.

- *Tensiometria*: as medidas de tensão superficial das soluções aquosas dos copolímeros de PEO-PPO foram obtidas por meio de um tensiômetro digital Kruss, modelo K10. Todas as medidas foram realizadas à temperatura de 25°C, controlada através de um banho de circulação Ophterm.

3. Resultados e discussão

3.1. Solubilidade dos copolímeros em bloco de PEO-PPO em solução aquosa

Os diagramas de fases das soluções aquosas dos copolímeros em bloco de PEO-PPO são mostrados na Figura 1. As curvas delimitam a separação de fases de cada solução de copolímero: nas temperaturas acima de cada curva a solução de copolímero correspondente apresenta duas fases e abaixo, apenas uma fase.

Analisando-se os resultados obtidos para os copolímeros $C_{12-14}-(EO)_6-(PO)_4-OH$ e $C_{12-14}-(EO)_2-(PO)_3-OH$, observa-se que ambos apresentaram curvas com perfil semelhante. À medida em que suas concentrações em solução aumentam, os valores das temperaturas relativas aos pontos de turvação diminuem até atingirem uma concentração onde esses valores não apresentaram mais variação significativa. Já os resultados obtidos para o copolímero $C_{12-14}-(EO)_2-(PO)_7-OH$ mostraram que as temperaturas de turvação permanecem praticamente constantes na faixa de concentração analisada. Além disso, comparando-se os resultados obtidos para estes copolímeros, observa-se, como esperado, que aquele que possui maior razão EO/PO, $C_{12-14}-(EO)_6-(PO)_4-OH$, apresentou os maiores pontos de turvação e o que possui menor razão EO/PO, $C_{12-14}-(EO)_2-(PO)_7-OH$, apresentou os menores pontos de turvação.

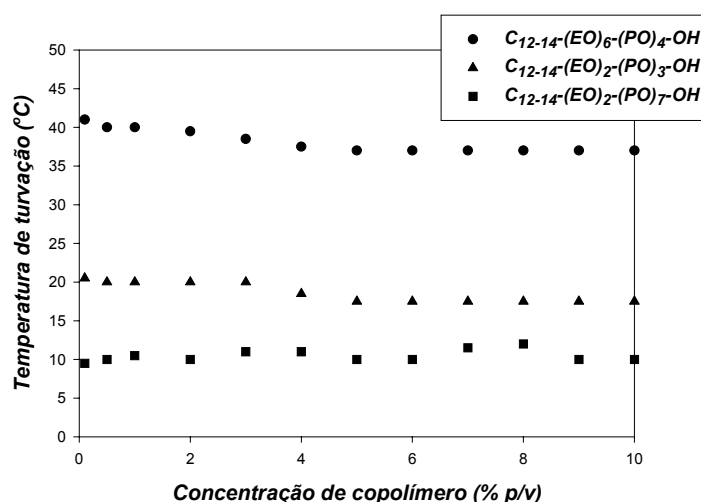


Figura 1. Diagrama de fases em solução aquosa dos copolímeros em bloco de PEO-PPO.

As atividades dos copolímeros em bloco de PEO-PPO na interface água-ar foram avaliadas por meio de medidas de tensão superficial em função da concentração de copolímero em solução aquosa. Em geral, estas curvas apresentam uma descontinuidade. O comportamento do primeiro segmento mostra que a tensão superficial da solução diminui com o aumento da concentração de tensoativo representando sua adsorção na superfície e o segundo segmento é em geral uma reta paralela ao eixo x, onde a variação da tensão superficial é mínima em relação ao aumento da concentração. Neste estágio não é observado mais a adsorção do tensoativo na superfície. O prolongamento destes dois segmentos é o ponto médio da descontinuidade e está relacionado ao início da agregação do tensoativo em solução. A concentração onde é observada este ponto corresponde à CMC.

Na Figura 2 são mostrados os gráficos de tensão superficial *versus* concentração de copolímero em solução aquosa. Para todos os copolímeros analisados, a tensão superficial da água diminui de 72 mN/m para valores em torno de 35 mN/m. Os valores das CMC's calculados são também mostrados nesta Figura. A partir destes resultados observa-se que o copolímero que apresentou o maior valor de CMC foi o que possui a maior relação EO/PO ($C_{12-14}-(EO)_6-(PO)_4-OH$), sendo o mais solúvel, tal como nos diagramas de fases mostrados na Figura 1.

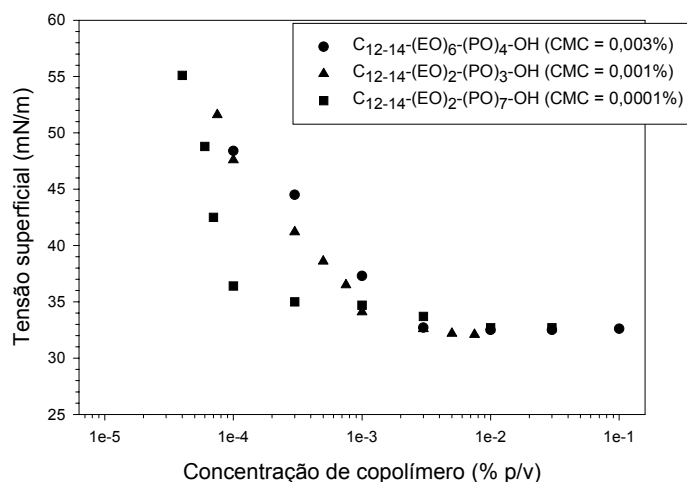


Figura 2. Gráficos de tensão superficial em função do log da concentração de copolímero nas soluções aquosas.

3.2. Solubilidade dos copolímeros em bloco de PEO-PPO em solução aquosa contendo hidrótropos

Na literatura (Schott, 1995; Srinivas et al., 1997), foi mostrado que os hidrótropos formam estruturas associadas a determinada concentração e temperatura, e a sua ação de aumentar a solubilidade dos compostos orgânicos pouco solúveis em água, parece depender da formação destas estruturas. Por este motivo, foram construídos os gráficos de tensão superficial das soluções aquosas dos hidrótropos em função de suas concentrações, com a finalidade de determinar seus pontos de agregação (Figura 3). As curvas obtidas mostraram que tanto o NaPTS como o NaBMS possuem atividade superficial; eles reduzem a tensão superficial da água, que é de 72 dinas/cm e, à concentração em torno de 0,5M (~ 8,9% p/v), ocorre a saturação da superfície, quando se observam valores de tensão superficial constantes em torno de 51 e 39 mN/m, respectivamente. Portanto, a redução da tensão superficial em função da concentração é mais gradual com o NaPTS em comparação com aquela apresentada pelo NaBMS.

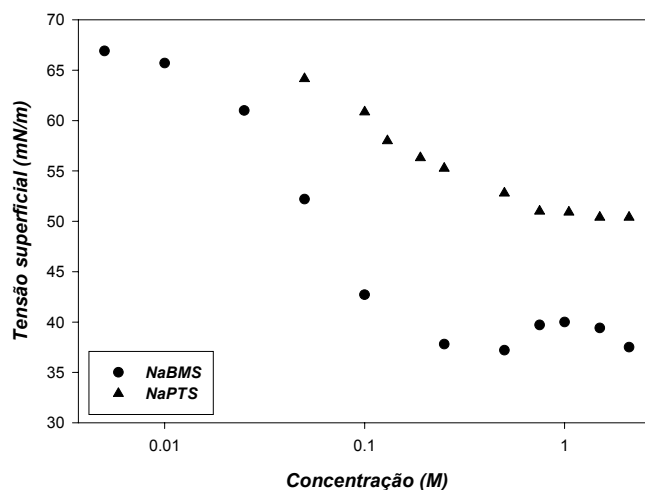


Figura 3. Gráficos de tensão superficial em função do log da concentração dos hidrótropos nas soluções aquosas.

Os diagramas de fases das soluções aquosas dos copolímeros em bloco de PEO-PPO contendo NaPTS, e NaBMS são mostrados na Figura 4. As concentrações de copolímero foram constantes e iguais a 1% p/v e foram variadas as concentrações de NaPTS e NaBMS nestas soluções.

Observa-se que, para todas as soluções de copolímeros, a solubilidade aumenta com o aumento da concentração de NaPTS e NaBMS, sendo que o aumento de solubilidade provocado pela presença de NaBMS foi ainda maior. Os copolímeros $C_{12-14}-(EO)_2-(PO)_3-OH$ e $C_{12-14}-(EO)_2-(PO)_7-OH$ são mais afetados pela presença dos hidrótropos somente a concentrações mais elevadas do que 10% p/v, ou seja, somente quando já existem agregados moleculares formados pelos hidrótropos. Já o copolímero $C_{12-14}-(EO)_6-(PO)_4-OH$ apresentou a maior sensibilidade à presença dos hidrótropos em toda a faixa de concentração analisada. Pode-se notar que este copolímero é o mais solúvel em água (Figura 1) e o mais sensível à mudança na organização molecular do solvente induzida pelos hidrótropos.

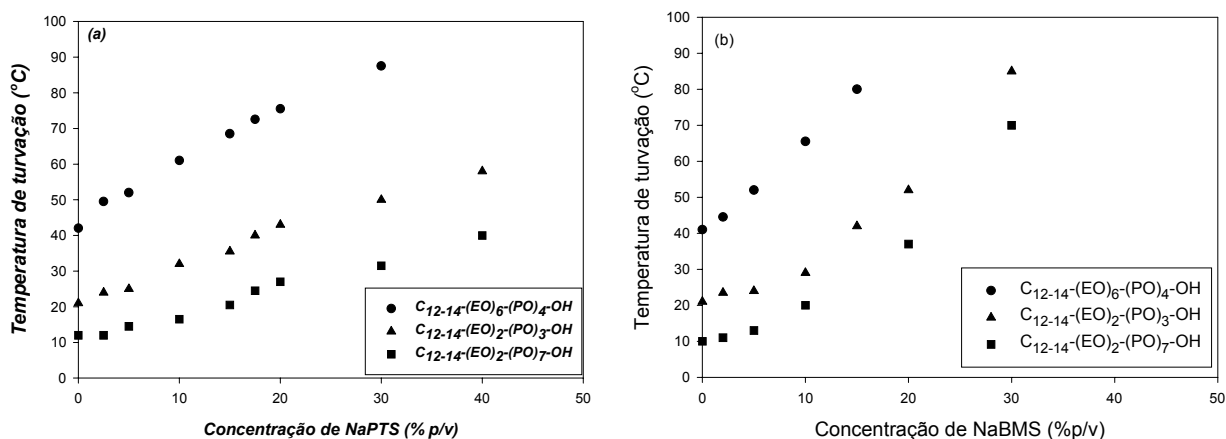


Figura 4. Diagrama de fases em solução aquosa dos copolímeros de PEO-PPO contendo (a) NaPTS e (b) NaBMS.

O efeito causado pelos hidrótropos NaPTS e NaBMS nas soluções aquosas dos copolímeros pode ser explicado baseando-se em um estudo desenvolvido utilizando-se a ressonância magnética nuclear (RMN). Esta técnica foi capaz de fornecer informações a respeito das interações preferenciais dos sistemas aquosos de copolímero em bloco de PEO-PPO contendo o hidrótropo NaPTS: o NaPTS não-agregado não apresentou preferência de interação com um segmento específico do copolímero nas formas unimérica ou micelar; o NaPTS agregado interagiu menos com o copolímero na forma micelar, sugerindo que somente as moléculas de copolímero livres em solução são capazes de penetrar na rede organizada do NaPTS (Mansur et al., 2001). Diante deste estudo é possível sugerir que o hidrótropo NaBMS aumentou mais a solubilidade dos copolímeros em bloco de PEO-PPO do que o hidrótropo NaPTS devido a sua estrutura não possuir um anel aromático como o NaPTS, causando um menor impedimento estérico em sua rede organizada, facilitando a penetração de um maior número de moléculas de copolímeros livres.

As soluções aquosas de copolímeros em bloco de PEO-PPO contendo os hidrótropos também foram analisadas utilizando-se a tensiometria. Foram construídas curvas de tensão superficial em função das concentrações dos hidrótropos contendo 1% p/v de copolímero. Esta concentração está acima da CMC dos copolímeros analisados (Figura 2). A Figura 5 mostra as curvas obtidas com o hidrótropo NaPTS e é observado um comportamento oposto ao mostrado na Figura 2. Com o aumento da concentração de NaPTS, a tensão superficial permanece constante até o ponto de agregação do NaPTS. Após esta concentração, a tensão superficial da solução aumenta. Portanto, pode ser concluído que a primeira porção destas curvas está relacionada à adsorção dos copolímeros na interface água-ar e depois da agregação do NaPTS (0,5M) pode estar havendo um deslocamento dos copolímeros da interface água-ar causado pelas moléculas do hidrótropo.

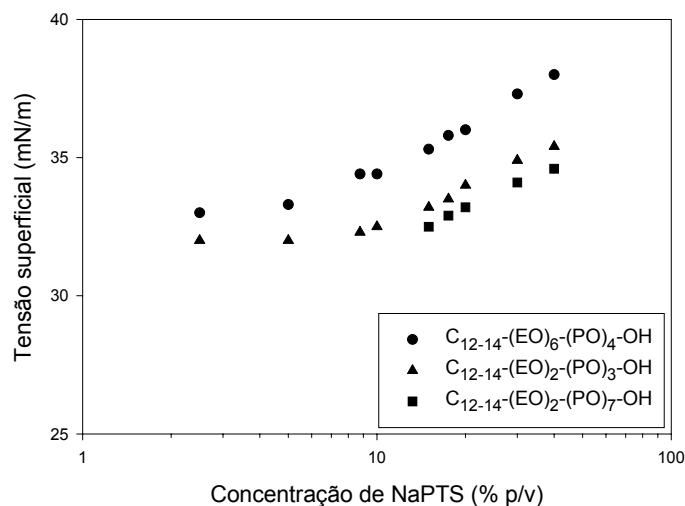


Figura 5. Gráficos de tensão superficial em função do log da concentração de NaPTS contendo os copolímeros em bloco de PEO-PPO (1% p/v) nas soluções aquosas.

O comportamento observado no gráfico da Figura 5 confirma que a presença dos agregados de NaPTS aumenta as interações entre o solvente e as moléculas de soluto. Daí, o aumento de solubilidade provocado por este composto (Figura 4). O mesmo comportamento foi obtido quando se analisou os copolímeros em bloco de PEO-PPO em solução aquosa contendo o hidrótropo NaBMS. Também pode ser observado que o copolímero $C_{12-14}-(EO)_6-(PO)_4-OH$ sofreu

maior influência pela presença do NaPTS. Para o copolímero C₁₂₋₁₄-(EO)₂-(PO)₇-OH não foi possível obter os valores de tensão superficial a mais baixas concentrações de hidrótopo devido a este copolímero não estar solúvel na solução a temperatura de análise (25°C).

4. Conclusões

O estudo das soluções aquosas de copolímeros em bloco de PEO-PPO contendo hidrótopos é importante uma vez que estes compostos também possuem atividade superficial, além de mudar o comportamento no interior das soluções. Este comportamento é observado pela diminuição da adsorção do copolímero de PEO-PPO na superfície da solução aquosa (observada por tensiometria) e, também, pelo aumento da solubilidade dos copolímeros de PEO-PPO na presença dos agregados dos hidrótopos.

Dos dois hidrótopos avaliados o que se mostrou mais eficiente no aumento da solubilidade dos copolímeros dibloco monofuncionais de PEO-PPO em solução aquosa foi o butil monoglicol sulfonato de sódio (NaBMS). Este fato foi atribuído a estrutura química deste hidrótopo permitir que um maior número de moléculas livres de copolímero penetrassem em sua rede organizada, após a agregação deste composto, quando comparado ao outro hidrótopo avaliado: o p-tolueno sulfonato de sódio (NaPTS).

Neste trabalho foram realizados os ensaios físico-químicos dos sistemas aquosos tensoativo-hidrótopo. Estes sistemas também serão testados quanto a eficiência na desestabilização de emulsões, apesar de já ter sido observado em trabalhos anteriores que o hidrótopo NaPTS não favorece o aumento de eficiência na floculação de emulsões óleo/água (Mansur et al., 2001b). Para o novo hidrótopo analisado, NaBMS, por possuir maior atividade superficial que o NaPTS, pode ser esperado que ele melhore a eficiência dos tensoativos nestes testes, além de melhorar ainda mais a mobilidade das moléculas de copolímero no meio dispersante, por tornar os copolímeros de PEO-PPO mais solúveis em água.

5. Agradecimentos

CAPES, CNPq e ANP/FINEP/CTPETRO.

6. Referências

- BALASUBRAMANIAN, D., SRINIVAS, V., GAIKAR, V. G., SHARMA, M. M. Aggregation behavior of hydrotropic compounds in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, vol. 93, p. 3865-3870, 1989.
- CHU, B., ZHOU, Z. Physical chemistry of polyalkylene block copolymer surfactants. In: *Nonionic Surfactants*, ed. by SCHICK, M. J. Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.
- GONZÁLEZ, G., NASSAR, E. J., ZANIQUELLI, M. E. D. Examination of the hydrotropic effect of sodium p-toluenesulfonate on a nonionic surfactant (C12EO6) solution, *J. Coll. Interf. Sci.*, v. 230, p. 223-228, 2000.
- HUNTER, R. J. *Foundations of Colloid Science*, Clarendon Press, Oxford, 1986.
- MANSUR, C. R. E., OLIVEIRA, C. M. F., GONZÁLEZ, G., LUCAS, E. F. Phase behavior of aqueous systems containing block copolymers of poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide), *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 66, p. 1767-1772, 1997.
- MANSUR, C. R. E., SPINELLI, L. S., OLIVEIRA, C. M. F., GONZÁLEZ, G., LUCAS, E. F. Behavior of aqueous solutions of poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) copolymers containing a hydrotropic agent, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 69(2), p. 2459-2468, 1998.
- MANSUR, C. R. E., OLIVEIRA, C. M. F., GONZÁLEZ, G., LUCAS, E. F. The influence of hydrotropic agent in the properties of aqueous solutions containing poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide) surfactants, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 149, p. 291-300, 1999.
- MANSUR, C. R. E., PACHECO, C. R. N., GONZÁLEZ, G., LUCAS, E. F. Interação tensoativo/hidrótopo em sistemas aquosos, utilizando ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C, *Revista Química Nova*, v. 24, n.º.1, p. 47-54, 2001a.
- MANSUR, C. R. E., BARBOZA, S. P., GONZÁLEZ, G., LUCAS, E. F. PLURONIC x TETRONIC polióis: estudo das propriedades e desempenho na desestabilização de emulsões formadas na indústria de petróleo, *1º Congresso Brasileiro de Petróleo*, Natal, RN, Brasil, 2001b.
- SCHOTT, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants, *J. Coll. and Interf. Sci.*, v. 173, p. 265-277, 1995.
- SRINIVAS, V., RODLEY, G. A., RAVIKUMAR, K., ROBINSON, W. T., TURNBULL, M. M., BALASUBRAMANIAN, D. Molecular organization in hydrotrope assemblies, *Langmuir*, v. 13, p. 3235-3239, 1997.