

Determinação de solubilidade de surfactantes etoxilados em dióxido de carbono supercrítico



Eduardo M. D. C. B. de Almeida, Paulo T. V. Rosa

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Campinas - SP - 13083-970 - Brasil
emdcba@gmail.com; paulorosa@iqm.unicamp.br

Agência financiadora: Pibic/CNPq Palavras-chave: dióxido de carbono supercrítico - surfactante - PEO - PPO

INTRODUÇÃO

Fluido Supercrítico como solvente:

- É capaz de dissolver moléculas de baixa volatilidade.
- Permite o processamento em temperaturas relativamente baixas.
- Além disso, tem baixa viscosidade, alta difusividade e grande poder de solubilização, tornando o processo mais rápido e eficiente.
- Mas a vantagem mais atrativa é a substituição de solventes orgânicos, diminuindo assim os possíveis impactos ambientais do processo.

Dióxido de Carbono:

1. Vantagens

- Possui baixos parâmetros críticos, como temperatura e pressão, não é tóxico, não é inflamável, não é reativo, é obtido com alto grau de pureza, com baixo custo, é amplamente disponível, e é gasoso em temperaturas próximas a ambiente, facilitando a separação do produto extraído.

2. Desvantagem

- Por apresentar características apolares o dióxido de carbono tem uso restrito como solvente apenas para substâncias com baixa polaridade.

3. Solução

- Utilização de surfactantes, aumentam a solubilidade de uma substância em outra, por apresentarem porções apolares e outras polares.
- Muitos polímeros possuem características surfactantes.

Objetivo

Esta pesquisa teve por objetivo principal estudar a solubilidade de surfactantes etoxilados, que apresentem atividade superficial, em dióxido de carbono supercrítico. Como objeto de estudo foram selecionados poli (óxidos de etileno) (PEO), poli (óxidos de propileno) (PPO) e copolímeros destes. Posteriormente o Genapol® foi incluído nos experimentos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Polímeros utilizados nos experimentos.

Numeração	Polímero	Massa Molecular (Da)	Fabricante
1	PPO	425	Aldrich
2	PPO	725	Aldrich
3	PPO	2000	Aldrich
4	PPO	2700	Aldrich
5	PPO	4000	Aldrich
6	PEO	300	Aldrich
7	PEO	400	Aldrich
8	PEO	600	Aldrich
9	PEO	1000	Aldrich
10	PEO	8000	Aldrich
11	Copolímero PEO/PPO	2000	Aldrich
12	Genapol® X-060-B	-	Hoechst
12	Genapol® X-060-B	-	Hoechst

Método:

- Um volume conhecido do material polimérico era colocado na célula de solubilidade (4) com uma barra agitadora que é acionada por um agitador magnético (5).
- O dióxido de carbono presente no cilindro (1) era resfriado em um banho (2) para garantir que ele estivesse no estado líquido e bombeado para a célula.
- A pressão limite de segurança considerada foi de 3800 psi, se a esta pressão o material não se solubilizasse, o experimento era encerrado.
- A temperatura na célula foi mantida por um banho (6), sendo medida em um termopar (T) presente em seu interior.
- Após a pressurização do sistema e a verificação de total solubilização do polímero através da janela presente na célula (4), a válvula (7) era aberta cuidadosamente até a turvação do sistema.

Os dados de solubilidade de carbono presente na célula de estado de Peng-Robinson.

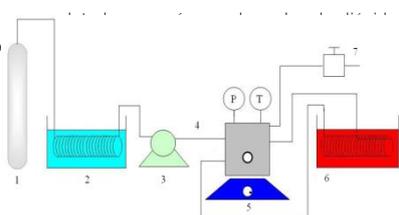


Figura 1- Representação esquemática da célula de medida de solubilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro procedimento realizado foi a calibração do volume da célula de medidas, encontrando os seguintes volumes 25,1 cm³, 24,7 cm³, 25,0 cm³, 24,6 cm³, 24,6 cm³. Depois de feita a média e o desvio padrão o volume considerado foi de 24,8 ± 0,2 cm³.

Os testes com os polímeros se iniciaram com PPO de 425 Da, utilizando quatro volumes de PPO.

Vol. de PPO (µL)	Pressão (psi)	Volume molar (cm ³ /mol)	Mols de CO ₂	Massa de CO ₂ (g)	Massa de PPO (g)	Solubilidade g de PPO/g de CO ₂	Média										
200	1400	1450	1400	74,33	71,63	74,33	0,33	0,35	0,33	14,68	15,23	14,68	0,2042	0,013	0,013	0,013	0,013
300	1500	1450	1500	69,5	71,63	69,5	0,36	0,35	0,36	15,7	15,23	15,7	0,3062	0,019	0,020	0,019	0,019
500	1800	1700	1700	61,93	63,85	63,85	0,4	0,39	0,39	17,62	17,09	17,09	0,5104	0,029	0,029	0,029	0,029
700	2100	2150	2100	57,85	57,33	57,85	0,43	0,43	0,43	18,86	19,03	18,86	0,7146	0,037	0,037	0,037	0,037

Os testes seguiram com o PPO de 725 Da, a partir de 400 µL não houve pressão.

Vol. de PPO (µL)	Pressão (psi)	Volume molar (cm ³ /mol)	Mols de CO ₂	Massa de CO ₂ (g)	Massa de PPO (g)	Solubilidade g de PPO/g de CO ₂	Média										
200	1900	2000	2000	60,35	59,01	59,01	0,41	0,42	0,42	18,08	18,49	18,49	0,2008	0,011	0,010	0,010	0,010
300	2600	2600	2450	53,68	53,68	54,72	0,46	0,46	0,45	20,33	20,33	19,94	0,3012	0,014	0,014	0,015	0,014
400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Para os demais poli (óxidos de propileno) e os poli (óxidos de etileno) citados não ocorreu solubilização integral dos polímeros, mesmo com volumes muito

Vol. de polímero (µL)	Pressão (psi)	Volume molar (cm ³ /mol)	Mols de CO ₂	Massa de CO ₂ (g)	Massa de Bloco (g)	Solubilidade g de polímero/g de CO ₂	Média										
60	1900	1950	1900	60,38	59,68	60,38	0,41	0,42	0,41	18,07	18,28	18,07	0,0619	0,003	0,003	0,003	0,003
100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Vol. de polímero (µL)	Pressão (psi)	Volume molar (cm ³ /mol)	Mols de CO ₂	Massa de CO ₂ (g)	Massa de Genapol® (g)	Solubilidade g de Genapol®/g de CO ₂	Média										
60	1500	1550	1550	69,55	67,79	67,79	0,36	0,37	0,37	15,69	16,1	16,1	0,0540	0,003	0,003	0,003	0,003
100	1750	1800	1800	62,87	61,96	61,96	0,39	0,4	0,4	17,36	17,61	17,61	0,0899	0,005	0,005	0,005	0,005
150	2300	2300	2200	55,94	55,94	56,85	0,44	0,44	0,44	19,51	19,51	19,2	0,1349	0,006	0,006	0,007	0,007
200	2100	2150	2100	53,06	53,37	53,06	0,47	0,46	0,47	20,56	20,45	20,56	0,1798	0,008	0,008	0,008	0,008
250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



Figura 2- da solubilidade de PPO 425 Da com a pressão a 310,37 K.

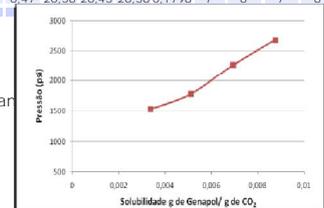


Figura 3- Variação da solubilidade de Genapol® com a pressão a 310,37 K.

CONCLUSÕES

Observou-se que com o aumento da massa molar maior é a pressão requerida para total solubilização.

Após o término do projeto pode-se observar a solubilização dos PPO's de massa molar menor, ou seja, uma reprodução foi obtida do que já havia sido realizado por outros pesquisadores e também houve um acréscimo ao realizar testes para PPO de massa maior do que utilizada pelos pesquisadores, obtendo o sucesso na solubilização.

Apesar do insucesso na realização de algumas medidas o objetivo maior foi alcançado ao ocorrer a solubilização do bloco polimérico composto por PPO e PEO, formando um surfactante.

O Genapol® é proposto para eventuais trabalhos de adsorção.

AGRADECIMENTOS

Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico;

Prof. Watson Loh do Instituto de Química da UNICAMP;

Doutoranda Fernanda Barbosa.