

Desenvolvimento de Surfatantes para Aplicação na Indústria de Explosivos

Luciana Rodrigues Barreto Lopes, Vera Lúcia Pereira Soares, Maria Teresa C. Barcellos
Instituto de Química – IQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Claudia Regina Elias Mansur
Instituto de Macromoléculas – IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Resumo: A comercialização dos explosivos emulsionáveis, aí incluída a dinamite de ANFO, acarretou um aumento significativo no consumo mundial de explosivos entre 1960 e 1980, conseqüência da maior segurança no transporte e no preparo dos explosivos na forma de uma emulsão. Os surfatantes utilizados nestas emulsões são ésteres, amidas ou imidas derivadas do poliisobutileno com terminações de anidrido succínico (PIBSA). Neste trabalho, surfatantes derivados da reação do PIBSA com polioxietilenodiaminas foram sintetizados e caracterizados pelas técnicas de espectrometria no infravermelho e de cromatografia de exclusão de tamanho. Os surfatantes sintetizados foram avaliados quanto ao efeito das suas estruturas na redução da tensão interfacial do sistema água em óleo e todos foram capazes de reduzir a tensão interfacial deste sistema.

Palavras-chave: *Surfatantes, polioxietilenodiaminas, sistemas água em óleo, tensão interfacial, estabilidade.*

Development of Emulsions of Surfactants for the Industry of Explosives

Abstract: The commercialization of explosives in emulsions, including the ANFO dynamite, caused a significant increase in global consumption between 1960 and 1980, due to an increase in transportation and manufacture safety. The surfactants used in these emulsions are esters, amides or imides, derived from polyisobutylene with succinic anhydride terminal groups (PIBSA). In this work, surfactants derived from the reaction of PIBSA with polyoxyethylenodiamines were synthesized and characterized by infrared spectrometry and by Gel Permeation Chromatography. The synthesized surfactants have been evaluated as to the effect of its structures in reducing the interfacial tension of water in oil emulsions and all were able to reduce the interfacial tension of this system.

Keywords: *Surfactants, polyoxyethylenodiamines, water in oil system, interfacial tension, stability.*

Introdução

Explosivos industriais usados em mineração e construção tem sido desenvolvidos progressivamente, ao longo dos anos, desde a pólvora, passando pela dinamite, chegando aos produtos de nitrato de amônio em óleo (ANFO) e às emulsões explosivas de base aquosa, incluindo o mais recente tipo de emulsão água em óleo. A comercialização destes explosivos emulsionáveis, juntamente com a dinamite de ANFO, acarretou um aumento bastante significativo no consumo mundial de explosivos de 1960 a 1980, como conseqüência da maior segurança no transporte e preparo dos explosivos na forma de uma emulsão. Entretanto estas emulsões são utilizadas principalmente em minas de dutos, enquanto a sua utilização em forma de “bastão” ainda não está tecnologicamente avançada. Logo, surge a necessidade de se desenvolver uma nova tecnologia aplicada a explosivos que seja adequada aos diversos sistemas utilizados além de melhorar parâmetros comercialmente viáveis^(1,2).

Os surfatantes utilizados nestas emulsões são ésteres, amidas e imidas derivadas do anidrido succínico ligado ao poliisobutileno (PIBSA)⁽³⁾. A configuração deste tipo de estrutura, ou seja, uma molécula com uma parte polar

e outra apolar, confere propriedades relevantes a uma molécula de surfatante. O efeito destes surfatantes nas propriedades reológicas das emulsões é comprovado, pois o aumento na concentração do surfatante resulta em uma diminuição nos parâmetros reológicos. Normalmente adicionam-se substâncias de baixa massa molar, como o monooleato de sorbitol, que atuam como substâncias auxiliares aos surfatantes denominadas assim de co-surfatantes⁽⁴⁾. A estabilidade das emulsões, avaliada por analisador de tamanho de partículas, varia de acordo com a cabeça polar do surfatante, ou seja, de acordo com a estrutura da micela formada⁽⁵⁾.

Emulsões são sistemas bifásicos líquido-líquido, constituídos geralmente por uma fase aquosa e uma fase orgânica. Dois tipos principais de dispersões podem ser formados: emulsões de óleo em água (o/a), que consiste nas gotas do óleo (fase dispersa ou descontínua) dispersas na água (fase dispersante ou contínua) ou emulsões de água em óleo (a/o), nas quais as gotas de água encontram-se dispersas no óleo. No presente caso sendo estudado, o meio é óleo e a emulsão é de água em óleo, portanto a micela formada será inversa⁽⁶⁾.

Emulsões não permanecem estáveis, a menos que um tensoativo esteja presente estabilizando estes sistemas. A função principal do tensoativo é assegurar uma interação entre o óleo e a água, reduzindo a tensão interfacial do sistema, impedindo, assim, que ocorra a coalescência das gotas^[7-9]. Esta ação decorre de sua estrutura anfifílica, isto é, possui em sua estrutura química duas regiões de polaridades diferentes: uma polar e outra apolar. A região polar consiste de um grupo iônico ou polar ou uma combinação dos dois, enquanto que a região apolar constitui-se normalmente de cadeias hidrocarbônicas. A parte polar do tensoativo define a solubilidade em água e a sua classificação em tensoativo iônico (aniônico, catiônico e anfótero), não-iônico e biológico^[10-16].

O objetivo deste trabalho é sintetizar surfatantes derivados de PIBSA com polioxietilenodiaminas e avaliá-los quanto à sua capacidade de redução de tensão interfacial do sistema água em óleo. Não há registros na literatura destas diaminas sendo utilizadas como reagentes na síntese de surfatantes para aplicação em emulsões para explosivos.

Experimental

Síntese dos surfatantes

Os surfatantes foram sintetizados por meio da reação do poliisobutileno contendo terminações de anidrido succínico (PIBSA), proveniente da Empresa Lubrizol do Brasil Aditivos, com as diaminas comerciais: Jeffamines EDR104, D230, D400 e ED600, provenientes da empresa Huntsman. A Jeffamine EDR104 é a diamina do diétileno glicol de massa molar 104, portanto, contém um grupo éter; a Jeffamine D230 e D400 são polioxipropilenodiaminas contendo, respectivamente, 2,6 e 6,1 grupos éteres e massas molares 230 e 430, respectivamente; a Jeffamine ED600 é uma diamina do copolímero de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno) (na proporção de 9,0 para 3,6 grupos, respectivamente) e massa molar 600. A partir destas sínteses, os produtos obtidos foram denominados como PIBSA-EDR104, PIBSA-D230, PIBSA-D400 e PIBSA-ED600, respectivamente. A proporção dos reagentes foi de 2:1 de PIBSA para diamina e as reações foram conduzidas a 150°C, por 2 horas em meio a óleo parafínico. Os produtos foram caracterizados pelas técnicas de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier, em espectrômetro FTIR Nicolet, modelo Magna 750 e de cromatografia de exclusão por tamanho, em cromatógrafo Waters 2695 com detector de índice de refração. O solvente utilizado foi o tetrahidrofurano com trietilamina (1.5% v/v). A curva de calibração foi obtida com padrões de poliestireno de distribuição de massa molar estreita. Por meio desta técnica foram obtidos os valores de massa molar numérica média e a polidispersão.

O surfatante comercial utilizado é derivado da reação de PIBSA com etanolamina (PIBSA-EA), proveniente da empresa Lubrizol, e que compreende uma mistura de ésteres e amidas.

Medidas de tensão interfacial água/óleo

Os valores de tensão interfacial água/óleo parafínico foram obtidos em presença ou não de surfatante,

primeiramente fazendo-se variar a concentração do surfatante PIBSA-ED600 de 0,2 a 4%. Os demais surfatantes foram avaliados na concentração de 1%. Foram feitas três medidas de tensão interfacial para cada surfatante.

Os valores de tensão interfacial água/óleo foram determinados em Tensiômetro digital Krüss, modelo K10, pelo método do anel de Du-Nouy, a 25°C. Os valores medidos são reprodutíveis dentro de $\pm 0,5 \text{ mNm}^{-1}$ e podem ser obtidos pela leitura direta em uma escala.

Resultados e Discussão

Caracterização dos surfatantes

Os produtos das condensações de PIBSA com as diaminas comerciais são diimidaz resultantes da reação, em etapas, da amina com o grupo anidrido^[17]. Ocorre a condensação de uma molécula de diamina com duas moléculas de PIBSA e com a elevação da temperatura ocorre a eliminação de duas moléculas de água formando a imida conforme mostrado na Figura 1.

A formação de imida foi confirmada nos espectros no infravermelho de todos os produtos pela presença do pico entre 1703 e 1700 cm^{-1} ^[18]. Os espectros da diamina ED600, do PIBSA e do produto PIBSA-ED600 são mostrados na Figura 2. Observa-se, conforme esperado, que os picos característicos de carbonilas de anidrido (em 1781 e 1846 cm^{-1}) estão ausentes do espectro do produto PIBSA-ED600. Também está ausente o sinal largo típico da vibração axial do grupo amina entre 3600 e 3100, enquanto a banda de absorção típica da ligação C-O de éteres, em 1113 cm^{-1} , se mantém no produto final comprovando a formação do produto esperado. Os espectros dos demais surfatantes apresentaram o mesmo perfil que o mostrado na Figura 2.

Pela cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) dos surfatantes sintetizados procurou-se verificar em que proporção ocorreu a reação do PIBSA com as aminas. Para isto, inicialmente foi analisado o cromatograma do reagente PIBSA, objetivando a obtenção de um fator de correlação (f_{corr}) entre a massa molar numérica média experimental ($Mn_{\text{experimental}}$), isto é, dada pela curva de calibração, e a massa molar numérica média teórica ($Mn_{\text{teórica}}$) do PIBSA, isto é:

$$f_{\text{corr}} = Mn_{\text{teórica}} / Mn_{\text{experimental}} = 1,12$$

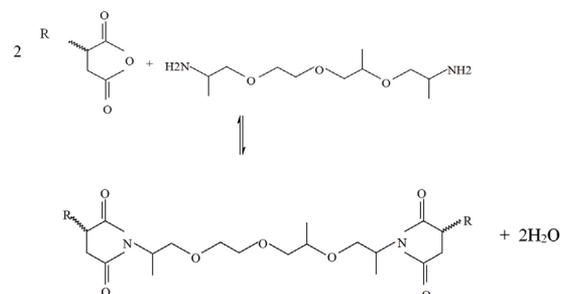


Figura 1. Reação do poliisobutileno com terminações de anidrido succínico (PIBSA) com a diamina ED-600 em que R representa o radical poliisobutileno (PIB).

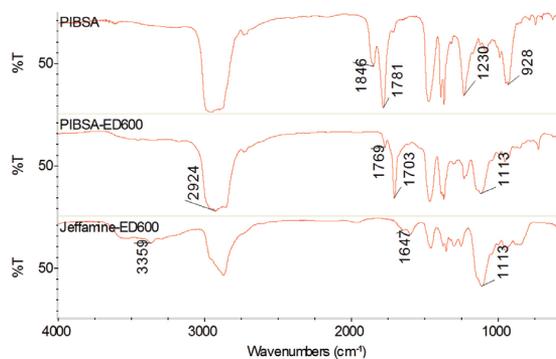


Figura 2. Espectros no infravermelho do PIBSA, PIBSA-ED600 e Jeffamine ED600.

A Tabela 1 mostra os valores obtidos e os valores corrigidos fazendo-se:

$$Mn_{\text{corrigido}} = (Mn_{\text{experimental}}) \times 1,12$$

Analisando as massas molares numéricas médias experimentais e corrigidas (Tabela 1), observou-se que todos os surfatantes sintetizados possuem uma massa molar compatível com a massa molar do produto formado na proporção de 2:1 de PIBSA:amina, sugerindo a predominância da formação de produtos dissustituídos. A formação de produto monossustituído não está descartada tendo em vista a larga faixa de distribuição de massas molares registradas nos cromatogramas.

Medidas de tensão interfacial água/óleo

A Tabela 2 mostra os resultados de tensão interfacial água/óleo obtidos variando-se a concentração do surfatante PIBSA-ED600 na fase oleosa. Analisando-se estes resultados observa-se que a presença do surfatante PIBSA-ED600 na fase oleosa reduziu drasticamente o valor de tensão interfacial do sistema e que o aumento da concentração do surfatante não alterou este valor.

A concentração recomendada pela indústria é de 1%, ainda assim escolheu-se um surfatante, no caso o PIBSA-ED600, para verificar a influência da concentração do surfatante em fase oleosa na tensão interfacial estudada e verificou-se realmente que não há mudança de comportamento nesta faixa de concentração.

A partir destes resultados, a concentração de 1%p/v na fase oleosa foi escolhida para se medir os valores de tensão interfacial água/óleo em presença dos demais surfatantes sintetizados, que é a concentração utilizada na preparação das emulsões comerciais. As médias dos valores de tensão interfacial obtidos estão mostradas na Tabela 3.

Todos os produtos em estudo foram capazes de reduzir o valor de tensão interfacial do sistema água/óleo parafínico, principalmente quando estes valores são comparados com aqueles obtidos com o tensoativo comercial, derivado da reação do PIBSA com a etanolamina (PIBSA-EA), o qual é igual a $9,5\text{mNm}^{-1}$. Este comportamento sugere que emulsões mais estáveis podem ser formadas com os produtos sintetizados neste trabalho.

Tabela 1. Valores experimentais das massas molares médias dos produtos (SEC) e os valores corrigidos.

Surfatante	Massa molar numérica média experimental ^(a)	Massa molar numérica média corrigida ^(b)
PIBSA	890	997
PIBSA-EDR104	2652	2970
PIBSA-D230	2744	3073
PIBSA-D400	2933	3285
PIBSA-ED600	3094	3465

(a) Valores obtidos nos cromatogramas; (b) Valores teóricos multiplicados pelo fator de correlação de 1,12.

Tabela 2. Medidas de tensão interfacial água/óleo em presença do surfatante PIBSA-ED600.

Concentração do PIBSA-ED600 em óleo (% p/v)	Tensão Interfacial (mNm^{-1})
0*	$32,4 \pm 0,3$
0,2%	$2,9 \pm 0,2$
0,5%	$2,5 \pm 0,3$
1,0%	$2,7 \pm 0,2$
2,0%	$2,6 \pm 0,4$
3,0%	$2,4 \pm 0,2$
4,0%	$2,8 \pm 0,2$

*Tensão interfacial do óleo.

Tabela 3. Medidas dos valores de tensão interfacial água/óleo em presença de 1% dos surfatantes.

Surfatante em óleo (1% p/v)	Número de grupos éteres	Tensão Interfacial (mNm^{-1})
PIBSA-EA	0	$9,5 \pm 0,1$
PIBSA-EDR104	1	$7,9 \pm 0,1$
PIBSA-D230	2,5	$8,7 \pm 0,2$
PIBSA-D400	6,1	$7,1 \pm 0,2$
PIBSA-ED600	12,6	$2,7 \pm 0,2$

A avaliação destes resultados em relação às estruturas dos surfatantes mostra uma correlação com o número de grupos polares, ou seja, grupos éteres presentes. Os surfatantes que contem maior número de grupos éteres tendem a reduzir mais os valores de tensão interfacial água/óleo parafínico (Tabela 2). No entanto, é preciso ressaltar que o grupo propileno no lugar do grupo etileno adiciona certo caráter apolar, o que explicaria o maior valor de tensão interfacial apresentado pelo produto PIBSA-D230 em relação ao PIBSA-EDR104. Mas este efeito do número de grupos polares éteres é novamente preponderante quando se comparam os produtos PIBSA-D230 e D400 que só apresentam esta diferença. O efeito do número de grupos polares éteres fica bem mais evidente com a redução significativa na tensão interfacial do sistema usando-se o produto PIBSA-ED600 apesar deste conter algumas cadeias propilênicas (é composto de 9,0 cadeias de etileno glicol para 3,6 cadeias de propileno glicol).

Conclusões

Todos os surfatantes sintetizados influenciaram significativamente a tensão interfacial água-óleo, ressaltando que o surfatante PIBSA-ED600 foi o mais efetivo. Isto viabiliza o prosseguimento do estudo do emprego destes surfatantes para a produção de emulsões inversas mais estáveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Cooper, P. W. & Kurowski, S. R. - "Introduction to the technology of explosives", Wiley-VCH, New York (1996).
2. Ayat, M. G. & Allen, S. G. - Min. Sci. Technol., **6**, p.285 (1988).
3. Chattopadhyay, A. K.; Shah, D. O. & Ghaicha, L. - Langmuir, **8**, p.27 (1992).
4. Masalova, I.; Foudazi, R. & Malkin, A. Y. - Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., **375**, p.76 (2011).
5. Reynolds, P. A.; McGillivray, D. J.; Mata, J. P., Yaron, P. N. & White, J. W. - J. Colloid Interface Sci., **349**, p.544 (2010).
6. Avendano-Gomez, J. R.; Grossiord, J. L. & Clausse, D. - J. Colloid Interface Sci., **290**, p.533 (2005).
7. Liu, L.; Matar, O. K.; Perez de Ortiz, E. S. & Hewitt, G. F. - Chem. Eng. Sci., **60**, p.85 (2005).
8. Hu, B.; Liu, L.; Matar, O. K.; Angeli, P.; Hewitt, G. F. & Perez de Ortiz, E. S. - Tsinghua Sci. Technol., **11**, p.202 (2006).
9. Morales, D.; Solans, C.; Gutiérrez, J. M.; Garcia-Celma, M. J. & Olsson, U. - Langmuir, **22**, p.3014 (2006).
10. Duck, W. E. - Enc. Polym. Sci. Technol., **5**, p.801 (1986).
11. Tadros, T. F. - Enc. Polym. Sci. Technol., **10**, p.462 (1987).
12. Griffin, W. C. - J. Soc. Cosmet. Chem., **5**, p.249 (1954).
13. Porras, M.; Martínez, A.; Solans, C.; González, C. & Gutiérrez, J. M. - Colloids Surf A Physicochem. Eng. Asp., **270-271**, p.189 (2005).
14. Schramm, L. L. - "Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry", Cambridge University Press, New York (2000).
15. Oliveira, M. C. K. - "*Remediação de solos contaminados por compostos orgânicos utilizando-se microemulsão*", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2003).
16. Solans, C.; Izquierdo, P.; Nolla, J.; Azemar, N. & Garcia-Celma, M. J. - Curr. Opin. Colloid Interface Sci., **10**, p.102-110 (2005).
17. Roberts, J. D. & Caseiro, M. C. - "Basic Principles of Organic Chemistry", W. A. Benjamin, New York, p.552-553 (1965).
18. Bellamy, L. J. - "The Infrared Spectra of Complex Molecules", J. Wiley & Sons, London (1954).

*Enviado: Out. 31, 2012
Reenviado: Abr. 30, 2013
Aceito: Maio 8, 2013*