

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo das propriedades surfactantes de líquidos iônicos com base em ácido hexanóico visando a recuperação avançada de petróleo

AUTORES:

Gabriela Ferreira Deiró Ferreira^{1,2}, Beatriz Almeida Carneiro Palmeira², Igor Teixeira Tosta¹, Rafael Barreto Pharaoh¹, Silvana Mattedi¹, Luiz Carlos Lobato dos Santos¹, Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, ²Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Arquitetura e Tecnologia da Informação, Universidade Salvador

Estudo das propriedades surfactantes de líquidos iônicos com base em ácido hexanóico visando a recuperação avançada de petróleo

Abstract

Among Chemical Enhance Oil Recovery methods (QEOR), the use of surfactants is one of the most efficient techniques. However, commercial surfactants are often expensive, which makes application difficult. Therefore, Ionic Liquids (IL's) emerge as an alternative to commercial surfactants due to their ability to reduce the surface and interfacial tension that is required for QEOR application. In this work some IL's based on ammonium and hexanoic acid were studied. The physicochemical characteristics of the IL's, as well as the superficial and interfacial tension, were evaluated in order to verify their viability in oil recovery tests. The results showed that the studied IL's are able to reduce the surface tension of water even at low concentrations. Furthermore, it is possible to observe that the different structures present in the ionic liquid cation directly influence its surfactant properties.

Introdução

Os Líquidos Iônicos (LI's) são sais formados a partir de uma reação com ácido-base, orgânicos ou inorgânicos, que se encontram em estado líquido em temperaturas menores que 283,15 K. Possuem baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica, e são estáveis em altas salinidades. Os Líquidos Iônicos Próticos (LIP's) são uma subclasse de LI's formados a partir da doação de um próton de um ácido forte para uma base forte (GREAVES, 2008). Os LIP's possuem a capacidade de formar ligações de hidrogênio e interagem fortemente com substâncias polares. A vantagem de se utilizar um LIP's é que geralmente possuem baixo custo e menor toxicidade, quando comparados com os LI's apróticos. Além disso, seu processo de produção é mais simples.

Muitos estudos avaliam as propriedades dos LIP's em função da quantidade de carbono presente no cátion ou no ânion. Chennuri e Gardas (2016) estudaram a influência do comprimento da cadeia alquílica nas propriedades dos LIP's. Foram utilizados no estudo LIP's com mesmo cátion, bis (hidroxietil) amônio [BHEA], variando o ânion em relação ao comprimento da cadeia alquílica. Os resultados mostraram que à medida que se aumenta o comprimento da cadeia a massa específica diminui e a viscosidade aumenta. Pinto et al. (2015) também estudaram o efeito do comprimento da cadeia do ânion nas propriedades dos LIP's, utilizando como cátion o 2-hidroxietil amônio [2HEA]. Os resultados mostraram que tanto a massa específica quanto a viscosidade dos LIP's diminuíram com o aumento do comprimento da cadeia alquílica.

Trabalhos recentes reportam que os LI's possuem características que possibilitam a sua aplicação em recuperação avançada de petróleo (EOR). As vantagens de se utilizar LI's para recuperação de petróleo é devido as suas propriedades como alta estabilidade térmica em uma ampla faixa de temperatura, não inflamabilidade e solubilidade em muitos compostos orgânicos e inorgânicos (BERA; BELHAJ, 2016).

Ensaios de laboratório mostraram que os líquidos iônicos diminuem a tensão interfacial mesmo em altas temperaturas e salinidade. Heave et al. (2013a); Hezave et al. (2013b); Rodríguez-Escontrela et al. (2015) e Dahbag, Alquraishi e Benzagouta (2015) encontraram que os LIPs são eficientes para a diminuição da tensão interfacial entre o petróleo e a água. Cao, Mohammed e Babadagli (2016) estudaram a alteração da molhabilidade da rocha pela adição de líquidos iônicos a base de imidazol e tetrafluorborato. Os resultados mostraram que os LI's mudaram a molhabilidade da

rocha de molhável a óleo para molhável a água. Cao, Mohammed e Babadagli (2016) sugerem que a escolha dos LI's para esse fim seja feita baseada nas cargas da rocha reservatório. Como os carbonatos são carregados positivamente, é indicado utilizar LI's catiônicos para diminuir a adsorção do mesmo na rocha. Entretanto, para arenitos, é aconselhável utilizar LI's aniônicos, uma vez que existem íons negativos na superfície da rocha. Os LI's modificados pela adição de uma cadeia alquílica são considerados para aplicação em EOR devido a sua capacidade de diminuir a tensão interfacial e capacidade de formar micelas. Sakthivel et al. (2016) concluiu que a medida que aumenta o comprimento da cadeia alquílica de LI's com base em alquil amônio, diminui a tensão interfacial entre o petróleo e a água, favorecendo assim a aplicação dos LI's na EOR.

Para medir a Tensão Interfacial (TIF) o LI deve ser solúvel em água, portanto é necessário estudar o comportamento do sistema água, LI e petróleo na medição da TIF, sendo esse um dos critérios de seleção da escolha do LI para emprego na EOR. É importante também avaliar o comportamento da TIF em diferentes concentrações de sal, com intuito de determinar a salinidade ideal do sistema (BERA; BELHAJ, 2016) e a Concentração Micelar Crítica (CMC) do LI (HEZAVE et al., 2013a).

Neste trabalho, alguns líquidos iônicos práticos foram avaliados visando futura aplicação em estudos de recuperação de petróleo: o hexanoato de 2hidroxietil amônio [2HEA][Hx], Hexanoato de etil amônio [EA][Hx] e o Hexanoato de bis (hidroxietil) amônio [BHEA][Hx]. Para tanto, analisou-se algumas propriedades físico-químicas desses líquidos para realização de um estudo comparativo entre os mesmos.

Metodologia

Materiais

Os reagentes utilizados para a síntese dos líquidos iônicos, com os seus respectivos grau de pureza e fornecedor estão listados na Tabela 1. Os reagentes não foram submetidos a nenhum processo de purificação adicional

Tabela 1. Nome da substância, fornecedor, número de catálogo e pureza em fração mássica.

Substância	Fornecedor	Número CAS	Pureza (m/m)
Ácido hexanóico	Sigma-Aldrich	142-62-1	99,50%
Dietanolamina	Sigma-Aldrich	111-42-2	99,00%
Etilamina	Sigma-Aldrich	75-04-7	70% em água
Monoetanolamina	Vetec	141-43-5	99,00%

Concentração micelar crítica

Como o intuito deste trabalho é avaliar propriedades de líquidos iônicos para serem empregados em testes de recuperação de petróleo, é importante avaliar a sua capacidade em diminuir a tensão superficial da água, mesmo em baixas concentrações. Portanto, foram realizados testes de concentração micelar crítica (CMC), que seria a mínima concentração na qual uma solução de líquido iônico apresentaria menor tensão superficial. Os testes foram realizados em um Tensiometro Kruss modelo K20 utilizando o método Du Noüy ring, cuja incerteza é de aproximadamente 0,1mN/m. A concentração da solução de líquido iônico em água variou de 100 a 90.000 ppm em massa. Os testes foram realizados na temperatura de 333,15 K pois é a temperatura em que a solução de líquido iônico poderá ser futuramente empregada em testes de recuperação de petróleo.

Planejamento estatístico de experimentos

Foi realizado um planejamento estatístico de experimentos visando determinar quais variáveis exercem maior influência tensão interfacial (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Neste estudo as variáveis estudadas (variáveis independentes) foram concentração de sal (NaCl) e concentração de líquido iônico em uma solução contendo água deionizada. A variável de resposta (variável dependente) foi a tensão interfacial entre a água e o óleo de soja. O interessante seria utilizar petróleo nos experimentos de tensão interfacial, porém as condições de operação do equipamento utilizando para avaliar a tensão não permitiram a utilização do óleo de forma a fornecer resultados confiáveis. Utilizou-se um óleo de soja com massa específica 0,8939 g/cm³ e viscosidade 15,41 cP. Os experimentos foram realizados seguindo o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) de 2² resultando em 4 ensaios do planejamento fatorial, mais 4 dos pontos axiais e foram realizadas três repetições no ponto central com intuito de estimar o erro experimental, totalizando 11 ensaios. A Tabela 2 apresenta os valores de máximo e mínimo além do ponto central utilizado para cada variável do planejamento.

Tabela 2. Valores das variáveis independentes do planejamento

Variável codificada	-1,41	-1	0	+1	1,41
LI (PPM)	100	14.620	50.050	85.470	100.00
NaCl (%)	0	1,47	5	8,35	10

Resultados e Discussão

Concentração micelar crítica

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam a concentração micelar crítica de cada líquido iônico estudado.

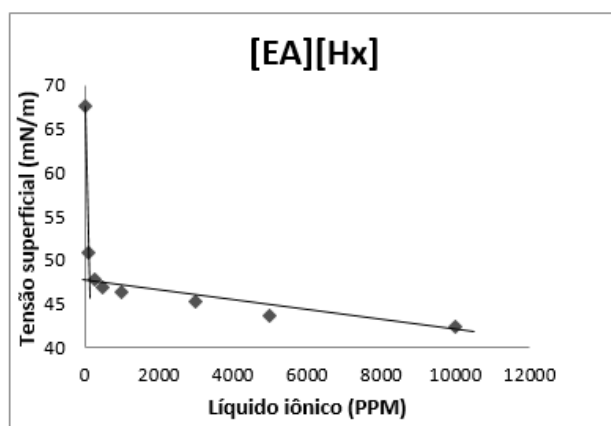


Figura 1. CMC do líquido iônico [EA][Hx] a 60°C.

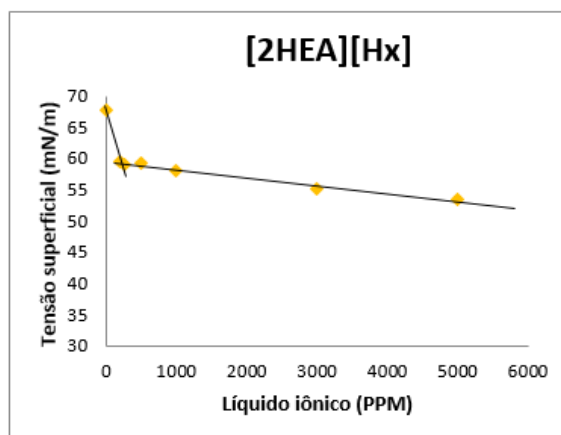


Figura 2. CMC do líquido iônico [2HEA][Hx] a 60°C.

Observa-se a partir das Figuras 1 e 2 que os líquidos [EA][Hx] e [2HEA][Hx] diminuíram a tensão superficial da água pura. A CMC do [EA][Hx] foi igual a 250 ppm quando a tensão correspondia a 47,8 mN/m, enquanto que o [2HEA][Hx] apresentou a CMC em 200 ppm quando a tensão foi igual a 59 mN/m. A diferença entre os dois líquidos apresentados nas figuras anteriores está na adição de uma hidroxila ao cátion do [2HEA][Hx]. Com os líquidos iônicos se localizam preferencialmente na superfície da solução (SAKTHIVEL et al., 2015), essa hidroxila irá fortalecer as ligações de hidrogênio com as moléculas de água, aumentando assim a tensão superficial. Em vista disso, mesmo na CMC a tensão do [2HEA][Hx] é maior que a do [EA][Hx].

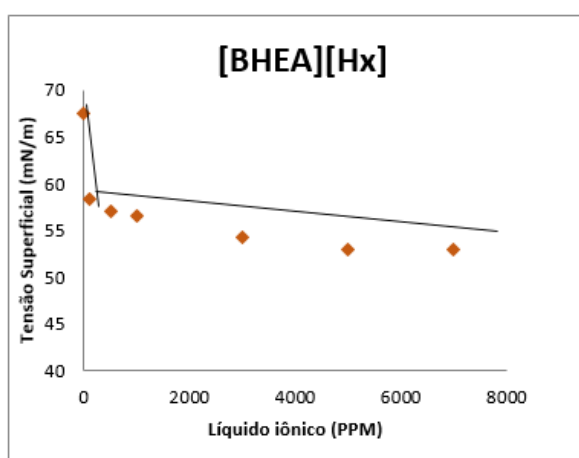


Figura 3. CMC do líquido iônico [BHEA][Hx] a 60°C.

A concentração micelar crítica do [BHEA][Hx] foi igual a 100 ppm quando a tensão correspondeu a 58,3 mN/m. Nota-se que a tensão desse líquido na CMC foi superior aos dos outros dois líquidos estudados. Isso ocorre, pois o cátion [BHEA]⁺ possui dois grupos hidroxila em sua estrutura, que fortalecem as ligações de hidrogênio da superfície aumentando a tensão superficial da solução em relação aos outros LI's. Portanto, é possível afirmar que a medida que se introduz um grupo hidroxila na estrutura do cátion dos LIP's, a tensão superficial aumenta.

Utilizou-se a técnica de planejamento de experimentos com intuito de avaliar a influência da concentração de líquido iônico e de sal (cloreto de sódio) na tensão interfacial entre a solução aquosa de líquido iônico e sal e o óleo de soja. em um intervalo de confiança de 90%. A análise de variância possibilitou avaliar a consistência estatística dos resultados e as superfícies de respostas geradas permitiram visualizar o efeito de cada variável (concentração de LI e de NaCl) na variável de resposta (tensão interfacial).

As Tabelas 3, 4 e 5 apresentam a análise de variância (ANOVA) e os valores do coeficiente de regressão (R^2) para o planejamento dos líquidos [EA][Hx], [2HEA][Hx] e [BHEA][Hx] respectivamente.

Tabela 3. ANOVA para o líquido iônico [EA][Hx].

	Soma dos quadrados	G.L	Média dos quadrados	F_{calc}	p-valor
(1)LI (PPM) (L)	110,52	1	110,52	154,78	0,00
(2) NaCl(%) (L)	12,44	1	12,44	17,43	0,00
Resíduo	5,71	8	0,71		
Total SS	128,68	10			

As variáveis significativas para o planejamento do [EA][Hx] foram concentração de LI e concentração de sal, e o modelo gerado apresentou um R^2 igual a 0,96442, o que mostra que é estatisticamente significativo. Além disso, o valor médio de F_{cal} foi maior que o valor de F_{tab} o que mostra que o modelo é possui validade estatística.

Para o líquido [2HEA][Hx] as variáveis significativas foram concentração de LI, concentração de sal e o efeito a interação entre essas duas variáveis. O coeficiente de regressão para o modelo desse líquido foi igual a 0,87883 e o valor da média de $F_{cal} > F_{tab}$.

Tabela 4. ANOVA para o líquido iônico [2HEA][Hx].

	Soma dos quadrados	G.L	Média dos quadrados	F_{calc}	p-valor
(1)LI (PPM) (L)	37,01	1	37,01	41,30	0,00
(2) NaCl(%) (L)	4,87	1	4,87	5,44	0,05
IL by 2L	3,61	1	3,61	4,03	0,08
Resíduo	6,27	7	0,90		
Total SS	51,76	10			

% variação explicada (R^2) = 0,87883; $F_{tab} = F_{0,10;3;7} = 3,07$

Tabela 5. ANOVA para o líquido iônico[BHEA][Hx].

	Soma dos quadrados	G.L	Média dos quadrados	F_{calc}	p-valor
(1)LI(PPM)(L)	26,47	1	26,47	48,27	0,00
LI(PPM)(Q)	4,77	1	4,77	8,69	0,03
(2)NaCl(%) (L)	10,18	1	10,18	18,57	0,01
NaCl(%) (Q)	5,86	1	5,86	10,69	0,02
Resíduo	3,29	6	0,55		
Total SS	48,17	10			

% variação explicada (R^2) = 0,93398; $F_{tab} = F_{0,10;4;6} = 3,18$

As variáveis significativas para o [BHEA][Hx] foram concentração de LI, concentração de NaCl e o efeito quadrático dessas duas variáveis. O valor de R^2 e de F_{calc} mostram que o modelo é estatisticamente significativo.

As Figuras 4, 5 e 6 mostram as superfícies de resposta e curvas de nível geradas para cada líquido iônico estudado.

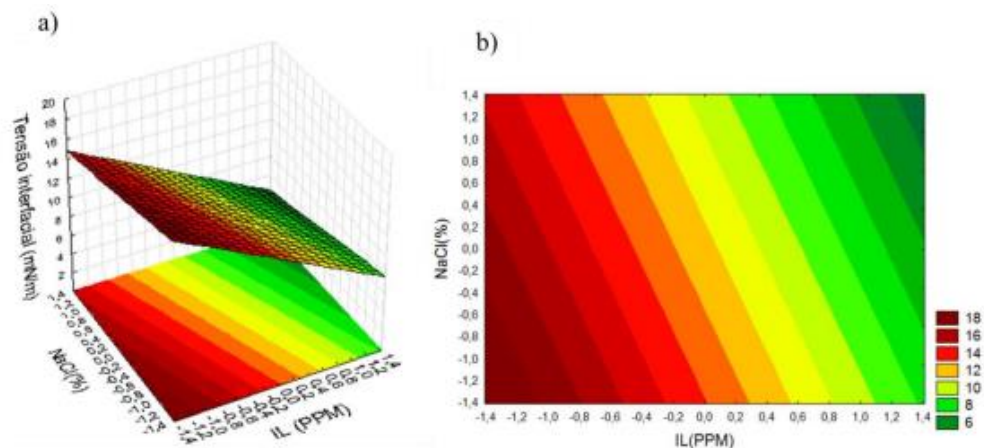


Figura 4: Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o [EA][Hx]

Observando-se a curva de nível é possível verificar que para solução isenta de sal, a tensão interfacial diminui de 17 mN/m quando a concentração de LI foi de 14.624 ppm (valor codificado = -1) para 10 mN/m quando a concentração aumentou para 85.475 ppm (valor codificado = 1). Observa-se também, que para uma mesma concentração de LI o aumento da concentração de NaCl diminui a tensão interfacial. Observa-se também que a medida que a concentração de NaCl aumenta a tensão diminui para 12 mN/m, na concentração de NaCl de 5% (valor codificado = 0) e depois para 9 mN/m para concentração de 8,35% (valor codificado = 1). Portanto é possível concluir que tanto a concentração de

LI quanto a de sal influenciam na tensão interfacial do [EA][Hx]. Hezave et al. (2013a) mostrou que a tensão interfacial diminui com a adição de NaCl, pois em uma solução isenta de sal, pode ocorrer repulsão entre os cátions do LI na interface entre óleo e água. Em contrapartida, ao adicionar o NaCl os íons do sal irão neutralizar essas repulsões, fazendo com que o LI possam se acomodar mais facilmente na interface diminuindo a tensão interfacial.

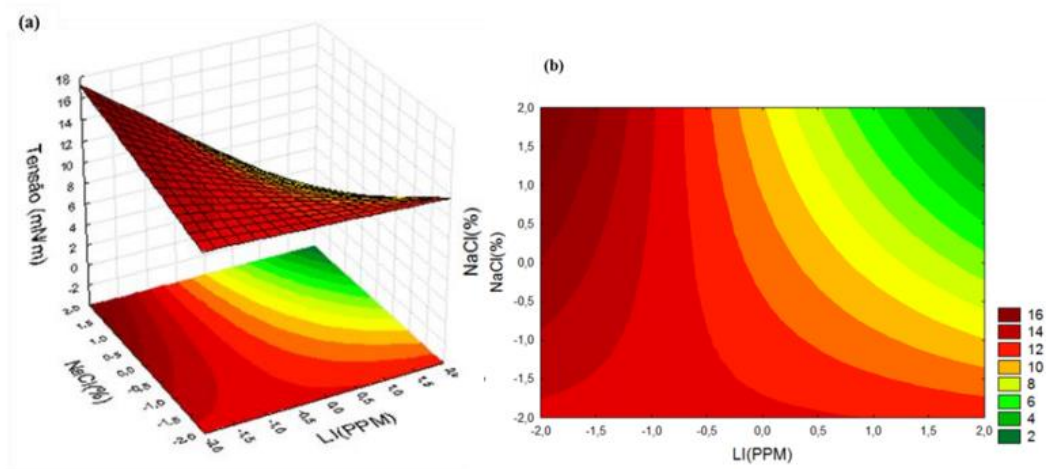


Figura 5. Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o líquido iônico [2HEA][Hx]

A partir da Figura 5 é possível concluir que a tensão interfacial diminui com o aumento da concentração de sal, exceto para concentrações baixíssimas de LI (menor de 100 ppm). O aumento na concentração de LI provoca uma diminuição da tensão interfacial. Quando a concentração do LI é 50.050 (valor codificado = 0) a tensão interfacial é igual a 12 mN/m, e diminui para 11 mN/m aumentando a concentração. Diferentemente do [EA][Hx], a diminuição da tensão interfacial ocorre mais eficientemente em uma concentração de sal mais elevada. Isso ocorre devido ao fato do [2HEA][Hx] apresentar uma hidroxila em sua estrutura conferindo-lhe uma maior afinidade pela água. Ao adicionar sal, a constante dielétrica da água aumenta, diminuindo a afinidade do LI com a água o que faz com que os íons do líquido iônico tendam a migrar preferencialmente para interface do líquido diminuindo a tensão interfacial. Seguindo o mecanismo por Hezave *et al.* (2013a), Gou *et al.* (2015) e Sakthivel *et al.*, (2017) em soluções isentas de sal, pode haver a repulsão entre os íons de mesma carga do líquido iônico. Ou seja, os ânions ou os cátions do próprio líquido se repelem. Quando isso ocorre, o LI não é capaz de se distribuir eficientemente na interface do sistema, e consequentemente a tensão interfacial aumenta. Porém, nota-se que à medida que se adiciona sal a solução, mesmo para altas concentrações de LI, a tensão interfacial diminui pois os íons do sal ajudam a estabilizar essas repulsões que ocorre na interface entre a solução e óleo.

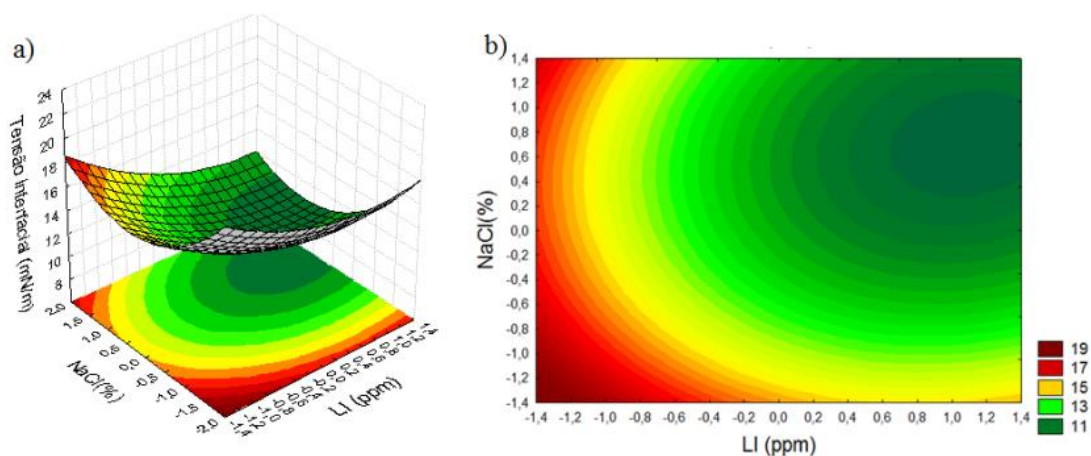


Figura 6: Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o [BHEA][Hx].

A partir da Figura 6 é possível observar um ponto de mínima tensão interfacial devido ao efeito quadrático das variáveis na resposta. A tensão mínima foi igual a 11 mN/m onde a concentração de LI é de aproximadamente 74.847,87 (valor codificado 0,8) e concentração de sal de 7,83% (valor codificado = 0,8). É possível concluir que ambas as variáveis possui forte influência na tensão interfacial. Comparando o resultado desse líquido com os outros avaliados anteriormente, observa-se que o [BHEA][Hx] apresentou os valores de tensão interfacial mais altos, pois o cátions desse líquido possui grupos hidroxila a mais que os outros, o que fortalece as ligações de hidrogênio, aumentando a IFT em relação aos outros LI's.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que os três líquidos iônicos estudados são capazes de diminuir a tensão superficial e interfacial entre água e óleo, de formas diferentes de acordo com a estrutura presente no cátion. À medida que se adiciona um grupo hidroxila no cátion do LIP a tensão superficial aumenta, pois esses grupos vão fortalecer as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água localizadas na superfície do sistema. Sendo assim a TSF e a CMC aumentou na ordem de [EA][Hx] < [2HEA][Hx] < [BHEA][Hx]. A tensão interfacial depende da concentração de líquido iônico e de sal. A adição de sal no sistema ajuda a diminuir a tensão interfacial devido a estabilização entre os cátions do líquido iônico, localizados na interface do sistema. Os três líquidos iônicos estudados são potenciais substâncias químicas a serem empregados como alternativa a surfactantes comerciais em estudos de recuperação de petróleo.

Agradecimentos

Os autores são gratos as agências de fomento brasileiras FAPESB e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Ao Laboratório de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ao Applied Thermodynamics Laboratory for a Sustainable (ATLAS) e ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia pelo apoio ao desenvolvimento desse trabalho (CNPq Grant 306640/2016-3).

Referências Bibliográficas

BERA, A.; BELHAJ, H. Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery—A state-of-the-art review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 177-188, 2016.

CAO, N.; MOHAMMED, M. A.; BABADAGLI, T. Wettability Alteration of Heavy-Oil-Bitumen-Containing Carbonates by Use of Solvents, High-pH Solutions, and Nano/Ionic Liquids. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v.20, p. 1-9, 2016.

CHENNURI, B. K.; GARDAS, R. L. Measurement and correlation for the thermophysical properties of hydroxyethylammonium based protic ionic liquids: Effect of temperature and alkyl chain length on anion. **Fluid Phase Equilibria**, v. 427, p. 282-290, 2016.

DAHABAG, M. B.; ALQURAISHI, A.; BENZAGOUTA, M. Efficiency of ionic liquids for chemical enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 5, p. 353-361, 2015.

GREAVES, T. L.; WEERAWARDENA, A.; KRODKIEWSKA, I.; DRUMMOND, C. J. Protic ionic liquids: physicochemical properties and behavior as amphiphile self-assembly solvents. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p. 896-905, 2008.

HEZAVE, A.Z.; DOROSTKAR, S.; AYATOLLAHI, S.; NABIPOUR, M.; HEMMATEENEJAD, B. Dynamic interfacial tension behavior between heavy crude oil and ionic liquid solution (1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride ([C12mim][Cl])⁺ distilled or saline water/heavy crude oil) as a new surfactant. **Journal of Molecular Liquids**, v.187, p.83-89, 2013a.

HEZAVE, A.Z.; DOROSTKAR, S.; AYATOLLAHI, S.; NABIPOUR, M.; HEMMATEENEJAD, B. Investigating the effect of ionic liquid (1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride ([C12mim][Cl])) on the water/oil interfacial tension as a novel surfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 421, p. 63–71, 2013b.

PINTO, R. R., SANTOS, D., MATTEDI, S., & AZNAR, M. Density, Refractive Index, Apparent Volumes and Excess Molar Volumes of Four Protic Ionic Liquids+ Water at T= 298.15 and 323.15 K. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, 671-682, 2015.

SAKTHIVEL, S.; VELUSAMY, S.; GARDAS, R. L.; SANGWAI, J. S. Use of Aromatic Ionic Liquids in the Reduction of Surface Phenomena of Crude Oil-Water System and Their Synergism with Brine. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.54 (3), p. 968–78, 2015.

SAKTHIVEL, S.; GARDAS, R. L.; SANGWAI, J. S. Effect of alkyl ammonium ionic liquids on the interfacial tension of the crude oil–water system and their use for the enhanced oil recovery using ionic liquid-polymer flooding. **Energy & Fuels**, v. 30, p. 2514-2523, 2016.