

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

QUÍMICA COMPUTACIONAL APLICADA A QUEBRA DE EMULSÕES ÓLEO EM ÁGUA COM LÍQUIDOS IÔNICOS

AUTORES:

Silvana Santos de Jesus¹, João Carlos F. Lima¹, Amanda Gomes Soares¹, Silvana Mattedi¹, Ana Cristina Morais da Silva¹

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia

QUÍMICA COMPUTACIONAL APLICADA A QUEBRA DE EMULSÕES ÓLEO EM ÁGUA COM LÍQUIDOS IÔNICOS

Resumo

A água produzida, oriunda da extração de petróleo e gás natural, pode compor até mais de 95% do volume extraído em poços maduros. Essa água contém compostos orgânicos, inorgânicos e alguns são tóxicos para o meio ambiente e para o consumo, dificultando sua destinação final. A água produzida precisa passar por tratamento antes do descarte ou reutilização, a fim de maximizar a separação do óleo da água. A formação de emulsões estáveis de óleo em água é um grande desafio nesse tratamento, exigindo métodos químicos, mecânicos, térmicos ou elétricos para separação. O uso de LIs, nestes casos, é uma alternativa promissora para desestabilizar emulsões, pois contém propriedades termofísicas interessantes, como a capacidade de se auto-organizarem em agregados, atuando na redução da tensão interfacial entre água e óleo agindo com desemulsificante. Deste modo, este trabalho tem como objetivo estudar a capacidade de agregação e a influência de diferentes estruturas de cátions e ânions nessa formação. Neste estudo, os LIs estudados são formados da combinação dos ânions (etil sulfato $[C_2SO_4]^-$, butil sulfato $[C_4SO_4]^-$ hexil sulfato $[C_6SO_4]^-$) com cátions amônios (octilamônio $[OCA]^+$, terc-octilamônio $[t-OCA]^+$) e imidazólio (1-etil-3-metilimidazólio $[Emim]^+$) substituídos. A fim de compreender o efeito das diferentes estruturas e cargas dos LIs, a química quântica computacional semi-empírica foi utilizada, através do MOPAC/PM6. Foram usados dados experimentais de condutividade dos LIs oriundos da literatura, de soluções binárias aquosas diluídas, possibilitando correlacioná-los com a energia conformacional, parâmetros geométricos e outras propriedades termodinâmicas dos LIs, auxiliando na predição do ponto de agregação. Os resultados da literatura indicaram que a condutividade diminui, à medida que há o aumento cadeia carbônica da parte aniônica dos LIs imidazólios, na ordem $[C_6SO_4]^- < [C_4SO_4]^- < [C_2SO_4]^-$. Os resultados indicam que os cátions amônio apresentam menor energia conformacional que os imidazólios, seguindo a ordem $[Emim]^+ < [t-OCA]^+ < [OCA]^+$, favorecendo a formação de agregados. Assim podemos inferir que a mudança do cátion cíclico para linear e ramificado, respectivamente interfere na formação de agregados, uma vez quanto menor a energia conformacional do composto, mais estável será a conformação, favorecendo a formação de agregados. Assim novas combinações de LIs podem ser propostas para a separação óleo em água.

Palavras-chave: Água produzida, emulsões, líquido iônico.

Abstract

The produced water from oil and natural gas extraction can constitute more than 95% of the volume extracted in mature wells. This water contains organic and inorganic compounds, some toxic to the environment and human consumption, complicating its final disposal. The produced water requires treatment before disposal or reuse to maximize oil separation from water. The formation of stable oil-in-water emulsions is a significant challenge in this treatment, requiring chemical, mechanical, thermal, or electrical methods for separation. The use of ionic liquids (ILs) in these cases is a promising alternative for destabilizing these emulsions due to their unique thermophysical properties, such as their ability to self-organize into aggregates, reducing the interfacial tension between water and oil and acting as demulsifiers. This study investigates the aggregation capacity and influence of different cation and anion structures in this formation. The ILs studied are formed by combining the anions (ethyl sulfate $[C_2SO_4]^-$, butyl sulfate $[C_4SO_4]^-$, hexyl sulfate $[C_6SO_4]^-$) with substituted ammonium (octylammonium $[OCA]^+$, tert-octylammonium $[t-OCA]^+$) and imidazolium (1-ethyl-3-methylimidazolium $[Emim]^+$) cations. To understand the effect of different IL structures and charges, semi-empirical computational quantum chemistry was employed using MOPAC/PM6. Experimental conductivity data of ILs from the literature of dilute aqueous binary solutions were used, enabling correlations with conformational energy, geometric parameters, and other thermodynamic properties

of the ILs, aiding in the prediction of the aggregation point. Literature results indicated that conductivity decreases as the carbon chain length of the imidazolium ILs increases, in the order $[C_6SO_4]^- < [C_4SO_4]^- < [C_2SO_4]^-$. The results indicate that ammonium cations have lower conformational energy than imidazolium cations, following the order $[Emim]^+ < [t-OCA]^+ < [OCA]^+$, favoring aggregate formation. Thus, we can infer that the transition from cyclic to linear and branched cations affects aggregate formation. The lower the conformational energy of the compound, the more stable the conformation, favoring aggregate formation. New IL combinations can, therefore, be proposed for oil-in-water separation.

Keywords: Produced water, emulsions, ionic liquid.

Introdução

A água oleosa produzida é um tipo de água resultante do processo de extração de petróleo, coletada simultaneamente com o óleo e o gás natural. Em poços maduros, essa água pode constituir até mais de 95% do volume extraído (AVERSA *et al.*, 2014), o que ressalta a necessidade urgente de abordagens eficazes para sua gestão e tratamento.

A emulsão do tipo água/óleo (A/O) é formada devido ao cisalhamento gerado pelo escoamento dos fluidos (água, óleo e gás) desde o armazenamento até a planta de produção e pela presença de substâncias tensoativas na composição do óleo. Essa emulsão impacta negativamente no processamento, uma vez que a água produzida advinda das formações geológicas ou do processo de petróleo é rica em sais, além disso, contém óleo, sedimentos e micro-organismos. Em razão da toxidez dos contaminantes é necessário tratar a água visando removê-los ou reduzir seus índices até que atinjam os limites estabelecidos em legislação. Segundo a resolução CONAMA nº 393 de 8 de agosto de 2007, o teor total de óleos e graxas (TOG) mensais deve ser de 29 mg/L, podendo atingir picos diários de 42 mg/L.

A estabilidade dessas emulsões é frequentemente atribuída à presença de agentes emulsionantes naturais, que reduzem a tensão superficial entre as fases óleo e água. Nesse sentido, os líquidos iônicos (LIs) têm se destacado como alternativas promissoras para a redução dessa tensão interfacial (TIF) em sistemas O/A, contribuindo para a desestabilização dessas emulsões e, assim, facilitando sua quebra.

Devido às suas estruturas e cargas únicas, os LIs tornando-os particularmente interessantes para uso como desemulsificantes. Uma vantagem significativa do uso de LIs como desemulsificantes é a possibilidade de projetá-los para atuar preferencialmente como agentes hidrofílicos ou hidrofóbicos. Isso é alcançado por meio da modificação estrutural dos LIs, permitindo a escolha de diferentes combinações de cátions e ânions, de modo a atender a requisitos específicos e otimizar sua eficácia em diversas aplicações industriais (MARGESIN *et al.*, 1998).

Este trabalho tem como objetivo investigar a capacidade de agregação dos líquidos iônicos (LIs) e a influência das diferentes estruturas de cátions e ânions na formação desses agregados, utilizando dados de cálculos quânticos semi-empíricos, para aplicação na quebra de emulsões O/A.

Metodologia

Nesta pesquisa sobre a capacidade de formação de agregados em LI em meio aquoso para a utilização como desemulsificantes do sistema O/A, inicialmente obtemos um conjunto de propriedades físicas e químicas com base de dados experimentais da literatura de três LIs (com cátion 1-etil-3-metilimidazólio[EMIM]⁺ substituindo os ânions de etil sulfato $[C_2SO_4]^-$, butil sulfato $[C_4SO_4]^-$ e hexil

sulfato $[C_6SO_4]^-$), correlacionando esses resultados experimentais com dados teóricos semi-empíricos. Com esta etapa do estudo realizada foi possível desenvolver o processo preditivo novos seis LIs contendo os mesmos ânions com substituição dos cátions octilamônio $[OCA]^+$ terc-octilamônio $[t-OCA]^+$.

A etapa de análise computacional foi realizada em 3 etapas:

1- Para construção de cada composto, utilizou-se o software Avogadro. No Avogadro, foi selecionado o campo de força MMFF94s, desenvolvido pela Merck, conhecido por seu desempenho eficaz em compostos orgânicos (THOMAS, 1999);

2 - Utilização do software MOPAC (*Molecular Orbital PACkage*), para realização cálculos adicionais para obtenção de propriedades eletrônicas e dimensionais, a saber: energia conformacional, potencial de ionização e repulsão núcleo-núcleo. Esse procedimento forneceu dados essenciais para a análise detalhada dos LIs estudados, permitindo uma compreensão mais profunda da possibilidade de formação de agregados. Para a análise, foi empregado o método semi-empírico PM6 para o estudo e predição computacional das interações iônicas dos compostos. O método PM6 melhora a parametrização dos cálculos de energia e geometria oferecendo resultados mais consistentes para sistemas complexos, como os líquidos iônicos (STEWART, 1990);

3- Análise preditiva. Correlacionar os dados experimentais e seus pontos de agregação, identificando as correlações entre propriedade físicas e químicas com propriedades teóricas semi-empíricas, possibilitando a inferência de novos compostos com base nesse estudo.

Resultados e Discussão

1. Etapa de análise dos dados experimentais

De acordo com dados experimentais da literatura (Rilo *et al.*; 2013) sobre soluções binárias aquosas diluídas, a condutividade dos líquidos iônicos formados pela combinação dos ânions $[C_2SO_4]^-$, $[C_4SO_4]^-$ e $[C_6SO_4]^-$ com o cátion $[Emim]^+$ está exposta na Figura 1

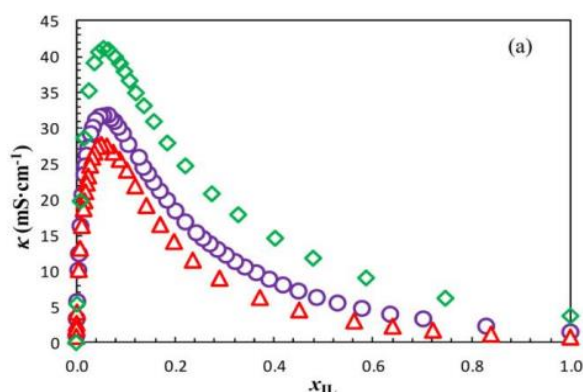


Figura 1 - Condutividade elétrica das misturas aquosas de $[C_2SO_4]^-$ (símbolos de losango), $[C_4SO_4]^-$ (símbolos de círculo) e $[C_6SO_4]^-$ (símbolos triangulos) contra a fração molar do LI (x_{IL}) a 298,15 K.

Fonte: Rilo *et al.* (2013).

Observa-se que, em concentrações baixas, a condutividade aumenta com a fração molar dos líquidos iônicos devido à maior disponibilidade de íons livres, que contribuem para o transporte de carga. À medida que a concentração aumenta, a condutividade continua a crescer até atingir um

máximo. Em seguida a condutividade começa a decair, o que pode ser interpretado como um reflexo da formação de agregados. Essa formação resulta em uma redução da quantidade de íons livres disponíveis para conduzir eletricidade, o que explica a diminuição da condutividade.

Comparando os 3 ânions, percebe-se que a condutividade diminui à medida que há o aumento da cadeia carbônica dessa parte aniônica dos LIs imidazólios na ordem $[C_6SO_4]^- < [C_4SO_4]^- < [C_2SO_4]^-$. Conforme o tamanho da cadeia carbônica aumenta, a interação entre ânions e cátions torna-se mais complexa, favorecendo a formação de estruturas agregadas mais robustas. A presença de agregados maiores ou mais estáveis diminui a mobilidade iônica, resultando na menor condutividade como observado na Figura 1.

Os dados descritos na Figura 2 expõem dados semi-empíricos calculados para os líquidos iônicos estudados: (2a) energia conformacional, (2b) potencial de ionização e (2c) repulsão núcleo-núcleo, respectivamente.

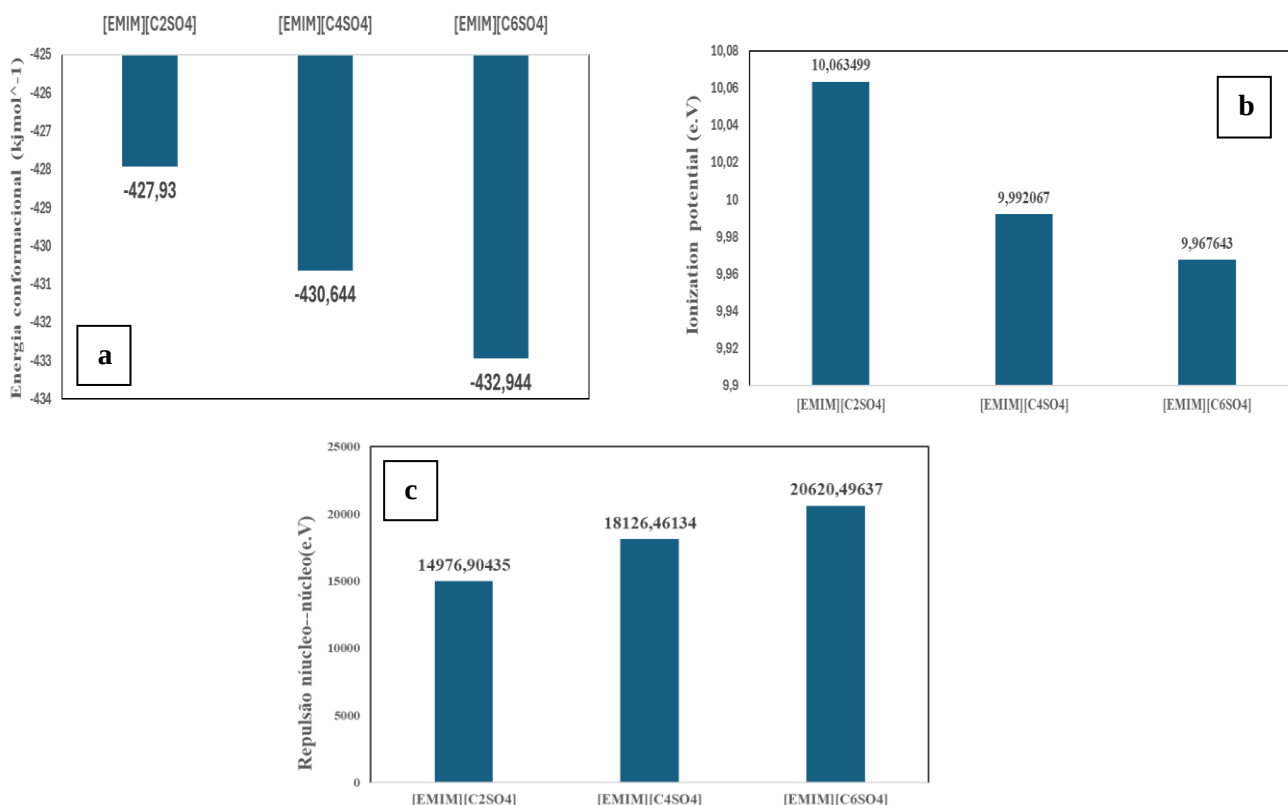


Figura 2 - Representação gráfica dos dados coletados para três propriedades: 2(a) energia conformacional 2(b), potencial de ionização e 2(c) repulsão núcleo-núcleo para cátions estudados por Rilo *et al.* (2013).

Energia conformacional

Os dados semi-empíricos, descritos na Figura 2a, mostram que a energia conformacional dos líquidos iônicos imidazólios diminui com o aumento do tamanho da cadeia carbônica do ânion. Essa tendência sugere que ânions com cadeias carbônicas mais longas têm conformações mais estáveis energeticamente. A energia conformacional é uma medida da estabilidade das diferentes conformações moleculares do ânion e pode fornecer inferência sobre a tendência de formação de agregados.

Com a menor energia conformacional e a condutividade elétrica mais baixa, o ânion $[C_6SO_4]^-$ mostra maior tendência para a formação de agregados. Ânions com cadeias carbônicas mais longas tendem a gerar estruturas mais estáveis, resultando em condutividade elétrica reduzida. Em contraste, ânions com cadeias mais curtas, como $[C_2SO_4]^-$, exibem menor propensão para formar agregados e apresentam condutividade elétrica mais elevada.

Potencial de ionização

Os dados da Figura 2b, mostram uma tendência decrescente nos valores de potencial de ionização à medida que a cadeia do ânion aumenta de C_2SO_4 para C_6SO_4 . A tendência geral de diminuição dos potenciais de ionização com o aumento do tamanho do ânion sugere que a estabilidade eletrônica dos compostos [EMIM] decresce com o alongamento da cadeia do ânion. Essa diminuição na estabilidade pode estar relacionada a uma menor densidade de carga ou a uma maior flexibilidade da estrutura, que facilita a remoção de um elétron. Esses resultados são consistentes com a hipótese de que ânions maiores podem levar a uma menor compactação eletrônica e, portanto, a uma menor estabilidade eletrônica. Com uma estabilidade eletrônica reduzida, é possível que esses compostos tenham uma maior tendência a formar agregados ou a interagir com outras espécies, na tentativa de alcançar uma configuração mais energeticamente favorável.

Repulsão núcleo-núcleo

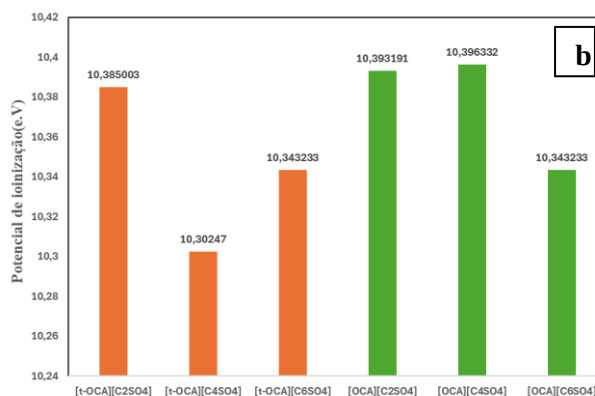
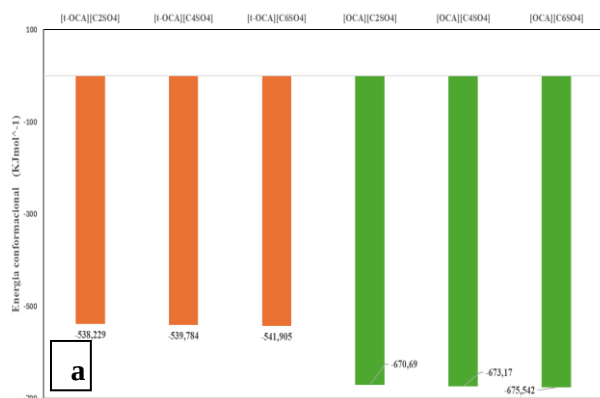
Na Figura 2c é clara a tendência de aumento da repulsão núcleo-núcleo com o alongamento da cadeia do ânion, de C_2SO_4 para C_6SO_4 . Isso sugere que à medida que a cadeia do ânion se torna mais longa, as forças repulsivas entre os núcleos dos átomos aumentam.

Essa intensificação das interações repulsivas pode afetar a estabilidade dos compostos, aumentando a energia total e possivelmente levando a uma menor estabilidade estrutural, visto que forças repulsivas elevadas tendem a desestabilizar a estrutura. Compostos com maior repulsão núcleo-núcleo podem buscar formas de minimizar essa energia, potencialmente através da agregação ou da interação com outras espécies químicas, para alcançar uma configuração mais estável.

2. Análise preditiva com base no estudo teórico semi-empírico

Após a análise da possível formação de agregados com cátions imidazólio, a seguir serão apresentados e discutidos os dados semiempíricos referentes à combinação dos ânions previamente mencionados com dois novos cátions substituídos: octilamônio ($[OCA]^+$) e terc-octilamônio ($[t-OCA]^+$). A investigação se concentra nas suas respectivas capacidades de formação de agregados, avaliando o potencial desses compostos como agentes eficientes na quebra de emulsões água-em-óleo.

Os dados descritos na Figura 3 trata dos dados semiempíricos dos LIs estudados: (3a) energia conformacional, (3b) potencial de ionização e (3c) repulsão núcleo-núcleo, respectivamente.



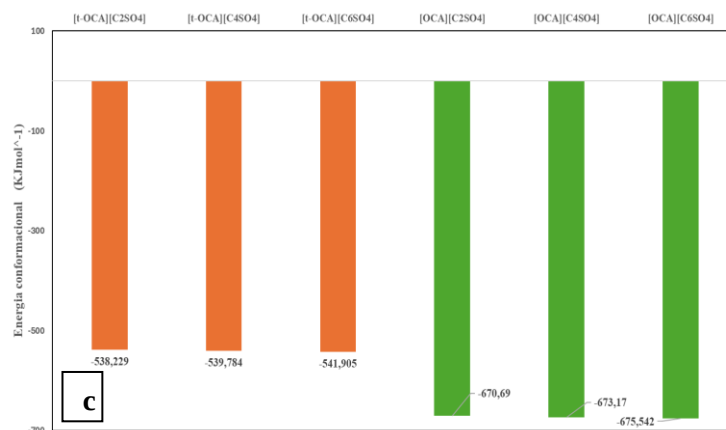


Figura 3 - Representação gráfica dos dados coletados para três propriedades: 3(a) energia conformacional 3(b) potencial de ionização e 3 (c) repulsão núcleo-núcleo para o estudo novo cátions.

Energia conformacional

Na Figura 3a, observam-se os valores de energia conformacional para os cátions ([OCA]⁺) e ([t-OCA]⁺) com seus respectivos ânions, cuja cadeia carbônica varia de C₂ a C₆. Seguindo a mesma lógica discutida no item 1 com o cátions imidazólios, os novos cátions, à medida que a cadeia carbônica do ânion aumenta, a energia conformacional diminui. Este comportamento, como já visto, sugere uma tendência na formação de agregados conforme crescimento da cadeia da parte aniônica.

Potencial de Ionização

Na Figura 3b, apresentam-se os dados de potencial de ionização de cada composto já anteriormente mencionado. Sistemas com potenciais de ionização mais baixos, indicam menor estabilidade eletrônica, podendo buscar configurações de agregação para alcançar uma estabilidade adicional. Portanto, os dados sugerem que o [OCA][C₆SO₄] e [t-OCA][C₄SO₄], devido aos seus menores potenciais de ionização, podem ter uma maior tendência a formar agregados, contrastando com os outros compostos mais estáveis. Outro ponto observado foi a inconstância do gráfico da Figura 3b, o que pode ser justificado pois a formação de agregados em líquidos iônicos é fortemente influenciada pela estrutura dos cátions. Cátions cíclicos como [Emim]⁺ e lineares como [t-OCA]⁺ promovem agregados estáveis devido às suas interações organizadas e empacotamento eficiente, resultando em menor mobilidade iônica e condutividade elétrica. Em contraste, cátions ramificados como [OCA]⁺ tendem a formar agregados menos densos devido à sua estrutura irregular, sendo diretamente relacionado com a condutividade.

Repulsão núcleo - núcleo

A Figura 3c apresenta os valores de repulsão núcleo-núcleo de cada composto. À medida que a cadeia carbônica dos ânions aumenta (de [C₂SO₄]⁻ para [C₆SO₄]⁻), a repulsão núcleo-núcleo aumenta para ambos os cátions ([OCA]⁺ e [t-OCA]⁺). Essa maior repulsão sugere uma maior desestabilização estrutural, que promove a formação de agregados.

Conclusões

A propensão à formação de agregados em líquidos iônicos está associada a vários fatores, incluindo a estrutura molecular dos íons, a energia conformacional, o potencial de ionização e a repulsão núcleo-núcleo. Observa-se que à medida que a cadeia carbônica do ânion aumenta, há uma maior tendência para a formação de agregados. Isso ocorre porque ânions com cadeias mais longas, como $[C_6SO_4]^-$, apresentam maior complexidade nas interações com os cátions, resultando em estruturas mais estáveis e menos móveis. A energia conformacional diminui com o aumento do tamanho da cadeia carbônica, sugerindo maior estabilidade energética, o que favorece a agregação. O potencial de ionização decrescente e a crescente repulsão núcleo-núcleo também contribuem para a formação de agregados, pois esses fatores indicam uma menor estabilidade eletrônica e uma maior desestabilização estrutural.

A análise dos cátions octilamônio ($[OCA]^+$) e terc-octilamônio ($[t-OCA]^+$) revela tendências similares às observadas para os cátions imidazólio, sugerindo que cátions com cadeias carbônicas mais longas também favorecem a formação de agregados. Entre os compostos estudados, os líquidos iônicos contendo o ânion $[C_6SO_4]^-$ são os mais propensos à formação de agregados, independentemente do cátion presente. Isso se deve à maior complexidade das interações intermoleculares, maior estabilidade energética dos agregados formados, menor mobilidade iônica, maior repulsão núcleo-núcleo e menor potencial de ionização. Portanto, o sistema $[Emim][C_6SO_4]$, $[OCA][C_6SO_4]$ e $[t-OCA][C_6SO_4]$ apresenta a maior tendência para a formação de agregados entre os líquidos iônicos analisados.

A utilização desses líquidos iônicos na quebra de emulsões formada pelo óleo e a água produzida apresenta várias vantagens, especialmente devido à formação de agregados estáveis. Esses agregados proporcionam uma interface mais robusta para interagir com as gotículas de água, facilitando a coalescência e a separação das fases. Além disso, a formação de agregados contribui para a redução da tensão interfacial entre a água e o óleo, promovendo a quebra da emulsão. Dessa forma, a combinação da estabilidade do agregado e redução da tensão interfacial torna os líquidos iônicos um agente promissor e eficiente para a quebra de emulsões em diversas aplicações industriais.

Agradecimentos

Agradecemos a Universidade Federal da Bahia, ao Programa de Formação de Recursos Humanos para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP-36), a Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por todo financiamento e amparo; ao Laboratório de Termodinâmica Aplicada para uma Ciência Sustentável (ATLASS) por proporcionar toda estrutura e apoio para construção deste trabalho, ao Programa de Pós Graduação de Eng. Química da UFBA (PPEQ).

Referências Bibliográficas

AVERSA, T. M., QUEIRÓS, Y. G. D. C., LUCAS, E. F., LOUVISSE, A. M. T. Síntese e sulfonação de resinas poliméricas macroporosas e avaliação na remoção de petróleo e de anilina em água. *Polímeros*, 24: 45-51, 2014.

CONAMA nº 393 de 8 de agosto de 2007

MARGESIN, R.; SCHINNER, F. Biodegradation of the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate at low temperatures. *International biodeterioration & biodegradation*, v. 41, n. 2, p. 139-143, 1998.

THOMAS A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, 20, 720-729 (1999).

RILO, E., VILA, J., GARCÍA-GARABAL, S., VARELA, L. M., CABEZA, O. (2013). Electrical conductivity of seven binary systems containing 1-ethyl-3-methyl imidazolium alkyl sulfate ionic liquids with water or ethanol at four temperatures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(5), 1411-1418.

STEWART, J. J. P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, v. 4, n. 1, p. 1-45, 1990.