

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE LÍQUIDOS IÔNICOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA OLEOSA

Elaine C. Lopes Pereira, Josane Assis Costa, Natielly Andressa da Silva Souza, Bluma G. Soares

Instituto de Macromoléculas, Centro de Tecnologia Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ),
Rio de Janeiro, RJ

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

EVALUATION OF THE POTENTIAL OF IONIC LIQUIDS IN THE TREATMENT OF OIL WATER

Abstract

The processing of oil generated wastewater and sediments in its reservoir. The flow of this fluid into the tubes is quite difficult in operational terms and expensive due to the formation of emulsions stabilized by the natural emulsifiers present in the oil itself. In this way, it is essential to implement efficient mechanisms to destabilize these water/oil emulsions, thereafter, the treatment of oily water. Ionic liquids (ILs) are salts consisting of bulky organic cations and inorganic or organic anions having

a melting temperature below 100°C. The nature of the cations, mainly, the anions is responsible for the physicochemical properties of these ionic species, or they can be designed according to the desired application, since the selection of anion and cation criteria modifies several characteristics, such as hydrophilicity, solvability and coordination with other compounds. ILs are environmentally friendly, since they have negligible vapor pressure, are thermally stable and have potential as solvents and catalysts in synthesis ^[1]. In addition, depending on the size of the aliphatic chain attached to the cation, IL may have a surfactant character that allows its use in the destabilization of emulsions ^[4] and may also be used as surfactants, reducing water/oil interfacial tension ^[6]. The objective of the present work was to evaluate the efficiency of water/oil separation by the addition of ionic liquids with different chemical structures, such as triisobutyl methyl phosphonium tosylate (TIB-mP tosylate), triphenylphosphonium chloride and sulfuric acid and 1-butylsulfonic acid-3-methylimidazolium chloride (mimbSO₃H.Cl) in the treatment of oily water. For this, a solution of synthetic oily water containing 0.2 mg of an oil sample (from Petrobras) in 1L of salt water was prepared with the aid of the Ultra Turrax T500. After that, Jar Test tests (equipment used to simulate flocculation on a bench scale) were performed. The efficiency of water/oil separation by the addition of pure ionic liquids or combined with surfactants (Utrol L70 and dodecyl benzene sulfonic SDBS) was determined from the residual oil (TOG) contents in the Jar Test, for liquid-liquid extraction. The quantification of residual oil was performed using visible ultraviolet (UV-VIS) spectroscopy, using toluene as solvent. From the results obtained, it was found that the 4 -butyl triphenylphosphonate sulfonic acid chloride and triisobutyl-methyl phosphonium tosylate showed greater efficiency in the treatment of oily water, presenting a reduction of 50%.

Introdução

A partir da produção do petróleo é gerada água residual e sedimentos provenientes do reservatório, o que acarreta impactos negativos ao meio ambiente. À medida que ocorre o envelhecimento dos poços, a geração de água pode atingir até 100% em volume. O tratamento dessa água é fundamental para adequá-las as especificações para reinjeção ou descarte, de acordo com a legislação vigente. Existem diversas metodologias no tratamento de água oleosa, tais como: flotação, centrifugação, vasos gravitacionais, dentre outros ^[2,5]. Algumas destas metodologias necessitam de aditivos com atividades interfaciais como desemulsificantes e/ou floculantes, os quais têm apresentado problemas de incompatibilidade com aditivos poliméricos utilizados nos fluidos de recuperação avançada de petróleo ^[2,7]. Uma estratégia inovadora é a aplicação de líquidos iônicos (ILs) com caráter tensoativo eficientes na desestabilização de emulsões ^[3,7]. Os líquidos iônicos são constituídos de substâncias iônicas que apresentam temperatura de fusão inferior a 100°C. A partir da seleção criteriosa do ânion e do cátion é possível modificar suas características físico-químicas e aplicá-los como agentes interfaciais. Com a pesquisa e o desenvolvimento de líquidos iônicos, os mesmos têm sido direcionados para aplicações em escala industrial nos últimos anos, devido às suas características como, baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica, não inflamabilidade, estabilidade química e alta condutividade iônica. As principais aplicações destes compostos são em síntese química, catálise, eletroquímica, separações e síntese de novos materiais ^[4]. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência de separação água/óleo por adição de líquidos iônicos com estruturas químicas diferentes, tais como: tosilato de triisobutil - metil - fosfônio, [cloreto 4 – (trifenilfosfônio) butano-1- sulfonato] e o cloreto de ácido 1- butilssulfônico-3-metilimidazólio no tratamento da água oleosa.

Metodologia

Obtenção dos ILs

O líquido iônico tosilato de triisobutil - metil – fosfônio foi fornecido pela CYPHOS® Ionic Liquids. Já os LIs [mimbSO₃H.Cl] e [TPP-bSO₃H.Cl] foram sintetizados da seguinte forma: o cloreto de ácido 1- butilssulfônico-3-metilimidazólio [mimbSO₃H.Cl] e o [cloreto 4 – (trifenilfosfônio) butano-1- sulfonato] [TPP-bSO₃H.Cl] foram preparados a partir da reação do N-metil-imidazol ou trifenilfosfina com butano-sultona, respectivamente, em seguida passaram por tratamento com ácido clorídrico de acordo com o esquema ilustrado na Figura 1. Para o [mimbSO₃H.Cl], dissolveu-se 0,1 moles de metil-imidazol em 50 mL de tolueno. Em seguida, adicionou-se 0,1 mol de butano-sultona e a reação foi realizada sob agitação a 110 °C durante 24 h. O sólido (zwitterion) foi filtrado, lavado com éter dietílico e seco sob vácuo. Posteriormente, o zwitterion à base de imidazol foi dissolvido em água e uma quantidade equimolar de ácido clorídrico foi lentamente adicionada sob agitação. O meio de reação foi mantido a 80 °C por 6h. O líquido viscoso foi separado da fase aquosa e seco sob pressão reduzida. O TPP-bSO₃H.Cl foi sintetizado de forma semelhante.

Ensaio de Jar Test

Inicialmente, preparou-se uma solução de água oleosa sintética contendo (0,2 mg.L⁻¹) por adição de 1,0 mg de uma amostra de petróleo (procedência Petrobrás) em 5 L de água salina (35.000 mg.L⁻¹ de cloreto de sódio e cálcio) com o auxílio do agitador mecânico Ultra Turrax T500. Posteriormente, foram feitos os ensaios de Jar Test no equipamento JAR TEST 303M - Milan, que consistiu em adicionar 800 mL da emulsão O/A produzida em cada jarro de 1000 mL do equipamento, em seguida adicionou-se o aditivo para promover a separação A/O na água oleosa e o seguiu o teste de Jar Test com agitação mecânica rápida da emulsão por 120 segundos a 200 rpm, agitação lenta por 10 minutos a 10 rpm e, por fim, a emulsão fica em repouso por 30 minutos antes da retirada da amostra para quantificação do teor de óleo.

A eficiência de separação água/óleo por adição de líquidos iônicos puros ou combinados com tensoativos (Utrol L70 e o dodecil benzeno sulfônico sódio-SDBS) foi determinada a partir da obtenção dos teores de óleo residual (TOG) nos jarros do Jar Test, por meio da extração líquido-líquido, utilizando tolueno como o solvente extrator. A quantificação TOG foi realizada a partir da espectroscopia de ultravioleta visível (UV- VIS), com o auxílio de uma curva de calibração do petróleo em tolueno.

Resultados e Discussão

Caracterização dos líquidos iônicos (LIs)

Os líquidos iônicos, cloreto de ácido 1- butilssulfônico-3-metilimidazólio [mimbSO₃H.Cl] e o [cloreto 4 – (trifenilfosfônio) butano-1- sulfonato] [TPP-bSO₃H.Cl] foram sintetizados. O [mimbSO₃H.Cl] apresentou o rendimento = 75 -80%; ponto de fusão = -59 ° C). O TPP-bSO₃H.Cl (rendimento = 80-85%; ponto de fusão = - 44 ° C). A estrutura do líquido iônico foi analisada por 1H NMR e os espectros estão ilustrados na Figura 1 confirmando a presença dos respectivos compostos apresentados na Figura 2.

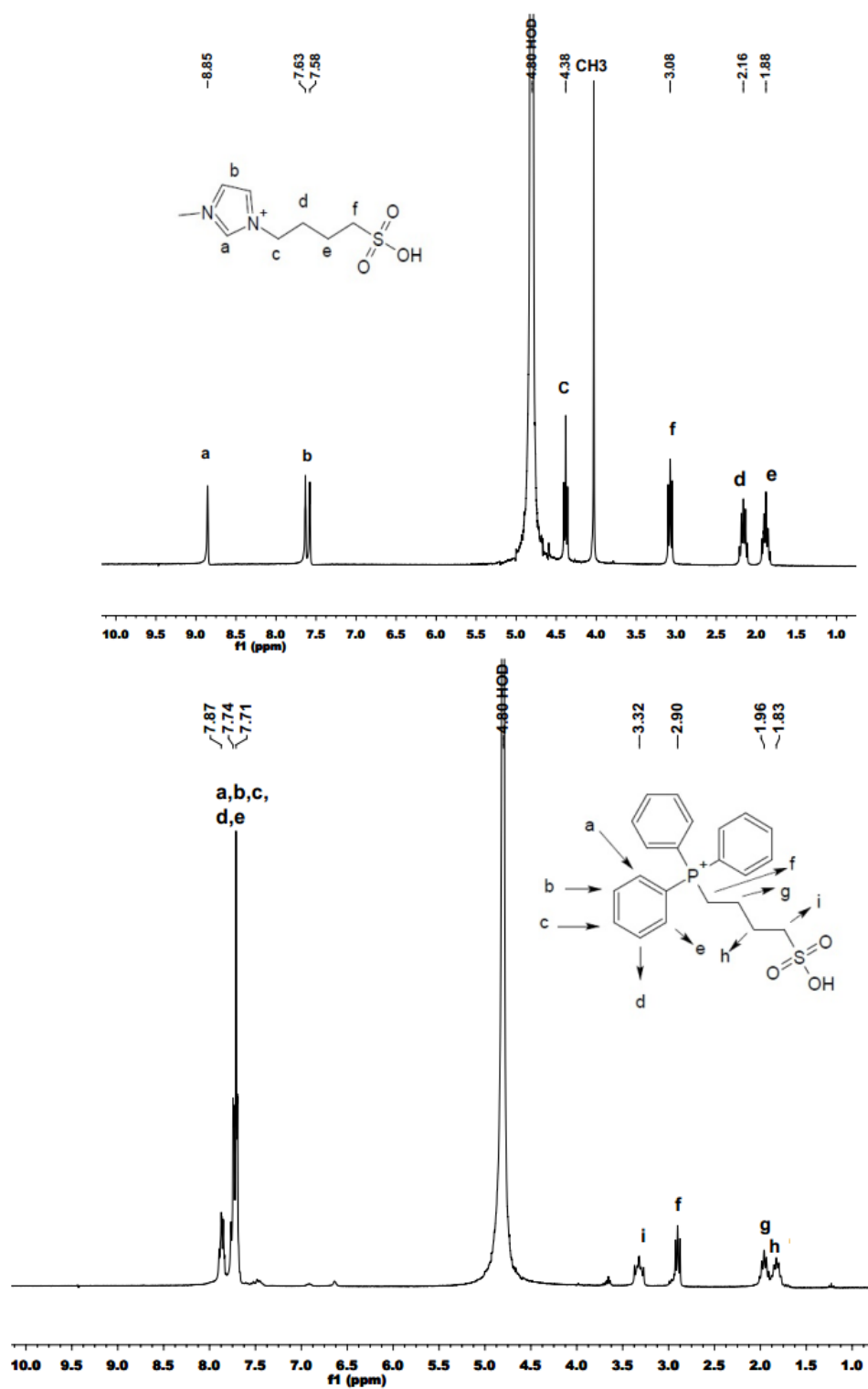


Figura 1. Espectros ^1H NMR dos líquidos iônicos ácidos Bronsted (BAILs) ^[8]

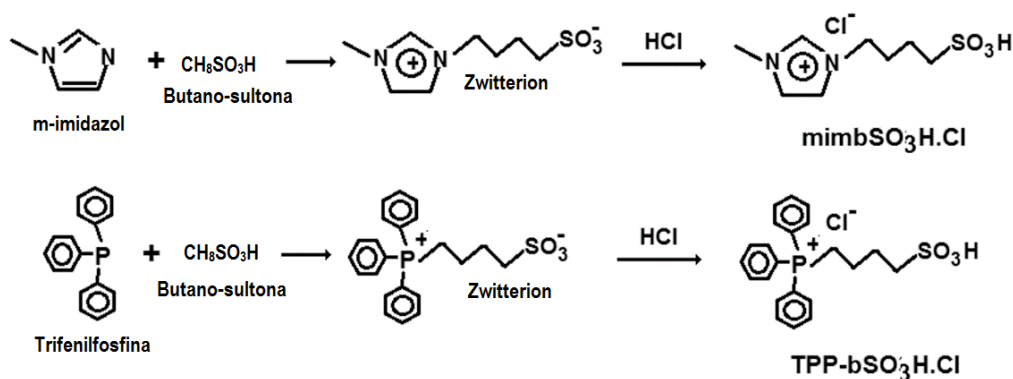


Figura 2. Esquema para a síntese dos líquidos iônicos ácidos Bronsted (BAILs) ^[8]

Avaliação da eficiência de separação Água/Óleo

A Figura 3 mostra a curva da calibração da absorbância em função da concentração do petróleo em tolueno, no comprimento de onda de 400 nm e caminho ótico de 10 mm. O coeficiente de determinação (R^2) da curva mostrou valor satisfatório de 0,9995. A partir desta curva foram obtidas as concentrações de óleo residual na água oleosa após os ensaios de Jar Test.

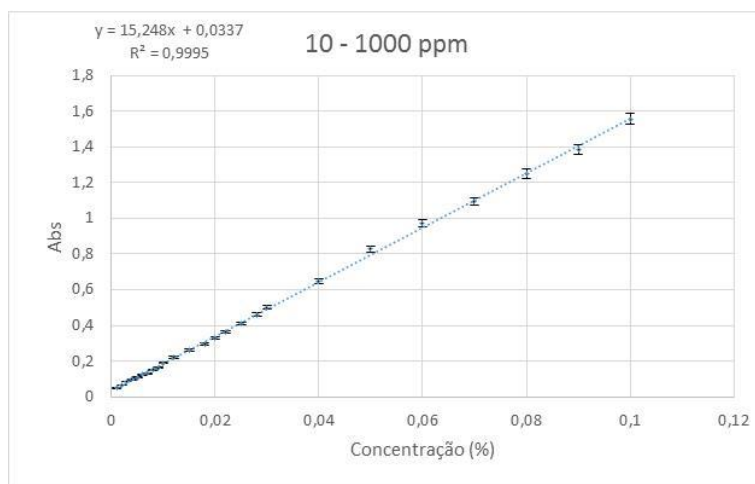


Figura 3. Curva de calibração do petróleo em tolueno, para o equipamento UV, em caminho ótico de 10 mm e comprimento de onda de 400 nm.

Inicialmente foram avaliadas concentrações de 25-300 mg. L⁻¹ dos surfactantes (L 70 e SDBS) com o intuito de verificar em qual concentração o aditivo apresentaria o melhor desempenho de separação água/óleo. A partir dos valores obtidos na Tabela 1, verifica-se que os surfactantes L 70 e SDBS apresentaram eficiência de separação água/óleo, pois houve uma diminuição da concentração do óleo residual em relação ao ensaio sem a presença de aditivo (Branco). Embora o L 70 mostre redução do TOG com aumento da concentração, o SDBS apresentou melhor desempenho na concentração de 50

mg.L⁻¹. Desta forma, foi selecionada a concentração de 50 mg.L⁻¹ dos surfactantes para usar em conjunto com os LIs, a fim de observar se produzia algum efeito sinérgico, já que estes aditivos mostraram favorecer a desestabilização das emulsões.

Tabela 1. Eficiência de separação água/óleo por adição dos surfactantes L70 e SDBS puros, a partir da espectroscopia de ultravioleta visível (UV - VIS)

Concentração de óleo residual após ensaios de Jar Test (mg.L ⁻¹)						
Aditivos	Branco	25 mg.L ⁻¹	50 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹	200 mg.L ⁻¹	300 mg.L ⁻¹
L 70	211	158	153	147	139	124
SDBS	215	160	151	160	198	188

Posteriormente, foi avaliado o papel dos LIs em duas concentrações 50 e 200mg.L⁻¹ no tratamento de água oleosa. O primeiro a ser utilizado foi o LI 106 na desestabilização da emulsão água/óleo. De acordo com a Tabela 2, observa-se que a adição do LI a base de fosfônio associado ao ânion tosilato (IL 106) puro apresentou maior eficiência de separação água/óleo na concentração de 50 mg.L⁻¹ do que quando combinado com os surfactantes (L 70 e SDBS). Na concentração de 200 mg.L⁻¹, apenas o L 70 apresentou um efeito sinérgico satisfatório

Tabela 2. Eficiência de separação água/óleo por adição do IL106 puro ou contendo os surfactantes (L70 e SDBS) na concentração de 50 ppm, a partir da espectroscopia de ultravioleta visível (UV - VIS)

Concentração de óleo residual após ensaios de Jar Test (mg.L ⁻¹)			
Aditivos	Branco	50 mg.L ⁻¹	200 mg.L ⁻¹
IL 106	190	112	120
L70 / IL 106	202	130	108
SDBS / IL 106	176	147	176

O segundo LI utilizado foi com cátion fosfônio associado ao ânion Cl⁻, conforme a Tabela 3. Pode ser observado que o IL TPP-bSO₃H.Cl puro apresentou uma maior redução na concentração de óleo residual do que quando combinado com os surfactantes L 70 e SDBS, nas duas concentrações de 50 mg.L⁻¹ e de 200 mg.L⁻¹.

Tabela3. Eficiência de separação água/óleo por adição do TPP-bSO₃H.Cl puro ou contendo os surfactantes (L70 ou SDBS) na concentração de 50 ppm, a partir da espectroscopia de ultravioleta visível (UV- VIS)

Concentração de óleo residual após ensaios de Jar Test (G.L⁻¹)			
Aditivos	Branco	50 mg.L⁻¹	200 mg.L⁻¹
TPP-bSO₃H.Cl	189	118	115
TPP-bSO₃H.Cl / L70	204	151	141
TPP-bSO₃H.Cl / SDBS	205	159	168

O último LI avaliado foi com o cátion imidazol associado ao cloreto. A Tabela 4 mostra que o mimbSO₃H.Cl apresenta maior eficiência de separação água/óleo em relação ao branco. O que sugere que este LI também pode atuar como desemulsificante e favorecer separação água/óleo. Para este LI, apenas o L70 apresentou um efeito sinérgico satisfatório na concentração de 50 mg.L⁻¹.

Tabela 4. Eficiência de separação água/óleo por adição do mimbSO₃H.Cl puro ou contendo os surfactantes (L70 ou SDBS) na concentração de 50 ppm, a partir da espectroscopia de ultravioleta visível (UV- VIS)

Concentração de óleo residual após ensaios de Jar Test (mg.L⁻¹)			
Aditivos	Branco	50 mg.L⁻¹	200 mg.L⁻¹
mimbSO₃H.Cl	221	171	138
mimbSO₃H.Cl / L70	189	148	161
mimbSO₃H.Cl / SDBS	189	176	179

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, os IIs utilizados apresentaram eficiência de separação água/óleo. O desempenho desses aditivos depende de vários fatores como a concentração, a estrutura química e as características físico-químicas dessas espécies. Dentre os aditivos utilizados, os IIs a base de trefenilfosfina apresentaram melhor desempenho na desestabilização das emulsões água-óleo em relação ao imidazol. Este comportamento pode ser atribuído ao maior tamanho do cátion fosfônio. Contudo, se faz necessário estudar outros IIs contendo diferentes estruturas químicas, tais como cátions imidazóis ou fosfônio ligados a cadeias alifáticas maiores.

Agradecimentos

Os autores agradecem o auxílio financeiro da CAPES, do CNPq e da FAPERJ.

Referências Bibliográficas

- [1] ALI, Zeinolabedini Hezave, Samari, Dorostkar, Shahab Ayatollahi, Moein Nabipour, Bahram Hemmateenejad. 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, 2013.
- [2] DUAN, M., MA, Y., FANG, S., SHI, P., ZHANG, J., JING, B. Treatment of waste water produced from polymer flooding using polyoxyalkylated polyethyleneimine. *Separation and Purification Technology*. V. 133, p.160-167, 2014.
- [3] FRIZZO, Clarissa P. & Caroline R. Bender & Izabelle M. Gindri & Paulo R. S. Salbego1 & Marcos A. Villetti & Marcos A. P. Martins. Anion effect on the aggregation behavior of the long-chain spacers dicationic imidazolium-based ionic liquids. *Colloid Polym Sci*. V. 293, p. 2901–2910, 201
- [4] SILVA, Elisângela B. Denisson Santos, Douglas R. M. Alves, Milson S. Barbosa, Regina C. L. Guimarães, Bianca M. S. Ferreira, Ricardo A. Guarnieri, Elton Franceschi, Cláudio Dariva, Alexandre F. Santos, and Montserrat Fortuny. Demulsification of Heavy Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids. *Energy Fuels*. V. 27 (10), p. 6311–6315, 201
- [5] SILVA, Paula Katherine Leonez da Silva. Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Natal-RN, p. 1-104, 2008.
- [6] SUN, N.; RODRIGUEZ, H.; RAHMAN, M.; ROGERS, R. D. Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass? *Chemical Communications*, [S.l.]. V. 47, p. 1405-1421, 2011
- [7] ZHANG, J., Jing, B., Tan, G., Zhai, L., Fang, S., Ma, Y. Comparison of performances of different type of clarifiers for the treatment of oily waste water produced from polymer flooding. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. V. 93, 7, p.1288-1294, 2015.
- [8] LOPES, Pereira EC, Farias da Silva JM, Jesus RB, Soares BG, Livi S. Bronsted acidic ionic liquids: New transesterification agents for the compatibilization of polylactide/ethylene-co-vinyl acetate blends. *European Polymer Journal* 2017, submetido à publicação.