

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ALESSANDRA SCHUSTER

AVALIAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DE IMIDAZÓLIO COMO
AGENTES DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

PORTO ALEGRE

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ALESSANDRA SCHUSTER

AVALIAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DE IMIDAZÓLIO COMO
AGENTES DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Trabalho de conclusão de curso apresentada junto à
atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do
curso de Química Industrial, como requisito
parcial para a obtenção do grau de Químico
Industrial.

Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador
Dr. Brunno Lange Albuquerque
Co-orientador

PORTO ALEGRE

2020

RESUMO

Este trabalho consiste em um processo de pesquisa e discussão sobre propriedades que os líquidos iônicos (LIs) podem apresentar que os tornem potenciais candidatos para uso em recuperação avançada de petróleo. Para que os líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio e ânion cloreto escolhidos possam ser propostos à finalidade desejada, discutiu-se alguns fatores importantes. Estudos de tensão interfacial (IFT) foram realizados com LIs de diferentes tamanhos de cadeia e, por meio de dados experimentais e construção de gráficos, chegou-se à conclusão de que $[C_{12}MIm][Cl]$ possui a maior capacidade de redução da IFT. Quando a concentração de LI era de 2000 ppm a IFT correspondia a 20,19 mN/m. Já em 8000 ppm a IFT caiu para 9,78 mN/m. Uma redução muito maior do que a apresentada pelo LI de menor cadeia carbônica, que não reduziu mais do que 25,03 mN/m. Quando medida a IFT de uma solução de LI com água pura e outra com salmoura, a presença de íons cloreto teve grande influência na redução da tensão. A concentração micelar crítica (CMC) foi atingida em concentrações menores e alcançou valores mais baixos de IFT, 0,83 mN/m em 1000 ppm de solução salobra de $[C_{12}MIm][Cl]$. O efeito de hidratação e do contraíon são responsáveis por estes resultados. Por fim, um aumento na concentração de LI, aumenta também a recuperação terciária de óleo quando baseada no óleo original no local. Um aumento de 8 para 13% quando na maior concentração de solução de LI, 4000 ppm. Os custos para síntese dos líquidos são avaliados e também uma comparação com o custo de um surfactante comercial.

PALAVRAS-CHAVE: líquidos iônicos, recuperação avançada de petróleo, imidazólio, tensão interfacial.

ABSTRACT

This work consists of a process of research and discussion on properties that ionic liquids can present that make them potential candidates for use in enhanced oil recovery. In order that the ionic liquids based on the chosen imidazolium cation and chloride anion can be proposed for the desired purpose, some important factors were discussed. Studies of interfacial tension were carried out with ILs of different chain sizes and, through experimental data and graph construction, it was concluded that $[C_{12}MIm][Cl]$ has the greatest capacity to reduce IFT. When the IL concentration was 2000 ppm, the IFT corresponded to 20.19 mN/m. At 8000 ppm, IFT dropped to 9.78 mN/m. A much larger reduction than that presented by the lower carbon chain IL. When measuring the IFT of a solution of IL with pure water and another with brine, the presence of chloride ions had a great influence on reducing tension. CMC was reached in lower concentrations and reached lower values of IFT, 0.83 mN/m in 1000 ppm of $[C_{12}MIm][Cl]$'s solution with brine. The hydration effect and the counterion are responsible for these results. Finally, an increase in IL concentration also increases tertiary oil recovery when based on the original oil in place. An increase from 8 to 13% when in the largest concentration of IL solution. Costs for synthesizing liquids are evaluated and also compared with the cost of a commercial surfactant.

KEYWORDS: ionic liquids, enhanced oil recovery, imidazolium, interfacial tension.

LISTA DE ABREVIATURAS

[C ₁₀ MIm][Cl]	Cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio
[C ₁₂ MIm][Cl]	Cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio
[C ₂ MIm][Cl]	Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio
[C ₄ MIm][Cl]	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
[C ₆ MIm][Cl]	Cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio
[C ₈ MIm][Cl]	Cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio
[HMIm][Cl]	Cloreto de 1-metilimidazólio
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CMC	Concentração micelar crítica
CTAB	Brometo de cetil trimetil amônio
EOR	recuperação avançada de petróleo do inglês, <i>Enhanced oil recovery</i> .
IFT	Tensão interfacial
LI	Líquido iônico
PV	Volume de poro
S _{or}	Saturação de óleo residual

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de cátions comuns encontrados em LIs e suas estruturas.....	12
Figura 2. Alguns ânions presentes em LIs e esquematização das estruturas.....	12
Figura 3. Ilustração de possíveis estruturas de surfactantes.	13
Figura 4. Ilustração esquemática da formação de micelas. Acima da CMC os surfactantes organizam-se de forma que a porção hidrofílica fique em contato com a água. ..	14
Figura 5. Molhabilidade para o sistema rocha-água-óleo.....	17
Figura 6. Fluxograma ilustrando a metodologia a ser seguida no presente estudo	21
Figura 7. Redução da tensão interfacial influenciada pelo tamanho de cadeia lateral .	22
Figura 8. Visualização do efeito da redução na IFT entre o óleo e a solução de LI (C ₁₂ MIm.Cl) na presença ou ausência de salinidade.....	25
Figura 9. Efeito de íons Cl ⁻ reduzindo a IFT tanto pelo efeito de contração quanto de hidratação.....	26
Figura 10. Recuperação terciária adicional por injeção de LI após injeção de água.	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de IFT em quatro concentrações diferentes de LI.	24
Tabela 2. Custo de reagentes utilizados para síntese dos líquidos iônicos, onde todos levam a mesma quantidade de 1-metil imidazólio e dietil éter, variando apenas o cloro alcano adicionado.....	28
Tabela 3. Investimento para a síntese de laboratório de cada LI e estimativa de investimento para produção de um quilo de LI.	29

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	OBJETIVO GERAL	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	LÍQUIDOS IÔNICOS	12
3.2	SURFACTANTES DE LÍQUIDOS IÔNICOS	13
3.3	RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO	14
3.4	PROPRIEDADES DA ROCHA E DOS FLUIDOS	16
3.4.1	<i>Tensão Interfacial</i>	16
3.4.2	<i>Molhabilidade</i>	16
3.4.3	<i>Classificação de Petróleo e Grau API</i>	18
3.5	LÍQUIDOS IÔNICOS EM EOR	18
3.6	DISCUSSÃO AMBIENTAL	19
4	METODOLOGIA	20
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1	TENSÃO SUPERFICIAL ENTRE LIS E ÓLEO	22
5.2	EFEITO DE LI NA IFT NA PRESENÇA AUSÊNCIA DE SALMOURA ..	23
5.3	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LI NA EOR	26
5.4	AVALIAÇÃO DE CUSTOS	28
5.5	IMPACTO DOS RESULTADOS NA PRODUTIVIDADE E/OU TECNOLOGIA	29
6	CONCLUSÕES	30
7	REFERÊNCIAS	31

1 INTRODUÇÃO

Líquidos iônicos vêm recebendo grande atenção em quesitos ambientais e tecnológicos como alternativas a outros solventes orgânicos tradicionais. Segundo o portal de periódicos CAPES, os artigos publicados sobre líquidos iônicos a cerca de uma década não chegam à metade dos publicados hoje [1]. Eles têm despertado cada vez mais interesse em diversas áreas por possuírem uma série de características únicas e vantajosas que serão discutidas adiante. Algo notável em relação aos líquidos iônicos (LIs) é o fato de que podem ser preparados com propriedades físico-químicas e funções específicas projetadas para cada aplicação desejada. Devido às possibilidades de combinação de cátion e ânion, os LIs podem apresentar alta solubilidade em substâncias tanto polares como apolares e suas propriedades estão diretamente ligadas aos fatores estruturais. Este trabalho procura acrescentar às pesquisas sobre líquidos iônicos tensoativos e seu uso na indústria de petróleo.

A matriz energética mundial depende fortemente do uso de petróleo e a demanda segue crescendo [2], porém ao longo do tempo os reservatórios apresentam queda na energia natural pela alteração de propriedades do óleo como densidade e viscosidade, bem como pela retirada de material e conseqüente queda de pressão [3]. Métodos de recuperação entram como alternativa para elevar a energia perdida pelo reservatório, ou seja, aumentar a razão entre a quantidade de energia recuperada pela quantidade de energia gasta para obtenção da mesma. Há mais de 120 anos, produtores de óleo injetavam gás para restaurar a pressão de poços secos ou, por vezes, injetavam ar, por ser mais barato, ou até mesmo os dois no mesmo reservatório, apesar dos problemas de segurança. A injeção de água começou a ser legalizada em 1921 [4]. Esses métodos que aplicam fluidos já presentes no reservatório são conhecidos como os métodos convencionais de recuperação ou métodos primários e secundários. Já os métodos de recuperação avançada (EOR) empregam tecnologias mais complexas e são capazes de viabilizar a extração de parcelas de recursos que não seriam extraídas de outra forma.

Os métodos de EOR com químicos são classificados em três categorias principais: injeção de surfactantes, de polímeros e de álcalis. Surfactantes são agentes de superfície capazes de reduzir a tensão interfacial entre o óleo e a água, sendo usados em setores diversos da indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética e, o foco deste trabalho, indústria petrolífera. Em processos de injeção de surfactantes, soluções dos mesmos são injetadas no local de maneira a criar tensões interfaciais tão baixas que mobilizem o óleo preso no reservatório por forças capilares. Grande parte dos surfactantes oferecidos hoje no mercado tem origem petrolífera, trazendo algumas questões como toxicidade e perigos de produção [5]. No entanto a questão

principal trazida neste trabalho é o fato de que surfactantes comerciais apresentam falhas em algumas condições específicas as quais eles podem ser expostos quando usados em reservatórios de petróleo. Para suprir essa demanda são propostos surfactantes de LIs que são notórios por vantagens como alta estabilidade térmica e elétrica, possibilidade de reciclagem, baixa toxicidade, mas principalmente a eficácia em condições severas apresentadas em reservatórios de petróleo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudo das propriedades de líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio com diferentes tamanhos de cadeia carbônica e no ânion cloreto no que tange ao seu uso para recuperação avançada de petróleo. Como base de dados serão usados uma série de artigos nos quais as propriedades foram medidas experimentalmente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

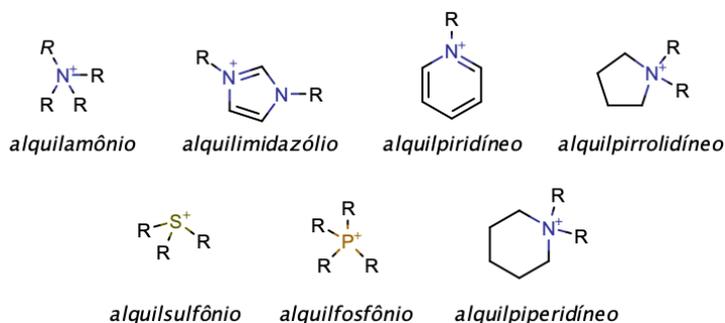
- I. Fazer um comparativo entre a redução da tensão interfacial por sete líquidos iônicos encontrados na literatura baseados em sais de imidazólio. Entre eles os cloretos de 1-metilimidazólio ([HMIIm][Cl]), 1-etil-3-metilimidazólio ([C₂MIm][Cl]), 1-butil-3-metilimidazólio ([C₄MIm][Cl]), 1-hexil-3-metilimidazólio ([C₆MIm][Cl]), 1-octil-3-metilimidazólio ([C₈MIm][Cl]), 1-decil-3-metilimidazólio ([C₁₀MIm][Cl]) e 1-dodecil-3-metilimidazólio ([C₁₂MIm][Cl]);
- II. Uma vez estabelecido o LI mais eficaz, avaliação da possibilidade de tolerar condições severas, como alta salinidade;
- III. Efeito da concentração do mesmo LI na eficácia da recuperação de óleo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

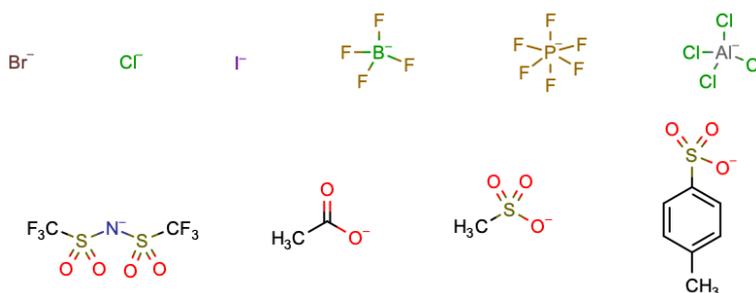
Líquidos iônicos foram definidos como solventes orgânicos voláteis com baixa pressão de vapor e condutividade específica moderada e são alternativas para recuperação avançada de petróleo (*enhanced oil recovery* – EOR) pela baixa toxicidade e possibilidade de reciclagem [6, 7]. Também são definidos como compostos líquidos que apresentam estruturas cristalinas iônico-covalentes e são potenciais alternativas a solventes orgânicos tradicionais. Composições típicas de LIs consistem em cátions orgânicos que podem derivar de alquilamônio, alquilimidazólio, alquilpiridínio, alquilpirrolidínio, alquilfosfônio, alquilpiperidínio e alquilsulfônio; e ânions tanto orgânicos como inorgânicos como brometo, cloreto, iodeto, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, tetracloroaluminato, bis(trifluorometanosulfonil)imidato, acetato, mesilato e *p*-toluenosulfonato (Figuras 1 e 2). Os LIs baseados em 1,3-dialquilimidazólio apresentam interações fracas em sua estrutura como ligações de hidrogênio, forças de van de Waals e forças de Coulomb [8].

Figura 1. Exemplos de cátions comuns encontrados em LIs e suas estruturas.



Fonte: autora, 2020.

Figura 2. Alguns ânions presentes em LIs e esquematização das estruturas.



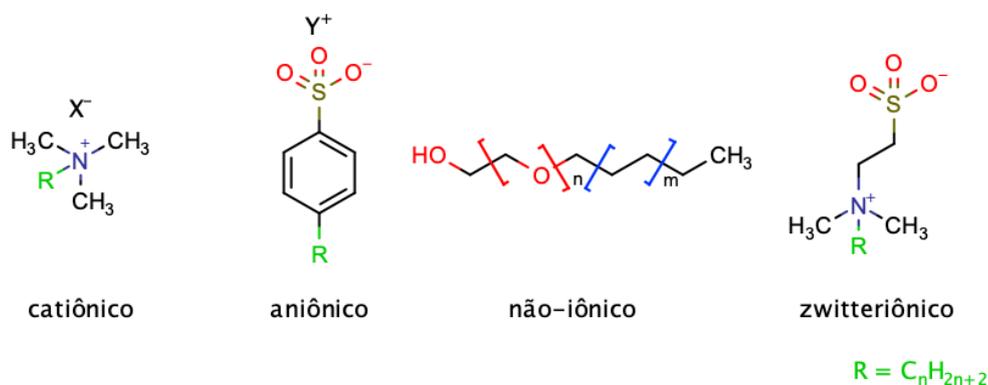
Fonte: autora, 2020.

Por serem compostos totalmente por íons, os LIs apresentam algumas vantagens únicas que os tornam potenciais candidatos para uma série de aplicações na indústria química e principalmente na indústria de petróleo, na separação de produtos petroquímicos, craqueamento catalítico e outros [9].

3.2 SURFACTANTES DE LÍQUIDOS IÔNICOS

O termo surfactante é uma abreviação de agente ativo de superfície (do inglês, *surface active agent*). Surfactantes são conhecidos como compostos orgânicos anfifílicos com grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, ou seja, parte solúvel em água e parte solúvel em óleo. Frequentemente possuem na estrutura “cauda” apolar e “cabeça” polar. Dependendo da natureza da parte polar eles são classificados em catiônicos, aniônicos, não iônicos e zwitteriônicos, (Figura 3). Surfactantes catiônicos de líquidos iônicos como os baseados no cátion imidazólio são preferíveis para serem usados em reservatórios de rochas carbonáticas pois a carga superficial da rocha é igual à do surfactante catiônico [10].

Figura 3. Ilustração de possíveis estruturas de surfactantes.

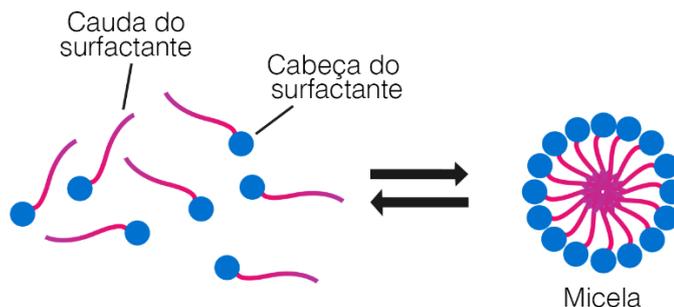


Fonte: autora, 2020.

Estudos mostraram que LIs se comportam da mesma maneira que surfactantes comuns como brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) [11,12], organizando-se, em soluções aquosas, de maneira a formar agregados micelares [13]. Tensoativos de LIs, por possuírem na estrutura parte hidrofóbica e hidrofílica, quando em solução aquosa, causam a estruturação das moléculas de água ao redor da cadeia hidrofóbica, diminuindo a entropia e aumentando a energia livre do sistema. Para que ocorra a diminuição da energia livre, o tensoativo adsorve-se na interface entre água e ar ou água e óleo e ocorre a formação de micelas (Figura 4). Uma vez que o tensoativo está na interface e ocorre a liberação da água de hidratação, a energia do sistema

diminui pelo ganho de entropia. Outro fator é a diminuição nos graus de liberdade da cadeia hidrofóbica [14]. Entre as possibilidades de estruturas formadas estão as micelas esféricas, cilíndricas, reversas (quando o meio não é aquoso, por exemplo) e outras. Tensoativos iônicos tendem a formar micelas esféricas quando na presença de água [15].

Figura 4. Ilustração esquemática da formação de micelas. Acima da CMC os surfactantes organizam-se de forma que a porção hidrofílica fique em contato com a água.



Fonte: Autora, adaptada de Rangel-Yagui, 2004.

Surfactantes convencionais são conhecidos por formar micelas quando dissolvidos em água acima de uma certa concentração conhecida como concentração micelar crítica (CMC). Como consequência desse caráter, os surfactantes de LIs podem acomodar-se na interface entre o óleo e a água e reduzir a tensão interfacial entre esses [16]. Com a possibilidade de customizar o caráter anfifílico dos líquidos iônicos mudando o tamanho da cadeia alquílica ou mesmo a polarizabilidade do cátion ou do ânion, os surfactantes de líquidos iônicos podem ser modificados de acordo com a aplicação desejada.

3.3 RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

A demanda mundial por energia segue crescendo e tecnologias para o aumento na eficiência da produção de petróleo tornam-se cada vez mais valiosas, principalmente pelas flutuações no preço do óleo [2]. Ao longo do tempo a produção de um reservatório decresce tanto pela redução do volume de óleo e queda de pressão, mas também pela mudança das propriedades físico-químicas da rocha como viscosidade e densidade. Esses fatores tornam a produção do óleo cada vez mais custosa pela dificuldade do escoamento através do reservatório. A extração de petróleo é realizada em reservatórios por diferentes métodos de recuperação, iniciando pelo método primário onde o poço tem pressão suficiente para elevar o óleo contido na rocha. O método secundário consiste em injeção de outro fluido, como a água, que faz com que a pressão no reservatório aumente e o óleo seja recuperado [17].

Em reservatórios de petróleo, comumente, o óleo recuperado em relação ao óleo original no local, após injeção de água, é de apenas 30 a 50%. Portanto métodos de recuperação avançada fazem-se necessários para recuperação do óleo restante que fica preso no reservatório por forças capilares que dificultam o escoamento [18]. Empresas ligadas à produção de petróleo têm um importante foco no aumento do fator de recuperação dos campos ao mesmo tempo que mantêm um custo operacional adequado. O fator de recuperação diz respeito à quantidade ou volume de óleo que é efetivamente extraído em relação ao volume de óleo original da rocha [19].

Entre os principais métodos de recuperação avançada de petróleo estão os métodos térmicos, miscíveis e químicos. Os métodos térmicos consistem em calor fornecido ao reservatório por um fluido aquecido ou queima parcial do óleo dentro do próprio reservatório para que ocorra a redução da viscosidade com o aumento da temperatura [20]. Já no método miscível, injeta-se um gás que se mistura totalmente com os hidrocarbonetos do reservatório, assim sendo, a tensão interfacial entre eles é nula e ocorre o aumento significativo da recuperação do óleo pela ausência de forças capilares. Os gases mais usados são o dióxido de carbono, CO_2 , e o gás natural (GN). Quando injetado em EOR, parte do CO_2 é recuperado e injetado novamente, mas outra parte fica presa nas formações rochosas dos poços e ainda uma terceira parte é perdida [21]. Somado a isso, à possível reação com a água formando ácido carbônico, H_2CO_3 [22], responsável por aumentar a acidez dos oceanos, e ao fato de ser um dos principais gases do efeito estufa, cabem alternativas para o uso de CO_2 em EOR.

Para o estudo escolheu-se o método químico de recuperação onde há interação entre o fluido injetado e os fluidos do reservatório. Entre os fluidos injetados nesse método estão os surfactantes (tensoativos), polímeros, microemulsões, álcalis e outros [23]. Devido à natureza anfifílica dos surfactantes eles têm a capacidade de diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água, reduzindo assim as forças capilares que impedem que o óleo se mova pelos poros da rocha [24]. Assim sendo, os surfactantes, bem como os baseados em líquidos iônicos, têm dois principais mecanismos para recuperação avançada de petróleo: a redução da tensão interfacial para aumentar a eficiência de deslocamento e a alteração da molhabilidade [25]. Apesar de serem uma opção viável para injeção em EOR, os surfactantes convencionais possuem limitações no que tange às condições severas de salinidade nos reservatórios de óleo. Já os líquidos iônicos surgem como alternativas nessas condições [26].

3.4 PROPRIEDADES DA ROCHA E DOS FLUIDOS

A eficiência do processo de recuperação avançada de petróleo com surfactantes é dependente de algumas características do próprio surfactante e da sua estrutura, da salinidade, da adsorção à superfície da rocha do reservatório, da molhabilidade do reservatório, da capilaridade, etc. Dessa forma faz-se necessário entender algumas propriedades básicas da rocha do reservatório e do fluido assim como as suas interações para determinar o fluido mais adequado para uma máxima recuperação.

3.4.1 Tensão Interfacial

A tensão interfacial (IFT) pode ser definida como a força que existe entre as moléculas da interface entre dois fluidos imiscíveis [27]. A mesma atua tangencialmente à superfície de contato entre os fluidos e é responsável por manter as moléculas unidas. Ela pode ser afetada pela pressão, temperatura e composição de cada fase. Ao considerar-se dois líquidos que não são miscíveis e estão em contato entre si, as moléculas que estão na interface, ou superfície, de contato apresentam um desequilíbrio de forças. Esse desequilíbrio ocorre pela ausência de moléculas semelhantes acima das moléculas que estão na superfície ou interface. Por esse motivo as moléculas da interface tendem a interagir mais fortemente com as moléculas vizinhas, sendo elas semelhantes ou não [28].

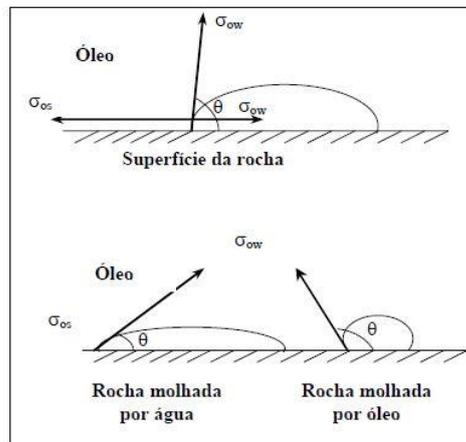
Estudos explicam que a diminuição dessa força para valores baixos o suficiente pode aumentar significativamente a recuperação de óleo [29]. É justamente esse o papel do surfactante pois ele pode reduzir a força interfacial por ser adsorvido na interface entre os fluidos imiscíveis. Benzagouta et al. mediram a IFT entre um reservatório e diversas soluções de líquidos iônicos. Também compararam a redução da IFT de um surfactante comercial com um líquido iônico (sulfato de tetraalquilamônio) e reportaram que o LI foi mais eficiente na redução da IFT do que o surfactante [19]. Ainda outro estudo concluiu que líquidos iônicos com cadeias alquílicas maiores tendem a aumentar a capacidade de reduzir a IFT devido à alta atividade superficial [30].

3.4.2 Molhabilidade

A molhabilidade descreve a tendência que um fluido tem de se espalhar ou aderir sobre uma superfície sólida na presença de outro fluido que é imiscível. Ela pode ser medida pelo ângulo de contato entre o fluido e a superfície. A forma da interface entre os fluidos imiscíveis resulta da interação de forças atuantes nas interfaces líquido-sólido e líquido-líquido. A Figura

5 exemplifica um sistema composto por rocha, água e óleo. Quanto menor for o ângulo de contato (θ), maior é a facilidade que a água tem de se espalhar na superfície. Se o ângulo de contato entre a rocha e o líquido for menor do que 90° , então o fluido é considerado molhante e a rocha é molhável à água. Para ângulos maiores que 90° o fluido é considerado não molhante e a rocha é molhável pelo óleo [31]. Caso não exista nenhum contato entre o óleo e a superfície da rocha, o sistema é totalmente molhável à água.

Figura 5. Molhabilidade para o sistema rocha-água-óleo.



Fonte: Willhite, 1986.

A molhabilidade dos reservatórios pode ser de diferentes tipos dependendo da aderência do líquido à superfície dos poros. Um reservatório fortemente molhável à água caracteriza-se por ter a água ocupando os poros pequenos e a maior parte da superfície da rocha. Já em um que seja fortemente molhável ao óleo, o mesmo ocupa os poros menores espalhando-se pela maior parte da superfície da rocha, enquanto a água ocupa os poros maiores. Ainda uma terceira opção diz respeito à molhabilidade mista onde os componentes do petróleo adsorvem-se preferencialmente em certas áreas da rocha, dessa forma tornando o reservatório fortemente molhável ao óleo em algumas partes e fortemente molhável a água em outras partes [32]. Relacionando-se a tensão superficial com a molhabilidade é possível afirmar que substâncias com elevada tensão superficial acabam molhando pouco a superfície devido às forças de atração entre as moléculas do líquido.

3.4.3 Classificação de Petróleo e Grau API

O grau API é uma escala que expressa a densidade do petróleo frente à água como fluido de referência. Ela foi criada pelo *American Petroleum Institute* (API) e pode ser calculada pela Equação 1.

$$^{\circ} API = \frac{141,5}{\frac{\rho_{\text{óleo}}}{\rho_{\text{água}}}} - 131,5 \quad \text{Eq. 1}$$

Sendo $\rho_{\text{óleo}}$ e $\rho_{\text{água}}$ as massas específicas do petróleo e da água, respectivamente, medidos a 15,5 °C.

Examinando a fórmula é possível ver que, quanto maior é o grau API, menor é a massa específica do óleo, ou seja, ele é mais leve. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o petróleo pesado possui grau API entre 10° e 22.3° [33]. Óleos considerados extra pesados dificultam a injeção de químicos na EOR devido a alta viscosidade que diminui a mobilidade.

3.5. LÍQUIDOS IÔNICOS EM EOR

Apesar de surfactantes comerciais serem usados para injeção em processos de recuperação avançada de óleo diminuindo a IFT e alterando a molhabilidade, eles possuem algumas desvantagens como alto custo e problemas ambientais. Estudos de Paul e Moulik [34] compararam surfactantes tradicionais com líquidos iônicos e mostraram que os últimos podem apresentar atividade superficial superior, melhor solubilidade em diferentes solventes e versatilidade na funcionalização. Ainda, Bowers e colaboradores [35] provaram que LIs com cátions de 1-alkil-3-metilimidazólio com cadeias alquílicas longas comportam-se como surfactantes e produzem estruturas de agregados micelares em meio aquoso. As mesmas conclusões foram alcançadas por Smirnova e Safonova em 2010 [36].

Pelas propriedades surfactantes dos líquidos iônicos eles também podem alterar a molhabilidade das rochas de reservatórios. Um estudo de 2017 [37] comparou a influência de líquidos iônicos no ângulo de contato em uma rocha molhável ao óleo. Descobriu-se que os LIs são eficazes para alterar a molhabilidade da rocha em direção a um estado de molhável à água pela redução do ângulo de contato. Antes, em 2016, [38] experimentos foram feitos para estudar a alteração de molhabilidade por líquidos iônicos em diferentes tipos de rochas. Quando comparados com outros surfactantes convencionais, os LIs puderam alterar a molhabilidade das rochas para molhável à água. Líquidos iônicos imidazólicos foram usados e confirmados com

máxima taxa de recuperação de óleo assim como recuperação final com uma concentração de 0,5 a 1,0% em peso em relação ao óleo.

Além dos efeitos na tensão interfacial e molhabilidade, alguns outros fatores foram reportados como contribuintes para a EOR por ILs. Entre eles estão a aromaticidade e a interação entre prótons do líquido e da fração aromática do óleo. Ainda outro fator é a interação eletrostática entre as superfícies das partículas do reservatório e a do LI [39]. Examinando a produção de óleo pesado em um depósito de petróleo no Canadá, pesquisadores usaram [BMim]+[CF₃SO₃]⁻ e [BMMim]+[BF₄]⁻ e chegaram em 90% de recuperação de óleo pesado, podendo reciclar os LIs cinco vezes sem perda notável de eficácia [40,41].

3.6. DISCUSSÃO AMBIENTAL

Por muitas vezes os líquidos iônicos foram considerados químicos “verdes” na indústria de petróleo, mas para que se tenha certeza eles devem seguir os principais requisitos para que um produto químico seja considerado como “verde” na indústria. Esses foram documentados por Anastas e Warner em 1998 [42]. Entre eles: os resíduos devem ser reciclados; os compostos químicos devem oferecer menos riscos; ter menos propriedades tóxicas; devem ser bons agentes catalíticos; degradáveis e ambientalmente aceitáveis. Uma série de LIs já se encaixaram nas categorias e foram considerados solventes verdes. Segundo os critérios do Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos alguns LIs são menos tóxicos quando comparados com surfactantes orgânicos baseados nas suas propriedades de não-corrosividade e possibilidade de reciclagem [43]. Uma grande vantagem dos LIs está relacionada com a pressão de vapor negligenciável, o que faz com que esses não contribuam com compostos orgânicos na atmosfera por evaporação [44]. Também com a facilidade de reciclagem. A perda de material é pouca e, portanto, os LIs podem ser utilizados diversas vezes no mesmo processo. A reciclagem não abrange técnicas complexas, mas sim separação de fases e destilação de componentes voláteis misturados com o líquido.

4 METODOLOGIA

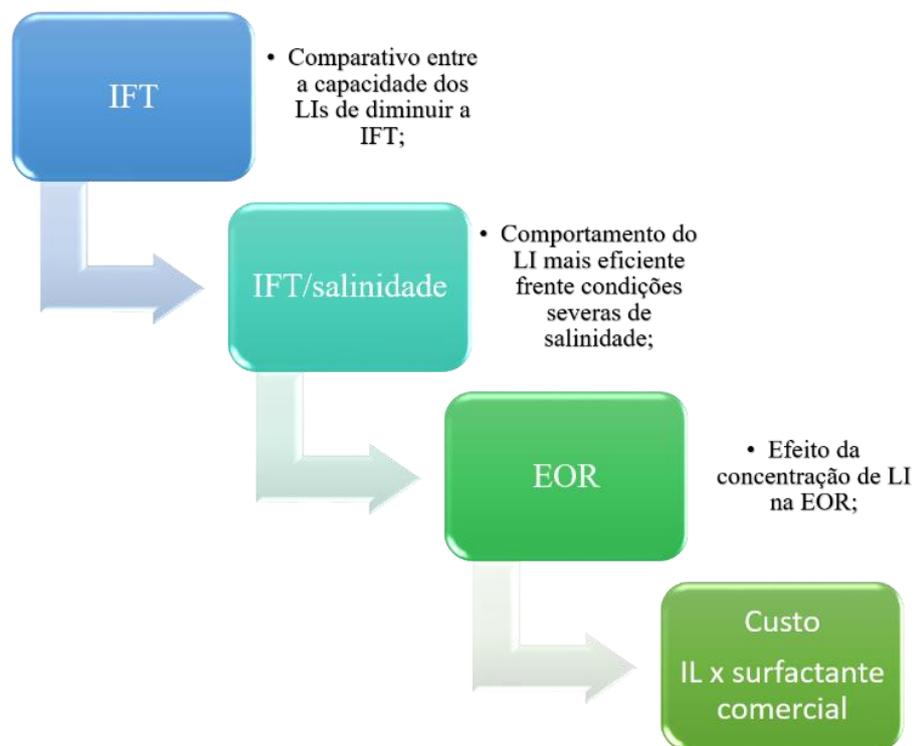
A partir de um processo de pesquisa explicativa e estudo sistemático sobre líquidos iônicos e seus potenciais usos na indústria química surgiram alguns artigos científicos pontuais apontando descobertas e as sedimentando com embasamento em dados experimentais, ou mesmo consolidando resultados antes encontrados. As aplicações são diversas, desde a área de catálise, fármacos, biomédica, e na indústria de petróleo os líquidos iônicos não ficam para trás. Por terem as suas propriedades físico-químicas facilmente moduláveis pela inserção de diferentes grupos no anel imidazólio e pelo uso de diversos tipos de ânions, os LIs vêm sendo propostos para cada vez mais segmentos tecnológicos. Em relação à recuperação avançada de óleo, a injeção de surfactantes é uma das técnicas mais promissoras, porém encontra algumas barreiras como perdas devido à adsorção, sensibilidade a condições severas de salinidade e a menor eficácia quando o óleo cru é muito pesado. Devido a esses fatores, os surfactantes de LIs foram escolhidos para o estudo.

Como já mencionado, em processos de EOR, ocorre a diminuição da tensão interfacial entre óleo e água e também alteração da molhabilidade da rocha pela ação do LI surfactante. Para o estudo em questão, alguns LIs de diferentes tamanhos de cadeia alquílica e baseados no cátion imidazólio foram selecionados para uma comparação entre as suas capacidades de diminuição da IFT. Após observação crítica sobre os dados experimentais encontrados na literatura e feita a relação entre o comprimento de cadeia e a eficiência em diminuir a IFT, o LI mais promissor tem a sua capacidade de tolerar a salinidade testada e discutida. E, por fim, avaliação da eficiência da sua concentração na EOR e custos de síntese frente a outro surfactante comercial.

Para a medida da tensão interfacial existe uma série de métodos que são divididos em estáticos, como ascensão capilar e gota pendente, ou dinâmicos como método do anel ou da placa de Wilhelmy. Os LIs de interesse tiveram a IFT e CMC medidas pelos métodos de gota girante (do inglês, *spinning drop method*) e método do anel. No primeiro ocorre a introdução de uma gota de um líquido de menor densidade em outro líquido de maior densidade em um tubo que gira em torno de seu eixo. As dimensões da gota são obtidas por imagem digitalizada do aparelho. Já no método dinâmico, um anel de platina-irídio é inserido entre duas soluções para que se meça a IFT entre a solução de LI e o óleo.

O fluxograma apresentado na Figura 6 representa de forma esquemática a metodologia a ser seguida no presente estudo.

Figura 6. Fluxograma ilustrando a metodologia a ser seguida no presente estudo



Fonte: autora, 2020.

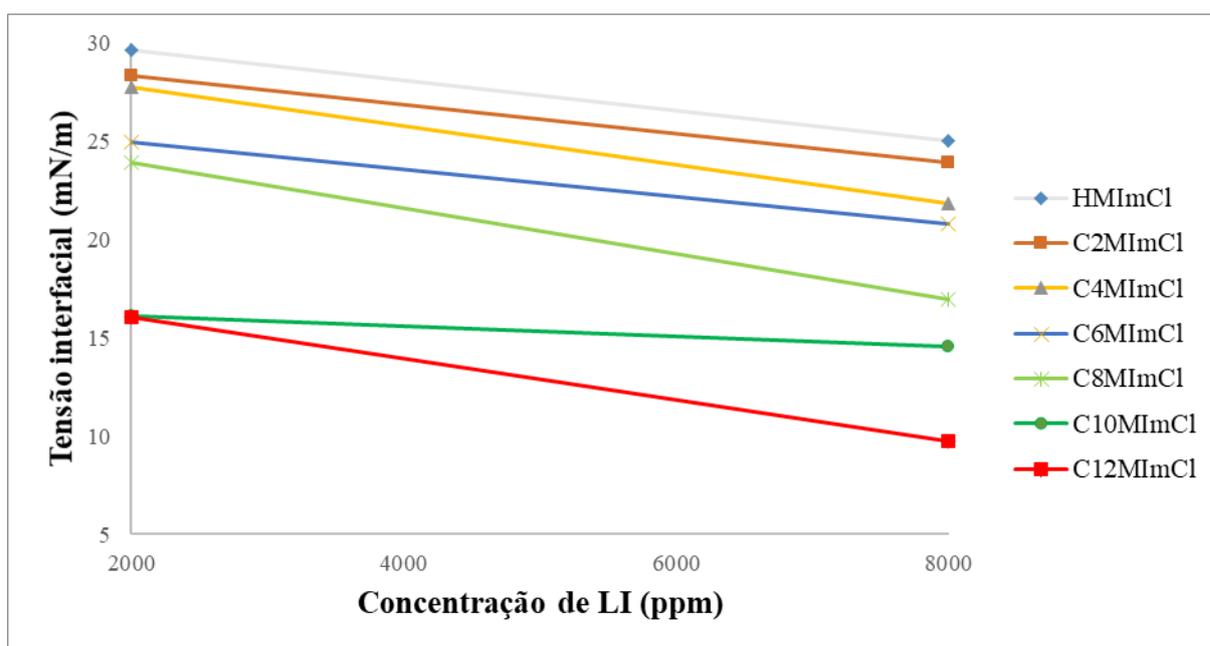
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TENSÃO SUPERFICIAL ENTRE LIs E ÓLEO

Em artigo de 2019 de Yahya e colaboradores [45] intitulado “Efeitos do comprimento da cadeia carbônica de líquidos iônicos baseados em imidazólio em interações entre óleo cru pesado e partículas de areia para recuperação avançada de óleo “ (tradução literal do inglês de “*Effects of carbon chain length of imidazolium-based ionic liquid in the interactions between heavy crude oil and sand particles for enhanced oil recovery*”) uma série de líquidos iônicos com cátion imidazólio e ânion cloreto foram diluídos em água deionizada até concentrações de 1000, 2000, 4000, 6000 e 8000 ppm para dar início às medidas de IFT. O método de anel foi utilizado onde 50 mL de solução aquosa dos LIs e 50 mL de óleo cru pesado foram colocados em contato e o anel inserido na interface entre as fases para medida de IFT entre elas. O óleo cru pesado foi obtido da Malásia e, segundo a ANP [31], por ser pesado possui grau API inferior a 22,3° e alta viscosidade.

A partir de dados experimentais coletados de gráficos de [45], construiu-se um gráfico adaptado (Figura 7) para demonstração do efeito de tamanho de cadeia lateral na diminuição da IFT.

Figura 7. Redução da tensão interfacial influenciada pelo tamanho de cadeia lateral.



Fonte: autora, 2020, adaptado de Yahya et al, 2019.

As principais informações passíveis de extração no gráfico são de fácil visualização. A redução no valor da tensão superficial ocorre tanto pelo aumento da concentração de líquido iônico, sendo qualquer um deles, e também pelo aumento do tamanho da cadeia carbônica. Em concentrações mais baixas de surfactantes, no caso os LIs, as moléculas estão dispersas como monômeros, que só começam a se agregar e formar micelas quando a CMC é atingida. Até o momento no qual a concentração crítica é atingida, o aumento da concentração de qualquer surfactante causa redução da IFT. Após alcançada a concentração de solução aquosa de LI em que ocorre a CMC e maior redução possível na IFT, um aumento na concentração de LI não causa mais mudança apreciável na IFT, que permanece praticamente constante. $[C_{12}MIm][Cl]$, o líquido iônico com maior cadeia carbônica, apresenta redução significativa da IFT, de 2000 a 8000 ppm, nos quais a tensão corresponde a 20,19 mN/m e 9,78 mN/m, respectivamente.

A cadeia carbônica do LI é responsável pelo caráter apolar da molécula e, à medida que é aumentada, aumenta também a hidrofobicidade do surfactante, assim diminuindo a CMC e aumentando o tamanho de micelas. Há um princípio na química intitulado de regra de Traube que pode ser aplicada para IFTs em interfaces óleo-água. O mesmo diz que em soluções aquosas de surfactantes pertencendo a séries homólogas, a concentração necessária para produzir a mesma queda na tensão superficial decai em um terço para cada grupo CH_2 (apolar) adicional na cadeia carbônica [46]. O fenômeno é pronunciado no gráfico da Figura 7 e embasado pelos valores retirados dele de tensão, em 8000 ppm, de 25,03 mN/m para $[HMIm][Cl]$ frente aos 9,78 mN/m para $[C_{12}MIm][Cl]$. A mudança no tamanho de cadeia hidrofóbica ligada ao cátion imidazólio segue a regra de Traube. O anel volumoso que age como a cabeça polar traz mais hidrofobicidade à molécula e aumenta a atividade interfacial. O aumento da cadeia lateral contrabalança esse fato e torna a molécula menos polar, favorecendo energeticamente a formação de micelas. As forças de van der Waals também entram em questão, trazendo a possibilidade de que a maior cadeia alquílica aumenta estas forças entre as cadeias alquílicas do óleo e do LI na interface óleo-água, favorecendo a redução da IFT. Por ter desempenho significativamente melhor na redução da IFT, o $[C_{12}MIm][Cl]$ é escolhido para dar seguimento aos estudos.

5.2 EFEITO DE LI NA IFT NA PRESENÇA AUSÊNCIA DE SALMOURA

Após análise e compreensão de resultados de [45], seguiu-se com foco na cadeia carbônica de doze carbonos, porém desta vez na sua capacidade de redução da IFT sob duas condições diferentes. O artigo de Hezave e colaboradores [47] intitulado Comportamento da tensão interfacial dinâmica entre óleo cru pesado e solução de líquido iônico (cloreto de 1-

dodecil-3-metilimidazólio ([C₁₂mim][Cl] + água destilada ou salina/óleo cru pesado) como novo surfactante (tradução literal do inglês de, “*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*”) de 2013, foi usado para obtenção de dados experimentais. O LI usado foi baseado no cátion imidazólio com cadeia lateral de doze carbonos ([C₁₂MIm][Cl]). O óleo cru foi obtido de campos de petróleo iranianos com API de 16,5°, ou seja, um óleo pesado. A água salina por sua vez era composta de 47020 ppm de íons Na⁺/K⁺ e 81650 ppm de íons Cl⁻. A tensão interfacial foi medida por método de gota girante, onde a solução de LI foi injetada como fase de fora e o óleo como solução de dentro no tubo. A velocidade de rotação variou entre 5000 e 6500 rpm.

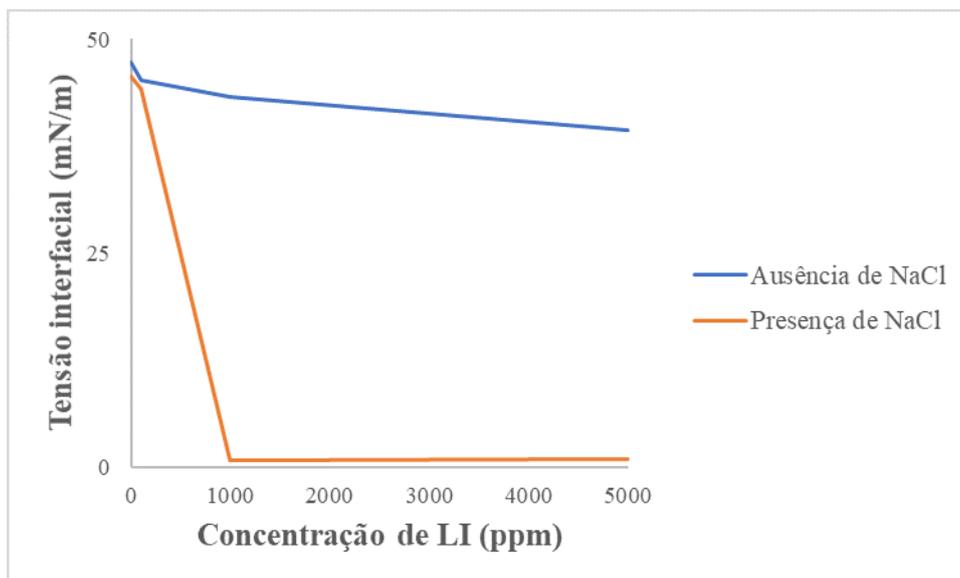
A Tabela 1 consiste em valores de IFT para cada concentração de solução de LI com ou sem íons cloreto. Para ilustração dos dados construiu-se o gráfico adaptado da Figura 8.

Tabela 1. Valores de IFT em quatro concentrações diferentes de LI.

Concentração (ppm) [C₁₂MIm][Cl]	IFT (mN/m) sem íons	IFT (mN/m) com íons
0	47,3	45,7
100	45,2	44,1
1000	43,3	0,83
5000	39,3	0,95

Fonte: autora, 2020, adaptado de Hezave et al, 2013.

Figura 8. Visualização do efeito da redução na IFT entre o óleo e a solução de LI ($C_{12}MIm.Cl$) na presença ou ausência de salinidade.



Fonte: autora, 2020, adaptado de Hezave et al, 2013.

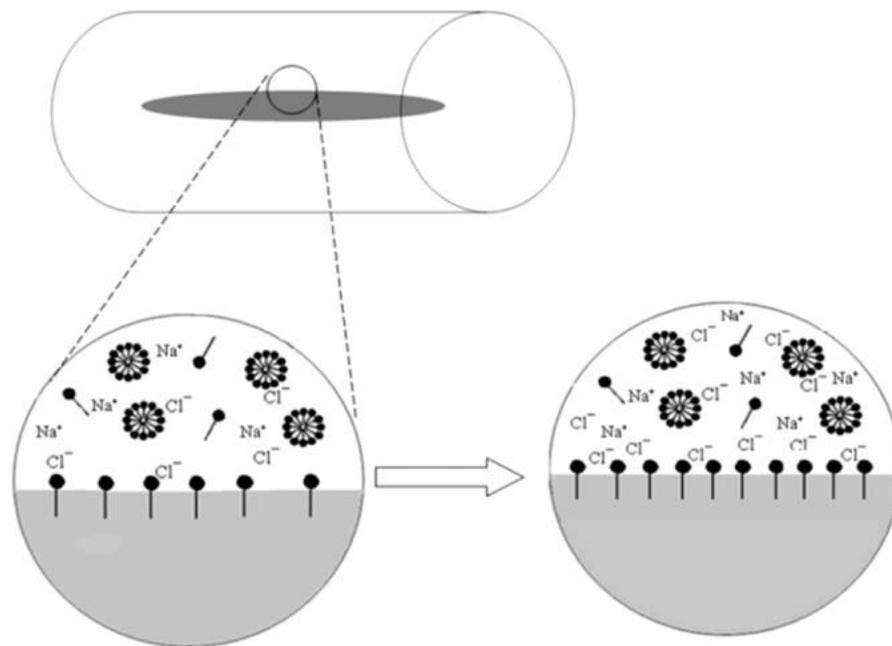
A análise do gráfico da Figura 8 e da Tabela 1 corrobora para uma mesma conclusão, de que o LI tem tendência de diminuir de maneira mais eficaz a IFT quando está em solução salina do que quando em água pura. Neste sentido, mesmo uma concentração mais baixa de LI foi capaz de causar uma brusca redução na IFT. A CMC para a solução com salmoura foi atingida em 1000 ppm com IFT em 0,83 mN/m. Como discutido anteriormente e observado na Tabela 1, uma vez atingida a CMC, a adição de maiores quantidades de LI não causa mudança evidente na IFT. Os experimentos com salmoura costumam ser realizados para simular condições reais em reservatórios de petróleo. Reservatórios com alta salinidade podem conter cerca de 10 a 15% em peso de sais. Surfactantes comuns já foram relatados por precipitarem em condições de alta salinidade, portanto os LIs são testados sob as mesmas condições para que se possa ter um comparativo entre eles e uma possível vantagem no uso dos últimos.

A propriedade de LIs tolerarem condições de alta salinidade pode ser explicada por meio de dois fenômenos. Surfactantes de LIs baseados no cátion imidazólio são de natureza catiônica com cargas positivas. Ao se acomodarem na interface com o óleo, a alta densidade de carga dos líquidos devido ao anel imidazólio dificulta a sua organização, causando repulsão. Pelo fato de as cargas estarem se repelindo, há uma diminuição na taxa com que o surfactante adsorve. Uma maneira de diminuir essa repulsão entre cargas de mesmo sinal é adicionando haletos que atuarão como contra-íons. A presença de ânions cloreto reduz a repulsão causada pela parte catiônica do LI e aumenta a atração elétrica que ocorre entre cargas opostas. Dessa forma a

força iônica aumenta, fazendo com que mais moléculas de surfactante possam se acomodar de forma compacta na interface. Uma vez que a concentração de surfactante na interface com o óleo aumenta, diminui a tensão interfacial.

A hidratação do sal tem um efeito positivo na redução da IFT, no caso de sais de cloreto. Por ser um íon relativamente pequeno em termos de raio, o cloreto presente na salmoura tem o maior efeito na hidratação. A presença de cloreto em solução faz com que as moléculas de água se aproximem do mesmo para que ocorra a polarização e assim a dissolução dos sais como NaCl faz com que a quantidade de água necessária para dissolver o surfactante diminua. Por estarem se dissolvendo, os sais dificultam a dissolução das moléculas de surfactante, o que faz com que essas acabem se deslocando mais para a superfície. Da mesma forma que a presença dos contraíons facilitava a acomodação do LI na interface, aqui o cloreto auxilia o movimento das moléculas de surfactante para a interface.

Figura 9. Efeito de íons Cl^- reduzindo a IFT tanto pelo efeito de contraíon quanto de hidratação.



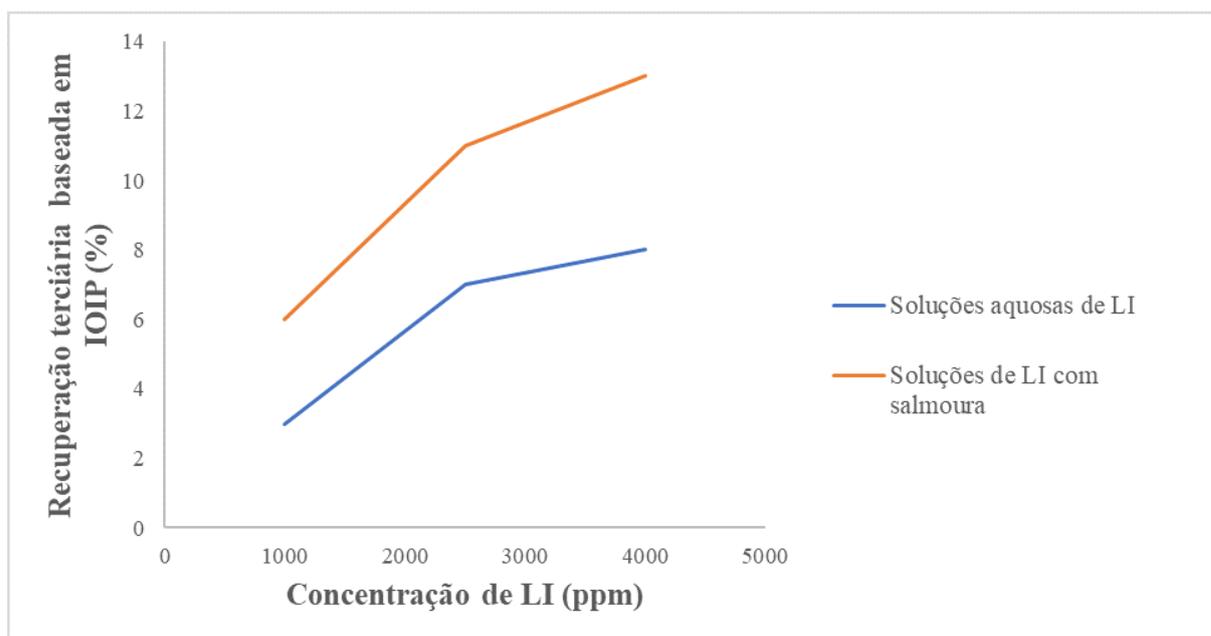
Fonte: Hezave et al, 2013.

5.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LI NA EOR

Por fim, um segundo artigo de Hezave e colaboradores de 2013 [48] intitulado “Investigando o efeito do líquido iônico (cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio ([C12mim][Cl])) na tensão interfacial água/óleo como novo surfactante” (tradução literal do inglês, “*Investigating the effect of ionic liquid (1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride*

([C12mim] [Cl]) on the water/oil interfacial tension as a novel surfactant”) foi utilizado para discussão da eficiência de LI na recuperação de óleo. Experimentos de injeção de fluidos em poços são usados para medir como eles interagem, com que facilidade eles fluem, o quanto ficam trapeados. No artigo mencionado acima seis amostras de poços tiveram suas porosidades medidas e foram colocados em suportes cujas pressões toleradas iam até 6000 psi. Diversos volumes de poro (PV) de salmoura foram injetados e então o óleo até que não se produza mais salmoura. Em seguida injeta-se salmoura até a saturação de óleo residual (S_{or}) que diz respeito ao óleo que permanece trapeado e não pode ser deslocado pelo fluido. Por fim, inicia-se a injeção de LI com volume constante de 0,6 PV. Dados experimentais extraídos do artigo de referência número 48 para construção do gráfico de recuperação terciária adicional por injeção de LI após injeção de água (Figura 10).

Figura 10. Recuperação terciária adicional por injeção de LI após injeção de água.



Fonte: autora, 2020, adaptado de Hezave et al, 2013.

Duas informações-chave podem ser retiradas da Figura 10. A primeira ratifica observações já discutidas na seção anterior: LIs não só toleram muito bem condições de alta salinidade como também são mais eficazes quando estão sob as essas condições. A recuperação terciária é escrita em forma de porcentagem e é baseada na quantidade original de óleo no local. Como já mencionado, a redução da IFT é um dos principais mecanismos pelos quais os surfactantes agem na EOR. E como demonstrado anteriormente neste estudo, os LIs diminuem

significativamente mais a IFT quando em condições salinas. Portanto é de fácil conclusão que quando estão nestas condições, os LIs aumentarão a recuperação terciária de óleo. Em segundo lugar está o fenômeno de aumento na recuperação terciária quando a concentração de LI é aumentada, tanto no caso de solução com água pura, como no caso de solução salina. Quando em água pura a recuperação terciária foi de 3 a 8% com concentrações de soluções de LI de 1000 e 4000 ppm, respectivamente. Já quando a solução de LI foi preparada com salmoura os percentuais de recuperação foram de 6 a 13% nas mesmas concentrações.

5.4 AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Realizou-se estimativa de custos para a síntese dos LIs de diferentes tamanhos de cadeia carbônica a partir de pesquisa de valores de reagentes no catálogo da Sigma-Aldrich. O investimento calculado para a produção dos LIs não leva em conta equipamentos e mão de obra, uma vez que a síntese tem procedimento análogo para cada um dos LIs. Os reagentes e quantidades utilizadas para a síntese foram retirados do artigo de referência número 49. A síntese ocorre por reação de 1-metilimidazólio (0,10 mol) com excesso de cloroalcano (0,11 mol). O produto é lavado três vezes com 50 mL de dietil éter. Para o comparativo, foram levados em conta os seguintes LIs: [C₁₂MIm][Cl], [C₁₀MIm][Cl], [C₈MIm][Cl], [C₆MIm][Cl] e [C₄MIm][Cl]. Os dois líquidos de menor cadeia (metil e etil) não fizeram parte do comparativo por possuírem capacidade muito inferior de reduzirem a IFT como discutido anteriormente. A Tabela 2 abrange os valores para síntese em laboratório e a Tabela 3 os custos para a produção de 1kg dos LIs mencionados.

Tabela 2. Custo de reagentes utilizados para síntese dos líquidos iônicos, onde todos levam a mesma quantidade de 1-metil imidazólio e dietil éter, variando apenas o cloro alciano adicionado.

Reagente	Quantidade	Valor	Pureza	Quantidade usada (mL)	Custo (R\$)
1-metil imidazólio	1L	R\$ 1.812,00	≥99%	7,97	R\$ 14,44
1-clorododecano	1L	R\$ 1.084,00	≥97%	25,93	R\$ 28,11
1-clorodecano	500g	R\$ 1.748,00	98%	22,40	R\$ 67,96
1-clorooctano	500mL	R\$ 538,00	99%	18,72	R\$ 20,14
1-clorohexano	500mL	R\$ 1.415,00	99%	15,09	R\$ 42,72
1-clorobutano	1L	R\$ 595,00	≥99,8%	11,49	R\$ 6,84
dietil éter	1L	R\$ 164,00	≥99,9%	150,00	R\$ 24,60

¹Tamanho de embalagem mais econômica comercializada pela Sigma-Aldrich.

Tabela 3. Investimento para a síntese de laboratório de cada LI e estimativa de investimento para produção de um quilo de LI.

Líquido iônico	Investimento/0,1mol		Investimento/kg	
[C12MIm][Cl]	R\$	67,15	R\$	2.340,76
[C10MIm][Cl]	R\$	107,01	R\$	4.144,33
[C8MIm][Cl]	R\$	59,18	R\$	2.564,40
[C6MIm][Cl]	R\$	81,76	R\$	4.033,20
[C4MIm][Cl]	R\$	45,88	R\$	2.626,66

Além das conclusões obtidas na seção anterior de que [C₁₂MIm][Cl] possui a melhor capacidade de redução de IFT e menor valor de CMC, é possível notar pela tabela 3 que ele possui o custo mais baixo para síntese frente os LIs de cadeia menor, R\$ 2340,76 para produção de 1,0 kg. Uma segunda pesquisa no catálogo da Sigma-Aldrich indicou o valor de R\$ 1827,00 por quilo do surfactante comercial CTAB. Apesar de possuir um custo cerca de 20% mais baixo que [C₁₂MIm][Cl], alguns fatores devem ser levados em conta. Em estudo de 2017 [50], CTAB foi comparado com surfactantes de LIs possuindo o mesmo tamanho de cadeia carbônica e mesmo ânion. Em condições de alta salinidade, o surfactante comercial não teve a mesma eficácia em reduzir a IFT do que o LI (3,8 mN/m para o LI e 7,7 mN/m para CTAB). O mesmo estudo apontou que após experimentos de injeção o LI mantém sua eficiência quando comparado com CTAB, dessa forma podendo ser reciclado e, portanto, se tornando uma alternativa economicamente viável para EOR.

5.5 IMPACTO DOS RESULTADOS NA PRODUTIVIDADE E/OU TECNOLOGIA

Este trabalho vem de encontro a uma série de estudos que propõe o uso de líquidos iônicos na recuperação avançada de petróleo. A demanda mundial por energia segue crescendo e impulsionando o aumento dos preços do óleo [2]. A abordagem proposta é que os métodos avançados possam recuperar cerca de metade do óleo original que fica trapeado nos reservatórios após a extração e injeção de água. Apesar do trabalho não trazer novos resultados, as discussões e conclusões corroboram com a proposta de usar LIs como novos surfactantes em detrimento de outros surfactantes convencionais utilizados que não possuem tanta eficácia em alguns casos (vide Seção 5.2) quanto os líquidos iônicos.

6 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi acrescentar alguns comparativos às discussões sobre temas atuais como demanda de energia e utilização de compostos químicos moduláveis, mesmo que de maneira singela. Quando comparados com dez anos atrás, os artigos publicados sobre líquidos iônicos para recuperação avançada de petróleo eram apenas uma fração da quantidade publicada hoje. O que age como indicativo de que os LIs vêm sendo cada vez mais propostos como alternativas para processos outrora feitos sem tanta eficácia. Ainda estão em progresso estudos que procuram LIs adequados para aplicação em EOR em diferentes tipos de reservatórios. Dependendo das suas propriedades e estruturas flexíveis eles podem ser ditos como promissores para injeção em reservatórios de petróleo. Neste trabalho, LIs baseados no cátion imidazólio tiveram suas propriedades discutidas a fim de que possam ser consolidados como alternativas a outros surfactantes convencionais em EOR.

O principal parâmetro discutido foi a redução da tensão interfacial pelos LIs para que o óleo residual que fica preso por forças capilares possa ganhar mobilidade. Nesse quesito a primeira discussão incluiu sete diferentes tamanhos de cadeia carbônica ligados ao anel imidazólio. À medida que a cadeia aumenta, aumenta também a redução da IFT e esse fato foi explicado pelo aumento da hidrofobicidade do surfactante, tornando-o menos polar e favorecendo energeticamente a formação de micelas. O LI com cadeia de doze carbonos então foi escolhido para passar por ensaio de salinidade. Em presença de NaCl, $[C_{12}MIm][Cl]$ pode reduzir bruscamente a IFT, quando comparado com a solução com água pura, mesmo em concentrações mais baixas. O que indica que a CMC é atingida em menores concentrações quando em presença de sais. Por fim, um experimento de injeção de líquido iônico em amostras de rocha trouxe à luz o fato de que quanto maior é a concentração de LI injetada, maior é a recuperação terciária de óleo.

Estudos já indicavam que, na maioria dos casos, líquidos iônicos seguiam o mesmo mecanismo de formação de micelas que surfactantes convencionais. No entanto, por poderem ser sintetizados de acordo com a aplicação desejada, eles possuem propriedades diferentes que os habilitam a serem usados na recuperação de óleo, mesmo em condições severas de salinidade. Situação na qual os surfactantes convencionais perdem eficácia. A pretensão das discussões aqui feitas é impulsionar ainda mais a procura por novos líquidos iônicos apropriados para EOR e, quem sabe, que sejam de natureza 100% biodegradável bem como mantendo as propriedades de alta atividade superficial e versatilidade de funcionalização.

7 REFERÊNCIAS

- [1] Ionic Liquids. SciFinder (banco de dados). Disponível em <https://scifinder.cas.org> (via Portal Capes). Acesso em: 28 out. 2020.
- [2] Firmino, P. C. O. D. S. (2016). Estudo da influência de sistemas microemulsionados na molhabilidade de arenitos e na recuperação avançada de petróleo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [3] Santos, F. K. G. D. (2009). Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- [4] Willhite, G. P. (1986). Waterflooding
- [5] Banat, I. M., Makkar, R. S., & Cameotra, S. S. (2000). Potential commercial applications of microbial surfactants. *Applied microbiology and biotechnology*, 53(5), 495-508.
- [6] Johnson, K. E. (2007). What's an ionic liquid?. *Interface-Electrochemical Society*, 16(1), 38-41.
- [7] Li, X., Bai, Y., Sui, H., & He, L. (2018). Understanding desorption of oil fractions from mineral surfaces. *Fuel*, 232, 257-266.
- [8] Dupont, J., de Souza, R. F., & Suarez, P. A. (2002). Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical reviews*, 102(10), 3667-3692.
- [9] Zhang, S., Zhang, Q., & Zhang, Z. C. (2004). Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(2), 614-622.
- [10] Bera, A., & Belhaj, H. (2016). Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery—a state-of-the-art review. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 177-188.
- [11] Galgano, P. D., & El Seoud, O. A. (2010). Micellar properties of surface-active ionic liquids: a comparison of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride with structurally related cationic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 345(1), 1-11.
- [12] Brown, P., Butts, C., Dyer, R., Eastoe, J., Grillo, I., Guittard, F., ... & Heenan, R. (2011). Anionic surfactants and surfactant ionic liquids with quaternary ammonium counterions. *Langmuir*, 27(8), 4563-4571.
- [13] Bowers, J.; Butts, C. P.; Martin, P. J.; Vergara-Gutierrez, M. C.; Heenan, R. K. *Langmuir* 2004, 20, 2191.

- [14] Moroi, Y. (1992). *Micelles: theoretical and applied aspects*. Springer Science & Business Media.
- [15] Myers, D. (1999). *Surfaces, interfaces, and colloids* (Vol. 415). New York: Wiley.
- Rangel-Yagui, C., Pessoa-Jr, A., & Blankschtein, D. (2004). Two-phase aqueous micellar systems: an alternative method for protein purification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21(4), 531-544.
- [16] Burguera, J.L.; Burguera, M. (2004) Analytical applications of organized assemblies for on-line spectrometric determinations: Present and future. *Talanta*, 64 (5): 1099 – 1108
- [17] Akbaş, H., Işcan, M., & Sidim, T. (2000). Composition of mixed anionic/nonionic surfactant micelles. *Journal of Surfactants and Detergents*, 3(1), 77-80.
- [18] Benzagouta, M. S., AlNashef, I. M., Karnanda, W., & Al-Khidir, K. (2013). Ionic liquids as novel surfactants for potential use in enhanced oil recovery. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(11), 2108-2117.
- [19] Muggeridge, A., Cockin, A., Webb, K., Frampton, H., Collins, I., Moulds, T., & Salino, P. (2014). Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2006), 20120320.
- [20] Kokal, S., & Al-Kaabi, A. (2010). Enhanced oil recovery: challenges & opportunities. *World Petroleum Council: Official Publication*, 64.
- [21] Gaspar, A. T. F. D. S., & Suslick, S. B. (2008). Modelo dinâmico de sequestro geológico de CO₂ em reservatórios de petróleo. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(1 suppl), 39-60.
- [22] Matte, A. D. C. (2011). Métodos especiais de recuperação avançada de petróleo utilizando injeção de dióxido de carbono gasoso e seus processos derivados.
- [23] Sheng, J. J. (2010). *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*. Gulf Professional Publishing.
- [24] Kwok, W., Hayes, R. E., & Nasr-El-Din, H. A. (1995). Modelling dynamic adsorption of an anionic surfactant on Berea sandstone with radial flow. *Chemical engineering science*, 50(5), 769-783.
- [25] Ayirala, S. C., & Rao, D. N. (2004). Multiphase flow and wettability effects of surfactants in porous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 241(1-3), 313-322.

- [26] Dahbag, M. B., AlQuraishi, A., & Benzagouta, M. (2015). Efficiency of ionic liquids for chemical enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 5(4), 353-361.
- [27] Udeagbara, S. G. (2010). *Effect of temperature and impurities on surface tension of crude Oil*. Universal-Publishers.
- [28] Hartland, S. (Ed.). (2004). *Surface and interfacial tension: measurement, theory, and applications*. CRC Press.
- [29] Karnanda, W., Benzagouta, M. S., AlQuraishi, A., & Amro, M. M. (2013). Effect of temperature, pressure, salinity, and surfactant concentration on IFT for surfactant flooding optimization. *Arabian Journal of Geosciences*, 6(9), 3535-3544.
- [30] Dahbag, M. B., AlQuraishi, A., & Benzagouta, M. (2015). Efficiency of ionic liquids for chemical enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 5(4), 353-361.
- [31] Rosa, A. J., de Souza Carvalho, R., & Xavier, J. A. D. (2006). *Engenharia de reservatórios de petróleo*. Interciência.
- [32] Salas, M. K. S. (2014). *Estudo da Injeção de Água na Recuperação Melhorada de Petróleo: Efeito da Salinidade e Surfactante (Dissertação doutorado, PUC-Rio)*.
- [33] Brasil. Agência Nacional do Petróleo. Portaria n° 009, de 21 de janeiro de 2000. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 24 de janeiro de 2000*.
- [34] Paul, B. K., & Moulik, S. P. (2015). *Ionic liquid-based surfactant science: formulation, characterization, and applications*. John Wiley & Sons.
- [35] Bowers, J., Butts, C. P., Martin, P. J., Vergara-Gutierrez, M. C., & Heenan, R. K. (2004). Aggregation behavior of aqueous solutions of ionic liquids. *Langmuir*, 20(6), 2191-2198.
- [36] Smirnova, N. A., & Safonova, E. A. (2010). Ionic liquids as surfactants. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 84(10), 1695-1704.
- [37] Cao, N., Mohammed, M. A., & Babadagli, T. (2017). Wettability alteration of heavy-oil-bitumen-containing carbonates by use of solvents, high-pH solutions, and nano/ionic liquids. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 20(02), 363-371.
- [38] Mohammed, M. A., & Babadagli, T. (2016). Experimental investigation of wettability alteration in oil-wet reservoirs containing heavy oil. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 19(04), 633-644.
- [39] Pereira, J. F., Costa, R., Foios, N., & Coutinho, J. A. (2014). Ionic liquid enhanced oil recovery in sand-pack columns. *Fuel*, 134, 196-200.

- [40] Williams, P., Lupinsky, A., & Painter, P. (2010). Recovery of bitumen from low-grade oil sands using ionic liquids. *Energy & fuels*, 24(3), 2172-2173.
- [41] Painter, P., Williams, P., & Mannebach, E. (2010). Recovery of bitumen from oil or tar sands using ionic liquids. *Energy & Fuels*, 24(2), 1094-1098.
- [42] Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). Green chemistry. *Frontiers*, 640.
- [43] Diallo, A. O., Len, C., Morgan, A. B., & Marlair, G. (2012). Revisiting physico-chemical hazards of ionic liquids. *Separation and purification technology*, 97, 228-234.
- [44] Dharaskar Swapnil, A. (2012). Ionic liquids (a review): the green solvents for petroleum and hydrocarbon industries. *Research Journal of Chemical Sciences*. ISSN, 2231, 606X.
- [45] Yahya, M. S., Sangapalaarachchi, D. T., & Lau, E. V. (2019). Effects of carbon chain length of imidazolium-based ionic liquid in the interactions between heavy crude oil and sand particles for enhanced oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 274, 285-292.
- [46] Attwood, D. (2012). *Surfactant systems: their chemistry, pharmacy and biology*. Springer Science & Business Media.
- [47] Hezave, A. Z., Dorostkar, S., Ayatollahi, S., Nabipour, M., & Hemmateenejad, B. (2013). 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*, 187, 83-89.
- [48] Hezave, A. Z., Dorostkar, S., Ayatollahi, S., Nabipour, M., & Hemmateenejad, B. (2013). 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*, 421, 63-71.
- [49] Yousefi, M., Naseri, A., Abdouss, M., & Beigi, A. M. (2017). Synthesis and characterization of eight hydrophilic imidazolium-based ionic liquids and their application on enhanced oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 248, 370-377.
- [50] Nandwani, S. K., Malek, N. I., Lad, V. N., Chakraborty, M., & Gupta, S. (2017). Study on interfacial properties of Imidazolium ionic liquids as surfactant and their application in enhanced oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 516, 383-393.