

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS PARA SEREM APLICADOS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO.

C.B.M. Lima¹; G.F.D. Ferreira^{2,3}; S. Mattedi²; L.C.L. Santos²; A.K.C.L. Lobato^{2,3}

¹Universidade Federal da Bahia, Graduação em Engenharia Química;

²Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química;

³Universidade Salvador, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI.

E-mail para contato: carolbastos_@hotmail.com

Resumo: A indústria de petróleo enfrenta desafios com a retenção de petróleo nos reservatório, após anos de exploração. Por isso, métodos de recuperação foram desenvolvidos para produzir o óleo residual, como os métodos químicos (CEOR). Recentemente, os líquidos iônicos vêm ganhando visibilidade e espera-se que, na CEOR, o Líquido Iônico (LI) diminua a Tensão Interfacial (TIF) entre o óleo e a água e aumente a viscosidade do fluido injetado. O objetivo do trabalho é estudar o líquido iônico [2HEA][H_x] com o intuito de avaliar a influência da sua concentração e da salinidade na tensão interfacial entre o petróleo e uma solução de líquido iônico, através do planejamento estatístico de experimentos. A partir do planejamento, verificou-se que o LI [2HEA][H_x] foi capaz de diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água e que tanto a concentração de líquido iônico quanto a de sal foram significativas para a redução da tensão interfacial.

Palavras-chave: Petróleo, Líquido iônico, Tensão Interfacial, Planejamento estatístico.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de petróleo enfrenta alguns desafios como a baixa eficiência dos mecanismos da etapa de produção. Esse fato faz com que mesmo após anos de exploração, grande parte do petróleo continue retido no reservatório. Por isso, diversos métodos de recuperação foram desenvolvidos com intuito de produzir o óleo residual. Os métodos químicos (CEOR) são os mais utilizados para recuperação avançada de petróleo (Sakthivel *et al.*, 2015).

Novos materiais com maior custo benefício e menos agressivos ao meio ambiente estão sendo estudados para aplicação na CEOR. Recentemente, os Líquidos Iônicos (LI's) vêm ganhando muita atenção como uma alternativa aos surfactantes (Bera e Belhaj, 2016). Na CEOR, espera-se que o líquido iônico diminua a Tensão Interfacial (TIF) entre o petróleo e a rocha pela alteração da molhabilidade da rocha e aumente (em alguns casos) a viscosidade do fluido injetado. O LI chama atenção para CEOR devido as suas propriedades como alta estabilidade térmica em uma ampla faixa de temperatura, não inflamabilidade e solubilidade em muitos compostos orgânicos e inorgânicos. Os LI's modificados pela adição de uma cadeia alquílica são considerados para aplicação em CEOR devido a sua capacidade de diminuir a tensão interfacial e

capacidade de formar micelas. Ensaios de laboratório mostraram que os líquidos iônicos diminuem a tensão interfacial mesmo em altas temperaturas e alta salinidade (Hezave *et al.*, 2013).

Bin-Dahbag *et al.* (2015) estudaram algumas propriedades dos líquidos iônicos. Os autores afirmaram que os líquidos iônicos devem ser solúveis em água e o diagrama de fases deve ser feito entre o LI, a água e o óleo juntamente com os testes de tensão interfacial. É importante medir a TIF em diferentes concentrações de sal para identificar a salinidade ótima do sistema. O estudo mostrou que à medida que aumenta o tamanho da cadeia alquílica de um LI, aumenta a capacidade de diminuir a TIF devido à alta atividade superficial.

Cao *et al.* (2015) e Mohammed e Babadagli (2016) estudaram a alteração da molhabilidade da rocha pela adição dos líquidos iônicos com base em imidazol. Os resultados mostraram que os LI's mudaram a molhabilidade da rocha de molhável a óleo para molhável a água. Cao *et al.* (2015) sugerem que a escolha do LI para esse fim seja feita baseada nas cargas da rocha reservatório. Como os carbonatos são carregados positivamente, é indicado utilizar um LI catiônico para diminuir a adsorção do mesmo na rocha. Já para arenitos, é aconselhável utilizar LI's aniônicos, uma vez que já existem íons negativos na superfície da rocha. Sakhivel *et al.* (2016) verificaram que os líquidos iônicos diminuem a tensão interfacial entre o óleo cru e a solução de líquido iônico. Testes de deslocamentos foram realizados utilizando uma mistura de LI, polímeros, surfactante e sal constatando sua eficácia para recuperar petróleo. Com base nas informações obtidas na literatura esse estudo propõe a síntese do líquido iônico [2HEA][H_x] com o intuito de avaliar a influência da sua concentração e da salinidade na tensão interfacial entre o petróleo e uma solução de líquido iônico, através do planejamento estatístico de experimentos.

METODOLOGIA

2.1 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO

A síntese do líquido iônico foi realizada seguindo a metodologia descrita por Ferreira *et al.*, 2017, onde foi baseada na reação de neutralização entre o ácido hexanóico e a base 2-hidroxietilamina que originou o líquido iônico Hexanoato de 2hidroxietil amônio.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO

O líquido iônico foi caracterizado através da metodologia descrita por Ferreira *et al.*, 2017, onde analisou-se a viscosidade, massa específica, teor de umidade e concentração micelar crítica (CMC).

2.3 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DE EXPERIMENTOS

Visando analisar quais variáveis exercem maior influência na redução da tensão interfacial foi realizada um planejamento estatístico de experimentos. Neste estudo, as variáveis estudadas (variáveis independentes) foram concentração de sal (NaCl) e concentração de líquido iônico em uma solução contendo água deionizada. A variável de resposta (variável dependente) foi a tensão interfacial entre a água e o óleo de soja. O ideal seria utilizar petróleo nos experimentos de tensão interfacial, porém as condições de operação do equipamento utilizado para avaliar a tensão não permitiram a utilização do óleo de forma a fornecer resultados confiáveis. Portanto, foi utilizado nestes testes o óleo de soja, uma substância de fácil acesso, fácil manuseio e baixo custo.

O método utilizado foi o DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional), seguindo a matriz demonstrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Matriz do DCCR com os níveis das variáveis independentes.

Ensaio	LI	NaCl
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Como pode ser visto na Tabela 1, foram realizados 11 ensaios. A Tabela 2 apresenta os valores de máximo, de mínimo e o ponto central utilizado para cada variável do planejamento.

Tabela 2 – Valores das variáveis independentes do planejamento.

Variável	-1,41	-1	0	+1	1,41
LI (PPM)	100	14.624	50.050	85.476	100.000

NaCl (%) 0 1,465 5 8,35 10

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO LI

O teor de umidade para o líquido iônico [2HEA][H_x] foi de 0,25% em massa. A massa específica a 60°C foi de 999,64 ρ/ kg.m³. A viscosidade a 60°C foi de 128,78mPa/s. O [2HEA][H_x] apresentou a cmc em 30.000 ppm quando a tensão foi igual a 36,4 mN/m.

3.2 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

A Tabela 3 apresenta os resultados de todos os ensaios do líquido iônico.

Tabela 3 - Matriz de planejamento para o líquido [2HEA][H_x].

Ensaio	LI (PPM)	SAL (%)	Tensão Interfacial (mN/m)
1	14.624	1,46	11,5
2	85.476	1,46	10,1
3	14.624	8,54	12,4
4	85.476	8,54	7,2
5	100	5,00	15,6
6	100.000	5,00	8,1
7	50.050	0,00	11,9
8	50.050	10,00	8,9
9	50.050	5,00	10,8
10	50.050	5,00	10,6
11	50.050	5,00	10,3

A partir desses resultados, foi realizado o planejamento estatístico do tipo DCCR com o intervalo de confiança de 90%.

Assim, foi obtido o R² no valor de 0,92034 que mostra que o modelo tem significância estatística para esse intervalo. Além disso, concluiu-se que as variáveis significativas foram concentração de LI, concentração de NaCl e a interação linear entre elas. Porém, o efeito quadrático da concentração de LI e de NaCl não foram significativas. Foi realizada uma nova regressão somente com as variáveis significativas e os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Efeito estimados das variáveis e suas interações para o [2HEA][Hx] ignorando as variáveis não significativas.

fator	Efeito	P	-90,00% (Limite de confiança)	90,00% (Limite de confiança)	Coefficientes
Interação principal	10,67	0,000000	10,13	11,21	10,67
(1)LI (PPM) (L)	-4,30	0,000358	-5,57	-3,03	-2,15
(2) NaCl(%) (L)	-1,56	0,052485	-2,83	-0,29	-0,78
1L by 2L	-1,90	0,08	-3,69	-0,11	-0,95

A Tabela 5 apresenta a Análise de Variância (ANOVA) utilizada para avaliar a significância estatística do modelo.

Tabela 5 - ANOVA para o líquido [2HEA][Hx].

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

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

Com a nova regressão, o novo valor de R^2 é menor em relação ao primeiro, porém essa diminuição é esperada devido à exclusão de algumas variáveis.

A partir da Tabela 5, e fazendo o teste de Fisher, o valor da média de F_{cal} foi igual a 16,93 enquanto que o F_{tab} foi igual a 3,07. Como $F_{cal} > F_{tab}$, pode-se afirmar que o modelo é estatisticamente significativo.

A Tabela 6 foi construída para comparar os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo.

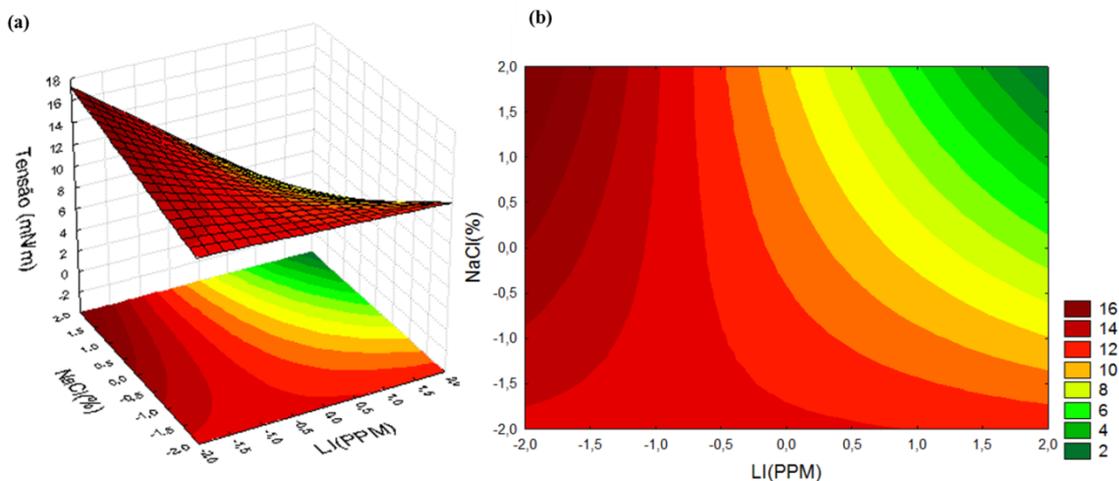
Tabela 6 - Valores experimentais e calculados de tensão interfacial para o [2HEA][Hx].

Tensão experimental (mN/m)	Tensão calculada (mN/m)	Erro absoluto	Erro relativo (%)
11,50	12,65	1,15	10,03%
10,10	10,25	0,15	1,51%

12,40	12,99	0,59	4,78%
7,20	6,79	-0,41	-5,67%
15,60	13,71	-1,89	-12,09%
8,10	7,63	-0,47	-5,79%
11,90	11,78	-0,12	-1,04%
8,90	9,57	0,67	7,52%
10,80	10,67	-0,13	-1,18%
10,60	10,67	0,07	0,69%
10,30	10,67	0,37	3,62%

Analisando os resultados e os erros calculados, é possível admitir que o modelo descreve resultados satisfatórios. Assim, após validar o modelo, foram plotadas a superfície de resposta e a curva de nível para melhor visualização da influência das variáveis na tensão interfacial (Figura 2).

Figura 2 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para o [2HEA][Hx]



Analisando a Figura 2, é possível verificar a diminuição da tensão interfacial com o aumento da concentração de LI e da concentração de sal. A diminuição da tensão interfacial ocorre mais acentuadamente em uma concentração de sal mais elevada. Isso ocorre porque o [2HEA][Hx] apresenta uma hidroxila em sua estrutura, consequentemente possui uma maior afinidade pela água. Ao adicionar sal, a constante dielétrica da água aumenta, diminuindo a afinidade do LI com a água, o que faz com que os íons do líquido iônico tendam a migrar preferencialmente para interface do líquido diminuindo a tensão interfacial.

Seguindo o mecanismo descrito por Hezave *et al.* (2013) e Sakthivel *et al.* (2017) em soluções isentas de sal, pode haver a repulsão entre os íons de mesma carga do líquido iônico. Quando isso ocorre, o LI não é capaz de se distribuir eficientemente na interface do sistema, aumentando a tensão interfacial. Porém, nota-se que, à medida que se adiciona sal à solução, a tensão interfacial diminui, porque os íons do sal ajudam a estabilizar essas repulsões que ocorrem na interface entre a solução e o óleo.

3. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o modelo gerado a partir do planejamento estatístico de experimentos para o líquido [2HEA][Hx] foi estatisticamente significativo. Para esse modelo, tanto a concentração de líquido iônico quanto a de sal foram significativas para a diminuição da tensão interfacial entre a água e o petróleo.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESB/SECTI e ao CNPq (Processo 306640/2016-3), o apoio financeiro para a realização deste trabalho.

5. REFERÊNCIAS

Bera, A.; Belhaj, H. *A comprehensive review on characterization and modeling of thick capillary transition zones in carbonate reservoirs*. Journal of Unconventional Oil and Gas Resources, v. 16, p. 76-89, 2016.

Bin-Dahbag, M.; AlQuraishi, A.; Benzagouta, M. *Efficiency of ionic liquids for chemical enhanced oil recovery*, Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. v. 5 (4), p. 353–361, 2015.

Cao, N.; Mohammed, M.A.; Babadagli, T. *Wettability Alteration of Heavy-Oil/Bitumen Containing Carbonates Using Solvents, High pH Solutions and Nano/Ionic Liquids*, Paper OTC-26068-MS, Apresentado no OTC Brazil, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

Hezave, A.Z.; Dorostkar, S.; Ayatollahi, S; Nabipour, M.; Hemmateenejad, B. *Investigating the effect of ionic liquid (1-dodecyl-3- methylimidazolium chloride ([C12mim][Cl])) on the water/oil*

interfacial tension as a novel surfactante. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 421, p. 63–71, 2013.

Mohammed, M.A; Babadagli, T. *Experimental investigation of wettability alteration in oil-wet reservoirs containing heavy oil*, SPE Reservoir Evaluation & Engineering. SPE-170034-PA, v. 19, 2016.

Sakthivel, S.; Velusamy, S.; Gardas, R.L.; Sangwai, J.S. *Use of aromatic ionic liquids in the reduction of surface phenomena of crude oil–water system and their synergism with brine*. Industrial Engineering Chemistry Research v. 54, p. 968–978, 2015.

Sakthivel, S.; Gardas, R. L.; Sangwai, J. S. *Effect of alkyl ammonium ionic liquids on the interfacial tension of the crude oil–water system and their use for the enhanced oil recovery using ionic liquid-polymer flooding*. Energy & Fuels, v. 30, n. 3, p. 2514-2523, 2016.

Ferreira, G. F. D.; Ferreira, P. I. S.; Mattedi, S.; Santos, L. C. L.; Lobato, A. K. C. L. *Avaliação das Propriedades de Líquidos Iônicos a Base de Hexanoato para Futuros Testes de Recuperação Avançada de Petróleo*. IX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, CBTERMO 2017.