

Sistema FIEB

**SENAI  
CIMATEC**

PELO FUTURO DA INOVAÇÃO

CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC

PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU

PRH 27.1 ANP / FINEP/ SENAI CIMATEC

Exploração, Desenvolvimento e Produção de Petróleo, Gás Natural e  
Biocombustível



**anp**  
Agência Nacional  
do Petróleo,  
Gás Natural e Biocombustíveis



**PRH 27.1**

BEATRIZ ALMEIDA CARNEIRO PALMEIRA

## **ESTUDO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS**

Salvador

2023

BEATRIZ ALMEIDA CARNEIRO PALMEIRA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS DOS  
LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* do Centro Universitário SENAI CIMATEC como requisito parcial para obtenção do título de Mestrado Profissional em Desenvolvimento Sustentável.

Orientador: Profa. Dra. Lílian Lefol Nani Guarieiro.

Coorientadores: Prof. Dr. Gabriel de Veiga Cabral Malgaresi; Prof. Dr. Claudio Dariva

Salvador

2023

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Centro Universitário SENAI CIMATEC

P172e Palmeira, Beatriz Almeida Carneiro

Estudo das propriedades interfaciais de líquidos iônicos próticos. / Beatriz Almeida Carneiro Palmeira. – Salvador, 2023.

75 f. : il. color.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Lílian Lefol Nani Guarieiro.

Coorientador: Prof. Dr. Gabriel de Veiga Cabral Malgaresi.

Coorientador: Prof. Dr. Cláudio Dariva.

Dissertação (Mestrado Profissional em Desenvolvimento Sustentável) – Programa de Pós-Graduação, Centro Universitário SENAI CIMATEC, Salvador, 2023.

Inclui referências.

1. Petróleo. 2. Recuperação avançada. 3. Líquidos iônicos. 4. Surfactantes. I. Centro Universitário SENAI CIMATEC. II. Guarieiro, Lílian Lefol Nani. III. Malgaresi, Gabriel de Veiga Cabral. IV. Dariva, Cláudio. V. Título.

CDD 660.2

**CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC****Mestrado Profissional em Desenvolvimento Sustentável**

A Banca Examinadora, constituída pelos professores abaixo listados, aprova a Defesa de Mestrado, intitulada “**Estudo das propriedades interfaciais de líquidos iônicos próticos**” apresentada no dia 02 de março de 2023, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Desenvolvimento Sustentável.

Assinado eletronicamente por:  
LILIAN Lefol Nani Guarieiro  
CPF: \*\*\*.720.076-\*\*  
Data: 29/03/2023 08:56:47 -03:00



Orientadora:

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lilian Lefol Nani Guarieiro**  
SENAI CIMATEC

Assinado eletronicamente por:  
Gabriel de Veiga Cabral Malgaresi  
CPF: \*\*\*.536.552-\*\*  
Data: 29/03/2023 20:01:09 -03:00



Coorientador:

**Prof. Dr. Gabriel de Veiga Cabral Malgaresi**  
FIEB

Electronically signed by:  
Cláudio Dariva  
CPF: \*\*\*.942.060-\*\*  
Date: 3/29/2023 9:15:31 AM -03:00



Coorientador:

**Prof. Dr. Cláudio Dariva**  
UNIT

Assinado eletronicamente por:  
Sabrina Teixeira Martinez  
CPF: \*\*\*.830.110-\*\*  
Data: 29/03/2023 12:36:00 -03:00



Membro Interno:

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sabrina Teixeira Martinez**  
SENAI CIMATEC

Assinado eletronicamente por:  
Silvana Mattedi e Silva  
CPF: \*\*\*.240.105-\*\*  
Data: 29/03/2023 09:00:52 -03:00



Membro Externo:

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Silvana Mattedi e Silva**  
UFBA

*Dedico este trabalho a família Palmeira.*

## AGRADECIMENTOS

Mais uma trajetória tão desejada foi concluída, sou privilegiada por encontrar pelo caminho anjos que me fortaleceram e me deram apoio para dar continuidade ao projeto. São tantos os que fizeram parte que não há palavras suficientes para saudar o quanto sou grata.

À Deus e a ancestralidade serão sempre o meu maior agradecimento. São os que me mantêm de pé, me fortalecem, me ampararam nos momentos de fraqueza e me permitiram concluir essa etapa acadêmica.

Agradeço a mim, homenageando a minha coragem, a minha determinação e bravura para enfrentar os desafios durante o mestrado. Aprendi em dois anos que é a curiosidade caminha junto com a inquietação de quem está aberto a dúvidas, possibilitando a produção do conhecimento. Segundo o mestre Paulo Freire, “a curiosidade já é conhecimento”.

Agradeço a minha mãe por me apoiar em todas as minhas escolhas, sem julgamento e com todo o amor paciente que ela sabe dar. Também, sou grata a minha família Palmeira, pelo amparo, pelo cuidado, pela preocupação e o todo amor que recebo. Eu sou porque nós somos.

Agradeço imensamente ao professor Cláudio Dariva por me receber de coração aberto no NUESC, por dedicar seu tempo, atenção e conhecimento da forma mais didática e dinâmica. Obrigada pela oportunidade e ensinamentos partilhados.

Agradeço carinhosamente a Manoela Gonçalves não somente por ser a minha tutora no tensiômetro mas, principalmente, por me ensinar a sorrir diante das adversidades da vida.

Agradeço a Ingrid Fonsêca por me escutar, aconselhar e pela amizade. Sou grata pelos cafezinhos rodeados de histórias.

Sou grata a todos da família NUESC por me acolherem tão bem.

Agradeço aos meus orientadores Lílian Lefol e Gabriel Malgaresi pela dedicação, tempo e disponibilidade durante os dois anos de mestrado.

E, por fim, agradeço ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) e ao Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais (NUESC) pela disposição da infraestrutura; ao PRH 27.1, SENAI-CIMATEC e centro de soluções integradas Onshore pelo suporte financeiro.

## RESUMO

A matriz energética mundial ainda se concentra na exploração de combustíveis fósseis. Assim, a maioria das empresas produtoras dedicam-se a maximizar o fator de recuperação de óleo, principalmente de campos maduros, os quais a produção está em fase de declínio e carecem de novas tecnologias, como a recuperação avançada de petróleo ou *enhanced oil recovery* (EOR), para manter a produção de óleo no reservatório. Nessa perspectiva, uma das técnicas da EOR mais promissoras é a injeção de agentes ativos de superfície ou surfactantes. O maior benefício do uso desses compostos é o aumento da mobilidade do óleo no reservatório através da redução da tensão interfacial (TIF) entre o sistema óleo/água. Entretanto, existem desvantagens quanto ao uso dos surfactantes, como o alto custo, os resíduos insolúveis e a baixa eficiência em ambientes severos de alta salinidade e alta temperatura. Desse modo, estudos apontam uma nova classe de surfactante que promete contornar os problemas supracitados: os líquidos iônicos (LIs). Os LIs são sais orgânicos, com ponto de fusão menor que 100 °C, que possuem alta estabilidade térmica e baixa pressão de vapor. Ademais, a categoria de líquidos iônicos próticos (LIPs) são formados a partir da transferência de um próton ácido para uma base, essa classe tem ganhado cada vez mais atenção devido ao seu baixo custo e síntese simples. Desse modo, os LIs são considerados uma alternativa aos tensoativos para a sua aplicação em EOR, devido à sua alta atividade de superfície, uma vez que as interações intermoleculares entre as moléculas tensoativas e o óleo aumentam a mobilidade do óleo do reservatório, reduzindo a TIF e, conseqüentemente, aumentando o fator de recuperação. Assim, esse trabalho propõe estudar a atividade de superfície de dois LIPs e um surfactante comercial através da técnica de tensiometria de gota pendente utilizando como fase dispersa um óleo de 28 °API. Os resultados sobre a atividade de superfície dos surfactantes foram bem-sucedidos para minimizar as forças de superfície na presença de água e íons, ambos os efeitos poderiam ser atribuídos à tendência de adsorção e disposição compacta na interface. Os LIPs que mostraram a maior atividade superficial foi o de maior cadeia alquílica ([H<sub>2</sub>EA][C<sub>10</sub>OO]), o valor mínimo de TIF foi de 11,90mN/m e o da tensão superficial foi de 34,44mN/m a 1.000ppm em salmoura da formação. O LI [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] mostrou um melhor desempenho em salmoura do que em água deionizada. Esse fenômeno está relacionado com a estabilização eletrostática dos cátions e ânions do líquido iônico com o sal, o que melhora a adsorção e oferece um posicionamento mais adequado das moléculas de interface. Portanto, os LIPs possuem potencial para ser aplicado como método químico EOR, pois foi observado minimização do efeito das forças de superfície.

**Palavras-chave:** petróleo; recuperação avançada; líquidos iônicos, surfactantes.

## ABSTRACT

The world's energy matrix still focuses on the exploitation of fossil fuels. Thus, most producing companies are dedicated to maximizing the oil recovery factor, especially from mature fields. Production is declining and lack new technologies, such as advanced oil recovery (EOR), to maintain oil production in the reservoir. In this perspective, one of the most promising EOR techniques is the injection of surface-active agents or surfactants. The major benefit of using these compounds is to increase oil mobility in the reservoir by reducing the interfacial tension (IFT) between the oil/water system. However, there are several drawbacks to the use of surfactants, such as high cost, insoluble residues and low efficiency in harsh environments of high salinity and high temperature. Thus, studies point to a new class of surfactant that promises to circumvent the problems mentioned above: the ionic liquids (ILs). The ILs are organic salts, with melting point lower than 100 °C, which have high thermal stability and negligible vapor pressure. Moreover, the category of protic ionic liquids (PILs) is formed from the transfer of an acidic proton to a base, this class has gained increasing attention due to its low cost and simple synthesis. These are considered as an alternative to surfactants for their application in EOR, due to their high surface activity, since the intermolecular interactions between the surfactant molecules and the oil increase the mobility of the oil in the reservoir, reducing the IFT and, consequently, increasing the recovery factor. Therefore, this work proposes to study the surface activity of two PILs and a commercial surfactant through the pendant drop technique using as disperse phase an oil of 28 °API. The results on the surface activity were successful to minimize the surface forces in the presence of water and ions, both effects could be attributed to the adsorption tendency and compact arrangement at the interface. The ILs that showed the highest surface activity was the one with the largest alkyl chain [H<sub>2</sub>EA][C<sub>10</sub>OO], the minimum IFT value was 11.90mN/m and the surface tension value was 34.44mN/m at 1,000ppm in formation brine. LI [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] showed better performance in brine than water solution. This phenomenon is related to the electrostatic stabilization of the cations and anions of the ionic liquid with the salt, which improves adsorption and provides a more suitable positioning of the interface molecules. Therefore, the protic ionic liquid has potential to be applied as a chemical EOR method because there is success in minimizing the effect of surface forces.

**Keywords:** oil; enhanced oil recovery; ionic liquid.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: A estrutura molecular de um monômero de uma molécula de surfactante.....	23
Figura 2. Representação esquemática dos surfactantes. ....	24
Figura 3: Cátions dos LIPs, composto por a) amônio primário, secundário ou terciário; b) 1,1,3,3-tetrametil guanidina; c) 1-alkil imidazólio; d) caprolactama; e) 1-alkil-2-alkylimidazólio. ....	27
Figura 4: Ânions dos LIPs, composto por: a) carboxilatos; b) bis (perfluor etil sulfonil) imida (BETI); c) trifluoroacetato; d) nitrato; e) bis (perfluor metil sulfonil) imida (TFSI; f) hidrogenosulfato. ....	28
Figura 5: Representação bidimensional da força líquida que atua sobre uma unidade no interior de uma fase em massa (a) será essencialmente zero. As forças líquidas que atuam sobre uma unidade à superfície (b) serão desequilibradas na direção da fase em massa.....	31
Figura 6. O excesso de energia livre de superfície da superfície recém-formada dependerá da natureza da nova fase em contato. (a) Nova superfície em contato com um vácuo a energia livre é maximizada. (b) Nova fase presente (líquida ou gasosa) a excesso de energia de será reduzido em quantidade, dependendo das novas interações.....	33
Figura 7. Organização das moléculas de surfactante quando adsorvidas na interface.....	36
Figura 8. a) Seção transversal esquemática de uma micela esférica em água. A cabeça do surfactante formada por grupos hidrofílicos circunda o núcleo hidrofóbico, formado pelas cadeias de hidrocarbonetos. b) micela invertida em óleo.....	37
Figura 9. Gráfico da tensão superficial versus log da concentração da fase a diluída de uma solução de surfactante.....	38
Figura 10. Esquema de uma gota pendente abaixo de uma agulha. ....	39
Figura 11: (a) Uma configuração experimental básica para tensiometria de gota pendente; (b) uma imagem de gota típica adquirida por um tensiômetro de gota pendente. ....	40
Figura 12: Número de artigos sobre aplicação de LIs para recuperação avançada de óleo. Os dados são do acervo do SCOPUS utilizando como palavras-chave: Ionic Liquid, Enhanced Oil Recovery e Oil Recovery.....	42
Figura 13: Fluxograma das etapas realizadas no projeto.....	46
Figura 14: Aparato típico da técnica de tensiometria de gota pendente. ....	48
Figura 15: Típico ensaio estático no tensiômetro Traker Teclis. ....	51
Figura 16: O volume da fração da gota (40, 60, 80 e 100%).....	54

Figura 17: Dinâmica da tensão interfacial para os volumes de gotas investigados: a) 40%, b) 60%, c) 80%, d) 100%.....	56
Figura 18: Tensão superficial versus concentração para: a) [H <sub>2</sub> EA][C <sub>8</sub> OO], b) [H <sub>2</sub> EA][C <sub>10</sub> OO] em salmoura com os valores da CMC. ....	58
Figura 19: Efeito da concentração de líquido iônico na redução da TIF em meio salino. ....	59
Figura 20: Efeito da concentração de líquido iônico e surfactante comercial na redução da TIF em meio aquoso a 25 °C. ....	60
Figura 21: Efeito da concentração do octanoato de bis hidroxietil amônio na redução da TIF em meio aquoso e salino a 25 °C. ....	62
Figura 22: Efeito da interação eletroestática entre os íons e surfactante na interface água/óleo. ....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dos Líquidos Iônicos.....	26
Tabela 2: Cátion, ânion, nomenclatura e abreviação do surfactante utilizado no projeto.....	46
Tabela 3. Cátion, ânion, nomenclatura e abreviação dos PILLIs utilizados no projeto.....	47
Tabela 4. Composição da salmoura.....	49
Tabela 5: Dados da densidade e °API do óleo.....	53
Tabela 6: Dados das densidades dos surfactantes [H <sub>2</sub> EA][C <sub>8</sub> OO] e [SOS] em água MILLI-Q. .....	53
Tabela 7: Dados das densidades dos surfactantes [H <sub>2</sub> EA][C <sub>8</sub> OO] e [H <sub>2</sub> EA][C <sub>10</sub> OO] em salmoura.....	54
Tabela 8: Valores de tensão interfacial durante 30 minutos para determinados volumes e área interfacial da gota.....	55
Tabela 9: Tensão superficial da solução de líquidos iônicos em salmoura a 25° C.....	56
Tabela 10: Tensão interfacial da solução de líquidos iônicos em salmoura a 25° C.....	58
Tabela 11: Efeito da concentração de líquido iônico e surfactante na redução da TIF em meio aquoso.....	60
Tabela 12: Tensão interfacial do octanoato de bis hidroxietil amônio em salmoura e em água deionizada.....	61

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

[C <sub>12</sub> mim] [Cl]	Cloreto de 1-dodecil-3-metil imidazolio
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ,	Tetrafluoborato de 1-butil-3-metil imidazolio
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup> [Br] <sup>-</sup> ,	Brometo de 1-butil-3-metil imidazolio
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup> ,	Cloreto de 1-butil-3-metil imidazolio
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup> [H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ,	Di(hidrogênio) fosfato de 1-butil-3-metil imidazolio
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup> [HSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ,	Sulfato de 1-butil-3-metil imidazolio
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	Hexafluofosfato de 1-butil-3-metil imidazolio
[C <sub>6</sub> mim] <sup>+</sup> [Br] <sup>-</sup> ,	Brometo de 1-hexil-3-metil imidazolio
[C <sub>6</sub> mim] <sup>+</sup> [HSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ,	Sulfato de 1-hexil-3-metil imidazolio
[C <sub>8</sub> mim] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup> .	Cloreto de 1-octil-3-metil imidazolio
CMC	Concentração Micelar Crítica
EIA	Energy Information Administration
EOR	Enhanced Oil Recovery
[H <sub>2</sub> EA][C <sub>8</sub> OO]	Octanoato de bis hidroxietil amônio
[H <sub>2</sub> EA][C <sub>10</sub> OO]	Decanoato de bis hidroxietil amônio
[H <sub>2</sub> EA][C <sub>12</sub> OO]	Dodecanoato de bis hidroxietil amônio
LIs	Líquidos Iônicos
LIPs	Líquidos Iônicos Próticos
LIAs	Líquidos Iônicos Apróticos
[PoliC16CIm][Br]	1-hexadecil-3-vinil-imidazólio
[SOS]	Sódio Octil Sulfato
TSF	Tensão Superficial
TIF	Tensão interfacial
[H <sub>3</sub> EA][C <sub>8</sub> OO]	Caprilato de tris(2-hidroxietil)amônio
[H <sub>3</sub> EA][C <sub>16</sub> OO]	Palmitato de tris(2-hidroxietil) amônio
2(MPAF)	Formato de 2-glicolatometilpropilamônio)
2MBAF	Formato de 2-metilamônio
EOAF	Formato de etanolamônio
EOAL	Lactate de etanolamônio
EOAN	Nitrato de etilamônio
EOAA	Acetato de etanolamônio
EAG	Glicolato de etilamônio
EAL	Lactate de etilamônio
2POAF	Formato de 2-propanolamônio
[DBmim][DS]	Dodecil sulfato de (2-3-dihidroxilpropil)-3-butylimidazólio
[Bmim][DS]	Dodecil sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio
[Hmim][DS]	Dodecil sulfato de 1-hexil-3-metilimidazólio

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Upsilon$	Tensão Interfacial
$\mathcal{T}$	Excesso de energia livre
$\Delta P$	Diferencial de pressão
$\Upsilon_{CMC}$	Tensão interfacial na CMC
$\sigma$	Tensão Superficial
$\Delta G$	Energia total de Gibbs
$\Delta A$	Variação da área
$\mathcal{T}$	Excesso de energia livre de Gibbs
$\Delta\rho$	Variação das densidades

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Objetivos.....	18
1.1.1	Objetivo Geral .....	18
1.1.2	Objetivos Específicos .....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1.4	Propriedades dos líquidos iônicos .....	25
2.1.4.1	Classificação dos líquidos iônicos.....	26
2.1.4.1.1	Líquidos iônicos práticos.....	26
2.1.4.1.1.1	Tensão superficial dos LIPs.....	28
2.1.4.2	Líquidos iônicos na EOR .....	29
2.1.5	Fenômenos interfaciais .....	30
2.1.5.1	Energia livre de superfície.....	31
2.1.5.2	Tensão superficial .....	32
2.1.5.3	Tensão interfacial .....	33
2.1.5.4	Fenômeno de adsorção na região interfacial .....	34
2.1.6	Mecanismo de interação do surfactante com a interface.....	35
2.1.7	Técnica de tensiometria de gota pendente.....	38
2.1.7.1	Descrição do equipamento da técnica de tensiometria de gota pedante .....	39
2.2	Prospecção Tecnológica .....	40
2.3	Estado da Arte .....	42
3	Materiais e Métodos .....	46
3.1	Surfactantes estudados.....	46
3.1.1	Surfactante Comercial .....	46
3.1.2	Líquidos Iônicos Práticos (LIPs).....	47
3.2	Determinação das propriedades interfaciais .....	47

3.2.1	Processo de limpeza dos componentes .....	48
3.2.2	Preparo do ensaio .....	49
3.2.3	Avaliação da densidade .....	50
3.2.4	Avaliação do volume ótimo de gota .....	50
3.2.5	Ensaio estático .....	51
3.2.5.1	Testes de tensão superficial .....	51
4	Resultados e Discussão .....	53
4.2	Estudo do volume ótimo de gota .....	54
4.3	Efeito do ânion do LI .....	56
4.3.2	Avaliação da tensão interfacial .....	58
4.4	Efeito do líquido iônico .....	59
5	Conclusão .....	64

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das *commodities* mais comercializadas no mundo devido ao seu alto valor energético. A projeção da Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) estima que, entre 2018 e 2050, o crescimento do consumo de combustíveis fósseis seja de 45% (EIA, 2019), haja vista que populações e economias em expansão consomem cada vez mais energia.

Os reservatórios de petróleo possuem a energia primária necessária para a elevação do óleo à superfície, entretanto, durante o processo de produção, essa energia é dissipada e a pressão se torna insuficiente para uma produção viável de petróleo. A manutenção de pressão a partir de injeção de água ou gás, conhecida como recuperação secundária, visa amenizar os efeitos dessa dissipação. No entanto, os métodos convencionais só conseguem recuperar uma fração do total existente nas jazidas, elevando a recuperação média de 15%, obtida pela própria energia do reservatório, para até 45% (JAHN *et al.*, 2012).

Diante do supracitado, é possível inferir que, no cenário mundial, as produtoras de óleo estão concentradas em manter a produtividade dos seus reservatórios, maximizando o fator de recuperação (FR), através de métodos especiais de recuperação de petróleo – do inglês *Enhanced Oil Recovery* (EOR) –. A aplicação adequada de um desses métodos permite que se recupere, em média, 5 a 10% a mais do óleo original *in place* (OOIP), que existia na jazida na época de sua descoberta (ROCHA; SOUZA; CÂMARA, 2002).

Entre as várias técnicas de EOR, os métodos químicos são um dos mais promissores, tendo em vista que incluem tanto a injeção de polímeros, compostos alcalinos e surfactantes; quanto injeções com combinações desses compostos, como a injeção alcalina-polímero e a injeção alcalina-polímero-surfactante. Os surfactantes são agentes ativos de superfície, ou seja, possuem a capacidade de se adsorverem na interface de dois líquidos imiscíveis e promoverem a interação entre ambos. Portanto, essa é a maior vantagem da utilização desses componentes na EOR, uma vez que a maior interação entre as moléculas do surfactante e o óleo aumentam a mobilidade do óleo no reservatório e, conseqüentemente, aumentam o fator de recuperação (HANAMERTANI; PILUS; IRAWAN, 2017).

Apesar dos benefícios citados, a injeção de surfactante apresenta várias desvantagens, como: alta toxicidade, alto custo e incapacidade de atuar em ambientes severos (BIN-DAHABAG *et al.*, 2014). Além disso, resíduos insolúveis deixados por um surfactante podem danificar os

reservatórios de petróleo, o que intensifica a ocorrência de impactos ambientais (GURGEL *et al.*, 2008).

Nesse contexto, a EOR tem utilizado, recentemente, uma nova classe de surfactante, com a possibilidade de manipulação para que se configure como um composto sustentável: os Líquidos Iônicos (LIs) (SAKTHIVEL *et al.*, 2015). Esses ganharam atenção dos pesquisadores como uma potencial alternativa aos surfactantes convencionais, uma vez que são considerados ecologicamente corretos, recicláveis, não corrosivos; e possuem ponto de fusão abaixo de 100°C, pressão de vapor insignificante e alta estabilidade térmica (LEI *et al.*, 2017).

No entanto, muitos estudos têm discutido e descrito os efeitos perigosos dos LIs para o meio ambiente e a biodegradabilidade, bem como alguns cuidados sobre seu uso em aplicações tecnológicas e EOR (COSTA *et al.*, 2017). Dessa maneira, os líquidos iônicos próticos são uma classe de LI que possuem um ácido e uma base de Brønsted, e eles são vantajosos por possuírem baixo custo e menor toxicidade, quando comparados com os LIs apróticos, além disso seu processo de produção é mais simples. Esse trabalho propõe estudar dois líquidos iônicos próticos e um surfactante comercial e avaliar a influência das diferentes estruturas na tensão interfacial e superficial, como também avaliar a sua possível aplicação na recuperação avançada de petróleo.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Avaliar a viabilidade de aplicação de líquidos iônicos na recuperação avançada de petróleo, através das propriedades de tensão interfacial e superficial, para substituição dos surfactantes comerciais já aplicado na indústria do petróleo.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar o efeito do ânion dos líquidos iônicos (octanoato de 2-bis-hidroxi-etil amônio e decanoato de 2-bis-hidroxi-etil amônio) na redução da tensão interfacial e superficial;
- Avaliar a influência da salinidade e concentração dos líquidos iônicos na tensão interfacial e superficial;
- Comparar a atividade de superfície do surfactante comercial (octil sulfato de sódio) e do líquido iônico prótico (octanoato de 2-bis-hidroxi etil amônio) em água

deionizada.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Métodos de recuperação de petróleo

As acumulações de petróleo necessitam de métodos que venham a induzir a retirada do óleo dos poros, de maneira a manter a vida produtiva do reservatório, bem como acelerar a produção. Assim, os métodos de recuperação de petróleo subdividem-se em três categorias: recuperação primária, secundária e terciária.

A recuperação primária é a produção resultante da atuação da energia natural do reservatório, através do seu diferencial de pressão. Após uma determinada pressão, normalmente acima da pressão de bolha do óleo, é imprescindível a adoção de medidas extras que impulsionem à produção contínua do petróleo (THOMAS, 2004).

Os métodos convencionais de recuperação secundária de petróleo normalmente utilizam a injeção de água e/ou de gás. Os mesmos são aplicados quando há declínio da recuperação primária, com o propósito de conservar a energia natural do reservatório, por meio da manutenção da pressão, e assim proporcionar a maior produção de óleo (HSU; ROBINSON, 2019).

A injeção de água é um dos processos mais difundidos na recuperação secundária, feito através da injeção de água proveniente de três origens diferentes: i) da água subterrânea, coletada em mananciais de superfície por meio de poços perfurados para esse fim; ii) da água de superfície, coletada em rios, lagos etc.; iii) da água do mar; água produzida, isto é, água que vem associada à produção de petróleo, utilizando poços já perfurados ou poços feitos especialmente para esta finalidade (DEMBICKI, 2022).

Ademais, ainda sobre a recuperação secundária, é possível injetar gás natural no reservatório com a mesma composição a qual é produzido ou após ser processado (SARAPARDEH *et al.*, 2020). O processo requer que o gás não se misture com o óleo do reservatório, assim, é possível deslocá-lo para fora do meio poroso através de compressores que fornecem as pressões e vazões necessárias.

Geralmente, tanto a recuperação primária quanto secundária não são capazes de deslocar mais de 50% dos hidrocarbonetos disponíveis em um reservatório (OKORO *et al.*, 2022). Contudo, a recuperação terciária atua nos pontos onde o processo convencional falhou, ou falharia caso fosse empregado. Os métodos terciários ou especiais de recuperação são denominados como métodos de EOR (do inglês: *Enhanced Oil Recovery*), que traduzido ao

português pode ser chamado de “recuperação avançada de petróleo” (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

A forma de atuação dos métodos EOR agem de maneira a contornar duas principais ocorrências: i) a alta viscosidade dos hidrocarbonetos ii) as elevadas tensões interfaciais entre os fluidos dos reservatórios. Assim, os métodos EOR se distribuem em três categorias, os métodos térmicos, miscíveis e químicos (DEMBICKI, 2022).

### 2.1.1 Método térmico de recuperação de óleo

A alta viscosidade do óleo presente em reservatórios proporciona uma baixa mobilidade deste dentro do meio poroso, enquanto o fluido de injeção, água ou gás, tem uma mobilidade maior (baixa viscosidade), assim esse fluido cria caminhos preferenciais de maneira a proporcionar uma baixa eficiência de varrido e, conseqüentemente, uma baixa recuperação de óleo. Portanto, o aquecimento do óleo têm o propósito de reduzir substancialmente a sua viscosidade, e é uma alternativa como método de EOR para aumentar o fator de recuperação (HSU; ROBINSON, 2019) .

Existem duas maneiras para aquecer o petróleo, são elas: injeção de fluidos aquecidos e a combustão *in situ*. A injeção de fluidos é realizada a partir da injeção de água como meio de calor para aquecer o reservatório, assim pode-se injetar a água em forma de vapor ou em elevadas temperaturas, porém, ainda no estado líquido. Já a combustão *in situ* se inicia por meio da injeção de ar aquecido, um processo de oxidação do óleo que vai gerar calor, que por sua vez intensifica a oxidação até chegar a uma temperatura chamada ponto de ignição, a partir da qual estabelece a combustão. Em seguida, continuando-se a injetar ar frio, o processo tem continuidade. O calor gerado desencadeia processos que resultam no aumento do fator de recuperação (THOMAS, 2004).

### 2.1.2 Método miscível de recuperação de óleo

O método miscível de recuperação de óleo consiste no processo de diminuição ou remoção da tensão interfacial do fluido de injeção quando não é possível retirar o petróleo para fora dos poros da rocha devido a altas tensões interfaciais (THOMAS, 2004). Quando dois fluidos que não se misturam estão em contato, entre eles se estabelece uma interface submetida a tensões interfaciais. Portanto, o método é definido pela utilização de fluidos que venham a se

tornar ou já sejam miscíveis ao óleo do reservatório, de tal modo que as tensões superficiais sejam substancialmente reduzidas. Dessa maneira, o óleo será deslocado para fora dos poros, aumentando a eficiência de varrido e, também, a recuperação do óleo. Fluidos de injeção que podem ser utilizados são nitrogênio, dióxido de carbono e o gás natural.

### 2.1.3 Métodos químicos de recuperação de óleo

Os métodos químicos fazem parte do conjunto de técnicas onde são inseridos fluidos que se pressupõem ter interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. São eles tensoativos, biosurfactantes, polímeros, microemulsão, solução ASP (Álcali-Surfactante-Polímero) entre outros (THOMAS, 2004).

Os biosurfactantes são compostos de origem microbiana que possuem atividade superficial e podem diminuir a tensão interfacial, todavia a sua utilização ainda é limitada, uma vez que o elevado custo de produção desses compostos associado a sua baixa produtividade e o uso de substratos caros dificultam a sua utilização em larga escala (ARORA *et al.*, 2019).

A classe de produtos químicos composta por polímeros, quando adicionados à água, são capazes de aumentar a viscosidade do fluido de injeção e, conseqüentemente, impede a formação de caminhos preferenciais que dificultam a recuperação do petróleo. No entanto, os polímeros sofrem degradação química, bacteriana ou por cisalhamento, o que se torna uma desvantagem utilizá-los para recuperação avançada de petróleo.

A injeção de microemulsão ou solução micelar é um método de EOR que apresenta boa eficiência de varrido da injeção de água, além de todo óleo contatado no reservatório. Esse processo, porém, requer uma grande quantidade de produtos químicos de alto custo (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

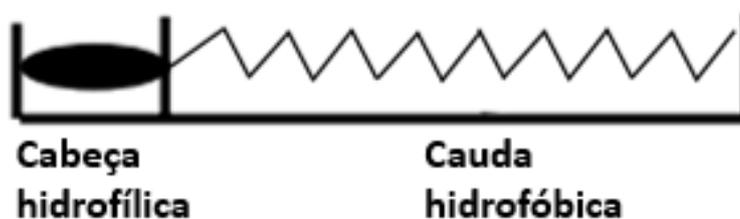
A injeção de solução ASP consiste em uma solução aquosa que contém uma substância alcalina, um surfactante e um polímero. Os efeitos desse método são similares ao da injeção de microemulsão, mas com custo menor. A função das substâncias alcalinas e dos surfactantes visa reduzir a tensão interfacial entre os fluidos deslocante e o deslocado, proporcionando um aumento na eficiência de deslocamento. O polímero reduz também a razão de mobilidade, aumentando a eficiência de varrido (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

A solução de tensoativo ou surfactante diminui as tensões interfaciais entre o petróleo e a água, o que aumenta a miscibilidade dos dois compostos, facilitando o deslocamento em meio poroso e o aumento da produção de óleo (HANAMERTANI; PILUS; IRAWAN, 2017).

### 2.1.3.1 Propriedades dos surfactantes

Os compostos químicos que possuem propensão em se concentrar em interfaces ou formar agregados em concentrações molares baixas, recebem o nome de agentes ativos de superfície ou surfactantes (MYERS, 1999). Esses compostos possuem estrutura anfifílica, que consiste em um grupo hidrofóbico no qual os componentes moleculares possuem pouca atração pela fase circundante (o solvente), e prefere estar em ambiente oleoso ou o ar. Outro grupo, conhecido como hidrofílico, possui uma estrutura química fortemente atraída por essa fase, como demonstrado na Figura 1 (DALTIM, 2011).

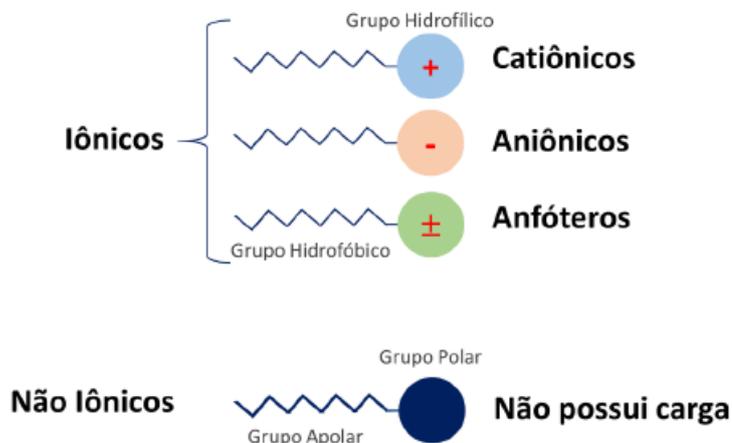
Figura 1: A estrutura molecular de um monômero de uma molécula de surfactante.



Fonte: Adaptado de (MYERS, 1999).

A parte hidrofóbica, também, referida como “cauda” abrange uma cadeia alquila longa e reta –  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)]_{nC}$ ,  $nC = 8-20$  –. Em aplicações especiais, os hidrocarbonetos podem ser completamente ou parcialmente fluorados, oxigenados ou com cadeias de siloxano (MYERS, 1999). O grupo hidrofílico, mencionado como grupo chefe, é composto por um grupo iônico ou altamente polar (não iônico) que concede a solubilidade em água para a molécula de surfactante. A Figura 2 apresenta de forma esquemática a natureza hidrofílica dos surfactantes, que se baseiam em dois grupos: iônicos e os não iônicos.

Figura 2. Representação esquemática dos surfactantes.



Fonte: Adaptado de (SANABRIA, 2013).

A classe dos surfactantes iônicos é classificada de acordo com a estrutura do grupo hidrofílico, o qual em meio aquoso se dissocia em íons. Esses surfactantes podem ser classificados em três subgrupos (TADROS, 2014):

- i. Aniônicos com o grupo hidrofílico carregado negativamente;
- ii. Catiônicos com grupo hidrofílico carregado positivamente;
- iii. Anfótero no qual existe uma carga positiva e negativa de modo que a carga líquida seja igual a zero.

A classe dos surfactantes não iônicos não possui carga em suas moléculas, em contrapartida a sua estrutura hidrofóbica e hidrofílica se solubiliza em água através das ligações de pontes de hidrogênio (TADROS, 2014).

O grande interesse por compostos anfifílicos deve-se à sua ampla gama de aplicações presentes tanto no cotidiano como, também, em muitos processos industriais. Como por exemplo: aplicações em limpeza; alimentícia; catálise; emulsificantes para cremes cosméticos e farmacêuticos; agentes de flutuação na indústria de mineração; e, o foco do presente estudo a aplicação na recuperação de óleo (SHABAN; KANG; KIM, 2020).

O benefício do uso de surfactantes para aplicação na recuperação de óleo é por mérito das suas características superficiais. Assim, através dos fenômenos físicos que ocorrem na interface óleo/água, os surfactantes são capazes de diminuir o trabalho necessário para aumentar a área interfacial óleo/água, o que resulta na redução das forças capilares presentes no óleo,

aumentando a mobilidade do óleo dentro do reservatório (PILLAI; KUMAR; MANDAL, 2018).

A aplicação de surfactantes em processos de EOR promove um expressivo aumento do fator de recuperação. Entretanto, estudos evidenciam que os surfactantes possuem diversas desvantagens, como por exemplo: a alta toxicidade, o alto custo e a incapacidade de suportar ambientes severos de elevada temperatura e salinidade, que são condições normais de um reservatório. Além disso, os resíduos insolúveis dos surfactantes podem danificar as paredes dos reservatórios de petróleo, de modo a desenvolver impactos ambientais (PILLAI; KUMAR; MANDAL, 2018).

O antagonismo da aplicação de surfactantes em reservatórios induz ao desenvolvimento de novos compostos químicos, que sejam ambientalmente corretos e que possam ser eficientes em métodos de EOR. Recentemente, uma nova classe de surfactantes vem sendo estudada para a aplicação na recuperação avançada de petróleo: os líquidos iônicos (LIs) (SAKTHIVEL *et al.*, 2015).

#### 2.1.4 Propriedades dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são definidos como sais orgânicos que existem em estado líquido a temperaturas abaixo de 100 °C (BERA; BELHAJ, 2016), sendo substâncias formadas por cátions e ânions que se fundem a temperaturas relativamente baixas (aproximadamente 100 °C) (GREAVES; DRUMMOND, 2008).

Os líquidos iônicos possuem propriedades de sais orgânicos com cátions e ânions grandes, podendo apresentar natureza hidrofóbica ou hidrofílica a depender das estruturas dos seus íons. Podem ser utilizados como solventes orgânicos em razão do seu baixo ponto de fusão e sua elevada estabilidade térmica e química. Ademais, apresentam pressão de vapor praticamente desprezível, de maneira que podem ser considerados como ambientalmente correto (BERA; BELHAJ, 2016).

Outra vantagem do líquido iônico é a possibilidade de alterar as suas propriedades físicas e químicas a depender do cátion ou ânion utilizado, como o ponto de fusão, viscosidade, solubilidade, densidade, entre outras. As principais propriedades dos líquidos iônicos estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades dos Líquidos Iônicos.

Propriedades dos Líquidos Iônicos	
Estado físico	Líquidos a temperatura ambiente (até 100 °C)
Estabilidade térmica	Usualmente alta
Viscosidade	Normalmente < 100 cP
Condutividade elétrica	< 10 mS/cm
Pressão de vapor	Baixa
Solvente	Excelente para a maioria das reações orgânicas

Fonte: Adaptado de (JOHNSON, 2007).

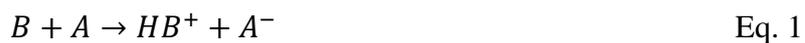
As propriedades dos líquidos iônicos tornam-nos bastante relevantes tanto para aplicação em processos existentes como os para processos em desenvolvimento nos mais diversos campos da química, como na indústria petrolífera. Nesse ramo, os LIs podem ser utilizados para melhorar a estabilização da argila e as propriedades dos fluidos de perfuração; fraturar a composição dos fluidos; controlar a deposição de cera e asfalto; prevenir os hidratos de gás, aumentar a recuperação adicional de petróleo e melhorar a recuperação de em reservatórios não convencionais (BERA *et al.*, 2020).

#### 2.1.4.1 Classificação dos líquidos iônicos

Os LIs podem ser classificados em duas categorias: líquidos iônicos apróticos (LIAs) e líquidos iônicos próticos (LIPs). Os LIAs são baseados no conceito de ácido e base de Lewis, ou seja, espécies químicas capazes de doar e receber elétrons. Já os LIPs seguem o princípio de ácido e base de Brønsted, e são produzidos a partir da transferência de prótons do ácido para base (PANDA *et al.*, 2017). Esse projeto de pesquisa visa se aprofundar nos líquidos iônicos próticos e, portanto, o mesmo será detalhado minuciosamente ao longo da dissertação.

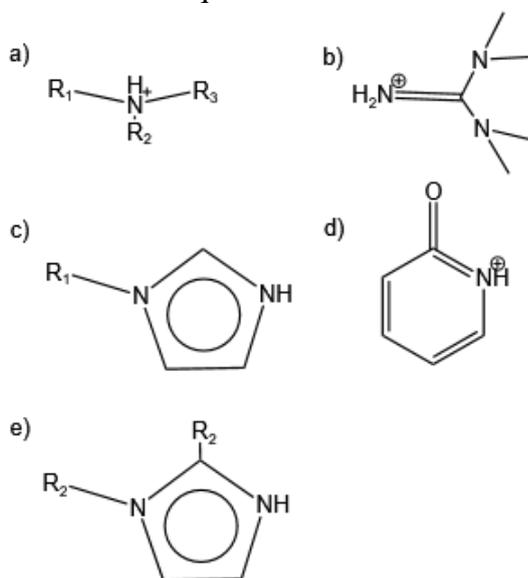
##### 2.1.4.1.1 Líquidos iônicos próticos

Os LIPs emergiram nos últimos anos como “uma segunda geração de LI” facilmente sintetizada por uma reação ácido base de Brønsted (TOLEDO HIJO *et al.*, 2017). LIPs são formados através da transferência de um próton de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted, de acordo com as equações 1 e 2. Essa formação do LIPs confere uma característica distintiva do LIAs, pois os LIPs possuem um próton disponível para formar uma ligação de hidrogênio (GREAVES; DRUMMOND, 2008).



A Figura 3 apresenta os cátions mais comuns utilizados nos LIPs, que são aminas primárias, secundárias e terciárias, mono ou di-imidazólio, caprolactama e guanidínio (GREAVES; DRUMMOND, 2008).

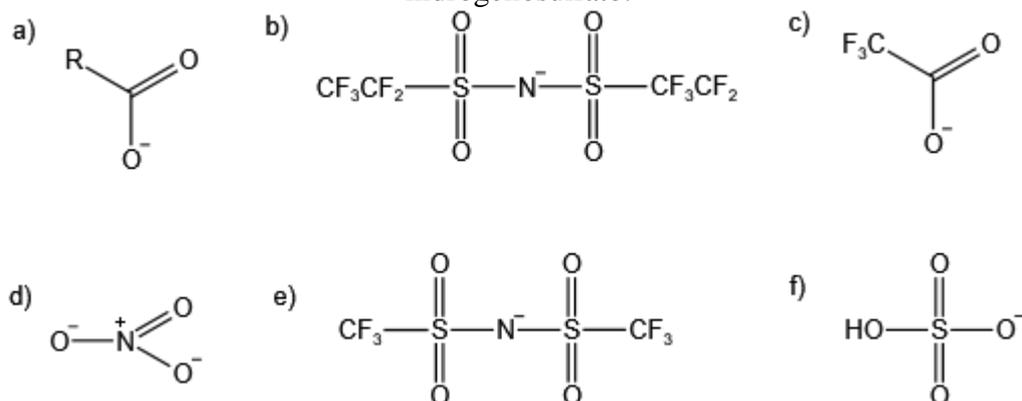
Figura 3: Cátions dos LIPs, composto por a) amônio primário, secundário ou terciário; b) 1,1,3,3-tetrametil guanidina; c) 1-alkil imidazólio; d) caprolactama; e) 1-alkil-2-alkilimidazólio.



Fonte: Adaptado de (GREAVES; DRUMMOND, 2008).

A Figura 4 representa os ânions mais utilizados nas sínteses dos LIPs, entre eles estão os carboxilatos, nitratos ou hidrogeno sulfatos e fluorinatos (GREAVES; DRUMMOND, 2008).

Figura 4: Ânions dos LIPs, composto por: a) carboxilatos; b) bis (perfluor etil sulfonil) imida (BETI); c) trifluoroacetato; d) nitrato; e) bis (perfluor metil sulfonil) imida (TFSI); f) hidrogenosulfato.



Fonte: Adaptado de (GREAVES; DRUMMOND, 2008).

No contexto da química verde são exigidos que os LIPs sejam oriundos de fontes naturais como por exemplo os ácidos graxos, que podem ser utilizados para formar LIPs com propriedades peculiares, como a capacidade de formar agregados micelares; estruturas de mesofases e, possuem ampla faixa na fase líquida, por esses motivos a possibilidade de utilizar tais compostos como surfactantes. Assim, o uso de biocompostos podem revelar uma forma alternativa da produção de Lis com baixo custo e possível efeito não tóxico.

Ademais, os LIPs podem apresentar interações moleculares que resultam da soma das ligações de hidrogênio, carga coulômbica e forças de dispersão, que combinada com a sua natureza anfifílica possibilita a aplicação desses compostos como surfactantes.

#### 2.1.4.1.1.1 Tensão superficial dos LIPs

Os cátions e ânions oferecem efeitos semelhantes na redução da tensão superficial (TSF), indicando que ambos os íons estão presentes na superfície e fornecem um empacotamento das moléculas capazes de reduzir as tensões (interfacial e superficial). Para esses LIPs, o aumento do comprimento da cadeia de alquílica, tanto do cátion como do ânion, diminui a tensão superficial. Ademais, as ramificações na cadeia de alquílica reduzem a tensão superficial, pois existirá uma maior quantidade de hidrocarboneto por unidade de área (GREAVES *et al.*, 2006).

É possível afirmar também que a tensão superficial diminui, à medida que aumenta a polarizabilidade e o volume dos íons. A elevada polarizabilidade dos ânions está interligada com a fraca hidratação desses íons, assim a baixa solvatação possibilita que os íons reduzam

mais significativamente a repulsão eletrostática entre os grupos de hidrofílicos polares e, portanto, resulta em maior adsorção na interface, possibilitando menores TIF (WANG *et al.*, 2008). Os íons mais volumosos possuem mais tendência a se adsorver na superfície, de maneira que o maior peso molecular possibilita uma interação mais adequada com as frações de hidrocarbonetos presentes no óleo (SAIEN; KHARAZI, 2016).

A adição de um grupo hidroxil, no geral, causa um aumento significativo na tensão superficial, decorrente do aumento da energia coesiva das ligações de hidrogênio e da redução da quantidade de hidrocarbonetos situados na superfície (GREAVES; DRUMMOND, 2008). A localização do grupo hidroxila também influencia na tensão superficial, quando estão localizados no final da cadeia, a tensão é maior do que quando se localizam do lado das ramificações (GREAVES; DRUMMOND, 2008).

Assim, em geral, a tensão superficial será reduzida quando os íons têm uma maior eficiência de empacotamento na superfície ou aumentado quando existe uma adição de ligação coesiva do LIPs, através das pontes de hidrogênio.

#### 2.1.4.2 Líquidos iônicos na EOR

Estudos relacionados a síntese de novos compostos têm-se aprofundado em testes diversos LIs com o intuito de aplicá-los na EOR, principalmente, em virtude das vantagens que os LIs proporcionam em relação aos surfactantes já aplicados na indústria *upstream*. Entre elas, pode-se destacar:

- O ponto de fusão ou temperatura de transição vítrea são abaixo de 100°C conferindo-lhes uma vasta gama de aplicações comerciais (BERA; BELHAJ, 2016);
- Alta estabilidade térmica e química, podendo assim suportar condições extremas de um reservatório, como temperatura e salinidade (BABUCCI *et al.*, 2015);
- São versáteis, ou seja, é possível sintetizar um líquido que apresente uma propriedade necessária para aumentar a recuperação de petróleo. Por exemplo, ao modificar a estrutura dos íons é possível aumentar sua viscosidade ou diminuir a tensão superficial (KHUPSE; KUMAR, 2010);
- Alguns líquidos iônicos possuem maior viscosidade que surfactantes comerciais, o que é favorável para alteração da razão de mobilidade (ZHANG *et al.*, 2006);

- Em algumas ocasiões, ao se utilizar os surfactantes comerciais na EOR, é necessário utilizar um cotensoativo, que geralmente são álcoois de cadeia média e de natureza volátil, logo irá apresentar um risco ambiental. Os LIs dispensam a utilização de um cotensoativo, uma vez que possuem a capacidade de formar micelas estáveis (RODRÍGUEZ-ESCONTRELA *et al.*, 2016).
- São geralmente não inflamáveis garantindo a segurança na operação em reservatório (LEE; KIM, 2013).

A aplicação de LIs na EOR está diretamente ligada a capacidade desses compostos em reduzir a TIF em sistema óleo/água. A variação da tensão interfacial entre óleo/água é dependente da temperatura e pressão (WANG; GUPTA, 1995). No entanto, outras parcelas podem gerar tendências inconsistentes dos valores da TIF, devido à dependência de outros parâmetros tão importantes quanto os já citados, como: a salinidade, o tipo de óleo, a concentração de LI, o tamanho cadeia de hidrocarbonetos e o tamanho do ânion do grupo hidrofílico (KUMAR, 2012; ZHANG; WANG, 2014). Fatores esses que devem ser estudados minuciosamente para obter a melhor capacidade de redução da TIF (ZHANG; WANG, 2014).

### 2.1.5 Fenômenos interfaciais

A região ou camada elástica formada por um sistema de transição de uma fase para outra é referido como “superfície” ou “interface”. Para que a fronteira entre duas fases seja estável, ela deve possuir uma energia interfacial livre de modo que o trabalho exercido deve ser realizado para estender ou ampliar a interface (MYERS, 1999).

Uma forma de compreender se uma interface formada entre duas fases é estável ou não é através da energia livre. Quando, em um sistema de duas fases imiscíveis, a presença da interface resulta em uma energia livre positiva, a interface será espontaneamente reduzida ao mínimo, ou seja, as duas fases tendem a se separar na maior medida possível dentro das restrições expostas pelo recipiente, como: força gravitacional, movimento browniano, princípio da incerteza, dentre outros. Caso alguma força externa venha perturbar o sistema, a situação energética na interface também pode ser alterada, possivelmente produzindo uma energia interfacial menor (ADAMSON; GAST, 1967).

A fim de definir o conceito de uma interface e mostrar a forma que os termos químicos e físicos, como energia livre de superfície, tensão superficial e interfacial, alteram a dinâmica da região interfacial entre duas fases, é necessário, primeiramente, levar em consideração que

a natureza sempre agirá de modo a alcançar uma situação de energia livre total mínima e, assim, tornar o sistema termodinamicamente estável.

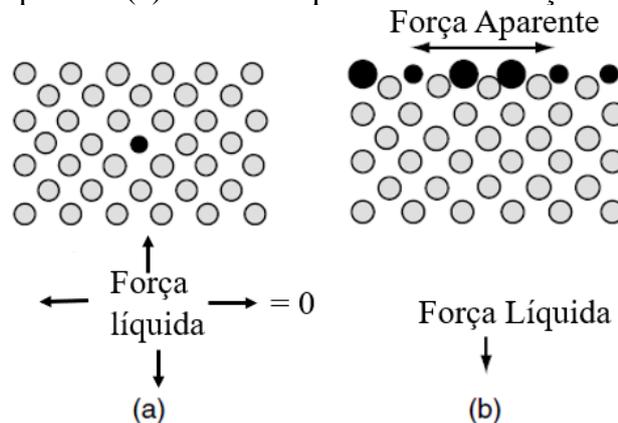
### 2.1.5.1 Energia livre de superfície

A energia livre de uma interface resulta da assimetria que age em átomos ou moléculas na região da fronteira entre as fases. É possível observar esse comportamento ao comparar as imagens da Figura 5, na qual em (a) um átomo ou molécula de uma determinada substância encontra-se simetricamente posicionado em relação aos demais, de modo que o átomo em questão propicie uma força atrativa e/ou repulsiva igual em todas as direções e, portanto, a força total é nula (MYERS, 1999).

No entanto, o mesmo não é observado em (b) visto que ao cortar essa unidade de átomos em vácuo, eles vão ser separados por uma nova distância, no sentido de produzir uma assimetria entre os demais que o rodeiam. Portanto, o balanço de forças é diferente de zero, já que a nova superfície experimenta um ambiente energético diferente em relação aos seus vizinhos e, portanto, a energia livre do sistema é alterada (MYERS, 1999).

Assim, a energia "adicional" imposta ao novo sistema cortado pelo vácuo é denominada: energia livre de superfície. Vale ressaltar que o excesso energia livre não é igual à energia total livre do sistema, mas apenas a parte resultante da localização das unidades na superfície (MYERS, 1999).

Figura 5: Representação bidimensional da força líquida que atua sobre uma unidade no interior de uma fase em massa (a) será essencialmente zero. As forças líquidas que atuam sobre uma unidade à superfície (b) serão desequilibradas na direção da fase em massa.



Fonte: Adaptado de (MYERS, 1999).

Os átomos ou moléculas em uma superfície experimentam uma atração líquida positiva para dentro, ou seja, para a fase em massa. A consequência dessa atração será um estado de tensão lateral ao longo da superfície, dando origem ao conceito de "tensão superficial". Em outras palavras, a tensão superficial pode ser definida como uma força que age paralelamente à superfície e, perpendicular a uma linha de comprimento da unidade em qualquer lugar da superfície (MYERS, 1999).

#### 2.1.5.2 Tensão superficial

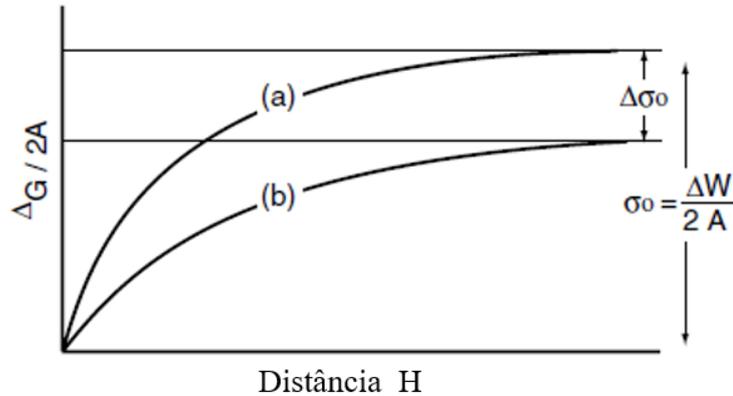
Para fluidos, as interações moleculares na interface resultam numa tensão mensurável que, se constante, é igual à energia livre de superfície necessária para formar uma unidade de área de interface. Para o caso de um líquido em contato com ar ou com o seu vapor, a força por unidade de comprimento necessária para criar uma unidade de superfície é normalmente designada como tensão superficial (ADAMSON; GAST, 1967; CASTELLAN, 1986).

A definição termodinâmica específica de tensão superficial ( $\sigma$ ) é definida pela razão entre a energia livre de Gibbs  $\Delta G$  e a variação da área de nova superfície formada (MYERS, 1999).

$$\sigma = \frac{\Delta G}{\Delta A} \quad \text{Eq. 3}$$

A tensão superficial/interfacial é dimensionalmente expressa em termos de energia por área ( $\text{J}/\text{m}^2$ ), o que é equivalente à força por deslocamento ( $\text{N}/\text{m}$ ), sendo estas unidades as mais utilizadas (ADAMSON; GAST, 1967).

Figura 6. O excesso de energia livre de superfície da superfície recém-formada dependerá da natureza da nova fase em contato. (a) Nova superfície em contato com um vácuo a energia livre é maximizada. (b) Nova fase presente (líquida ou gasosa) a excesso de energia de será reduzido em quantidade, dependendo das novas interações.



Fonte: Adaptado de (MYERS, 1999).

A Figura 6 exemplifica como a natureza do ambiente da superfície recém-formada afeta a energia livre do sistema. Quando o vácuo separa a superfície do sistema não há, naturalmente, átomos ou moléculas presentes para interagir com as unidades expostas, uma vez que essas áreas representam uma alta energia de excesso livre de superfície (como ilustrado na curva a).

No entanto, quando em contato com uma fase de fluido adjacente (líquido ou gás), as unidades superficiais podem interagir até certo ponto com a fase fluida e, assim, perder um pouco do excesso de energia que eles têm adquirido em virtude de sua posição (curva b). Portanto, quanto maior a interação entre unidades de superfície e a fase adjacente, maior a redução em excesso de energia superficial. O resultado é que o excesso de energia de uma superfície será maior em um vácuo do que na presença de um fluido.

Assim, o resultado da formação de nova interface é um aumento na energia livre do sistema. Assim, a maioria dos sistemas será termodinamicamente impulsionado para minimizar a área interfacial, com o intuito de promover uma redução da energia livre de superfície e, assim maior interação entre as fases de estudo.

### 2.1.5.3 Tensão interfacial

A tensão interfacial ( $\gamma$ ) é mensurada para descrever a força por unidade de área, como descrito em tensão superficial, entretanto nesse caso é válido para dois líquidos ou para um líquido e um sólido. Normalmente, a tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis é inferior

à tensão superficial do líquido com maior tensão superficial, e superior à do líquido com menor tensão superficial (LYONS; PLISGA, 2011).

Portanto, é conveniente relacionar tensão interfacial com a variação de energia para as características geométricas de uma esfera. A equação 4 de Young e Laplace, reconhecida como o primeiro princípio fundamental da termodinâmica de superfície, correlaciona o diferencial de pressão ( $\Delta P$ ) em qualquer superfície da curva ( $R_1$  e  $R_2$ ) com a tensão interfacial ou superficial formada (ADAMSON; GAST, 1967).

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Eq. 4}$$

A Equação 4 é uma das equações fundamentais nos fenômenos interfaciais e é conhecida como a equação de Young-Laplace. Ademais, essa equação mensura a tensão interfacial ou superficial a partir do perfil de uma gota pendente em equilíbrio mecânico. Equilíbrio esse que é alcançado quando as forças de interface se igualam a força da gravidade. A situação da gota em equilíbrio é semelhante a um perfil mais alongado da gota, no momento imediatamente ao se soltar do capilar (ADAMSON; GAST, 1967; CASTELLAN, 1986).

Os fatores que podem vir a alterar a tensão interfacial está relacionado a diversos fatores, como: as diferentes formas, tamanho, e/ou a natureza química do soluto em relação ao solvente. Comumente, os solutos orgânicos – que possuem uma solubilidade limitada em água – são utilizados como agentes ativos de superfície, ou surfactantes os quais através de fenômenos físicos são capazes de se adsorvem na região interfacial (MYERS, 1999).

#### 2.1.5.4 Fenômeno de adsorção na região interfacial

Uma interface possui uma quantidade limitada para acomodar as moléculas de surfactante na interface, assim o processo de saturação consiste em adsorver uma quantidade limitada de moléculas de surfactante na região interfacial.

Nesse cenário, a atividade do surfactante no seio da solução pode ser aproximada pela sua concentração,  $C_i$ . Através de algumas considerações realizadas por (CASTELLAN, 1986), encontra-se a Isoterma de Adsorção de Gibbs, como pode ser visualizado na Equação 5.

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d \ln C_i} \right)_{T,P} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde,  $\Gamma$  é o excesso de energia livre formado após a formação da nova interface;  $R$  é a constante dos gases;  $T$  a temperatura da solução;  $\gamma$  é a tensão interfacial e  $\ln C_i$  é o logaritmo da concentração de surfactante.

A equação 5 é válida à temperatura e pressão constantes. Além disso, a expressão é apropriada sempre que a atividade do surfactante no seio da solução puder ser aproximada pela sua concentração e, mais importante, quando a atividade do surfactante na superfície puder ser considerada como unitária. Logo, esta expressão só é válida nas proximidades da saturação das moléculas de surfactante na região interfacial, e não para o processo de adsorção do surfactante em superfícies sólidas

Nestas condições, a equação diz que a variação da tensão superficial com o logaritmo da concentração do surfactante no interior da solução deve ser constante e proporcional à concentração superficial de excesso. Acima da concentração em que a superfície está saturada de surfactante, é natural esperar que a tensão superficial não mais varie, exceto se houver uma variação significativa do potencial químico do surfactante no seio da solução. No entanto, como esta saturação ocorre geralmente para soluções diluídas, o potencial químico do surfactante no seio da solução é aproximadamente constante no limiar da saturação da superfície, e o que se observa, de fato, é que a tensão superficial obedece a equação demonstrada (CASTELLAN, 1986).

Assim, a tensão superficial deve variar linearmente com o logaritmo da concentração de surfactante na solução, nas proximidades da saturação da superfície. Quando a superfície estiver saturada, a tensão superficial não deve mais variar

Portanto, é notório que os surfactantes alteram as tensões interfaciais à medida que a concentração de soluto aumenta, através do aumento das interações intramoleculares que ocorrem na interface. Essas interações aceleram o processo de saturação e a formação de complexos micelares (SHAW, 1980).

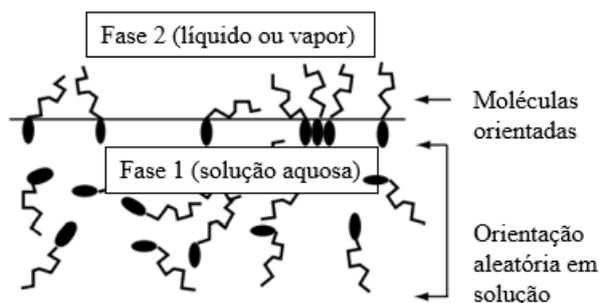
#### 2.1.6 Mecanismo de interação do surfactante com a interface

A natureza anfífila dos surfactantes torna-os capazes de se ordenarem de maneira entropicamente favorável na interface, o que promove uma estabilidade ao sistema óleo/água.

As duas maneiras mais notáveis são: a adsorção das moléculas de surfactante para a interface óleo/água e a formação de agregados que se auto reúnem para formar as micelas. Ambos, os mecanismos possuem o propósito de aumentar a entropia do sistema, logo, esse tende a ser mais espontâneo com a energia de Gibbs negativa e, portanto, há pouca a necessidade de execução de trabalho útil (BOUCHAL, 2016).

A adsorção das moléculas de surfactante na interface corresponde a uma orientação preferencial, que visa minimizar interações desfavoráveis do tensoativo com a fase aquosa e a fase oleosa. Posto isso, tais moléculas se adsorvem na interface e se orientam, preferencialmente, no sentido do grupo que possui menor atração por água (hidrofóbico), para que esse seja dirigido para longe da fase do solvente (Figura 7) (MYERS, 1999).

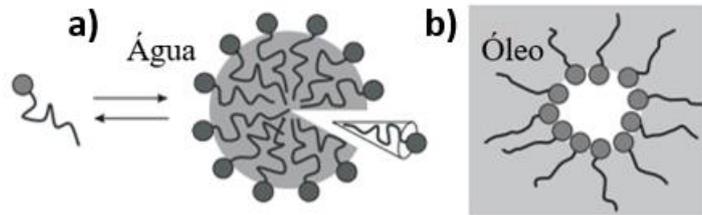
Figura 7. Organização das moléculas de surfactante quando adsorvidas na interface.



Fonte: Adaptado de (MYERS, 1999).

A formação de micelas consiste em um mecanismo alternativo à adsorção dos monômeros na interface no qual agregados de moléculas de surfactante formam-se para minimizar as interações desfavoráveis. O agrupamento espontâneo das micelas orienta os domínios hidrofílicos, de maneira que fiquem expostos à água; e as partes hidrofóbicas, protegidas em um interior semelhante ao óleo, evitando o contato desse grupo com a solução aquosa (Figura 8) (BOUCHAL, 2016; BUTT, 2013).

Figura 8. a) Seção transversal esquemática de uma micela esférica em água. A cabeça do surfactante formada por grupos hidrofílicos circunda o núcleo hidrofóbico, formado pelas cadeias de hidrocarbonetos. b) micela invertida em óleo.



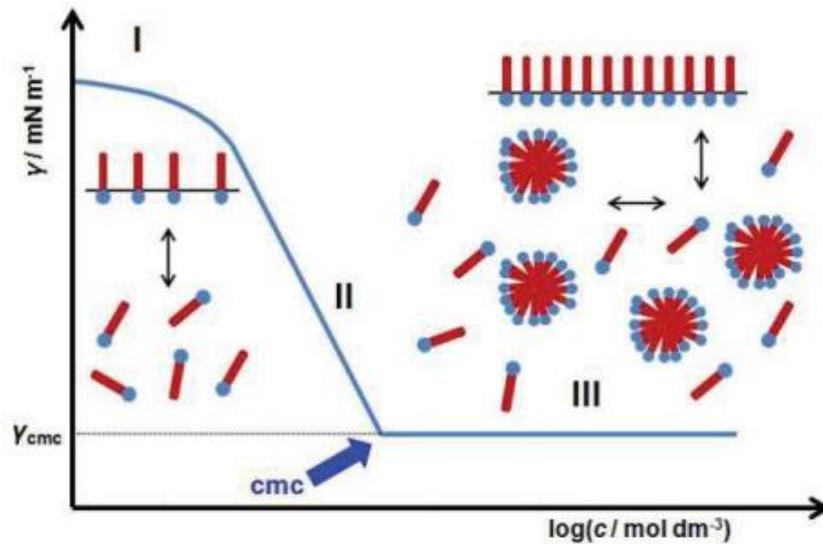
Fonte: Adaptado de (BUTT, 2013).

À medida que a concentração de surfactante aumenta os monômeros se adsorvem continuamente na região interfacial, simultaneamente as primeiras micelas começam a se agrupar na solução. No entanto, é observado que ao alcançar determinada concentração ocorre uma mudança abrupta de algumas propriedades físico-químicas, como a tensão interfacial. A concentração na qual essa mudança ocorre é chamada de concentração crítica micelar (CMC), na qual a interface encontra-se saturada com a produção constante de concentração de monômeros e qualquer surfactante adicional induz a formação, somente, de novas micelas (BUTT, 2013). Por esse motivo, acima da CMC não haverá uma mudança significativa das propriedades físico-químicas, haja vista interface foi completamente saturada.

A Figura 9 representa a tensão superficial em função do logaritmo da concentração de um surfactante. A partir da curva pode-se observar três fases distintas:

- I. Em baixas concentrações de surfactante, os monômeros começam a se adsorverem na interface óleo/água. A tensão superficial começa a reduzir à medida que a concentração aumenta
- II. A inclinação da curva na qual se encontra a CMC a tensão superficial atinge um mínimo o que indica que a interface atingiu a máxima concentração de surfactante na interface;
- III. Em concentrações acima da CMC, a tensão superficial permanece quase constante porque o surfactante forma novas micelas e não se adsorve mais na interface.

Figura 9. Gráfico da tensão superficial versus log da concentração da fase a diluída de uma solução de surfactante.



Fonte: Adaptado de (BUTT, 2013).

Portanto, é de extrema importância determinar a CMC antes da injeção de surfactante pois é a partir dela que se pode garantir a saturação do surfactante na interface, formar os agregados micelares e, conseqüentemente, atingir o mínimo da tensão superficial. Além de que, a CMC determina a concentração econômica de surfactante, evitando o desperdício.

### 2.1.7 Técnica de tensiometria de gota pendente

Atualmente existe diversas técnicas que utilizam o formato da gota para mensurar as propriedades interfaciais, dentre elas a gota pendente se destaca por ser um método robusto e versátil, onde a técnica consiste em traçar o perfil de uma gota de fluido, imersa em uma fase contínua, e determinar a tensão interfacial em função do tempo de envelhecimento do filme formado (LUCASSEN-REYNDERS; LUCASSEN, 2009). Assim, a tensiometria de perfil de gota é um método bem estabelecido para determinar as propriedades mecânicas da interface líquido-líquido e líquido/ar.

Há duas condições obrigatórias para a aplicação desta técnica: os dois fluidos envolvidos devem possuir uma considerável diferença de densidade e a interface não devem estar afastadas do equilíbrio mecânico (MILLER; LIGGIERI, 2009).

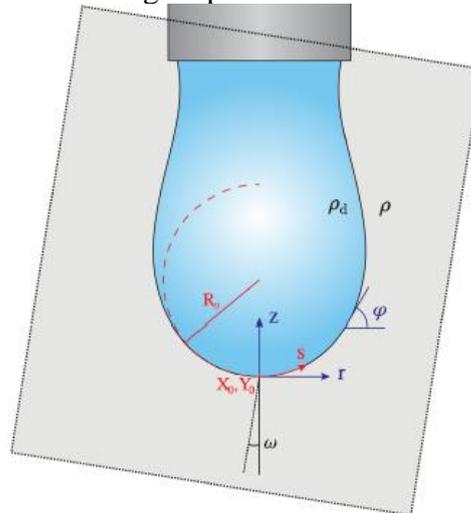
Portanto, a tensiometria de gota pendente envolve a determinação de um perfil de uma gota de um líquido suspenso em outro líquido em equilíbrio dinâmico. Assim sendo, a partir da

imagem da gota, as suas coordenadas e o seu formato, é possível calcular a tensão interfacial ou superficial através da equação de Gauss-Laplace.

$$\gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P \equiv \Delta P_0 - \Delta \rho g z \quad \text{Eq. 6}$$

Onde  $R_1$  e  $R_2$  são os dois principais raios de curvatura (m),  $\gamma$  é a tensão interfacial (mN/m),  $\Delta P_0$  é a diferença de pressão no plano de referência (mN/m<sup>2</sup>),  $\Delta \rho$  é a diferença de densidades entre os fluidos (kg/m<sup>3</sup>),  $g$  é a constante gravitacional local (m/s<sup>2</sup>) e  $z$  é a medida vertical mensurada em um plano de referência (m), como ilustrado na Figura 10.

Figura 10. Esquema de uma gota pendente abaixo de uma agulha.

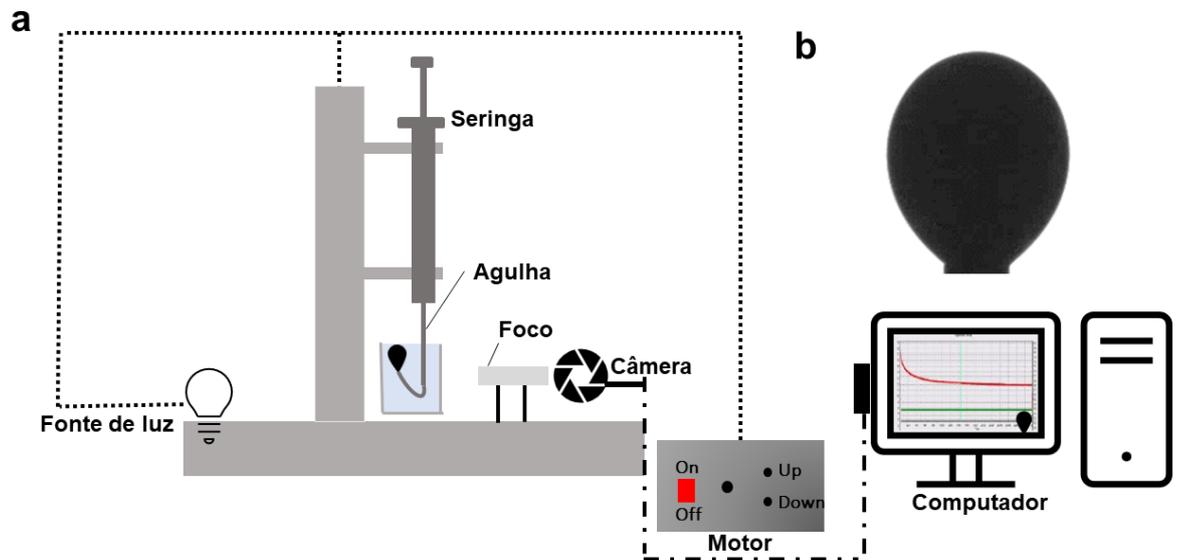


Fonte: Adaptado de (BERRY *et al. et al.*, 2015).

#### 2.1.7.1 Descrição do equipamento da técnica de tensiometria de gota pedante

O aparato experimental que realiza as medidas de tensão interfacial através da técnica de gota pendente ou ascendente possui um motor que aplica as variações senoidais com amplitudes e frequência fixa em torno da área interfacial; uma câmera responsável por registrar, em tempo real, as imagens da gota; a gota do fluido formada pela fase dispersa é gerada em uma agulha em formato de U e mantida em uma cubeta que contém a fase contínua ou aquosa, a qual é aquecida por um termostato. Os principais componentes do tensiômetro podem ser visualizados na Figura 11.

Figura 11: (a) Uma configuração experimental básica para tensiometria de gota pendente; (b) uma imagem de gota típica adquirida por um tensiômetro de gota pendente.



Fonte: Autoria própria.

Diversos parâmetros podem influenciar o formato da gota, como a medida da tensão interfacial ou superficial, a diferença entre as densidades da fase contínua e dispersa, a aceleração gravitacional, o volume e o diâmetro da agulha (SAAD; POLICOVA; NEUMANN, 2011).

## 2.2 Prospecção Tecnológica

Em virtude da importância e urgência em obter novos compostos capazes de superar os desafios supracitados e aumentar o fator de recuperação de óleo, um novo grupo de surfactantes ganharam notoriedade nos últimos anos: os líquidos iônicos (LIs). LIs são compostos por cátions e ânions de tamanhos e formas diferentes que possibilitam a produção de um grande número de combinações ajustáveis de acordo com o processo que venha a ser aplicado (PILLAI; MAITI; MANDAL, 2022).

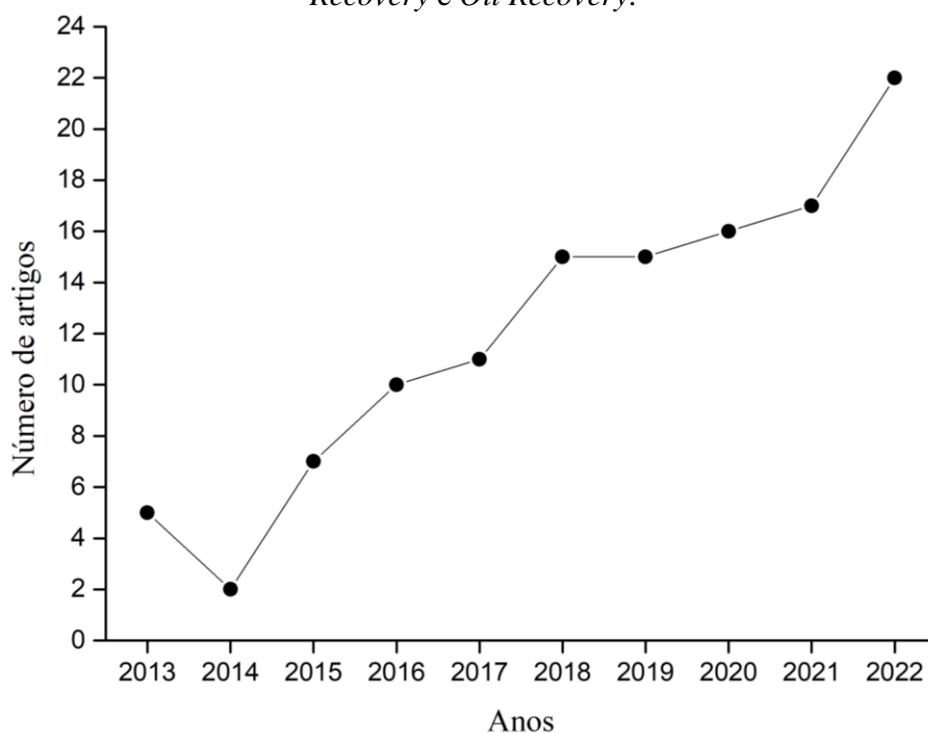
LIs têm atraído grande atenção devido às suas propriedades físico-químicas adequadas, como pressão de vapor desprezível e estabilidade tanto química quanto térmica (ZHANG; WANG, 2014). Os LIs são bem aceitos em processos de EOR em virtude da sua capacidade de alterar a razão de mobilidade entre o óleo e a água; de apresentarem propriedades interfaciais, promovendo uma redução da TIF; e de alterar a molhabilidade da rocha para molhável a água (GBADAMOSI *et al.*, 2019).

No entanto, autores apontaram contrariedades relacionadas ao custo e às propriedades ambientais dos LIs (CEVASCO; CHIAPPE, 2014). Os estudos apontam que os líquidos iônicos apróticos são os mais estudados na EOR, no entanto alguns desses compostos, como o cátion imidazólio, costumam ser resistentes a biodegradação e, a cadeia hidrofóbica dos LIAs frequentemente aumentam a toxicidade desses compostos (COSTA *et al.*, 2017). Portanto, é necessário ter alguns cuidados com seu uso em aplicações tecnológicas e em EOR.

A análise da literatura, realizada no banco de dados do (SCOPUS), com as palavras-chave *ionic liquid*, *enhanced oil recovery* e *oil recovery* demonstrou que as publicações de artigos sobre os LIs como agentes químicos para EOR começaram a ser notados em 2013 e sofreu um lento avanço ao longo dos anos (Figura 12). O número de estudos aumentou substancialmente em 2018, e vêm crescendo gradativamente desde então. Portanto, apesar de ser um tema recente na pesquisa acadêmica, o interesse em estudar os líquidos iônicos é crescente e relevante em razão de suas propriedades únicas para substituir os surfactantes convencionais.

Ademais, a partir da prospecção tecnológica foi notado que as estruturas dos LIs que são estudadas para uma possível aplicação na EOR são compostos apróticos, exceto para o estudo de Ouyang *et al.*, (2022), pois os autores investigaram dois LIAs (dodecil sulfato de 1-hexil-3-metilimidazólio e dodecil sulfato 1-butil-3-metilimidazólio) e o LIPs a base de hidroxila (sulfato de dodecil 1-2,3-dihidroxipropil 3-butilimidazólio) (OUYANG *et al.*, 2022).

Figura 12: Número de artigos sobre aplicação de LIs para recuperação avançada de óleo. Os dados são do acervo do *SCOPUS* utilizando como palavras-chave: *Ionic Liquid*, *Enhanced Oil Recovery* e *Oil Recovery*.



Fonte: Autoria própria.

Portanto, esse estudo discute analiticamente o potencial dos líquidos iônicos práticos como surfactante, considerando os efeitos fenomenológicos que ocorrem na interface água/surfactante/óleo; a sua atuação para redução da tensão interfacial; e seu excelente desempenho em condições de elevada salinidade. Além disso, fornece diretrizes e contribuições para o desenvolvimento de novas operações químicas de EOR baseadas nesse grupo de fluidos, embasados em seus melhores perfis ambientais.

### 2.3 Estado da Arte

Líquidos iônicos, também conhecidos como sais orgânicos, são considerados surfactantes verdes. Pois, a sua excelente estabilidade química e térmica permite a reciclagem do solvente, esses compostos, também, possuem baixa pressão de vapor o que inviabiliza o risco de explosão (EL-HOSHOUDY; GHANEM; DESOUKY, 2021). Assim, os LIs são uma alternativa promissora em comparação com os surfactantes convencionais na recuperação de petróleo, sendo suas aplicabilidades associadas às seguintes propriedades: elevada miscibilidade, tolerância a alta salinidade, potencial de reduzir a tensão interfacial entre o óleo

e a água (HEZAVE *et al.*, 2013a, 2013b). Ademais, é possível promover mudanças nas suas propriedades, através da modificação de seus cátions e ânions, que permitem aumentar a viscosidade ou diminuir a tensão interfacial do óleo, no sentido de reduzir a saturação do óleo e aumentar a sua recuperação sem causar danos ao meio poroso (BERA; BELHAJ, 2016; PILLAI; KUMAR; MANDAL, 2018).

Hezave *et al.*, (2013b) propôs o líquido iônico aprótico cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio [C<sub>12</sub>mim][Cl] como agente redutor de TIF entre água deionizada e petróleo bruto Iraniano. Os resultados mostraram que a concentração micelar crítica (CMC) foi igual a 100 ppm onde a tensão interfacial apresentou-se mínima, equivalente a 0,81 mN/m do valor original de 39,98 mN/m na presença da salmoura. O efeito da salinidade também foi avaliado e, constatado que à medida que a concentração de sal aumenta de 10.000 ppm para 100.000 ppm, a tensão interfacial cai de aproximadamente 6 mN/m para menos de 1 mN/m. Os resultados dos testes de recuperação mostraram que quando aumentou a concentração de LI em água destilada de 1000 para 4000 ppm, a eficiência de recuperação aumentou de 3 para 8% do petróleo original *in place*. Por outro lado, as soluções de LI com salmoura conseguiram recuperar 6% e 15% do petróleo original *in place* nas concentrações de 1000 ppm e 4000 ppm, respectivamente (HEZAVE *et al.*, 2013b).

Pillai e Mandal (2020), estudaram o poli-líquido iônico, 1-hexadecil-3-vinil-imidazólio (poliC<sub>16</sub>VIm[Br]), para recuperação avançada de óleo. Os poli-líquidos iônicos são estáveis a temperatura elevada, tolerantes a salinidade e possuem propriedades específicas de polímeros como flexibilidade e durabilidade. A investigação demonstrou que antes da CMC haviam monômeros em solução, na CMC com formação expressiva de micelas (200ppm) à 303,15K, o LIPs reduziu a tensão superficial de 46 para 35mN/m. Acima da CMC a tensão superficial mostrou-se constante mesmo com o aumento de surfactante (PILLAI; MANDAL, 2020).

Skarpalezos *et al.*, (2021) avaliaram a biodegradabilidade de 14 LIPs baseados em aminas (primárias, secundárias e terciárias) e ácidos carboxílicos (alifáticos e aromáticos), através do método BODS onde se faz uma demanda bioquímica de oxigênio por 5 dias em frasco fechado, observando a população de microrganismos que se metabolizam nesse período. O anel aromático na parte aniônica dos LIPs (carboxilato de anilinium ciclo-hexano; acetato de anilinium; salicilato de anilinium e benzoato de anilinium) afeta positivamente na biodegradabilidade. No entanto, a substituição do grupo hidroxila no anel aromático (benzoato de anilinium e salicilato de anilinium) aumenta o percentual da biodegradabilidade de 71,7% para 88,3% respectivamente.

Mantendo o íon salicilato e alterando a parte catiônica, os LIPs salicilato de anilinium e salicilato de 2-hidroxi-etil-amônio mostram maior biodegradabilidade (69,1% e 88,3%) em comparação com o LIPs salicilato de N,N-bis(2-hidroxi-etil)N-metilamônio (22,6%). A partir dessa observação, as aminas primárias afetam positivamente o potencial de biodegradabilidade comparado com as aminas terciárias. Em conclusão, segundo os autores a taxa de biodegradação é afetada tanto pelo ânion quanto pelo cátion, dependendo da natureza dos íons. Portanto, o caráter aromático e a presença de grupos hidroxila levam a um maior potencial de biodegradabilidade (SKARPALEZOS *et al.*, 2021).

Toledo Hijo *et al.*, (2017) sintetizaram 20 novos líquidos iônicos próticos através de uma reação ácido-base de Brønsted a partir de ácidos graxos encontrados em óleos vegetais e 2-hidroxi-etil aminas. Foram determinados a CMC dos compostos através da condutibilidade em água deionizada em concentração de 0 a 1 mM; os valores da CMC foram obtidos através da interseção de dois comportamentos lineares sucessivos através do gráfico de condutividade versus concentração de LIPs. Os autores notaram que à medida que o comprimento da cadeia alquílica aumenta o valor da CMC diminui, uma vez que baixos valores da CMC indicam maior capacidade do PIL de formar micelas esféricas e, portanto, maior adequação como surfactantes. Entre os LIPs o palmitato de tris(2-hidroxi-etil) amônio  $[H_3EA][C_{16}OO]$  apresentou a menor CMC (0,0352 mM), enquanto que o LIPs de menor cadeia alquílica do ânion (caprilate) e maior porção no cátion (tris 2-hidroxi-etil amônio)  $[H_3EA][C_8OO]$  apresentou a menor CMC (0,5281 mM), uma vez que não tende a formar estruturas micelares complexas (TOLEDO HIJO *et al.*, 2017).

Greaves *et al.*, 2006 estudaram 25 LIPs que consistiam em aminas primárias como cátions na forma  $RNH_3$  e  $R(OH)NH_3$  combinados com ânions orgânicos na forma  $RCOO^-$ ,  $R(OH)COO^-$  ou com ânion inorgânico. A tensão superficial foi mensurada usando o método Du Noüy a 27 °C e foi observado que o aumento do grupo metil diminui significativamente a TIS, independentemente se o grupo metil estivesse no cátion ou no ânion, ou se haviam grupos hidroxilas. Quanto as ramificações os LIPs formato de 2-glicolatometilpropilamônio 31,2mN/m (2MPAF) e formato de 2-metilbutilamônio (2MBAF) mostraram que a ramificação diminuiu a TIS, sendo 31,2mN/m e 30,8mN/m respectivamente, uma vez que existe mais hidrocarbonetos por unidade de área de superfície.

Em contrapartida, a adição de um grupo hidroxila causou um aumento significativo da TIS, devido a energia coesiva adicional da ligação de hidrogênio e uma redução da quantidade de hidrocarbonetos presente na superfície. Assim, a ordem da TIS para os LIPs foram: formato de etanolamônio (EOAF) > lactate de etanolamônio (EOAL) > acetato de etanolamônio

(EOAA) > nitrato de etilamônio (EOAN) > glicolato de etilamônio (EAG) > formato de 2-propanolamônio (2POAF) > lactato de etilamônio (EAL), de maneira que as hidroxilas no final da cadeia levaram a uma maior TIS do que aquelas ramificadas do lado da cadeia (GREAVES *et al.*, 2006).

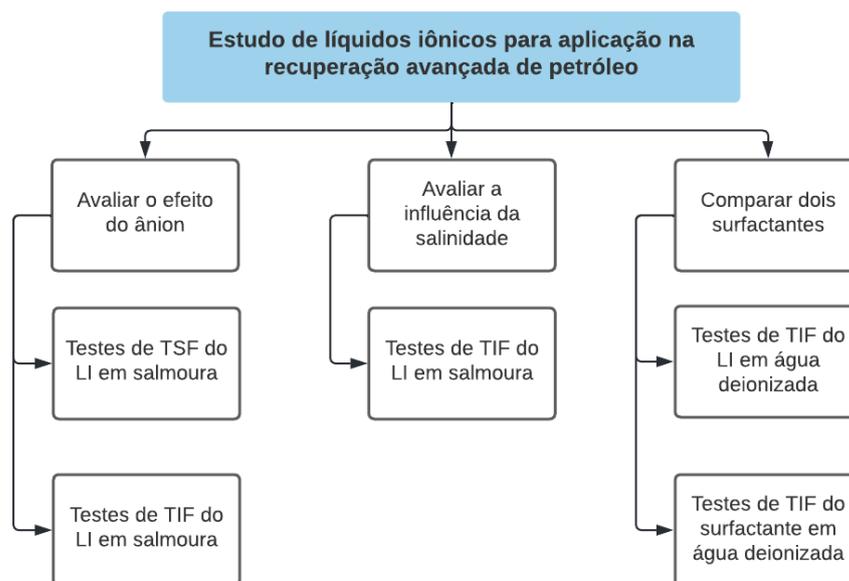
Ouyang *et al.*, (2022) avaliaram a tensão superficial do LIs prótico docecil sulfato de 1-(2,3-dihidroxipropil)-3-butylimidazólio ([DPbim][DS]); e dois líquidos iônicos apróticos, dodecil sulfato de 1-butyl-3-metilimidazólio ([Bmim][DS]) e dodecil sulfato de 1-hexil-3-metilimidazólio ([Hmim][DS]), através do método Nouy Ring. Os resultados mostraram que os valores da CMC para [DPbim][DS], [Bmim][DS] e [Hmim][DS] foram 0,427 mmol/L, 1,8 mmol/L e 1,075 mmol/L, respectivamente. Assim, [DPbim][DS] apresentou a menor CMC, indicando que a introdução de hidroxilas beneficia o processo de micelização. A tensão superficial na CMC para o [DPbim][DS] foi de 33,42mN/m; [Bmim][DS] foi 31,09mN/m; e [Hmim][DS] foi 30,26mN. Portanto, LIPs que contém hidroxilas possuem potencial para serem aplicados em processos de EOR (OUYANG *et al.*, 2022).

A partir dos estudos discutidos, foi possível escolher os líquidos iônicos próticos para análise das suas propriedades interfaciais. Foi determinado que o cátion do PILs seria uma amônia secundária com grupos hidroxilas em sua estrutura (bis hidroxietil amônio), tendo em vista que o uso desses aumentam o índice de biodegradabilidade desses compostos (SKARPALEZOS *et al.*, 2021). Em relação ao ânion, foram escolhidos dois grupos de ésteres, o octanoato e decanoato, pois o aumento de cadeia alquílica, além de proporcionar maior atividade de superfície, tais grupos também apresentam as menores CMC, fator excelente para aplicações desses produtos como surfactantes, já que são capazes de reduzirem a TIF e formarem complexos micelares em baixas concentrações (TOLEDO HIJO *et al.*, 2017).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta sessão serão apresentadas as metodologias empregadas em cada etapa do trabalho, como ilustrado na Figura 13. As análises experimentais foram realizadas no laboratório do NUESC (Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais) – Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP).

Figura 13: Fluxograma das etapas realizadas no projeto.

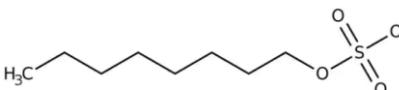


#### 3.1 Surfactantes estudados

##### 3.1.1 Surfactante Comercial

O surfactante comercial estudado foi o octil sulfato de sódio fornecido pela Sigma-Aldrich com pureza de 99,9%. A atividade de superfície para o surfactante foi avaliada em água ultrapura MILLI-Q. A Tabela 2 informa o cátion, o ânion a nomenclatura e a abreviação do composto descrito.

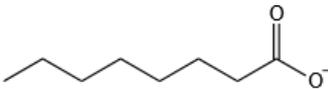
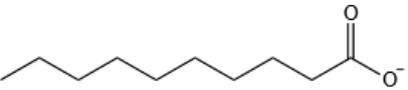
Tabela 2: Cátion, ânion, nomenclatura e abreviação do surfactante utilizado no projeto.

Cátion	Ânion	Nomenclatura do Surfactante	Abreviação	Pureza
Na <sup>+</sup>		octil sulfato de sódio	[SOS]	99,9%

### 3.1.2 Líquidos Iônicos Próticos (LIPs)

O presente trabalho estudou a eficiência de dois líquidos iônicos: (octanoato de bis hidroxietil amônio e decanoato de bis hidroxietil amônio, conforme ilustrado na Tabela 3.

Tabela 3. Cátion, ânion, nomenclatura e abreviação dos PILs utilizados no projeto.

Cátion	Ânion	Nomenclatura LIPs	Abreviação	Pureza
		octanoato de bis hidroxietil amônio	[H <sub>2</sub> EA][C <sub>8</sub> OO]	98,97
		decanoato de bis hidroxietil amônio	[H <sub>2</sub> EA][C <sub>10</sub> OO]	98,99

Origem: Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia (PPEQ-UFBA); Sintetizada pelo grupo de pesquisa da profa. Dra. Silvana Mattedi

Os LIPs foram doados pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e sintetizados pelo grupo de pesquisa da Profa. Dra. Silvana Mattedi. De modo que foram selecionados para a avaliar a interação dos hidrocarbonetos dos LIPs com as moléculas apolares do óleo, através das cadeias aquílicas presentes nos ânions dos LIPs. Os LIPs foram avaliados em solução aquosa com água deionizada e em solução salina.

Ademais, a princípio foi escolhido mais um PILs para ser estudado, o dodecanoato de bis hidroxietil amônio (H<sub>2</sub>EA)[C<sub>12</sub>OO]. No entanto, esse não é solúvel em salmoura concentrada, com a presença de cloreto de sódio e cloreto de potássio. O aumento do volume do ânion ocasionou na precipitação do sal, uma vez que a atração eletrostática entre os íons do retículo cristalino do sal não foi superada para que o composto iônico fosse dissolvido.

### 3.2 Determinação das propriedades interfaciais

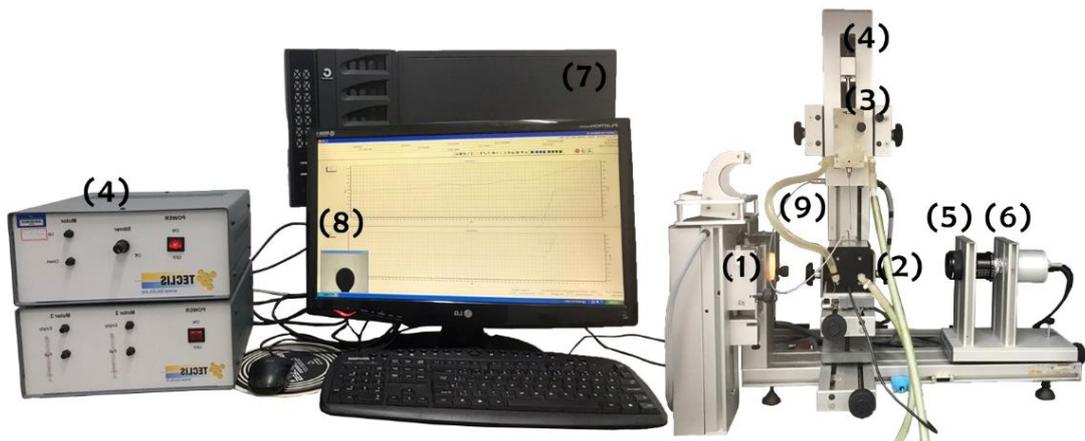
Os experimentos para determinação das propriedades interfaciais foram realizados através do método de gota pendente em um tensiômetro Traker (Teclis-IT Concept). Nessa técnica a fase oleosa foi inserida em uma seringa que contém uma agulha no formato de U, a qual é formada uma gota dentro de uma cubeta, que contém a fase aquosa.

A unidade experimental do tensiômetro Traker é composto por um conjunto de quatro sistemas: uma célula experimental onde são mantidas as amostras do sistema contínuo (fase

aquosa) e disperso (fase oleosa); um sistema de visualização que fornece as imagens do perfil da gota; um sistema de iluminação que auxilia a câmera para melhor visualização da gota; e um sistema de armazenamento e cálculos da tensão interfacial.

A Figura 14 esquematiza o conjunto de utensílios que compõem o tensiômetro de gota pendente, que é composto por: uma fonte de luz composta por uma lâmpada de halogéneo (1); uma cubeta contendo a fase aquosa e a gota formada (2); uma seringa para formação da gota de óleo (3); um motor para controle do volume da gota (4); lente telocêntrica (5); uma câmera CCD (6); um computador para a realização dos experimentos (7); um vídeo monitor para visualização da gota (8) e um termopar para mensurar a temperatura do sistema (9). A partir do perfil de queda ou ascensão da gota e as densidades pré-estabelecidas do óleo e da fase aquosa, a tensão interfacial é calculada no computador por meio da equação de Laplace.

Figura 14: Aparato típico da técnica de tensiometria de gota pendente.



### 3.2.1 Processo de limpeza dos componentes

Tendo em vista que a técnica de tensiometria de gota pendente ser sensível e rígida, foi necessário adotar uma metodologia rigorosa de limpeza dos utensílios para assegurar que os dados fossem confiáveis e reproduzíveis. Ao utilizar compostos de composição complexa como o petróleo e seus constituintes, para os testes das propriedades interfaciais, foi fundamental que os aparatos do tensiômetro passassem por um processo de limpeza com solventes específicos, os quais possuem funcionalidades particulares que garantem a limpeza profunda dos utensílios.

O processo de limpeza do aparato do tensiômetro foi composto por duas etapas, a primeira foi uma limpeza manual com o uso de um desengraxante comercial (*airclean*) para a

retirada do excesso de óleo e, em seguida, os utensílios foram limpos com detergente comercial e água corrente; a segunda etapa consistiu em limpar os utensílios em uma lavadora ultrassônica por 30 minutos para cada solvente, são eles: tolueno (98% de pureza); heptano (99,5% de pureza); álcool isopropílico (99,5% de pureza); água deionizada a 60°C e acetona (99,5% de pureza). Assim, a metodologia de limpeza foi maximizada, garantindo uma maior eficácia de repetibilidade entre as réplicas.

### 3.2.2 Preparo do ensaio

Os ensaios foram preparados para dois meios diferentes, o meio aquoso que continham surfactante em água deionizada e o meio salino, o qual continha surfactante na presença de cloreto de sódio e cloreto de potássio. A concentração da salmoura foi baseada em concentrações típicas de reservatórios, que possuem em maior concentração os sais *NaCl* e *KCl* (Tabela 4) (DA ROSA *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018).

Portanto, para o meio aquoso foram adotadas as seguintes concentrações de surfactante: 0, 100, 250, 500, 1.000, 2.000 ppm; e para o meio salino foram adotadas as concentrações 0, 25, 75, 100, 200, 300 e 1.000 ppm, de maneira que nesse último foi possível analisar a influência das interações dos íons  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Cl^-$  na região interfacial.

Tabela 4. Composição da salmoura.

Íon	Concentração (ppm)
$Na^+$	18.859,5
$K^+$	368,0
$Cl^-$	29.414,5

Após o preparo das soluções aquosas, foi possível iniciar os testes de tensiometria. Inicialmente a seringa foi preenchida com o óleo, esta etapa foi realizada de forma cuidadosa, de maneira a evitar que bolhas de ar entre no interior da seringa, o que prejudica o funcionamento do equipamento acarretando dados imprecisos. Posteriormente, a agulha foi anexada a seringa e, ambas foram conectadas ao motor do equipamento, o qual faz o controle do volume da gota a ser trabalhada.

A cubeta foi preenchida com a fase contínua ou aquosa e anexada ao aparato do equipamento. Em seguida, a agulha foi introduzida dentro da cubeta de maneira centralizada e verticalizada no campo de visão da câmera do tensiômetro. A câmera, localizada na lateral da

cubeta, captura o perfil da gota formada e envia as imagens para o computador, que através do *software WINDROP* fez a conversão do perfil da gota em dados de tensão interfacial, por meio da equação de Laplace.

Foram realizados alguns ajustes para que os testes se iniciem sem percalços, tais como: descartar as gotas que possuíssem ar no interior do óleo; adicionar no setup do *software* os valores da densidade das fases, a área e volume interfacial da gota; selecionar o tipo de ensaio (dinâmico ou estático). Com todos os dados inseridos foi possível iniciar os testes da propriedade interfacial.

### 3.2.3 Avaliação da densidade

A densidade das fases contínua e dispersa foram medidas em um densímetro Anton Paar DMS 4500 M, os testes foram realizados em triplicata para confiabilidade dos dados.

### 3.2.4 Avaliação do volume ótimo de gota

O estudo do volume ótimo de gota foi realizado com o intuito de minimizar a incidência de desprendimento da gota durante os ensaios de envelhecimento do filme interfacial. Foi realizado um controle manual do maior volume que a gota poderia assumir sem se desprender da agulha. Assim, esse volume foi considerado como 100% do volume da gota estático. Para avaliar o comportamento da gota durante o tempo de envelhecimento do filme interfacial foram feitos testes para o volume máximo da gota e para as suas frações: 80, 60 e 40% do volume máximo.

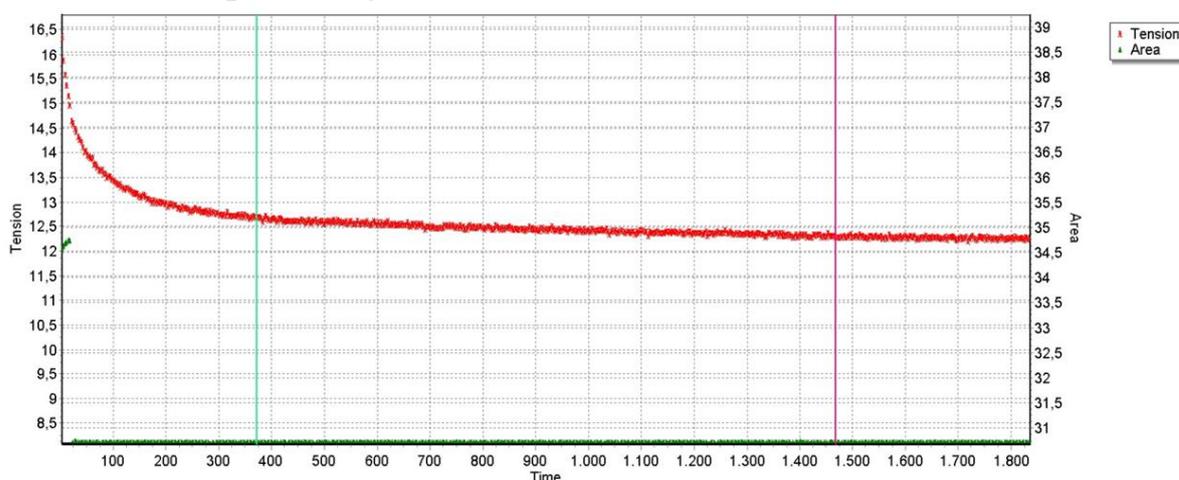
Os resultados referentes aos maiores volumes de gota apresentaram valores precisos e com baixo ruído, no entanto a gota pode desprender-se com facilidade atrasando o tempo das análises. Por outro lado, os menores valores para a gota asseguram uma gota estática aos longos dos testes, no entanto os dados são traçados com bastante ruído. Portanto, a escolha ideal do volume a ser trabalhado foi o volume que apresentou um equilíbrio entre um ruído baixo nas medidas de tensão interfacial para garantir uma gota estática. Ao determinar o volume ótimo de gota foi definido a área interfacial referente ao volume escolhido, através do software de análise do equipamento *WINDROP*. Vale ressaltar que para cada estudo foi escolhido um valor para o volume da gota, uma vez que cada sistema possui particularidades para o comportamento dos ruídos e estabilidade da gota, o que acarreta a redução dos erros das análises. Neste trabalho,

o teste de volume ótimo foi feito para o surfactante comercial e os dois líquidos iônicos próticos na maior concentração em água MILLI-Q e salmoura, uma vez que é o sistema mais crítico.

### 3.2.5 Ensaios estáticos

A partir do volume e da área interfacial foi possível dar continuidade aos testes estáticos, onde foi determinado a tensão interfacial ao longo do tempo. A Figura 15 representa um teste estático, onde a área permanece constante enquanto à medida que a tensão interfacial decai ao longo do tempo, até o momento em que se mantém constante. Esse ocorrido representa a estabilização da interface, portanto ao observar a tensão interfacial constante ao longo do tempo, entende-se que as moléculas de surfactantes migraram completamente para o filme interfacial. Assim, os dados da tensão interfacial e superficial para todos os surfactantes nas concentrações supracitas foram analisados por um período de 4 horas, referente a solução em água MILLI-Q e 2 horas para as soluções em salmoura.

Figura 15: Típico ensaio estático no tensiômetro Traker Teclis.



Fonte: Imagem gerada no software *Windrop*.

#### 3.2.5.1 Testes de tensão superficial

Os testes de tensão superficial foram realizados no tensiômetro seguindo o mesmo procedimento supracitado, no entanto a fase contínua é o ar e a fase dispersa é a solução que contém os tensoativos. Esse ensaio foi realizado em duplicata e foi determinado um tempo de 30 min para cada teste, necessário para que as moléculas de surfactante se adsorvam no filme interfacial.

A partir dos resultados obtidos da tensão superficial em função concentração de dos líquidos iônicos foi possível ajustar os dados através de duas linhas retas, onde uma das linhas modela o comportamento da tensão superficial antes da concentração micelas crítica (CMC), enquanto a outra linha modela os dados obtidos acima da CMC. A CMC foi determinada a partir do ponto de interseção entre as duas retas de ajuste.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados preliminares obtidos serão detalhados neste capítulo. Inicialmente será descrito os resultados referentes a avaliação da densidade; ao estudo do volume ótimo de gota (técnica usada para precisão dos testes de tensão em função do tempo); em seguida uma descrição do efeito do ânion dos líquidos iônicos em meio salino e, por fim, uma comparação entre a atividade de superfície do líquido iônico (octanoato de bis hidroxietil amônio) e do surfactante comercial (sódio octil sulfato) em meio aquoso.

### 4.1 Avaliação das densidades

A fase dispersa que continha um óleo bruto foi medida no densímetro a 25 °C, e foi obtido uma densidade de 0,87 g/cm<sup>3</sup> e 28 °API (Tabela 5). Portanto, o óleo de estudo é nomeado como um óleo médio ( $22^{\circ} \leq \text{API} \leq 31^{\circ}$ ).

Tabela 5: Dados da densidade e °API do óleo.

Fase	Temperatura °C	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	° API
Óleo	25	0,87	28

As fases contínuas tanto para o meio aquoso como o para o meio salino também foram mensuradas para a temperatura ambiente, aos dados obtidos são explicitados na Tabela 6 para o meio aquoso nas diferentes concentrações dos surfactantes [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] e [SOS], e na Tabela 7 para a salmoura em diferentes concentrações dos surfactantes [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO], [H<sub>2</sub>EA]C<sub>10</sub>OO].

Tabela 6: Dados das densidades dos surfactantes [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] e [SOS] em água MILLI-Q.

Concentração (ppm)	Densidade g/cm <sup>3</sup> em água deionizada	
	[H <sub>2</sub> EA][C <sub>8</sub> OO]	[SOS]
0	0,9968	0,9968
50	0,9970	nda
100	0,9970	0,9973
250	0,9974	0,9973
500	0,9974	0,9974
1.000	0,9975	0,9974
2.000	0,9974	0,9978

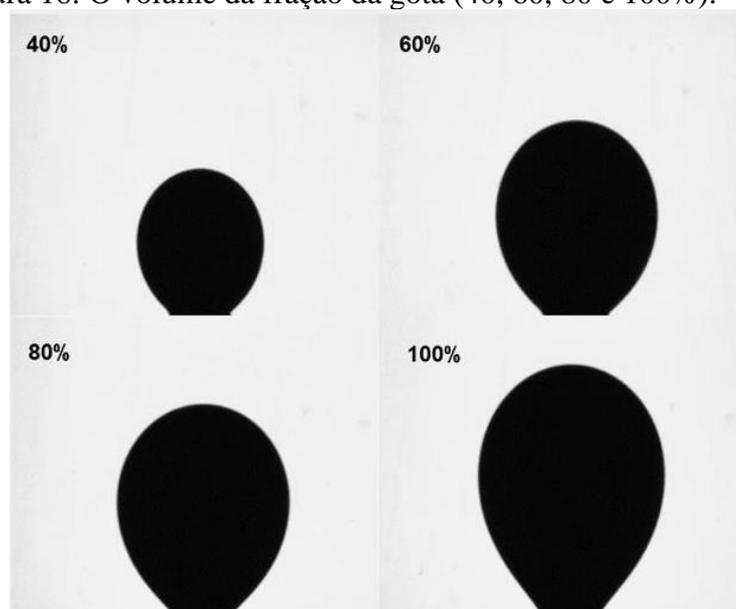
Tabela 7: Dados das densidades dos surfactantes [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] e [H<sub>2</sub>EA][C<sub>10</sub>OO] em salmoura.

Concentração (ppm)	Densidade g/cm <sup>3</sup> em salmoura	
	[H <sub>2</sub> EA][C <sub>8</sub> OO]	[H <sub>2</sub> EA][C <sub>10</sub> OO]
0	1,0305	1,0305
10	1,0305	1,0304
25	1,0305	1,0302
75	1,0305	1,0306
100	1,0305	1,0305
150	1,0307	1,0305
200	1,0307	1,0306
300	1,0308	1,0307
500	1,0308	1,0306
1.000	1,0308	1,0306

#### 4.2 Estudo do volume ótimo de gota

Os parâmetros iniciais (área e volume da gota) para realização dos testes de tensão interfacial entre tensoativo/óleo em função do tempo foram pré-estabelecidos para o sistema mais crítico de estudo, que corresponde a máxima concentração de surfactante em água deionizada (2.000 ppm) e em salmoura de formação (1.000 ppm) a temperatura ambiente (25°C), durante 30 min para quatro diferentes frações de volume da gota, como ilustrado na Figura 16.

Figura 16: O volume da fração da gota (40, 60, 80 e 100%).



Fonte: Imagem adquirida pelo equipamento Teclis

Como os testes de volume ótimo foram realizados para os três surfactantes em dois meios diferentes, foi escolhido somente um deles para ser descrito nesta sessão, uma vez que a compreensão da análise é realizada da mesma maneira para todos. Portanto, a Tabela 8 informa o volume da gota, a área interfacial bem como a tensão interfacial do [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] em água deionizada.

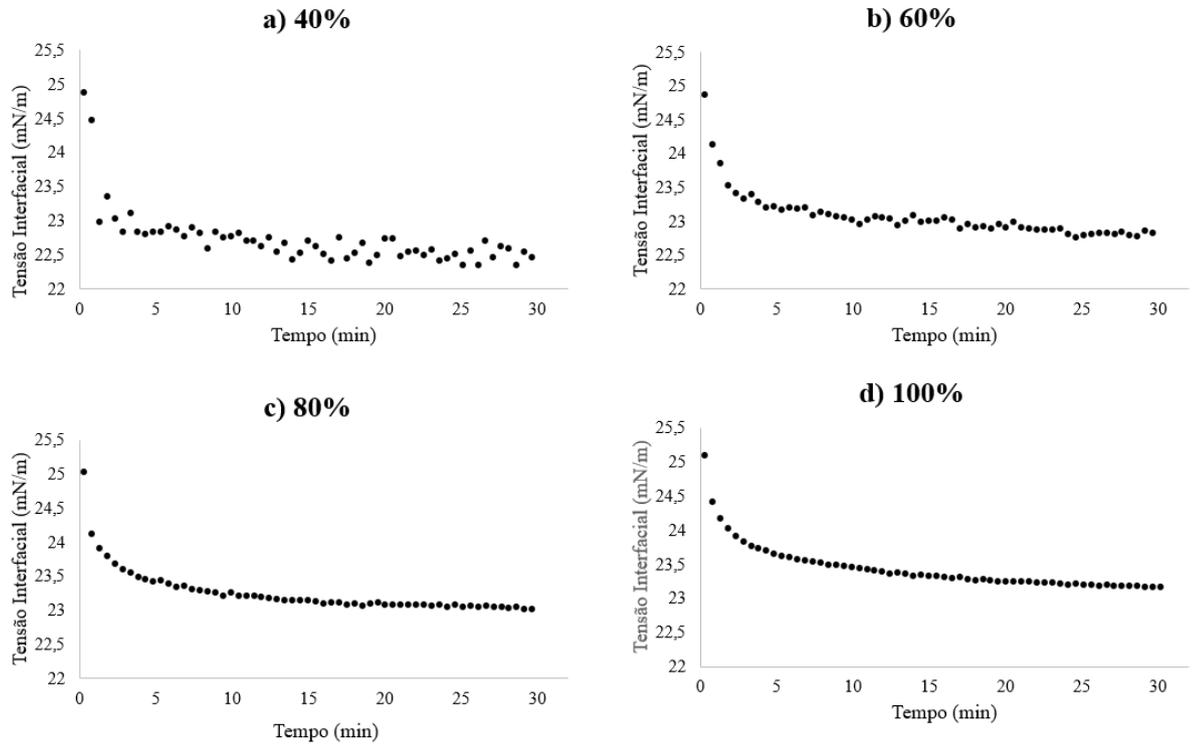
Tabela 8: Valores de tensão interfacial durante 30 minutos para determinados volumes e área interfacial da gota.

Porcentagem do volume da gota (%)	Volume da gota (mm <sup>3</sup> )	Área interfacial (mm <sup>2</sup> )	Tensão interfacial em 30 min (mN/m)
40	9,34	19,59	22,55
60	16,43	29,38	22,84
80	24,60	39,24	23,01
100	33,48	49,00	23,16

Apesar da influência insignificante da tensão interfacial no sistema óleo/[H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] foi necessário levar em consideração o ruído durante as medições da TIF para cada fração do volume da gota. Portanto, a Figura 17 relaciona as curvas de tensão interfacial em função do tempo para todas as frações de volume investigadas.

Com base na Figura 17, observa-se uma tendência semelhante das curvas de decaimento da TIF para esse sistema, no entanto a diminuição do volume representa uma maior dispersão para as medidas de tensão interfacial. Logo, a partir dos resultados é possível inferir que volumes abaixo de 60% apresentam um elevado nível de ruído, o que tornaria desaconselhável a aplicação desse volume para os testes subsequentes. Outro aspecto a ser considerado nesse estudo são os erros experimentais em testes duradouros quando é adotado o máximo volume de gota, já que é possível que ocorra o desprendimento da gota na agulha em razão da diferença de densidade entre a fase contínua e dispersa. Portanto, as gotas com valores elevados possuem uma maior tendência ao desprendimento da agulha, causando o cancelamento do ensaio. Por conseguinte, o valor ideal de gota e área interfacial correspondeu a fração de volume de 80%, que será o valor aplicado para investigar a influência da concentração de [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] na tensão interfacial.

Figura 17: Dinâmica da tensão interfacial para os volumes de gotas investigados: a) 40%, b) 60%, c) 80%, d) 100%.



Como a ocorrência dos testes de volume ótimo de gota para todos os surfactantes sucederam de maneira semelhante, foi determinado que para os testes de tensão interfacial em função do tempo de envelhecimento do filme interfacial ocorressem para 80% do volume total de gota.

#### 4.3 Efeito do ânion do LI

##### 4.3.1 Medidas da concentração micelar crítica (CMC)

A concentração micelar crítica foi determinada para os dois líquidos iônicos ([H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] e [H<sub>2</sub>EA][C<sub>10</sub>OO]) em salmoura através dos resultados de tensão superficial como descrito no Capítulo 3.

Na Tabela 9 são apresentados os valores da tensão superficial das soluções preparadas com salmoura que continha cloreto de sódio e potássio em diversas concentrações de LIs, incluindo seus respectivos desvios padrões.

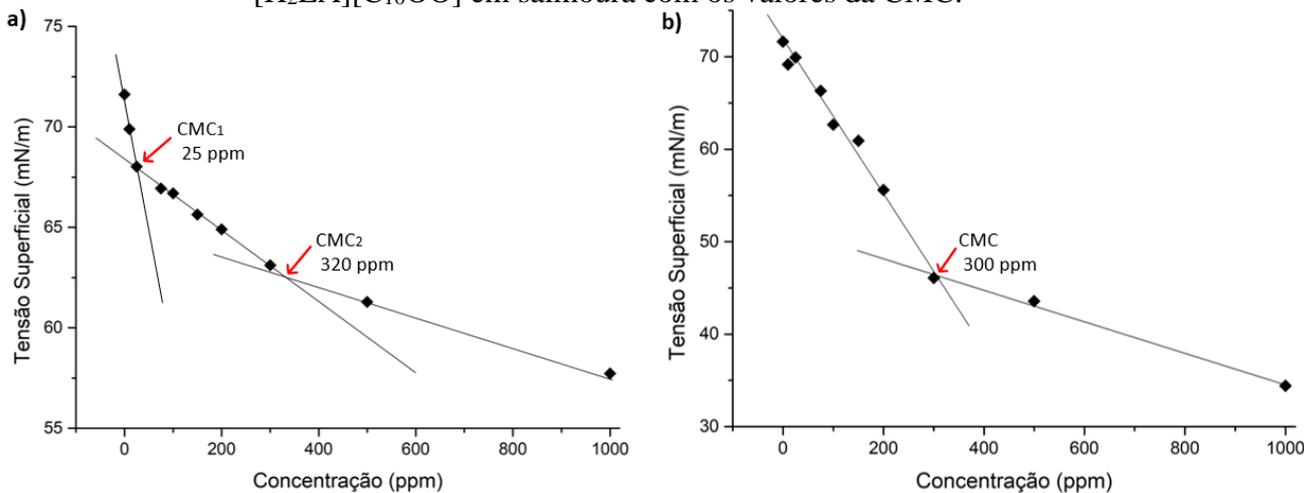
Tabela 9: Tensão superficial da solução de líquidos iônicos em salmoura a 25° C.  
Tensão Superficial (mN/m)  $\cong \delta$

Concentração de Líquido Iônico (ppm)	[H <sub>2</sub> EA][C <sub>8</sub> OO]	[H <sub>2</sub> EA][C <sub>10</sub> OO]
0	71,62 $\cong$ 0,08	71,62 $\cong$ 0,08
10	69,89 $\cong$ 1,66	69,17 $\cong$ 0,25
25	68,03 $\cong$ 2,34	69,93 $\cong$ 0,09
75	66,94 $\cong$ 0,88	66,30 $\cong$ 0,51
100	66,69 $\cong$ 0,88	62,65 $\cong$ 0,54
150	65,64 $\cong$ 0,91	60,91 $\cong$ 0,30
200	64,90 $\cong$ 0,80	55,60 $\cong$ 0,84
300	63,12 $\cong$ 2,60	45,97 $\cong$ 0,24
500	62,50 $\cong$ 0,50	44,87 $\cong$ 0,50
1.000	57,73 $\cong$ 0,52	34,43 $\cong$ 0,10

A Figura 18 apresenta a isoterma de Gibbs, com a qual é possível obter a CMC dos líquidos iônicos em estudo. Observa-se para ambos uma redução da tensão superficial e uma CMC bastante semelhante (320 ppm para [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] e 300 ppm para [H<sub>2</sub>EA][C<sub>10</sub>OO]), tal ocorrência está relacionada a pouca diferença do grupo hidrofóbico do líquido iônico, sendo somente um aumento de 2 carbonos na cadeia do ânion. Ainda assim, é notório que a maior hidrofobicidade do ânion decanoato (C<sub>10</sub>OO) além de reduzir a CMC possui maior atividade de superfície em comparação com o grupo octanoato (C<sub>8</sub>OO), uma vez que o aumento do comprimento da cadeia faz com que forças atrativas prevaleçam sobre as forças repulsivas, assim as interações surfactante-surfactante conduzem a uma maior quantidade adsorvida de monômeros de surfactante na região interfacial e, conseqüentemente, são mais eficazes para redução da tensão superficial.

Um fato curioso nesse estudo foi que o [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] apresentou duas CMC, a primeira em 25 ppm e a segunda em 320 ppm. Isso possivelmente pode estar relacionado a formação de um novo complexo micelar em baixa concentração, porém, para provar se houve a formação de uma nova mesofase no sistema, são necessários testes de microscopia para avaliação desta afirmação.

Figura 18: Tensão superficial *versus* concentração para: a) [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO], b) [H<sub>2</sub>EA][C<sub>10</sub>OO] em salmoura com os valores da CMC.



#### 4.3.2 Avaliação da tensão interfacial

A tensão interfacial dos líquidos iônicos ([H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] e [H<sub>2</sub>EA][C<sub>10</sub>OO]) em salmoura/óleo bruto foi avaliada através do gráfico de tensão *versus* concentração, com o intuito de verificar a influência do ânion no filme interfacial.

A Tabela 10 contém os valores da tensão interfacial dos LIs preparados em salmoura, incluindo seus respectivos desvios padrões. Foi observado um comportamento semelhante para a tensão interfacial dos LIs, onde o decanoato apresentou uma maior atividade de superfície do que o octanoato, no entanto a redução da tensão interfacial foi mais significativa que a redução da tensão superficial, visto que o petróleo possui diversos compostos de características anfifílicas como, os saturados, os aromáticos, as resinas e os asfaltenos, de modo que as fases imiscíveis promovem uma maior interação intermolecular na camada interfacial.

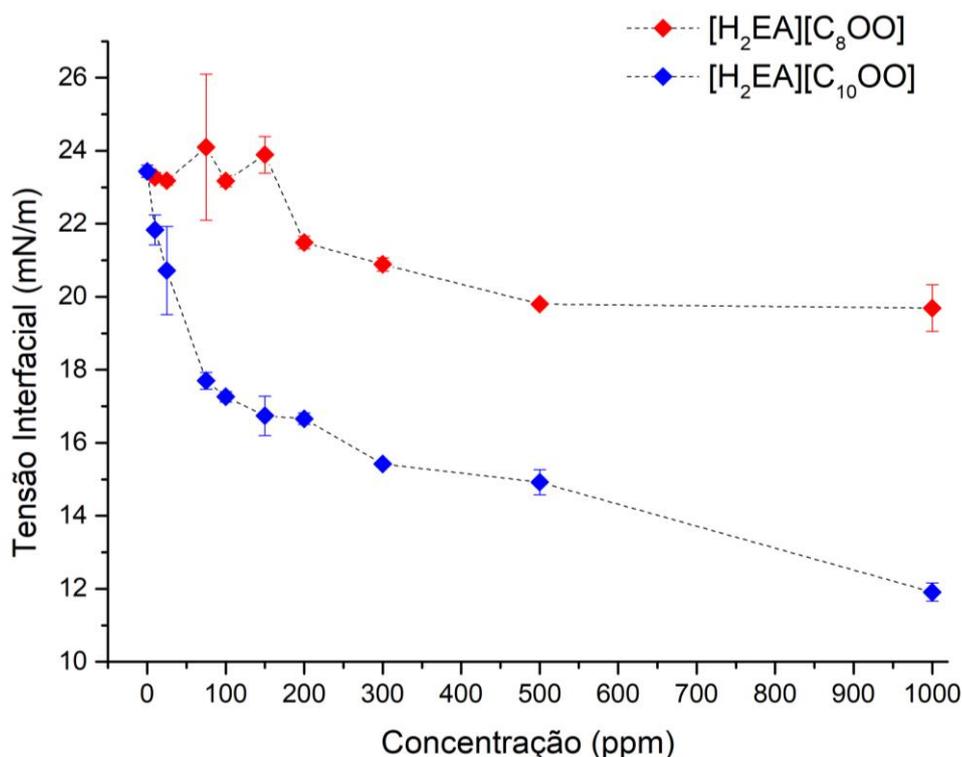
Tabela 10: Tensão interfacial da solução de líquidos iônicos em salmoura a 25° C.

Concentração de Líquido Iônico (ppm)	Tensão Interfacial (mN/m) $\cong \delta$	
	[H <sub>2</sub> EA][C <sub>8</sub> OO]	[H <sub>2</sub> EA][C <sub>10</sub> OO]
0	23,44 $\cong$ 0,17	23,44 $\cong$ 0,17
10	23,27 $\cong$ 0,14	21,83 $\cong$ 0,41
25	23,18 $\cong$ 0,13	20,72 $\cong$ 0,21
75	24,10 $\cong$ 2,00	17,70 $\cong$ 0,23
100	23,17 $\cong$ 0,15	17,26 $\cong$ 0,14
150	23,89 $\cong$ 0,50	16,74 $\cong$ 0,54
200	21,49 $\cong$ 0,17	16,66 $\cong$ 0,16
300	20,89 $\cong$ 0,18	15,42 $\cong$ 0,05
500	19,80 $\cong$ 0,07	14,92 $\cong$ 0,34

1.000	19,69 $\cong$ 0,64	11,91 $\cong$ 0,25
-------	--------------------	--------------------

A Figura 19 mostra o gráfico da tensão interfacial dos LIs em função da concentração, é possível inferir que a TIF entre os fluidos presentes na camada interfacial reduz, regressivamente, à medida que cresce o número da cadeia de carbono e a concentração de líquido iônico. Portanto, o ânion que contém octanoato alcançou 19,69 mN/m e o ânion decanoato se aproximou de 11,91 mN/m, evidenciando que a maior cadeia alquílica afeta diretamente na redução da TIF. Tal ocorrência está diretamente relacionada ao aumento da interação intermolecular entre o grupo hidrofóbico dos líquidos iônicos (cadeia alquílica) e os hidrocarbonetos presente no óleo bruto. Desse modo, as forças de atração de *van der Waals* prevalecem entre a parte hidrofóbica, reduzindo a TIF em concentrações baixas.

Figura 19: Efeito da concentração de líquido iônico na redução da TIF em meio salino.



#### 4.4 Efeito do líquido iônico

O efeito do líquido iônico foi avaliado para os testes de TIF do [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] e do SOS em água deionizada à 25 °C para as concentrações de 0 a 2.000 ppm. Na Tabela 11 pode-se

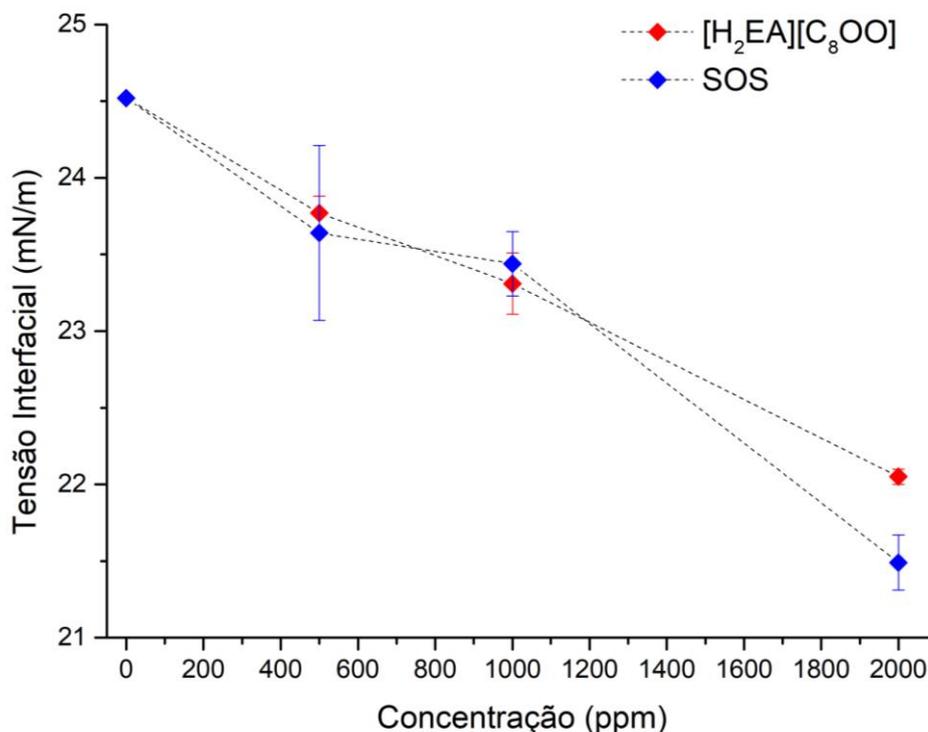
observar valores muito semelhantes da TIF Para ambos os compostos, isso porque os tipos de surfactantes comparados possuem a mesma cadeia alquílica (octil) – principal responsável pela atividade de superfície dos surfactantes –.

Tabela 11: Efeito da concentração de líquido iônico e surfactante na redução da TIF em meio aquoso.

Concentração (ppm)	Tensão Interfacial (mN/m) $\cong \delta$	
	[H <sub>2</sub> EA][C <sub>8</sub> OO]	[SOS]
0	24,52 $\cong$ 0,01	24,52 $\cong$ 0,01
500	23,77 $\cong$ 0,11	23,64 $\cong$ 0,57
1.000	23,31 $\cong$ 0,20	23,44 $\cong$ 0,21
2.000	22,05 $\cong$ 0,05	21,49 $\cong$ 0,18

Também, a partir da Figura 20 pode-se inferir que ambos os surfactantes não possuíram elevada atividade de superfície, uma vez houve pouca interação intermolecular entre os compostos analisados e os compostos anfífilos do óleo no filme interfacial. Ademais, é possível deduzir também que as forças de repulsão entre os cátions dos LIs, prevaleceram na cadeia alquílica, repercutindo na baixa atividade de superfície dos compostos analisados.

Figura 20: Efeito da concentração de líquido iônico e surfactante comercial na redução da TIF em meio aquoso a 25 °C.



#### 4.5 Efeito dos íons da salmoura

O estudo para a avaliação da influência dos íons (sódio, potássio e cloro) foram avaliadas para o líquido iônico octanoato de bis hidroxietil amônio nas concentrações de 0 a 1.000 ppm em uma salmoura concentrada. Os resultados apresentados na Tabela 12 consideram a tensão interfacial do LI em dois meios (aquoso e salino) na camada da interface, incluindo seus respectivos desvios padrões.

Tabela 12: Tensão interfacial do octanoato de bis hidroxietil amônio em salmoura e em água deionizada.

[H <sub>2</sub> EA][C <sub>8</sub> OO] (ppm)	Tensão Interfacial (mN/m) $\cong \delta$	
	Meio Aquoso	Salmoura <sup>a</sup>
0	24,52 $\cong$ 0,01	23,44 $\cong$ 0,17
10	nda	23,27 $\cong$ 0,14
25	nda	23,18 $\cong$ 0,13
50	24,46 $\cong$ 0,05	nda
75	nda	24,10 $\cong$ 2,00
100	24,08 $\cong$ 0,07	23,17 $\cong$ 0,15
150	nda	23,89 $\cong$ 0,50
200	nda	21,49 $\cong$ 0,17
250	23,95 $\cong$ 0,08	nda
300	nda	20,89 $\cong$ 0,18
500	23,77 $\cong$ 0,11	19,80 $\cong$ 0,07
1.000	23,31 $\cong$ 0,20	19,69 $\cong$ 0,64

Composição da salmoura (ppm): <sup>a</sup> Na<sup>+</sup> 18.859,50; K<sup>+</sup> 368; Cl<sup>-</sup> 29.414,52.

A Figura 21 mostra o efeito da concentração do octanoato de bis hidroxietil amônio em água e em salmoura. Como esperado, o efeito sinérgico LI/sal apresenta uma maior capacidade de reduzir a tensão interfacial do que o efeito sinérgico LI/água. Esse efeito está relacionado à neutralização de cargas positivas do grupo catiônico do LI com os íons negativos do sal. Portanto, a estabilização eletrostática melhora a adsorção e oferece um posicionamento mais adequado das moléculas na interface (HANAMERTANI; PILUS; IRAWAN, 2017).

Figura 21: Efeito da concentração do octanoato de bis hidroxietil amônio na redução da TIF em meio aquoso e salino a 25 °C.

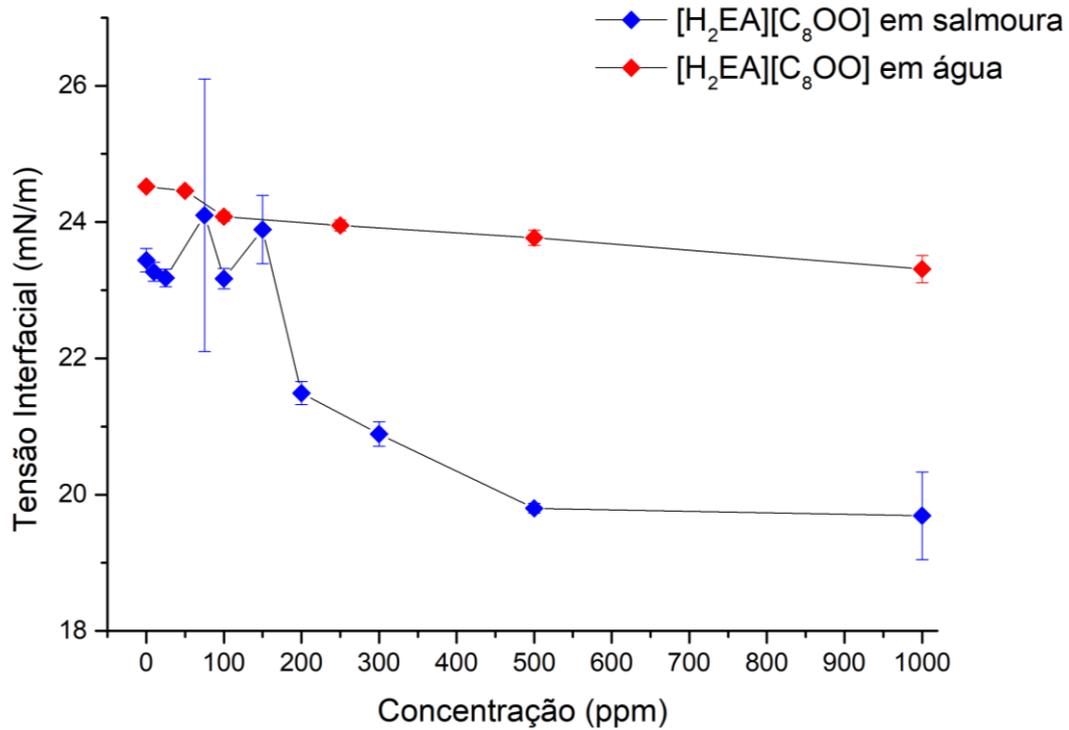
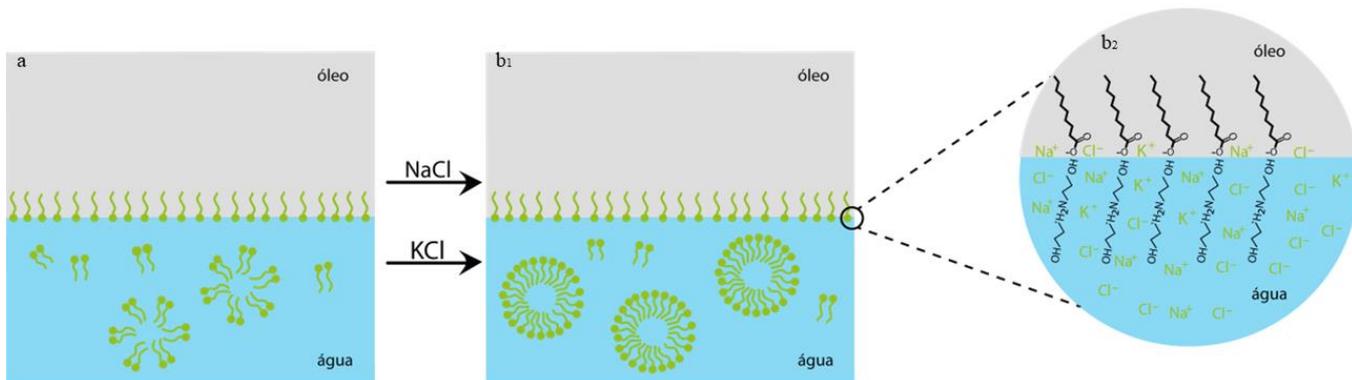


Figura 22: Efeito da interação eletrostática entre os íons e surfactante na interface água/óleo.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 22 ilustra como os íons auxiliam na redução da tensão interfacial na interface água/óleo. A partir da Figura 22a) o arranjo das moléculas de LI em água deionizada tende a se repelir em razão da alta densidade de carga superficial do LI. À medida que o arranjo das moléculas de LI se ordena para interface, através do fenômeno da adsorção, a redução da tensão interfacial diminui. No entanto, a adição dos sais *NaCl* e *KCl* mudam significativamente a configuração eletrostática do sistema Figura 22(b<sub>1</sub> e <sub>2</sub>), pois os íons em solução, principalmente os aniônicos (*Cl<sup>-</sup>*), minimizam a repulsão eletrostática entre os cátions do LI (bis hidroxietil) e

favorecem a atração eletrostática entre o LI e os íons na região interfacial, favorecendo a maior redução da tensão interfacial e agregação de complexos micelares em uma menor concentração de tensoativos.

## 5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados, é possível concluir que todos os surfactantes estudados apresentam atividade de superfície e são capazes de reduzir a tensão interfacial. A partir dos resultados da tensão superficial dos LIs em salmoura notou-se uma CMC bastante semelhante (320 ppm para [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] e 300 ppm para [H<sub>2</sub>EA][C<sub>10</sub>OO]), em razão da proximidade dos grupos hidrofóbicos; em relação ao efeito do ânion, o ânion que contém octanoato alcançou 19,69 mN/m e o ânion decanoato se aproximou de 11,91 mN/m, evidenciando que as forças de atração de *van der Waals* prevalecem entre a parte hidrofóbica, reduzindo a TIF em concentrações baixas; o estudo comparativos entre o LI [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] e o surfactante [SOS] apresentaram atividade de superfície muito semelhante, isso porque ambos apresentam oito carbonos na sua cadeia alquílica, portanto para o [H<sub>2</sub>EA][C<sub>8</sub>OO] a mínima TIF foi 22,05 e para o SOS foi 21,49 mN/m em água deionizada; e, por fim, o efeito do sal revelou que os íons auxiliaram na redução da repulsão eletrostática entre os cátions dos LIs na camada interfacial e um significativo aumento das atrações eletrostática entre o LI e os íons na região interfacial, favorecendo a maior redução da tensão interfacial e agregação de complexos micelares em uma menor concentração de tensoativos. Ademais, os LIPs estudados são adequados para a aplicação em meios de elevada salinidade, com destaque para o [H<sub>2</sub>EA][C<sub>10</sub>OO] que obteve excelente resultado na redução da TIF (11,90 mN/m). Portanto, o melhor LIPs que pode ter potencial para aplicação em EOR é o [H<sub>2</sub>EA][C<sub>10</sub>OO].

## PRODUÇÃO TÉCNICA E CIENTÍFICA

Palmeira, B. A. C., Guarieiro, L. L. N., Malgaresi, G. V. C. (2021). Environmental aspects of ionic liquids in Enhanced oil recovery: an overview. *VII International Symposium on Innovation and Technology (SIINTEC)*.

Palmeira, B. A. C., Guarieiro, L. L. N., Malgaresi, G. V. C., Dariva, C., Gonçalves, J. M. S., Oliveira, I. S. (2022). Measurement of pendant drop tensiometry to determine the optimum volume to measure interfacial tension. *VIII International Symposium on Innovation and Technology (SIINTEC)*.

Palmeira, B. A. C., Guarieiro, L. L. N., Malgaresi, G. V. C., SOUZA, Y. B. (2022). Caracterização composicional do petróleo bruto oriundo do recôncavo Baiano através da metodologia SAR. *VII Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica (SAPCT) e VI Workshop de Integração e Capacitação em Processamento de Alto Desempenho (ICPAD)*.

Palmeira, B. A. C., Guarieiro, L. L. N., Malgaresi, G. V. C. (2021). Prospecção Tecnológica sobre líquidos iônicos na recuperação avançada de petróleo. *VI Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica (SAPCT) e V Workshop de Integração e Capacitação em Processamento de Alto Desempenho (ICPAD)*.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Algumas recomendações de possíveis trabalhos que podem ser feitos para continuidade ao tema proposto são:

- Fazer um estudo de testes de garrafa para analisar o comportamento das emulsões formadas entre os LIPs e o óleo;
- Fazer testes viscoelásticos entre os LIPs e óleo durante 24 hrs de expansão e compressão da área interfacial.
- Realizar os testes de TIF do SOS em salmoura e verificar se o mesmo é estável em elevada salinidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. New York: Interscience publishers, 1967. v. 150.

ARORA, P.; KSHIRSAGAR, P. R.; RANA, D. P.; DHAKEPHALKAR, P. K. Hyperthermophilic *Clostridium* sp. N-4 produced a glycoprotein biosurfactant that enhanced recovery of residual oil at 96° C in lab studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 182, p. 110372, 2019.

BABUCCI, M.; AKÇAY, V.; UZUN, A. Thermal stability limits of imidazolium ionic liquids immobilized on metal-oxides. **Langmuir**, v. 31, n. 33, p. 9163–9176, 2015.

BERA, A.; AGARWAL, J.; SHAH, M.; SHAH, S; VIJ, R. K. Recent advances in ionic liquids as alternative to surfactants/chemicals for application in upstream oil industry. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 82, p. 17–30, 2020.

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

BERRY, J. D.; NEESON, M. J.; DAGASTINE, R. R.; CHAN, D. Y.; TABOR, R. F. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 454, p. 226–237, 2015.

BIN-DAHABAG, M. S.; AL QURAIISHI, A. A.; BENZAGOUTA, M. S.; KINAWY, M. M.; AL NASHEF, I. M.; AL MUSHAELEG, E. Experimental study of use of ionic liquids in enhanced oil recovery. **J Pet Environ Biotechnol**, v. 4, n. 165, p. 1–7, 2014.

BOUCHAL, R. **Surfactants , Ionic liquids and Ionosilicas: functional ionic systems for supramolecular chemistry and elaboration of materials by design (ion exchange and vectorization)**. 2016. Tese de Doutorado. Université Montpellier.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and Chemistry of Interfaces**. John Wiley & Sons, 2023.

CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de físico-química**. Livros técnicos e científicos, 1986.

CEVASCO, G.; CHIAPPE, C. Are ionic liquids a proper solution to current environmental challenges? **Green Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 2375–2385, 2014.

COSTA, S. P.; AZEVEDO, A. M.; PINTO, P. C.; SARAIVA, M. L. M. Environmental Impact of Ionic Liquids: Recent Advances in (Eco)toxicology and (Bio)degradability. **ChemSusChem**, v. 10, n. 11, p. 2321–2347, 2017.

DA ROSA, K. R.; BEZERRA, M. C.; FONTES, R. A.; PONZIO, E. A.; ROCHA, A. A. Study of thermal stability of scale inhibitors and its impact on processing plants. **Society of Petroleum Engineers - SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition**, OnePetro, 2016.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. Editora Blucher, 2011.

DEMBICKI, H. **Practical petroleum geochemistry for exploration and production**. Elsevier, 2022.

EIA – Energy Information Administration. Annual Energy Outlook 2019/2020. Disponível em: <http://www.eia.gov/>. Acesso em: 19 de dez. de 2021.

EL-HOSHOUDY, A. N.; GHANEM, A.; DESOUKY, S. M. Imidazolium-based ionic liquids for asphaltene dispersion; experimental and computational studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 324, 2021.

GBADAMOSI, A. O.; JUNIN, R.; MANAN, M. A.; YUSUFF, A. S. An overview of chemical enhanced oil recovery: recent advances and prospects. **International Nano Letters**, v. 9, n. 3, p. 171–202, 2019.

GREAVES, T. L.; WEERAWARDENA, A.; FONG, C.; KRODKIEWSKA, I.; DRUMMOND, C. J. Protic ionic liquids: solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 45, p. 22479–22487, 2006.

GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Protic ionic liquids: properties and applications. **Chemical reviews**, v. 108, n. 1, p. 206–237, 2008.

GURGEL, A.; MOURA, M. C. D. A.; DANTAS, T. N. D. C.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO, A. A. A Review on Chemical Flooding Methods Applied in Enhanced Oil Recovery. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2, n. 2, p. 89–95, 2008.

HANAMERTANI, A. S.; PILUS, R. M.; IRAWAN, S. **A review on the application of ionic liquids for enhanced oil recovery**. ICIPEG 2016: Proceedings of the International Conference on Integrated Petroleum Engineering and Geosciences. Springer, 2017

HEZAVE, A. Z.; DOROSTKAR, S.; AYATOLLAHI, S.; NABIPOUR, M.; HEMMATEENEJAD, B. Effect of different families (imidazolium and pyridinium) of ionic liquids-based surfactants on interfacial tension of water/crude oil system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 360, p. 139–145, 2013a.

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

HSU, C. S.; ROBINSON, P. R. Hsu, C. S. Petroleum and Occurrence. **Petroleum science and technology**. p. 67-82, 2019.

JAHN, F.; COOK, M.; GRAHAM, M.; FERREIRA, D. **Introdução à exploração e produção de hidrocarbonetos**. Elsevier Brasil, 2012.

JOHNSON, K. E. What 's an Ionic Liquid ? “ **The Electrochemical Society Interface**, v. 16, n. 1, p. 38, 2007.

KHUPSE, N. D.; KUMAR, A. Ionic liquids: New materials with wide applications. **Indian Journal of Chemistry**, v. 49, p. 635-648, 2010.

KUMAR B. **Effect of Salinity on the Interfacial Tension of Model and Crude Oil Systems**. 2012. Tese de Doutorado. UNIVERSITY OF CALGARY.

LEE, Y. S.; KIM, D.W. Cycling performance of lithium polymer cells assembled by in situ polymerization of a non-flammable ionic liquid monomer. **Electrochimica Acta**, v. 106, p. 460–464, 2013.

LEI, Z.; CHEN, B.; KOO, Y.; MACFARLANE, D. R. Introduction: ionic liquids. **Chemical Reviews**, v. 117, n.10, p. 6633-6635, 2017.

LUCASSEN-REYNDERS, E. H.; LUCASSEN, J. Surface dilational rheology: past and present. **Interfacial Rheology; Miller, R., Liggieri, L., Eds**, 2009.

LYONS, W. C.; PLISGA, G. J. **Standard handbook of petroleum and natural gas engineering**. Elsevier, 2011.

MILLER, R.; LIGGIERI, L. **Interfacial rheology**. CRC Press, v. 1, 2009.

MYERS, D. **Surfaces, interfaces, and colloids**. Wiley New York, v. 415, 1999.

OKORO, E. E., EFAJEMUE, E. A., SANNI, S. E.; OLABODE, O. A.; ORODU, O. D.; OJO, T. Application of thermotolerant petroleum microbes at reservoir conditions for enhanced oil recovery. **Petroleum**, 2022.

OUYANG, M.; JIANG, Q.; HU, K.; DENG, Y.; ZHANG, H.; KONG, M.; ZHUANG, L. Effect of hydroxyl group on foam features of hydroxyl-based anionic ionic liquid surfactant: Experimental and theoretical studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 360, p. 119416, 2022.

PANDA, S.; KUNDU, K.; SINGH, A. P.; SENAPATI, S.; GARDAS, R. L. Understanding differential interaction of protic and aprotic ionic liquids inside molecular confinement. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 41, p. 9676–9687, 2017.

PILLAI, P.; KUMAR, A.; MANDAL, A. Mechanistic studies of enhanced oil recovery by imidazolium-based ionic liquids as novel surfactants. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 63, p. 262–274, 2018.

PILLAI, P.; MAITI, M.; MANDAL, A. Mini-review on Recent Advances in the Application of Surface-Active Ionic Liquids: Petroleum Industry Perspective. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 15, p. 7925–7939, 2022.

PILLAI, P.; MANDAL, A. A comprehensive micro scale study of poly-ionic liquid for application in enhanced oil recovery: Synthesis, characterization and evaluation of physicochemical properties. **Journal of Molecular Liquids**, v. 302, 2020.

ROCHA, P. S.; SOUZA, A.; CÂMARA, R. J. B. O futuro da Bacia do Recôncavo, a mais antiga província petrolífera brasileira. **Bahia Análise & Dados**, v. 11, n. 4, p. 32–

44, 2002.

RODRÍGUEZ-ESCONTRELA, I.; RODRÍGUEZ-PALMEIRO, I.; RODRÍGUEZ, O.; ARCE, A.; SOTO, A. Characterization and phase behavior of the surfactant ionic liquid tributylmethylphosphonium dodecylsulfate for enhanced oil recovery. **Fluid Phase Equilibria**, v. 417, p. 87–95, 2016.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. AD Engenharia de reservatórios de petróleo. Rio de Janeiro. **Ed. Interciência: PETROBRAS**, 2006.

SAAD, S. M. I.; POLICOVA, Z.; NEUMANN, A. W. Design and accuracy of pendant drop methods for surface tension measurement. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, n. 1–3, p. 442–452, 2011.

SAIEN, J.; KHARAZI, M. A comparative study on the interface behavior of different counter anion long chain imidazolium ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 136–141, 2016.

SAKTHIVEL, S.; VELUSAMY, S.; GARDAS, R. L.; SANGWAI, J. S. Adsorption of aliphatic ionic liquids at low waxy crude oil-water interfaces and the effect of brine. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 468, p. 62–75, 2015.

SANABRIA, F. C. B. **Avaliação da injeção de surfactantes como método de recuperação avançada em reservatórios de arenito**. 2013. 132f. Dissertação de mestrado. (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas-Unicamp, Campinas–SP, 2013.

SARAPARDEH, A. H.; LARESTANI, A.; MENAD, N. A.; HAJIREZAIE, S. **Applications of artificial intelligence techniques in the petroleum industry**. Gulf Professional Publishing, 2020.

SHABAN, S. M.; KANG, J.; KIM, D. H. Surfactants: Recent advances and their applications. **Composites Communications**, v. 22, p. 100537, 2020.

SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. Butterworths, 1980.

SKARPALEZOS, D. TZANI, A.; AVRAAM, E.; POLITIDIS, C.; KYRITSIS, A.; DETSI, A. Synthesis, structure-properties relationship and biodegradability assessment of novel protic ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 344, p. 117754, 2021.

TADROS, T. F. **An introduction to surfactants**. Walter de Gruyter, 2014.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2ª edição. **Editora Interciência**, 2004.

TOLEDO HIJO, A. A.; MAXIMO, G. J.; COSTA, M. C.; CUNHA, R. L.; PEREIRA, J. F.; Kurnia, K. A.; Meirelles, A. J. Phase Behavior and Physical Properties of New Biobased Ionic Liquid Crystals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 14, p. 3177–3189, 2017.

WANG, H.; WANG, J.; ZHANG, S.; XUAN, X. Structural effects of anions and cations

on the aggregation behavior of ionic liquids in aqueous solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 51, p. 16682–16689, 2008.

WANG, Q.; LIANG, F.; AL-NASSER, W.; AL-DAWOOD, F.; AL-SHAFI, T.; AL-BADAIRY, H.; Al-Ajwad, H. Laboratory study on efficiency of three calcium carbonate scale inhibitors in the presence of EOR chemicals. **Petroleum**, v. 4, n. 4, p. 375–384, 2018.

WANG, W.; GUPTA, A. Investigation of the effect of temperature and pressure on wettability using modified pendant drop method. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1995

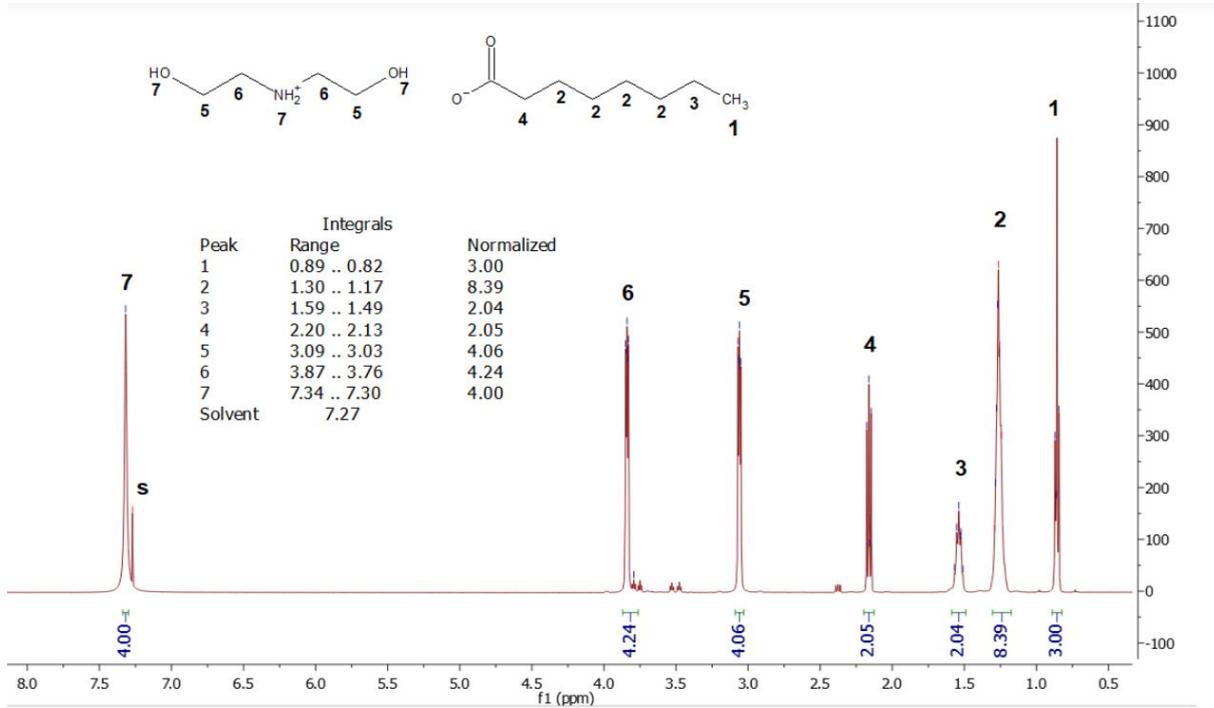
ZHANG, S.; SUN, N.; HE, X.; LU, X.; ZHANG, X. Physical properties of ionic liquids: database and evaluation. **Journal of physical and chemical reference data**, v. 35, n. 4, p. 1475–1517, 2006.

ZHANG, S.; WANG, J.; LU, X.; ZHOU, Q. **Structures and Interactions of Ionic Liquids**. v. 151, Springer, 2014.

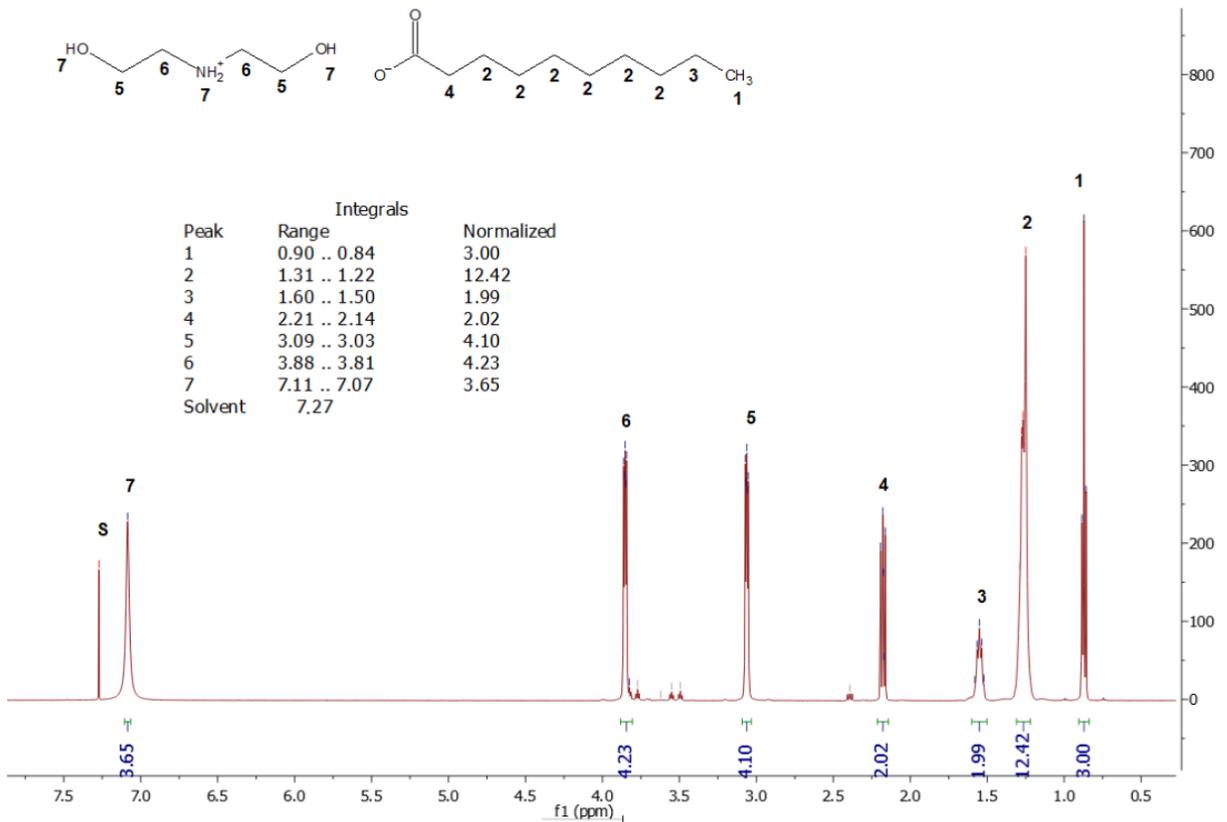
## ANEXOS

RMN – Espectroscopia por ressonância magnética dos PILS

Octanoato de bis hidroxietil amônio:



Decanoato de bis hidroxietil amônio:



Pureza dos PILs a partir dos RMN:

Integrals [H <sub>2</sub> EA][C <sub>8</sub> OO]			
Peak	Range	Normalized	Sinal
1	0.89 .. 0.82	3.00	δ Triplet
2	1.30 .. 1.17	8.39	δ Multiplet
3	1.59 .. 1.49	2.04	δ Quintet
4	2.20 .. 2.13	2.05	δ Triplet
5	3.09 .. 3.03	4.06	δ Two triplets overlapping
7	3.87 .. 3.76	4.24	δ Two triplets overlapping
8	7.34 .. 7.30	4.00	δ Singlet.
Solvent	7.27		CDCl <sub>3</sub>

98.9656% Purity relative stoichiometry, with a standard deviation of 0.0044%

Integrals [H <sub>2</sub> EA][C <sub>10</sub> OO]			
	Range	Normalized	Sinal
1	0.90 .. 0.84	3.00	δ Triplet
2	1.31 .. 1.22	12.42	δ Multiplet
3	1.60 .. 1.50	1.99	δ Quintet
4	2.21 .. 2.14	2.02	δ Triplet
5	3.09 .. 3.03	4.10	δ Two triplets overlapping
6	3.88 .. 3.81	4.23	δ Two triplets overlapping
7	7.11 .. 7.07	3.65	δ Singlet.
Solvent	7.27		CDCl <sub>3</sub>

98.9785% Purity relative stoichiometry, with standard deviation 0.0280%